

(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12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/143494 A1

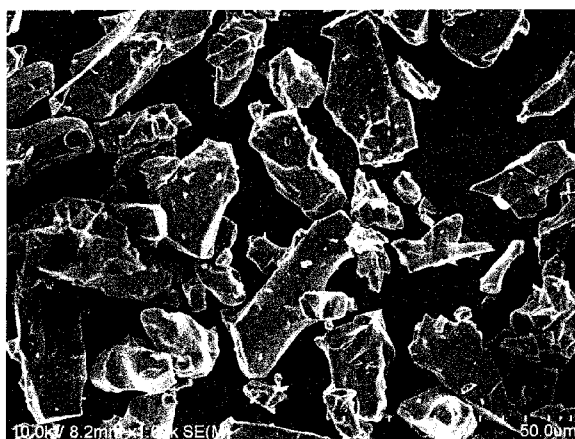
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01D 39/14 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058108
- (22) 国際出願日: 2010年5月13日(13.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-138033 2009年6月9日(09.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社(OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 糸井 伸樹 (ITOI, Nobuki) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 森 宏仁 (MORI, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 三島 隆寛 (MISHIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目5番4号 大同生命ビル6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 (AL, 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).

[続葉有]

(54) Title: COLUMNAR ALUMINUM TITANATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: 柱状チタン酸アルミニウム及びその製造方法並びにハニカム構造体

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a columnar aluminum titanate which enables the production of a sintered body such as a honeycomb structure that has a low thermal expansion coefficient and excellent mechanical strength. Also disclosed are a method for producing the columnar aluminum titanate, and a honeycomb structure which is produced using the columnar aluminum titanate. Specifically disclosed is a columnar aluminum titanate having an average aspect ratio (= (number average major axis length)/(number average minor axis length)) of not less than 1.3, which is characterized in that 5-25% by weight of mullite and 2-10% by weight of aluminum oxide, respectively relative to the columnar aluminum titanate, adhere to the surface of the columnar aluminum titanate.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/143494 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

熱膨張係数が小さく、かつ機械的強度に優れたハニカム構造体などの焼結体を製造することができる柱状チタン酸アルミニウム及びその製造方法並びに該柱状チタン酸アルミニウムを用いて作製されるハニカム構造体を得る。平均アスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)が1.3以上の柱状チタン酸アルミニウムであって、柱状チタン酸アルミニウムに対し、5~25重量%のムライト及び2~10重量%の酸化アルミニウムが表面に付着していることを特徴としている。

明 細 書

発明の名称：

柱状チタン酸アルミニウム及びその製造方法並びにハニカム構造体

技術分野

[0001] 本発明は、柱状チタン酸アルミニウム及びその製造方法並びに該柱状チタン酸アルミニウムを用いて作製したハニカム構造体に関するものである。

背景技術

[0002] チタン酸アルミニウムは、低熱膨張性で耐熱衝撃性に優れ、かつ融点が高いため、自動車の排ガス処理用触媒担体や、ディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF）等に用いられる多孔質材料として期待され、種々の開発が行われている。

[0003] 特許文献1においては、チタン酸アルミニウムが有する高融点、低熱膨張性を損なうことなく、高強度を有し、繰り返しの熱履歴に対して機械的強度の劣化が少ないチタン酸アルミニウム焼結体を得るため、チタン酸アルミニウムに、酸化マグネシウム及び酸化ケイ素を添加したものを焼結することが提案されている。

[0004] 特許文献2においては、柱状チタン酸アルミニウムを用いて排ガスフィルタを製造することが開示されており、柱状粒子の長手方向が負の熱膨張係数であるとき長手方向と垂直な方向が正の熱膨張係数であるか、あるいは柱状粒子の長手方向が正の熱膨張係数であるとき長手方向と垂直な方向が負の熱膨張係数である排ガスフィルタを製造することが提案されている。

[0005] しかしながら、柱状チタン酸アルミニウムの具体的な製造方法については開示されていない。

[0006] また、チタン酸アルミニウムを焼結して得られるハニカム構造体などの焼結体においては、焼結体の機械的強度を高めることが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平1-249657号公報

特許文献2：特開平9-29023号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、熱膨張係数が小さく、かつ機械的強度に優れたハニカム構造体などの焼結体を製造することができる柱状チタン酸アルミニウム及びその製造方法並びに該柱状チタン酸アルミニウムを用いて作製されるハニカム構造体を適用することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の柱状チタン酸アルミニウムは、平均アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が1.3以上の柱状チタン酸アルミニウムであって、柱状チタン酸アルミニウムに対し、5～25重量%のムライト及び2～10重量%の酸化アルミニウムが表面に付着していることを特徴としている。

[0010] 本発明の柱状チタン酸アルミニウムは、平均アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が1.3以上である。このため、ハニカム構造体のように押出成形した成形体を焼結して製造する焼結体においては、柱状チタン酸アルミニウム粒子の長手方向が押出方向に整列されやすいため、押出方向に線膨張係数が小さいハニカム構造体を製造することができる。

[0011] また、本発明においては、柱状チタン酸アルミニウムに対し、5～25重量%のムライト及び2～10重量%の酸化アルミニウムが表面に付着しているので、焼結する際に、この表面のムライト及び酸化アルミニウムが焼結助剤として機能し、高い機械的強度を有する焼結体を得ることができる。

[0012] 本発明において、平均アスペクト比の上限値は、特に限定されるものではないが、一般には、5以下である。

[0013] ムライトの付着量は、上述のように柱状チタン酸アルミニウムに対し5～25重量%である。従って、柱状チタン酸アルミニウム100重量部に対して、5～25重量部のムライトがチタン酸アルミニウムの表面に付着している。ムライトの付着量が5重量%未満であると、高い機械的強度を有する焼

結体を得ることができない。また、ムライトの付着量が25重量%を越えると、ムライトの熱膨張係数がチタン酸アルミニウムよりも大きいので、焼結体の熱膨張係数を小さくすることができなくなる。

[0014] 酸化アルミニウムの付着量は、上述のように柱状チタン酸アルミニウムに対し2~10重量%であり、さらに好ましくは4~6重量%である。従って、柱状チタン酸アルミニウム100重量部に対し、2~10重量部の酸化アルミニウムがチタン酸アルミニウムの表面に付着している。酸化アルミニウムの付着量が2重量%未満であると、高い機械的強度を有する焼結体を得ることができない。また、酸化アルミニウムの付着量が10重量部を越えると、酸化アルミニウムの熱膨張係数がチタン酸アルミニウムよりも大きいので、焼結体の熱膨張係数を小さくすることができなくなる。

[0015] 本発明において、柱状チタン酸アルミニウムの個数平均短軸径は、10 μ m以下であることが好ましい。個数平均短軸径は、5~10 μ mの範囲内であることがさらに好ましい。また、個数平均長軸径は、7~17 μ mの範囲内であることが好ましい。

[0016] 柱状チタン酸アルミニウムの個数平均長軸径及び個数平均短軸径は、例えば、フロー式粒子像分析装置により測定することができる。

[0017] 本発明において、柱状チタン酸アルミニウムの表面に付着しているムライト及び酸化アルミニウムは微粒子であり、一般には、50nm~500nmの範囲内の平均粒子径を有しており、さらに好ましくは100nm~300nmの範囲内の平均粒子径を有している。

[0018] なお、ムライト及び酸化アルミニウムの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察で測定することができる。

[0019] 本発明の製造方法は、上記本発明の柱状チタン酸アルミニウムを製造することができる方法であり、チタン源、アルミニウム源、ケイ素源、及びマグネシウム源を含む原料をメカノケミカルに粉砕しながら混合する工程と、粉砕した混合物を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

[0020] チタン酸アルミニウム(Al_2TiO_5)は、チタン(Ti)1モルに対し

、アルミニウム（A l）が2モル含まれている。T i 1モルに対し、2モルより多くのA lとなるようにチタン源及びアルミニウム源を混合することにより、2モルを越えるA lは、柱状チタン酸アルミニウムの表面に付着するムライト及び酸化アルミニウムとなる。ムライト（ $A l_6 S i_2 O_{13}$ ）は、ケイ素（S i）を含んでいるので、原料中にケイ素源を含む必要がある。原料中に含まれるケイ素源の一部がムライトを構成するケイ素となる。T i 1モルに対して、A lが2モルより過剰な量となるようにチタン源とアルミニウム源を含有し、さらにケイ素源を含有した原料を用いることにより、本発明の柱状チタン酸アルミニウムを製造することができる。

