



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201031616 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098137791

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/478 (2006.01)

C04B35/626 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/07 日本 2008-286609

2009/06/22 日本 2009-147921

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：真木一 MAKI, HAJIME (JP)；魚江康輔 UOE, KOUSUKE (JP)；岩崎健太郎
IWASAKI, KENTARO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 32 頁

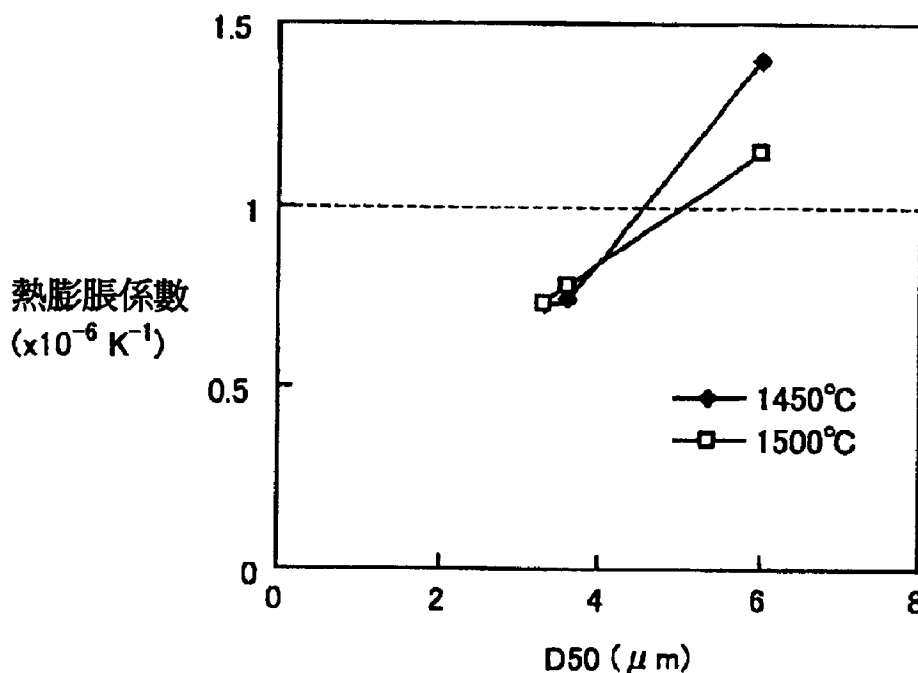
(54)名稱

鈦酸鋁系陶瓷的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING ALUMINUM TITANATE-BASED CERAMICS

(57)摘要

本發明係以提供一種可製造熱膨脹係數較小的鈦酸鋁系陶瓷之新穎方法為目的。本發明為將含有鈦源粉末、鋁源粉末及矽源粉末之原材料混合物進行燒成製造鈦酸鋁系陶瓷之方法，以前述矽源粉末在體積基準下之累積百分率 50% 相當粒子徑 (D50) 為 5 μ m 以下為特徵之方法。本發明亦包含前述原材料混合物進一步含有鎂源粉末之方法。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201031616 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098137791

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/478 (2006.01)

C04B35/626 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/07 日本 2008-286609

2009/06/22 日本 2009-147921

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：真木一 MAKI, HAJIME (JP)；魚江康輔 UOE, KOUSUKE (JP)；岩崎健太郎
IWASAKI, KENTARO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 32 頁