[0021] また、チタン源、アルミニウム源、ケイ素源、及びマグネシウム源を含む原料を、メカノケミカルに粉砕しながら混合した粉砕混合物を用い、この粉砕混合物を焼成することにより、平均アスペクト比が1.3以上である柱状のチタン酸アルミニウムを製造することができる。すなわち、原料中にマグネシウム源を含み、かつメカノケミカルに粉砕しながら混合した粉砕混合物を用いることにより、柱状のチタン酸アルミニウムを製造することができる。

[0022] 粉砕混合物を焼成する温度としては、1300～1600℃の範囲内の温度であることが好ましい。このような温度範囲内で焼成することにより、本発明の柱状チタン酸アルミニウムをより効率的に製造することができる。

[0023] 焼成時間は、特に限定されるものではないが、0.5時間～20時間の範囲内で行うことが好ましい。

[0024] 本発明の製造方法において、メカノケミカルな粉砕としては、物理的な衝撃を与えながら粉砕する方法が挙げられる。具体的には、振動ミルによる粉砕が挙げられる。振動ミルによる粉砕処理を行うことにより、混合粉体の摩砕による剪断応力によって、原子配列の乱れと原子間距離の減少が同時に起こり、異種粒子の接点部分の原子移動が起こる結果、準安定相が得られると考えられる。これにより、反応活性の高い粉砕混合物が得られ、この反応活性の高い粉砕混合物を焼成することにより、上記本発明の柱状チタン酸アル

ミニウムを製造することができる。

- [0025] 本発明におけるメカノケミカルな粉砕は、一般に、水や溶剤を用いない乾式処理として行われる。
- [0026] メカノケミカルな粉砕による混合処理の時間は特に限定されるものではないが、一般には0.1時間～6時間の範囲内であることが好ましい。
- [0027] 本発明において用いる原料には、チタン源、アルミニウム源、ケイ素源、及びマグネシウム源が含まれる。チタン源としては、酸化チタンを含有する化合物を用いることができ、具体的には、酸化チタン、ルチル鉱石、水酸化チタンウェットケーキ、含水チタニアなどが挙げられる。
- [0028] アルミニウム源としては、加熱により酸化アルミニウムを生じる化合物を用いることができ、具体的には、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、特に酸化アルミニウムが好ましく用いられる。
- [0029] マグネシウム源としては、加熱により酸化マグネシウムを生じる化合物を用いることができ、具体的には、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。これらの中でも、特に水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムが好ましく用いられる。
- [0030] マグネシウム源は、チタン源及びアルミニウム源の合計に対してそれぞれ酸化物換算で0.5～2.0重量%の範囲内となるように原料中に含まれていることが好ましい。0.5重量%未満であると、低い熱膨張係数及び高い機械的強度を有する焼結体が得られない場合がある。また、2.0重量%より多くなると、平均アスペクト比が1.3以上である柱状チタン酸アルミニウムが得られない場合がある。
- [0031] また、本発明の製造方法においては、原料中にケイ素源がさらに含まれている。
- [0032] ケイ素源が含有させることにより、チタン酸アルミニウムの表面にムライトを析出させることができるとともに、チタン酸アルミニウムの分解を抑制することができ、高温安定性に優れた柱状チタン酸アルミニウムを製造する

ことができる。

- [0033] ケイ素源としては、酸化ケイ素、ケイ素などが挙げられる。これらの中でも、特に酸化ケイ素が好ましく用いられる。ケイ素源の原料中における含有量は、チタン源及びアルミニウム源の合計に対してそれぞれの酸化物換算で、3～7重量%の範囲内であることが好ましい。このような範囲内とすることにより、柱状チタン酸アルミニウムをより安定して製造することができる。
- [0034] アルミニウム源は、上述のように、Ti 1モルに対してAlが2モルより過剰となる量を原料中に含有させる。表面に付着させるムライト及び酸化アルミニウムの量を考慮して、Tiに対し過剰な量となるアルミニウム源の量を調整する。
- [0035] 本発明の柱状チタン酸アルミニウムを焼結した焼結体は、上述のように、表面にムライト及び酸化アルミニウムが付着しており、このムライト及び酸化アルミニウムが焼結助剤として働くので、機械的強度の高い焼結体とすることができる。
- [0036] 本発明のハニカム構造体は、上記本発明の柱状チタン酸アルミニウムを用いて作製したハニカム構造体であり、ハニカム構造体の押出方向の30～800℃の間の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、ハニカム押出方向に対するC軸の結晶配向比が0.75以上であることを特徴としている。
- [0037] ハニカム構造体の押出方向の30～800℃の間の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるので、耐熱衝撃性に優れた特性を得ることができる。
- [0038] ハニカム構造体の押出方向の熱膨張係数の下限値は、特に限定されるものではないが、一般には $-1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上である。
- [0039] また、ハニカム押出方向に対するC軸の結晶配向比は、0.75以上である。ハニカム押出方向に対するC軸の結晶配向比が0.75以上であることにより、ハニカム構造体の押出方向における熱膨張係数を小さくすることができる。
- [0040] 本発明におけるハニカム押出方向に対するC軸の結晶配向比は、以下の式

から求めることができる。

[0041] ハニカム押出方向のC軸の結晶配向比 = $A / (A + B)$

A : ハニカム押出方向のC軸配向度 = $I_{002} / (I_{002} + I_{230})$

B : ハニカム垂直方向のC軸配向度 = $I_{002} / (I_{002} + I_{230})$

[0042] I_{002} 及び I_{230} は、押出方向については押出面を、垂直方向については垂直面をX線回折したときの(002)面のピーク強度(I_{002})及び(230)面のピーク強度(I_{230})である。

[0043] 本発明の柱状チタン酸アルミニウムは、柱状体の長手方向に沿ってC軸が延びている。このため、ハニカム構造体を押出成形した際、押出方向にC軸が整列するため、押出方向の熱膨張係数を低くすることができる。

[0044] 本発明のハニカム構造体は、チタン酸アルミニウムに、例えば、造孔剤、バインダー、分散剤、及び水を添加した混合組成物を作製し、これを、例えば押出成形機を用いてハニカム構造体となるように成形し、セルの開口が市松模様となるように片側の目封止を行った後、乾燥して得られた成形体を焼成して製造することができる。焼成温度としては、例えば、1400~1600℃が挙げられる。

[0045] 造孔剤としては、黒鉛、グラファイト、木粉、ポリエチレンが挙げられる。また、バインダーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコールが挙げられる。分散剤としては、脂肪酸石鹼、エチレングリコールが挙げられる。造孔剤、バインダー、分散剤、及び水の量は適宜調整することができる。

発明の効果

[0046] 本発明によれば、熱膨張係数が小さく、かつ機械的強度に優れたハニカム構造体などの焼結体を製造することができる。

[0047] 本発明の製造方法によれば、本発明の柱状チタン酸アルミニウムを効率良く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1] 図1は、本発明に従う実施例において得られた柱状チタン酸アルミニウ

ムを示す走査型電子顕微鏡写真の図である。

[図2] 図2は、本発明に従う実施例において得られた柱状チタン酸アルミニウムを拡大して示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図3] 図3は、本発明に従う実施例1で得られた柱状チタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

[図4] 図4は、本発明に従う実施例2で得られた柱状チタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

[図5] 図5は、本発明に従う実施例3で得られた柱状チタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

[図6] 図6は、比較例1で得られたチタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

[図7] 図7は、比較例2で得られたチタン酸アルミニウムのX線回折チャートを示す図である。

[図8] 図8は、ハニカム構造体を示す斜視図である。

[図9] 図9は、ハニカム構造体から切り出した測定サンプルを示す斜視図である。

[図10] 図10は、ハニカム構造体の曲げ強度の測定方法を説明するための模式図である。

[図11] 図11は、ハニカム構造体から切り出した測定サンプルを示す斜視図である。

[図12] 図12は、ハニカム構造体を示す斜視図である。

[図13] 図13は、ハニカム構造体から切り出した押出面のX線回折を測定するための測定サンプルを示す斜視図である。

[図14] 図14は、ハニカム構造体を示す斜視図である。

[図15] 図15は、ハニカム構造体から切り出した垂直面のX線回折を測定するための測定サンプルを示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0049] 以下、本発明を具体的な実施例により詳細に説明するが、本発明は以下の

実施例に限定されるものではない。

[0050] [柱状チタン酸アルミニウムの製造]

(実施例 1)

酸化チタン 322.7 g、酸化アルミニウム 428.9 g、水酸化マグネシウム 17.5 g 及び酸化ケイ素 30.9 g を振動ミルにて粉碎しながら、2.0 時間混合した。

[0051] 酸化アルミニウムは、酸化チタン中の Ti 1 モルに対し、酸化アルミニウム中の Al が 2 モルより過剰量となるように混合されている。本実施例では、チタン酸アルミニウム 100 重量部に対し、酸化アルミニウムとして約 10 重量% 過剰となるように酸化アルミニウムと酸化チタンが混合されている。

[0052] 以上のようにして得られた粉碎混合粉 500 g をルツボに充填し、電気炉にて 1500°C で 4 時間焼成した。

[0053] 得られた生成物の X 線回折チャートを図 3 に示す。図 3 に示すように、得られた生成物は、 Al_2TiO_5 と $Al_6Si_2O_{13}$ と Al_2O_3 であった。図 3 の下方に示すピークは、それぞれ JCPDS の Al_2TiO_5 、 $Al_6Si_2O_{13}$ 及び Al_2O_3 のピークである。

[0054] 得られた生成物中に含まれる $Al_6Si_2O_{13}$ 及び Al_2O_3 の含有量を、内部標準の定量により求めた。 $Al_6Si_2O_{13}$ の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し 5.3 重量% であり、 Al_2O_3 の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し 5.1 重量% であった。

[0055] フロー式粒子像分析により、得られた生成物の個数平均長軸径及び個数平均短軸径を測定し、アスペクト比 (= 個数平均長軸径 / 個数平均短軸径) を算出した。測定結果を表 1 に示す。

[0056] (実施例 2)

酸化チタン 295.3 g、酸化アルミニウム 447.8 g、水酸化マグネシウム 16.0 g 及び酸化ケイ素 40.9 g を振動ミルにて粉碎しながら、2.0 時間混合した。

- [0057] 酸化アルミニウムは、酸化チタン中のTi 1モルに対し、酸化アルミニウム中のAlが2モルより過剰量となるように混合されている。本実施例では、チタン酸アルミニウム100重量部に対し、酸化アルミニウムとして約20重量%過剰となるように酸化アルミニウムと酸化チタンが混合されている。
- [0058] 以上のようにして得られた粉砕混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500°Cで4時間焼成した。
- [0059] 得られた生成物のX線回折チャートを図4に示す。図4に示すように、得られた生成物は、 Al_2TiO_5 と $Al_6Si_2O_{13}$ と Al_2O_3 であった。図4の下方に示すピークは、それぞれJCPDSの Al_2TiO_5 、 $Al_6Si_2O_{13}$ 及び Al_2O_3 のピークである。
- [0060] 得られた生成物中に含まれる $Al_6Si_2O_{13}$ 及び Al_2O_3 の含有量を、内部標準の定量により求めた。 $Al_6Si_2O_{13}$ の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し16.7重量%であり、 Al_2O_3 の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し4.8重量%であった。
- [0061] フロー式粒子像分析により、得られた生成物の個数平均長軸径及び個数平均短軸径を測定し、アスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)を算出した。測定結果を表1に示す。
- [0062] (実施例3)
- 酸化チタン272.2g、酸化アルミニウム463.8g、水酸化マグネシウム14.7g及び酸化ケイ素49.3gを振動ミルにて粉砕しながら、2.0時間混合した。
- [0063] 酸化アルミニウムは、酸化チタン中のTi 1モルに対し、酸化アルミニウム中のAlが2モルより過剰量となるように混合されている。本実施例では、チタン酸アルミニウム100重量部に対し、酸化アルミニウムとして約30重量%過剰となるように酸化アルミニウムと酸化チタンが混合されている。
- [0064] 以上のようにして得られた粉砕混合粉500gをルツボに充填し、電気炉

にて1500°Cで4時間焼成した。

[0065] 得られた生成物のX線回折チャートを図5に示す。図5に示すように、得られた生成物は、 Al_2TiO_5 と $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ と Al_2O_3 であった。図5の下方に示すピークは、それぞれJCPDSの Al_2TiO_5 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ と及び Al_2O_3 のピークである。

[0066] 得られた生成物中に含まれる $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 及び Al_2O_3 の含有量を、内部標準の定量により求めた。 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し23.1重量%であり、 Al_2O_3 の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し5.3重量%であった。

[0067] フロー式粒子像分析により、得られた生成物の個数平均長軸径及び個数平均短軸径を測定し、アスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)を算出した。測定結果を表1に示す。

[0068] (比較例1)

酸化チタン334.7g、酸化アルミニウム427.3g、水酸化マグネシウム17.9g及び酸化ケイ素20.1gを振動ミルにて粉碎しながら、2.0時間混合した。

[0069] 酸化アルミニウムは、酸化チタン中のTi1モルに対し、酸化アルミニウム中のAlが2モルとなるように混合されている。

[0070] 以上のようにして得られた粉碎混合粉500gをルツボに充填し、電気炉にて1500°Cで4時間焼成した。

[0071] 得られた生成物のX線回折チャートを図6に示す。図6に示すように、得られた生成物は、 Al_2TiO_5 であった。図6の下方に示すピークは、それぞれJCPDSの Al_2TiO_5 及び Al_2O_3 のピークである。

[0072] フロー式粒子像分析により、得られた生成物の個数平均長軸径及び個数平均短軸径を測定し、アスペクト比(=個数平均長軸径/個数平均短軸径)を算出した。測定結果を表1に示す。

[0073] (比較例2)

酸化チタン252.5g、酸化アルミニウム477.4g、水酸化マグネ

シウム 13.7 g 及び酸化ケイ素 56.4 g を振動ミルにて粉碎しながら、2.0 時間混合した。

[0074] 酸化アルミニウムは、酸化チタン中の Ti 1 モルに対し、酸化アルミニウム中の Al が 2 モルより過剰量となるように混合されている。ここでは、チタン酸アルミ 100 重量部に対し、酸化アルミニウムとして約 35 重量% 過剰となるようにアルミニウムが酸化チタンに混合されている。

[0075] 以上のようにして得られた粉碎混合粉 500 g をルツボに充填し、電気炉にて 1500°C で 4 時間焼成した。

[0076] 得られた生成物の X 線回折チャートを図 7 に示す。図 7 に示すように、得られた生成物は、 Al_2TiO_5 と $Al_6Si_2O_{13}$ と Al_2O_3 であった。図 7 の下方に示すピークは、それぞれ JCPDS の Al_2TiO_5 、 $Al_6Si_2O_{13}$ 及び Al_2O_3 のピークである。

[0077] 得られた生成物中に含まれる $Al_6Si_2O_{13}$ 及び Al_2O_3 の含有量を、内部標準の定量により求めた。 $Al_6Si_2O_{13}$ の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し 28.6 重量% であり、 Al_2O_3 の含有量は、 Al_2TiO_5 に対し 5.5 重量% であった。

[0078] フロー式粒子像分析により、得られた生成物の個数平均長軸径及び個数平均短軸径を測定し、アスペクト比 (= 個数平均長軸径 / 個数平均短軸径) を算出した。測定結果を表 1 に示す。

[0079] (比較例 3)

実施例 1 で得られた柱状チタン酸アルミニウムを自動乳鉢にて 50 時間粉碎処理し、粒状のチタン酸アルミニウムを得た。

[0080] 得られた生成物について、フロー式粒子像分析にて、個数平均長軸径、個数平均短軸径を測定し、アスペクト比を算出した。測定結果を表 1 に示す。

[0081] [走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察]

実施例 2 で得られたチタン酸アルミニウムについて、走査型電子顕微鏡で観察した。図 1 は、このチタン酸アルミニウムを示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率 1000 倍) である。図 1 から明らかなように、柱状のチタン酸アル

ミニウムが得られている。

[0082] 図2は、上記のチタン酸アルミニウムを拡大して示す走査型電子顕微鏡（倍率7000倍）である。図2に示すように、チタン酸アルミニウムの表面に、ムライト及び酸化アルミニウムが付着している。

[0083] [ハニカム焼結体の製造]

上記各実施例及び各比較例で得られたチタン酸アルミニウムを用いて、以下のようにしてハニカム焼結体を製造した。

[0084] チタン酸アルミニウム100重量部に対し、黒鉛20重量部、メチルセルロース10重量部、脂肪酸石鹼0.5重量部を配合し、さらに水を適量添加して混練し、押出成形可能な坯土を得た。