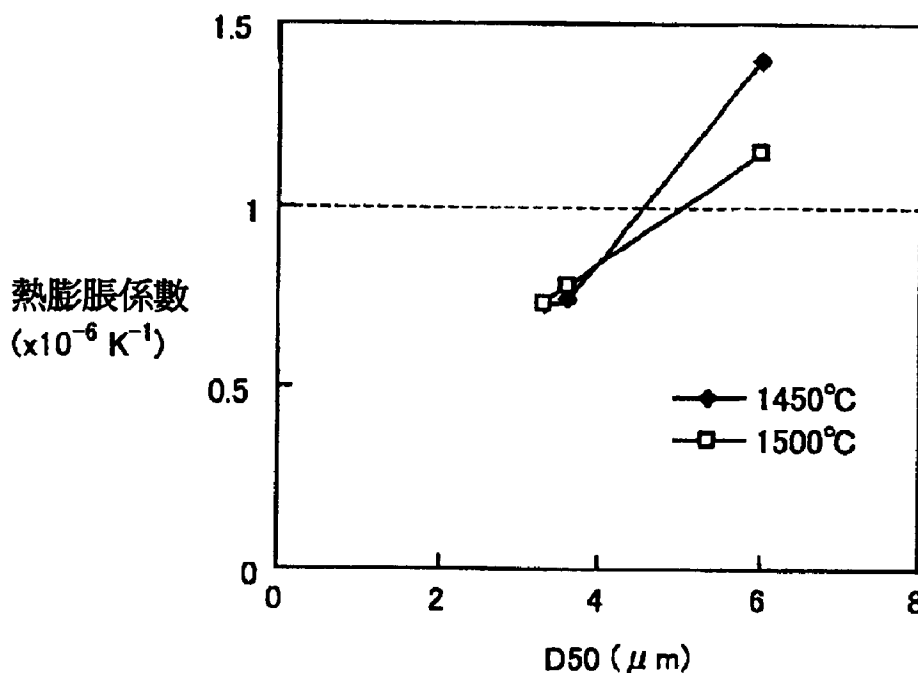
(54)名稱

鈦酸鋁系陶瓷的製造方法

PROCESS FOR PRODUCING ALUMINUM TITANATE-BASED CERAMICS

(57)摘要

本發明係以提供一種可製造熱膨脹係數較小的鈦酸鋁系陶瓷之新穎方法為目的。本發明為將含有鈦源粉末、鋁源粉末及矽源粉末之原材料混合物進行燒成製造鈦酸鋁系陶瓷之方法，以前述矽源粉末在體積基準下之累積百分率 50% 相當粒子徑 (D50) 為 5 μ m 以下為特徵之方法。本發明亦包含前述原材料混合物進一步含有鎂源粉末之方法。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鈦酸鋁系陶瓷的製造方法。

【先前技術】

鈦酸鋁系陶瓷為構成元素含有鈦及鋁，於 X 光繞射光譜中，具有鈦酸鋁之結晶圖型的陶瓷，已知其為耐熱性優良之陶瓷。鈦酸鋁系陶瓷雖自過去可作為如坩堝的燒結用治具等使用，近年來，作為構成欲捕捉自柴油引擎等內燃機關所排出之廢氣所含之微細碳粒子的陶瓷濾器的材料，其產業上的利用價值正提高。

作為相關鈦酸鋁系陶瓷，已知有燒成含有二氧化鈦等鈦源化合物的粉末及氧化鋁等鋁源化合物的粉末之原材料混合物的方法（專利文獻 1），其欲能耐住如上述用途下的使用而使用熱膨脹係數較小者為佳。

〔先行技術文獻〕

〔專利文獻〕

〔專利文獻 1〕國際公開第 2005/105704 號公報

【發明內容】

本發明係以提供製造熱膨脹係數較小的鈦酸鋁系陶瓷之新穎方法為課題。

本發明為燒成含有鈦源粉末、鋁源粉末及矽源粉末之原材料混合物之鈦酸鋁系陶瓷的製造方法，

其為前述矽源粉末在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑 (D50) 為 $5\mu\text{m}$ 以下的方法。

本發明中，前述原材料混合物以進一步含有鎂源粉末為佳。又，前述燒成溫度以 1300°C 以上 1650°C 以下為佳。

前述矽源粉末在體積基準下之累積百分率 90%相當粒子徑 (D90) 為 $17\mu\text{m}$ 以下者為較佳，前述矽源粉末以玻璃粉 (frit) 為佳。

又，前述鈦源粉末在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑 (D50) 以 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下為佳，前述鋁源粉末在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑 (D50) 以 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下為較佳。使用鎂源粉末時，前述鎂源粉末在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑 (D50) 以 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下為佳。