[0085] 得られた坯土を押出成形機にてハニカム構造体となるように押し出して成形し、次に熱風乾燥機で乾燥した後、得られた成形体を1500℃で焼成し、ハニカム焼結体を得た。

[0086] [ハニカム焼結体の評価]

得られた各ハニカム焼結体について気孔率、曲げ強度、熱膨張係数、及び結晶配向比を以下のようにして測定した。

[0087] (気孔率)

図8は、ハニカム焼結体（ハニカム構造体）を示す斜視図である。図8に示すように、ハニカム焼結体1は、8×8セルを有し、端面1aは、縦1.8cm、横1.8cmの大きさを有している。矢印Aは、押出方向を示しており、矢印Bは押出方向Aに対し垂直な方向を示している。

[0088] 気孔率は、上記の8×8セルのハニカム焼結体1の中心部2から、2×2セルに相当する部分を、押出方向Aに沿う長さが2cm程度となるように切り出し、測定サンプルとした。

[0089] 図9は、測定サンプル3を示す斜視図である。図9に示す測定サンプル3を用い、JIS R1634に準拠して気孔率を測定した。

[0090] (曲げ強度)

図10に示すように、上記の8×8セルのハニカム焼結体1を、支持点1

1及び12に支持した状態で、焼結体1の中心部を押圧棒10で押圧することにより、JIS R1601に準拠して、曲げ強度を測定した。

[0091] (熱膨張係数)

図8及び図9を参照して説明した、気孔率の測定サンプル3と同様にして、8×8セルのハニカム焼結体1の中心部2から、押出方向Aに沿う長さが2cm程度となるように切り出し、測定サンプル3とした。図11に示すように、測定サンプル3の押出方向Aにおける線膨張係数を、JIS R1618に準拠して測定した。

[0092] (結晶配向比)

得られたハニカム焼結体についてのC軸結晶配向比を、結晶配向比とした測定した。

[0093] 結晶配向比は、以下の式に示すように、押出方向の結晶配向度と、押出方向と垂直な方向の結晶配向度（垂直方向の結晶配向度）から算出した。

[0094] 結晶配向比＝押出方向の結晶配向度／（押出方向の結晶配向度＋垂直方向の結晶配向度）

[0095] 結晶配向度は、X線回折により求めた。押出方向の結晶配向度は、ハニカム焼結体の押出面のX線回折を測定し、(002)面の回折強度（＝I(002)）及び(230)面の回折強度（＝I(230)）より、以下の式により算出した。

[0096] 結晶配向度＝I(002)／{I(002)＋I(230)}

[0097] 垂直方向の結晶配向度は、ハニカム焼結体の垂直面のX線回折を測定し、上記と同様にして、I(002)及びI(230)を求めることにより算出した。

[0098] なお、(002)面の回折強度は、 $2\theta = 50.8^\circ$ 付近に現れるピークであり、(230)面の回折ピークは、 $2\theta = 33.7^\circ$ 付近に現れるピークである。

[0099] 図12及び図13は、押出面のX線回折を測定するための測定サンプルの作製を示す斜視図である。

- [0100] 図12に示すように、ハニカム焼結体1の端面1aを含む領域4を切り取り、図13に示す測定サンプルを作製した。図13に示す測定サンプル5を用い、この測定サンプル5の押出面5aのX線回折を測定した。
- [0101] 図14及び図15は、垂直面、すなわち、押出面に垂直な方向の面のX線回折を測定するためのサンプルの作製を示す斜視図である。
- [0102] 図14に示すように、ハニカム焼結体1の8×2セルに相当する領域6を、押出方向Aに沿って切り出し、図15に示す測定サンプル7を得た。この測定サンプル7の押出方向Aに沿う面（押出面）7aのX線回折の測定を行った。
- [0103] 以上のようにして、各ハニカム焼結体についての結晶配向比を算出し、結果を表1に示した。
- [0104] なお、(002)面はC軸に垂直な面であり、(002)面の強度が高いということは、C軸が配向していることを意味する。
- [0105]

[表1]

	粉体物性				ハニカム物性							
	組成	ムライト含有量 (重量%)	酸化アルミニウム含有量 (重量%)	平均長軸径 (μm)	平均短軸径 (μm)	アスペクト比	気孔率 (%)	強度 (Mpa)	線膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	押出方向結晶配向度A $I_{002}/(I_{002}+I_{220})$	垂直方向結晶配向度B $I_{002}/(I_{002}+I_{220})$	結晶配向比 A/(A+B)
実施例1	$\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+\text{Al}_2\text{O}_3$	5.3	5.1	10.22	7.25	1.41	39.2	20.2	0.2	0.58	0.14	0.81
実施例2	$\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+\text{Al}_2\text{O}_3$	16.7	4.8	10.79	7.99	1.35	38.7	23.6	0.4	0.56	0.17	0.77
実施例3	$\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+\text{Al}_2\text{O}_3$	23.1	5.3	11.17	8.53	1.31	38.4	25.9	0.9	0.54	0.18	0.75
比較例1	Al_2TiO_5	0.0	0.0	16.50	10.53	1.57	41.0	7.2	-0.9	0.79	0.06	0.93
比較例2	$\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+\text{Al}_2\text{O}_3$	28.6	5.5	11.00	8.87	1.22	36.5	28.9	1.6	0.48	0.26	0.65
比較例3	$\text{Al}_2\text{TiO}_5+\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+\text{Al}_2\text{O}_3$	16.7	4.8	9.39	7.76	1.21	37.7	17.4	1.4	0.51	0.24	0.68

[0106] 表 1 に示すように、本発明に従う実施例 1～3 の柱状チタン酸アルミニウムを用いたハニカム焼結体は、比較例 1 の柱状チタン酸アルミニウムを用いたハニカム焼結体に比べ、高い曲げ強度を有している。これは、本発明に従う柱状チタン酸アルミニウムが、ムライト微粒子及び酸化アルミニウム微粒子を表面に付着させており、表面に存在するムライト微粒子及び酸化アルミニウムが焼結助剤として働き、機械的強度に優れたハニカム焼結体が得られるためであると考えられる。

[0107] また、実施例 1～3 の焼結体は、比較例 3 の焼結体に比べ、低い線膨張係数を有している。比較例 3 の結晶配向比が実施例 1～3 に比べ低いことから、比較例 3 のアスペクト比が小さいため、ハニカム焼結体の押出方向にチタン酸アルミニウムの C 軸方向が整列せず、低い線膨張係数が得られていないものと考えられる。これに対し、実施例 1～3 の柱状チタン酸アルミニウムは、アスペクト比が大きいため、ハニカム焼結体の押出方向にチタン酸アルミニウムの C 軸方向が整列し、低い線膨張係数が得られているものと考えられる。

[0108] また、比較例 2 においては、ムライトが 25 重量%より多く含有されているため、線膨張係数が高くなっている。また、ムライトの付着量が多いため、粉体のアスペクト比も小さくなっており、このため、押出方向にチタン酸アルミニウムが配向しにくくなっており、このことから線膨張係数が高くなっているものと思われる。

符号の説明

- [0109] 1…ハニカム焼結体（ハニカム構造体）
1 a…ハニカム構造体の端面
2…ハニカム構造体の中心部
3…ハニカム構造体から切り出した測定サンプル
4…ハニカム構造体の端面近傍の領域
5…ハニカム構造体の押出面を X 線回折測定するためのサンプル
5 a…押出面