本發明的方法中，對於原材料混合物中所含之二氧化鈦 (TiO_2) 換算的鈦源粉末使用量及氧化鋁 (Al_2O_3) 換算的鋁源粉末使用量之合計量 100 質量份而言，二氧化鈦換算的鈦源粉末使用量為 30 質量份以上 70 質量份以下，氧化鋁換算的鋁源粉末之使用量為 30 質量份以上 70 質量份以下，且二氧化矽 (SiO_2) 換算的矽源粉末使用量以 0.1 質量份以上 20 質量份以下為佳。又，於原材料混合物含有鎂源粉末時，對於二氧化鈦 (TiO_2) 換算的鈦源粉末使用量與氧化鋁 (Al_2O_3) 換算的鋁源粉末使用量的合計量 100 質量份而言，以氧化鎂 (MgO) 換算的鎂源粉末使用量為 0.1 質量份以上 10 質量份以下為佳。

前述原材料混合物以乾式或濕式方式混合為佳，以乾式或濕式方式進行混合時，於粉碎媒體之共存下於粉碎容器內進行粉碎混合為佳。前述粉碎媒體係以直徑 1mm 以上 100mm 以下的氧化鋁粒子或氧化鋯粒子為佳。又，將前述粉碎容器以 2mm 以上 20mm 以下的振幅進行振動為佳。

本發明的方法中，進一步含有將原材料混合物經燒成後所得之鈦酸鋁系陶瓷燒成物進行解碎之步驟為佳。

所謂本發明之方法為，使用含有鈦源粉末、鋁源粉末及玻璃粉等矽源粉末的原材料混合物，可製造出熱膨脹係數較小的鈦酸鋁系陶瓷。

實施發明的型態

（原材料混合物）

本發明所使用的原材料混合物為，含有原材料粉末之 1 種以上鈦源粉末、1 種以上鋁源粉末及 1 種以上矽源粉末的混合物，且進一步含有 1 種以上鎂源粉末為佳。且，本發明中，如氧化鎂尖晶石（ $MgAl_2O_4$ ）等複合氧化物的鈦、鋁及鎂中 2 種以上之金屬元素作為成分的物質亦可作為含於混合各金屬源粉末之原材料混合物的物質。又，原材料混合物中亦可含有鈦酸鋁或鈦酸鋁鎂本身，例如作為原材料混合物使用鈦酸鋁鎂時，鈦酸鋁鎂為相當於含有鈦源粉末、鋁源粉末及鎂源粉末的原材料混合物。

(鈦源粉末)

使用於本發明的鈦源粉末僅為含有鈦元素藉由燒成可合成鈦酸鋁系陶瓷之粉末即可，並無特別限定，較佳為氧化鈦粉末。作為氧化鈦，例如可舉出氧化鈦(IV)、氧化鈦(III)、氧化鈦(II)等，使用氧化鈦(IV)為佳。氧化鈦可為結晶體、或非晶體。氧化鈦(IV)為結晶體時，作為該結晶型，可舉出銳鈦礦型、金紅石型、板鈦礦型等，較佳為銳鈦礦型、金紅石型。

作為鈦源粉末，可使用在空氣中因燒成而形成二氧化鈦(氧化鈦)的物質粉末。作為該物質，例如可舉出鈦鹽、鈦烷氧化物、氫氧化鈦、氮化鈦、硫化鈦、鈦等。作為鈦鹽之具體例子，可舉出三氯化鈦、四氯化鈦、硫化鈦(IV)、硫化鈦(VI)、硫酸鈦(IV)等。作為鈦烷氧化物的具體例子，可舉出鈦(IV)乙氧化物、鈦(IV)甲氧化物、鈦(IV)第三丁氧化物、鈦(IV)異丁氧化物、鈦(IV)n-丙氧化物、鈦(IV)四異丙氧化物、及彼等螯合物等。

且，鈦源粉末亦可含有來自該原料或於製造步驟混入之不可避免的雜質。

鈦源粉末的粒徑雖無特別限定，但以與其他粉末進行混合前的體積基準下，累積百分率 50%相當粒子徑(D50)以 0.1 μ m 以上 20 μ m 以下為佳，較佳為 0.1 μ m 以上 10 μ m 以下，最佳為 0.1 μ m 以上 1 μ m 以下。又，在體積基準下的累積百分率 90%相當粒子徑(D90)較佳為 0.1 μ m 以上