6…ハニカム構造体の 8×2 セルの領域

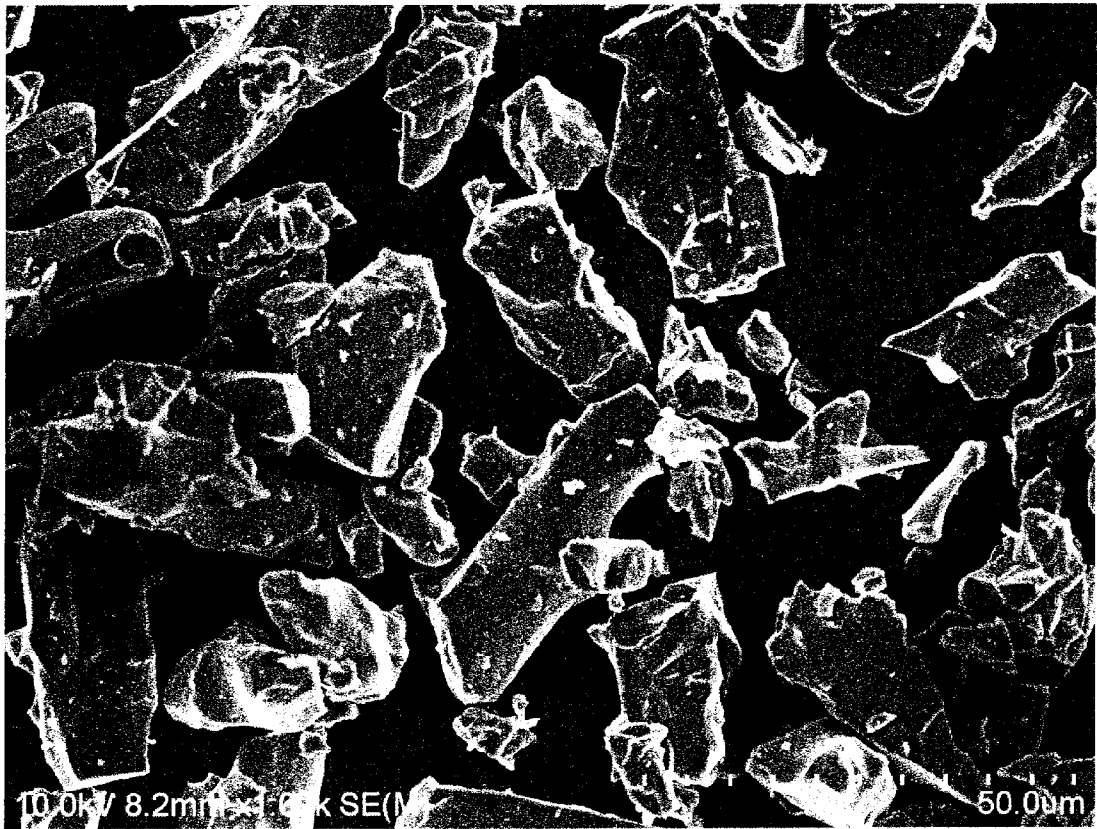
7…ハニカム構造体の垂直面をX線回折測定するためのサンプル

7 a…垂直面

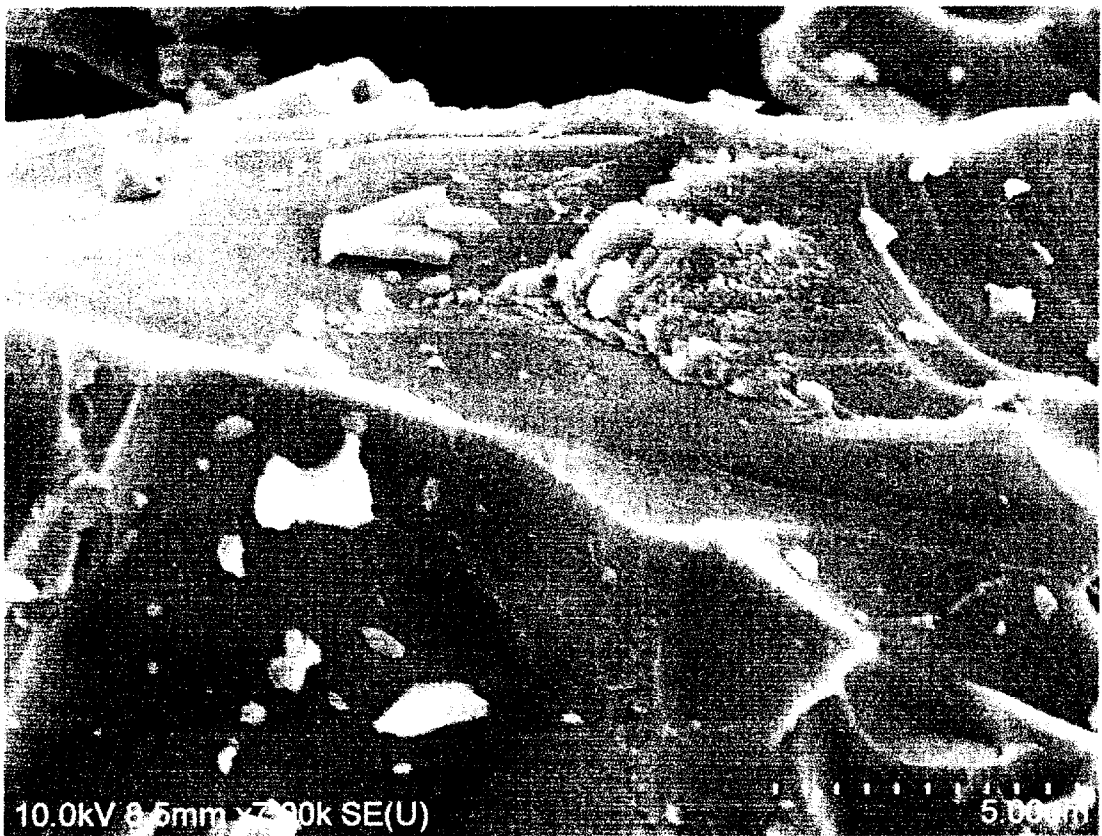
請求の範囲

- [請求項1] 平均アスペクト比（＝個数平均長軸径／個数平均短軸径）が1.3以上の柱状チタン酸アルミニウムであって、柱状チタン酸アルミニウムに対し、5～25重量%のムライト及び2～10重量%の酸化アルミニウムが表面に付着していることを特徴とする柱状チタン酸アルミニウム。
- [請求項2] 個数平均短軸径が、10 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の柱状チタン酸アルミニウム。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の柱状チタン酸アルミニウムを製造する方法であって、
チタン源、アルミニウム源、ケイ素源、及びマグネシウム源を含む原料をメカノケミカルに粉碎しながら混合する工程と、
粉碎した混合物を焼成する工程とを備えることを特徴とする柱状チタン酸アルミニウムの製造方法。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の柱状チタン酸アルミニウムを用いて作製したハニカム構造体であって、
ハニカム構造体の押出方向の30～800 $^{\circ}$ Cの間の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C以下であり、ハニカム押出方向に対するC軸の結晶配向比が0.75以上であることを特徴とするハニカム構造体。

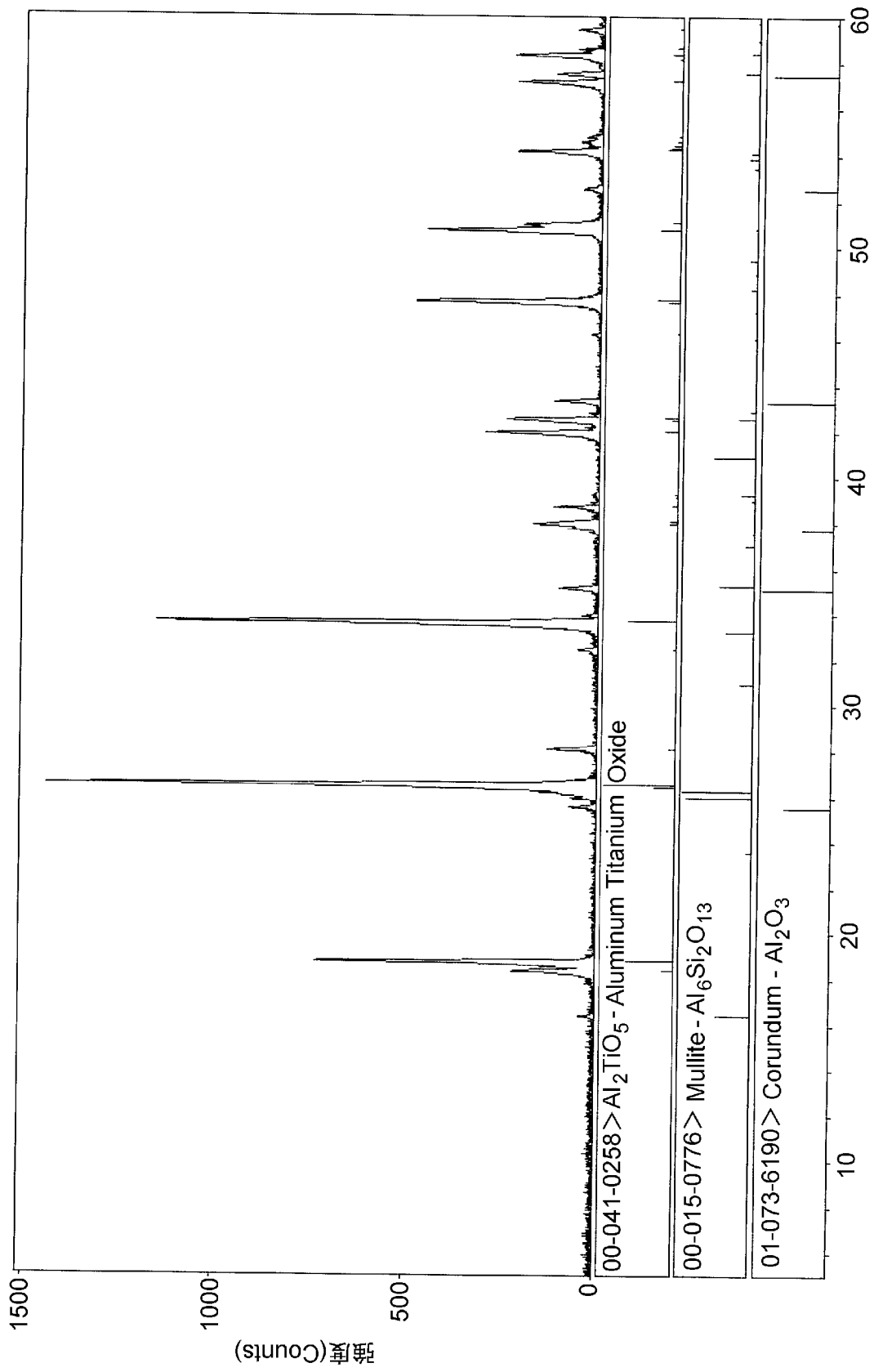
[圖1]