20 μm 以下，更佳為 0.1 μm 以上 10 μm 以下，最佳為 0.2 μm 以上 1.5 μm 以下。

(鋁 源 粉 末)

本發明所使用的鋁源粉末僅為含有鋁元素藉由燒成可合成鈦酸鋁系陶瓷之粉末即可，並無特別限定，較佳為氧化鋁。氧化鋁可為結晶體，亦可為非晶體。氧化鋁為結晶體時，作為該結晶型，可舉出 γ 型、 δ 型、 θ 型、 α 型等，較佳為 α 型。

作為鋁源粉末，可使用在空氣中藉由燒成而形成氧化鋁的物質粉末。作為相關物質，例如可舉出鋁鹽、烷氧化鋁、氫氧化鋁、鋁等。

且，鋁源粉末亦可含有來自該原料或在製造步驟所混入之不可避免的雜質。

鋁鹽可為無機酸之鹽（無機鹽），亦可為有機酸之鹽（有機鹽）。作為無機鹽，可舉出硝酸鋁、硝酸鉍鋁等硝酸鹽、碳酸鉍鋁等碳酸鹽等。作為有機鹽，可舉出草酸鋁、乙酸鋁、硬脂酸鋁、乳酸鋁、月桂酸鋁等。

作為烷氧化鋁，可舉出異丙氧化鋁、乙氧化鋁、第二丁氧化鋁、第三丁氧化鋁等。

氫氧化鋁可為結晶體、或非晶體。氫氧化鋁為結晶體時，作為該結晶型，例如可舉出三水鋁礦型、三羥鋁石型、諾三水鋁石、勃姆石型、擬勃姆石型。作為非晶體氫氧化鋁，例如可舉出如鋁鹽、烷氧化鋁等之水溶性鋁化合物

的水溶液經水解所得之鋁水解物。

鋁源粉末與其他粉末進行混合前在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑 (D50) 較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下，最佳為 $20\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下。又，在體積基準下的累積百分率 90%相當粒子徑 (D90) 較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下，最佳為 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。

(矽源粉末)

本發明所使用的矽源粉末僅為含有矽元素藉由燒成而可合成鈦酸鋁系陶瓷的粉末即可，並無特別限定，較佳為氧化矽之粉末。作為氧化矽，可舉出二氧化矽、一氧化矽等。

作為含於前述原材料混合物之矽源粉末，可使用在空氣中藉由燒成形成氧化矽（二氧化矽）的物質粉末。作為相關物質，例如可舉出矽酸、碳化矽、氮化矽、硫化矽、四氯化矽、乙酸矽、矽酸鈉、原矽酸鈉、長石、玻璃粉等。

作為具體矽源粉末，由工業上可容易獲得，成分組成為安定等觀點來看，可適用玻璃粉等。所謂玻璃粉為，玻璃經粉碎的粉或粉末狀之玻璃。作為構成玻璃粉之玻璃，可舉出矽酸玻璃等，一般使用將矽酸（二氧化矽， SiO_2 ）作為主成分（全成分中 50 質量%以上）的矽酸玻璃為佳。作為矽酸玻璃之其他含有成分，一般與矽酸玻璃同樣，亦

可含有氧化鋁（ Al_2O_3 ）、氧化鈉（ Na_2O ）、氧化鉀（ K_2O ）、氧化鈣（ CaO ）、氧化鎂（ MgO ）。欲提高玻璃本身的耐熱水性含有 ZrO_2 爲佳，添加量以 0.1 質量%以上，10 質量%以下爲佳。又，所使用之玻璃粉由提高所得鈦酸鋁系陶瓷之耐熱分解性的觀點來看，使用屈伏點爲 700°C 以上者爲佳。

又，作爲矽源粉末，亦可使用混合鋁源粉末之粉末等。作爲如此粉末，例如可舉出長石之粉末。

且，矽源粉末亦可含有來自該原料或在製造步驟中混入之不可避免的雜質。

矽源粉末之與其他粉末混合前在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑（ D_{50} ）爲 $5\mu\text{m}$ 以下，較佳爲 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下，更佳爲 $2\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下，最佳 $3\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下。藉由使用具有如此粒子徑分布的矽源粉末，即使在 1650°C 以下，較佳爲在 1600°C 以下的溫度下進行燒成，亦可得到熱膨脹係數爲 $1\times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下之鈦酸鋁系陶瓷。

且，矽源粉末之與其他粉末混合前在體積基準下的累積百分率 90%相當粒子徑（ D_{90} ）以 $17\mu\text{m}$ 以下爲佳，較佳爲 $10\mu\text{m}$ 以上 $16\mu\text{m}$ 以下，最佳爲 $12\mu\text{m}$ 以上 $16\mu\text{m}$ 以下。

具有如上述之粒子徑分布的矽源粉末，一般爲比販賣的粉末之粒子徑更小者，故其爲將販賣的粉末等經預先粉碎而調製者。此時的粉碎方法僅可得到上述粒子徑分布之

方法即可，並無特別限定，可使用在粉碎容器內於粉碎媒體之共存下藉由攪拌進行粉碎之方法為佳。

具體而言，例如於粉碎容器內將矽源粉末在單獨、或視必要與其他原料粉末（特別為所有的原材料粉末）混合後與粉碎媒體同時投入後，可使粉碎容器振動、或迴轉而進行粉碎。投入矽源粉末與其他原材料粉末時，混合原材料粉末之同時進行粉碎。此時，作為粉碎容器，一般使用不鏽鋼等金屬材料所構成者，內表面可藉由氟樹脂、矽樹脂、尿烷樹脂等塗佈。粉碎容器之內容積對於原材料粉末及粉碎媒體之合計容積而言，一般為 1 容量倍以上 4 容量倍以下，較佳為 1.2 容量倍以上 3 容量倍以下。

作為粉碎媒體，例如可舉出直徑 1mm 以上 100mm 以下，較佳為 5mm 以上 50mm 以下之氧化鋁粒子、氧化鋯粒子等。粉碎媒體的使用量對於原材料粉末之合計量（作為原材料粉末使用如鈦酸鋁鎂之複合氧化物等粉末時為包含此之總量。以下相同）而言，一般為 1 質量倍以上 1000 質量倍以下，較佳為 5 質量倍以上 100 質量倍以下。

欲使粉碎容器進行振動或迴轉，例如可使用振動研磨、磨珠研磨器、遊星研磨、高速迴轉粉碎機（銷研磨等）等之一般粉碎機，由工業規模上可容易實施之觀點來看，以使用振動研磨為佳。使粉碎容器振動時，該振幅一般為 2mm 以上 20mm 以下，較佳為 12mm 以下。粉碎可為連續方式進行、或以分段式進行，但由工業規模上可容易實施的觀點來看以連續方式進行為佳。

粉碎所需時間一般為 1 分鐘以上 6 小時以下，較佳為 1.5 分鐘以上 2 小時以下，更佳為 10 分鐘以上 2 小時以下，最佳為 20 分鐘以上 1.5 小時以下。又，於粉碎容器中可添加粉碎助劑、解膠劑等添加劑。

（鎂源粉末）

本發明所使用的鎂源粉末為，含有鎂元素藉由燒成可合成鈦酸鋁系陶瓷之粉末即可，並無特別限定，例如為氧化鎂。又，作為鎂源粉末，可舉出在空氣中藉由燒成可形成氧化鎂之物質粉末，較佳為氧化鎂。

作為在空氣中藉由燒成而形成氧化鎂之物質，例如可舉出鎂鹽、鎂烷氧化物、氫氧化鎂、氮化鎂、金屬鎂等。作為鎂鹽，具體可舉出氯化鎂、過氯酸鎂、磷酸鎂、焦磷酸鎂、草酸鎂、硝酸鎂、碳酸鎂、乙酸鎂、硫酸鎂、檸檬酸鎂、乳酸鎂、硬脂酸鎂、水楊酸鎂、肉豆蔻酸鎂、葡萄糖酸鎂、二甲基丙烯酸鎂、安息香酸鎂等。又，作為鎂烷氧化物，具體可舉出甲氧化鎂物、乙氧化鎂物等。