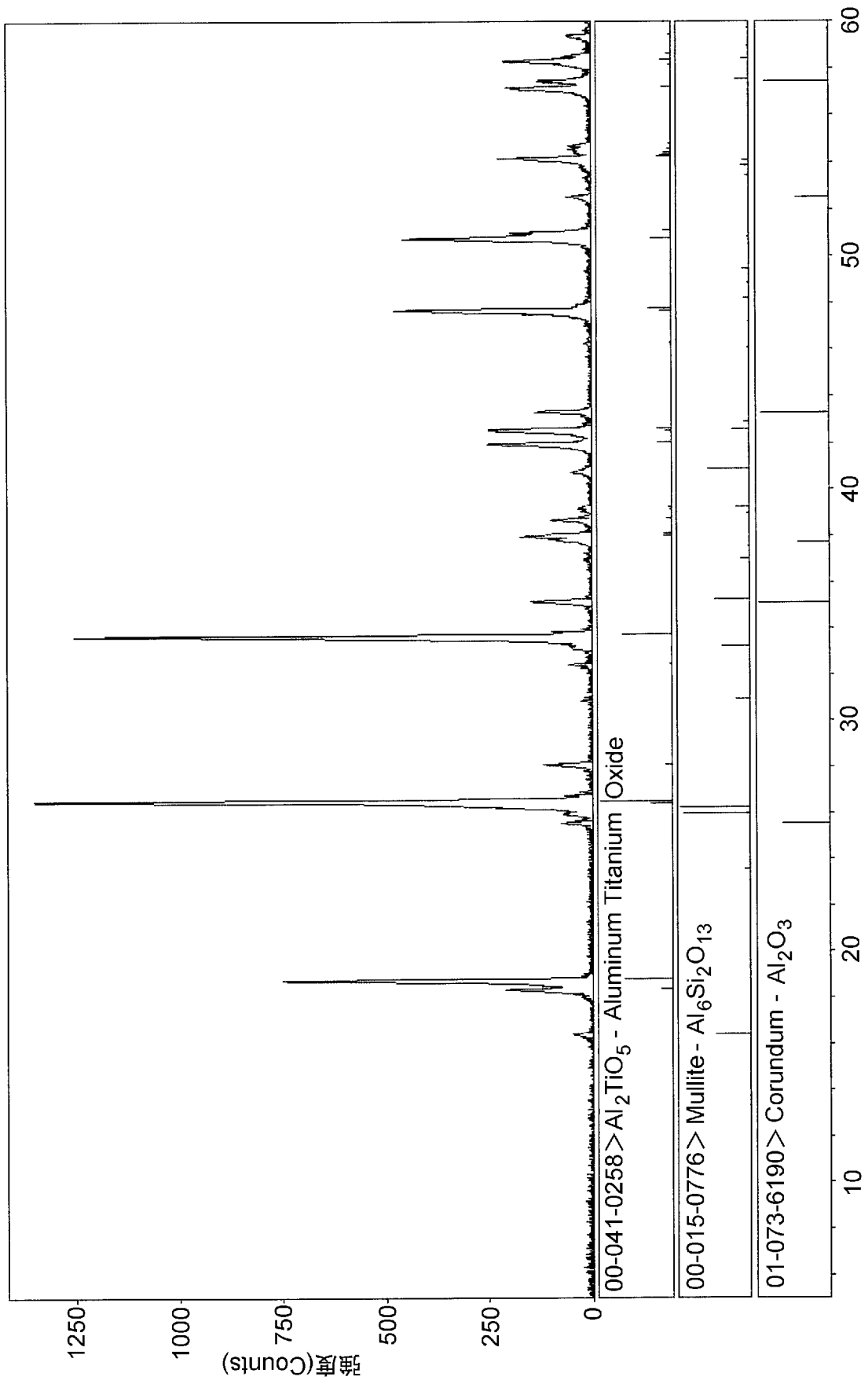
[圖2]



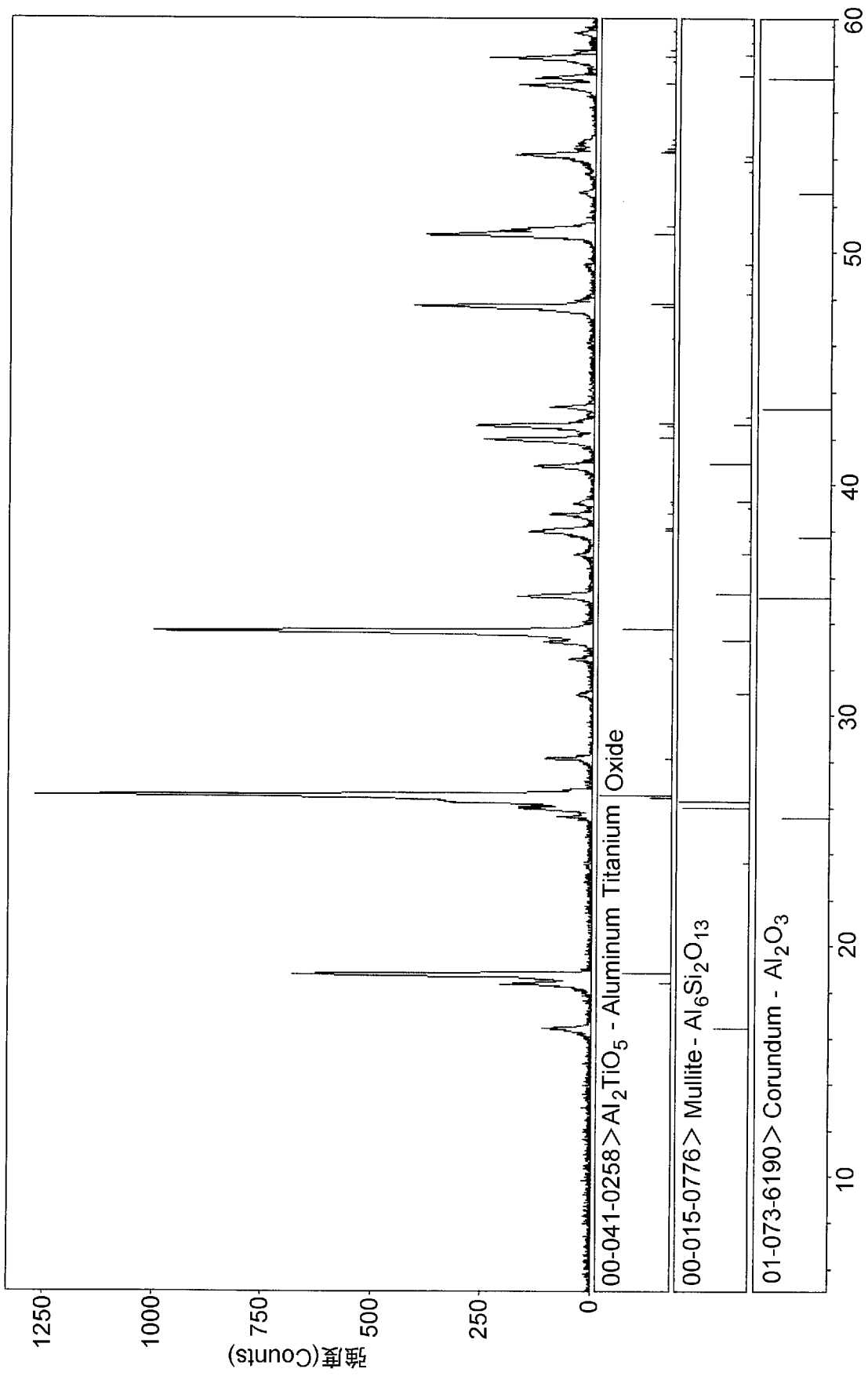
[図3]