作為鎂源粉末，可使用鎂源粉末亦可使用含有鋁源粉末之粉末。作為如此粉末，例如可舉出氧化鎂尖晶石（ MgAl_2O_4 ）之粉末。

且，鎂源粉末亦可含有來自該原料或在製造步驟中混入之不可避免的雜質。

鎂源粉末與其他粉末混合前在體積基準下的累積百分率 50% 相當粒子徑（D50）較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下

，更佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。又，在體積基準下的累積百分率 90% 相當粒子徑 (D_{90}) 較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。

(原材料混合物的組成)

二氧化鈦換算之鈦源粉末的使用量，對於原材料混合物中所含之二氧化鈦 (TiO_2) 換算的鈦源粉末使用量及氧化鋁 (Al_2O_3) 換算的鋁源粉末使用量之合計量 (以下稱為「全二氧化鈦・氧化鋁量」) 100 質量份而言，一般為 30 質量份以上 70 質量份以下，較佳為 40 質量份以上 60 質量份以下。又，氧化鋁換算之鋁源粉末的使用量一般為 30 質量份以上 70 質量份以下，較佳為 40 質量份以上 60 質量份以下。

二氧化矽 (SiO_2) 換算之矽源粉末的使用量對於全二氧化鈦・氧化鋁量 100 質量份而言，一般為 0.1 質量份以上 20 質量份以下，較佳為 0.1 質量份以上 10 質量份以下。

前述原材料混合物為進一步含有鎂源粉末時，氧化鎂 (MgO) 換算的鎂源粉末使用量對於全二氧化鈦・氧化鋁量 100 質量份而言，一般為 0.1 質量份以上 10 質量份以下，較佳為 0.1 質量份以上 8 質量份以下。

(原材料粉末之混合)

本發明的方法中，一般可混合上述各原材料粉末而得

到原材料混合物。混合方法可使用於乾式環境進行混合之方法（乾式混合法）、於濕式環境進行混合之方法（濕式混合法）中任一種方法。又，這些原材料混合物中亦可含有微粒鈦酸鋁等。

（1）乾式混合法

在乾式環境進行混合時，例如混合上述各原材料粉末，無須分散於液體媒體中，僅於粉碎容器內進行攪拌即可，又於粉碎媒體之共存下進行攪拌時，亦可同時進行原材料粉末之粉碎。

作為粉碎容器，一般使用以不鏽鋼等金屬材料所構成者，內表面可由氟樹脂、矽樹脂、尿烷樹脂等進行塗佈。粉碎容器之內容積對於原材料粉末及粉碎媒體之合計容積而言，一般為 1 容量倍以上 4 容量倍以下，較佳為 1.2 容量倍以上 3 容量倍以下。

作為粉碎媒體，例如可舉出直徑 1mm 以上 100mm 以下，較佳為 5mm 以上 50mm 以下之氧化鋁粒子、氧化鋯粒子等。粉碎媒體之使用量對於原材料粉末的合計量（作為原材料粉末使用如鈦酸鋁鎂的複合氧化物等粉末時，含有此之總量。以下相同）而言，一般為 1 質量倍以上 1000 質量倍以下，較佳為 5 質量倍以上 100 質量倍以下。

與混合同時進行原材料粉末之粉碎時，例如於粉碎容器內將原材料粉末與粉碎媒體同時投入後，使粉碎容器振動、或經迴轉，將原材料粉末經混合的同時進行粉碎。欲

使粉碎容器振動或迴轉，例如可使用振動研磨、磨珠研磨器、遊星研磨、高速迴轉粉碎機（銷研磨等）等一般粉碎機，由工業規模上可容易實施之觀點來看，使用振動研磨為佳。使粉碎容器振動時，該振幅一般為 2mm 以上 20mm 以下，較佳為 12mm 以下。粉碎可連續方式進行，亦可分段方式進行，但由工業規模上可容易實施之觀點來看，以連續方式進行為佳。

粉碎所需時間一般為 1 分鐘以上 6 小時以下，較佳為 1.5 分鐘以上 2 小時以下。將原材料粉末於乾式進行粉碎時，可添加粉碎助劑、解膠劑等添加劑。

作為粉碎助劑，例如可舉出甲醇、乙醇丙醇等等 1 元醇類、丙二醇、聚丙二醇、乙二醇等 2 元醇類、三乙醇胺等胺類、棕櫚酸、硬脂酸、油酸等高級脂肪酸類、碳黑、石墨等碳材料等，這些可各單獨或組合 2 種以上使用。

使用添加劑時，該合計使用量對於原材料粉末之合計量 100 質量份而言，一般為 0.1 質量份以上 10 質量份以下，較佳為 0.5 質量份以上 5 質量份以下，更佳為 0.75 質量份以上 2 質量份以下。

（2）濕式混合法

在濕式環境進行混合時，例如可將矽源粉末等原材料粉末分散於溶劑中之狀態下與其他原材料粉末進行混合即可，一般為矽源粉末分散於溶劑的狀態下與其他原材料粉末進行混合。此時，作為溶劑，一般使用水，由雜質較少

的觀點來看，使用離子交換水為佳。溶劑的使用量對於原材料粉末的合計量 100 質量份而言，一般為 20 質量份以上 1000 質量份以下，較佳為 30 質量份以上 300 質量份以下。

以濕式進行混合時，於溶劑中可添加分散劑。作為分散劑，例如可舉出硝酸、鹽酸、硫酸等無機酸、草酸、檸檬酸、乙酸、蘋果酸、乳酸等有機酸、甲醇、乙醇、丙醇等醇類、多羧酸銨等界面活性劑等。分散劑的使用量對於溶劑總量 100 質量份而言，一般為 0.1 質量份以上 20 質量份以下，較佳為 0.2 質量份以上 10 質量份以下。

且，濕式混合法中，有時矽源粉末以外的原材料粉末（鈦源粉末、鋁源粉末、鎂源粉末）亦依種類而溶解於溶劑後再混合，但溶解於溶劑之這些原材料粉末會因溶劑餾去再次成為固體成分而析出。

濕式混合法中，使用媒體攪拌研磨、磨珠研磨器、振動研磨等粉碎機進行混合為佳。藉由使用粉碎機進行混合時，鈦源粉末、鋁源粉末、鎂源粉末以及玻璃粉等矽源粉末會同時被粉碎而混合，可得到組成更均勻的原材料混合物。

又，作為濕式混合法，例如可舉出一般於液體溶劑中僅進行攪拌處理之方法。作為液體溶劑，例如可使用甲醇、乙醇、丁醇、丙醇等 1 元醇類、或丙二醇、聚丙二醇、乙二醇等 2 元醇類或離子交換水等，更佳為離子交換水。

又，於濕式混合法中，於粉碎媒體之共存下藉由粉碎

容器內進行攪拌可同時進行原材料粉末之粉碎。例如於粉碎容器內投入原材料粉末及粉碎媒體後，使粉碎容器振動、或迴轉而進行粉碎。

作為粉碎容器，可使用與乾式混合法之情況相同的容器。粉碎容器的內容積對於原材料粉末、粉碎媒體、及溶劑之合計容積而言一般為常 1 容量倍以上 4 容量倍以下，較佳為 1.2 容量倍以上 3 容量倍以下。

粉碎媒體的種類、尺寸、及使用量可與乾式混合法時相同。

對於使用於將粉碎容器進行振動或迴轉的粉碎機、粉碎條件（振幅等）、及粉碎所需時間，可與乾式混合法相同。

又，將原材料粉末以濕式進行粉碎時，可添加粉碎媒體以外之粉碎助劑、解膠劑等添加劑。

所使用的粉碎助劑之種類、及其使用量可與乾式混合法相同。

再如上述濕式環境下進行混合後，藉由除去溶劑，可得到使用於本發明之原材料混合物。溶劑之除去一般可藉由餾去溶劑而進行。欲除去溶劑時，溫度條件、壓力條件並未受到限定，可於室溫下進行風乾、或進行真空乾燥、或可進行加熱乾燥。乾燥方法可為靜置乾燥、或流動乾燥。進行加熱乾燥時的溫度並無特別限定，一般為 50℃ 以上 250℃ 以下。作為使用於加熱乾燥之機器，例如可舉出棚段乾燥機、泥漿乾燥器、噴霧乾燥器等。