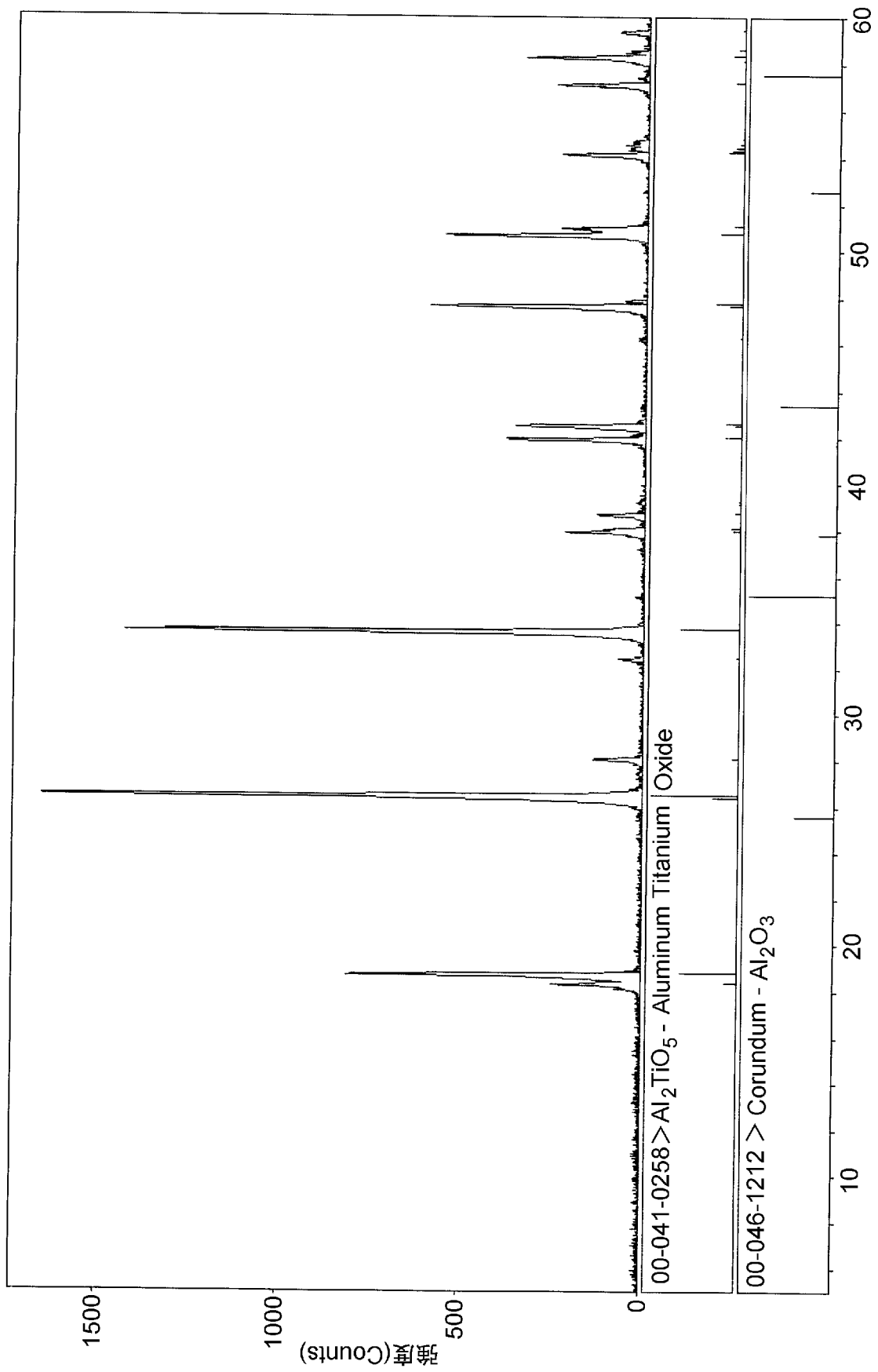
[図4]



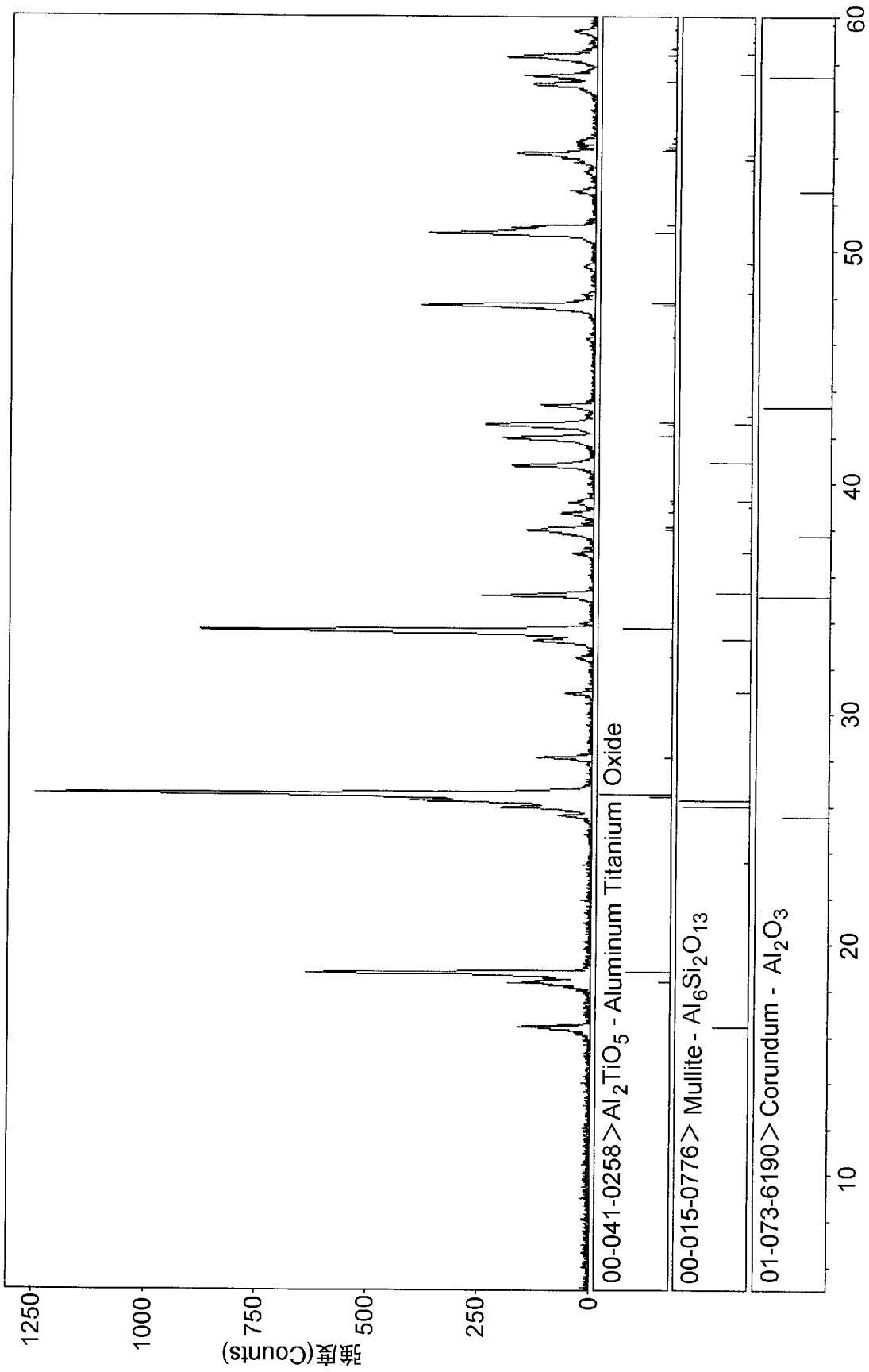
[図5]



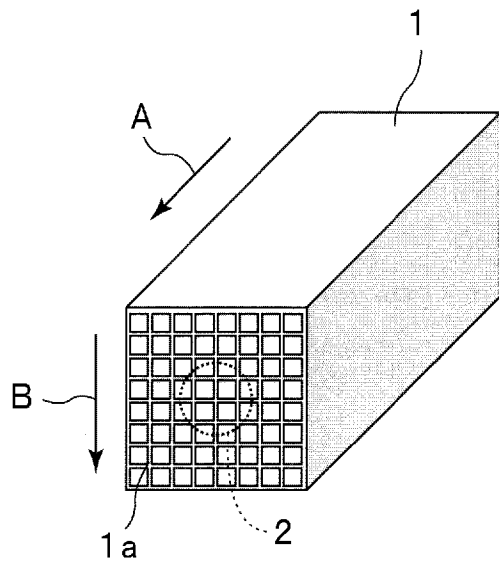
[図6]



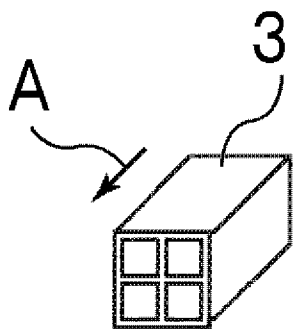
[7]



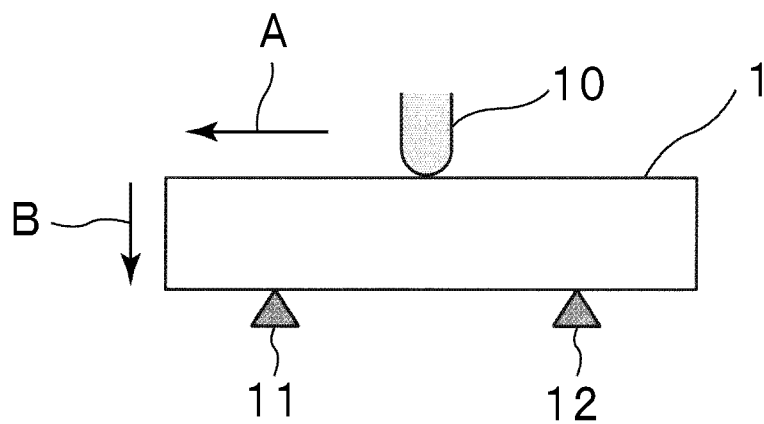
[図8]



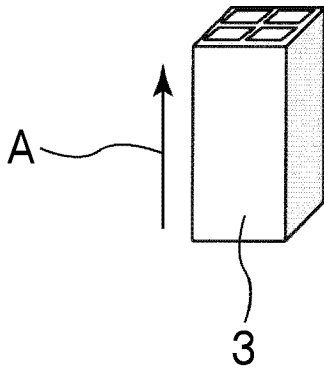
[図9]



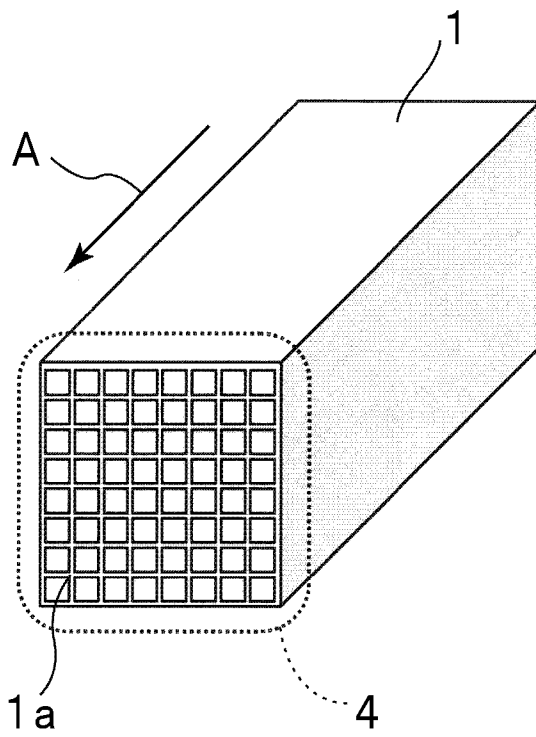
[図10]



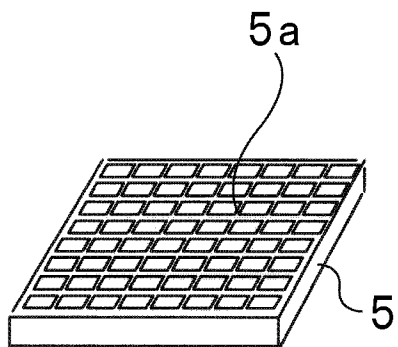
[図11]



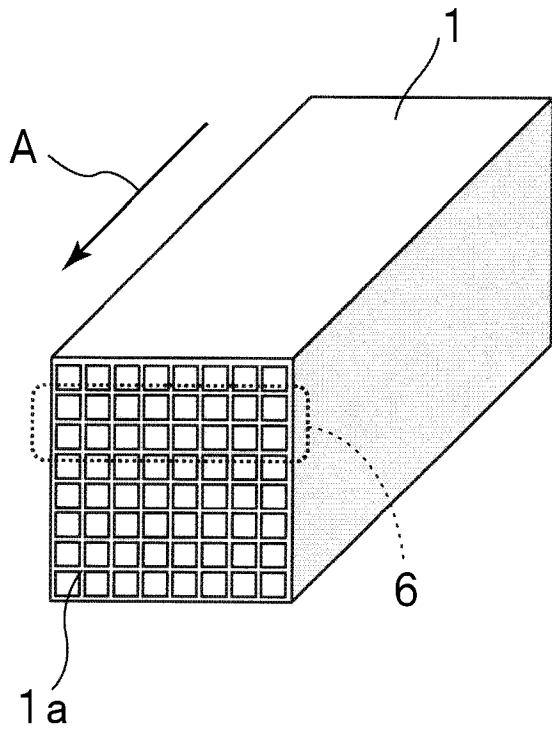
[図12]



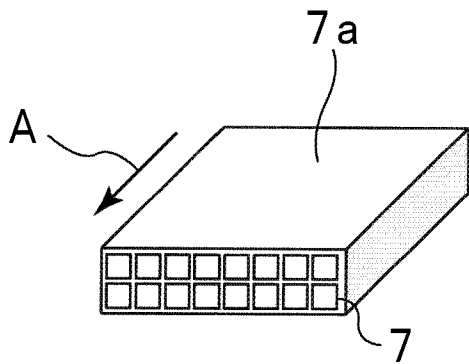
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-087651 A (Toshiba Corp.), 29 March 1994 (29.03.1994), claim 1; paragraphs [0011] to [0013] (Family: none)	1-4
A	JP 2004-026508 A (Tsutomu FUKUDA), 29 January 2004 (29.01.2004), claims 1 to 3; paragraph [0011] & US 2005/181929 A1 & EP 1514857 A1 & WO 2003/091183 A1 & CN 1649805 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/46(2006.01)i, B01D39/14(2006.01)i, B01D39/20(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C01G23/00(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 (IPC))

Int.Cl. C04B35/46, B01D39/14, B01D39/20, B01D53/86, B01J35/04, C01G23/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

WPI

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
A	JP 03-242371 A (日本碍子株式会社) 1991. 10. 29, 請求項 1, 2, 第 2 頁左下欄 8-20 行目、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 04-228471 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1992. 08. 18, 請求項 1-6、【0020】、【0024】、実施例 & US 5153153 A1 & EP 463437 A1 & DE 4029166 A1	1-4
A	JP 07-025662 A (川崎製鉄株式会社) 1995. 01. 27, 請求項 1-3、【0011】 (ファミリーなし)	1-4

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、一般的な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

11. 06. 2010

国際調査報告の発送日

22. 06. 2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 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)	4T	3648
正 知晃		
電話番号 03-3581-1101 内線		3465

C (続き) . 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
A	JP 06-087651 A (株式会社東芝) 1994. 03. 29, 請求項 1、 【0011】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-026508 A (福田勉) 2004. 01. 29, 請求項 1-3、【0011】 & US 2005/181929 A1 & EP 1514857 A1 & WO 2003/091183 A1 & CN 1649805 A	1-4