(燒成步驟)

本發明的方法中，對於如上述所得之粉末狀原材料混合物，可直接粉末狀下進行燒成後作為成形體，或亦可成形為粉末狀原材料混合物後進行燒成。又，燒成粉末狀原材料混合物後得到成形體，再燒成該成形體亦可。

燒成溫度一般為 1300℃ 以上，較佳為 1400℃ 以上，又一般為 1650℃ 以下，較佳為 1600℃ 以下，更佳為 1550℃ 以下。昇溫至燒成溫度的昇溫速度並無特別限定，一般為 1℃/小時以上 500℃/小時以下。又，燒成途中可設定為保持一定溫度的製程。

燒成一般在大氣中進行，但藉由所使用的原材料粉末，即鈦源粉末、鋁源粉末及鎂源粉末、與矽源粉末之種類或使用量比，可於氮氣、氬氣等惰性氣中進行燒成，或亦可於如一氧化碳氣、氫氣等還原性氣中進行燒成。又，亦可使環境中的水蒸氣分壓降低下進行燒成。

燒成一般可使用管狀電氣爐、箱型電氣爐、隧道爐、遠紅外線爐、微波加熱爐、豎爐、反射爐、旋轉爐、輥腔爐等通常燒成爐進行。燒成可分段式進行、或亦可於連續方式下進行。又，亦可於靜置式下進行或流動式下進行。

燒成所需時間僅為可使原材料混合物轉移為鈦酸鋁系陶瓷的充分時間即可，依原材料混合物量、燒成爐形式、燒成溫度、燒成環境等不同，但一般為 10 分鐘以上 24 小時以下。

作為燒成物，得到塊狀鈦酸鋁系陶瓷時，可進一步藉由解碎該燒成物，得到鈦酸鋁系陶瓷粉末。解碎例如可使用手解碎、乳鉢、磨珠研磨器、振動研磨、遊星研磨、媒體攪拌研磨、銷研磨、噴射研磨、錘研磨、輥研磨等通常解碎機進行。藉由解碎所得之鈦酸鋁系陶瓷粉末可以一般方法進行分級。

藉由上述方法，可得到目的之熱膨脹係數低的鈦酸鋁系陶瓷之燒成物。

本發明的方法所得之鈦酸鋁系陶瓷（粉末或成形體等）於 X 光繞射光譜中係為含有鈦酸鋁之結晶圖型者，但亦可含有其他例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦等結晶圖型。鈦酸鋁系陶瓷為鈦酸鋁鎂（ $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ ）時，前述 x 的值為 0.01 以上，較佳為 0.01 以上 0.7 以下，更佳為 0.02 以上 0.5 以下。

（成形步驟）

原材料混合物的燒成前或燒成後之成形中，可使用一般所使用的成形方法，可使用一軸成形或押出成形等。作為成形所使用的成形機，可舉出單軸加壓器、押出成形機、打錠機、造粒機等。

進行押出成形時，於原材料混合物可添加造孔劑、膠黏劑、潤滑劑或可塑劑、分散劑、溶劑等而成形。作為造孔劑可使用石墨等碳材、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲基酯等樹脂類、澱粉、花生殼、胡桃殼、玉米等植物系

材料、冰或乾冰等等。作為膠黏劑，可使用甲基纖維素、羧基甲基纖維素、鈉羧基甲基纖維素等纖維素類、聚乙烯醇等醇類、木質素磺酸鹽等鹽、石蠟、微晶蠟等蠟、EVA、聚乙烯、聚苯乙烯、液晶聚合物、工程塑質等熱可塑性樹脂等。作為潤滑劑或可塑劑，可舉出甘油等醇類、辛酸、月桂酸、棕櫚酸、海藻酸、油酸、硬脂酸等高級脂肪酸、硬脂酸鋁等硬脂酸金屬鹽等。作為溶劑，一般使用離子交換水等水，離子交換水等使用於溫度調整上為佳。且，造孔劑或膠黏劑為依物質而具有造孔劑與膠黏劑之雙方角色。作為如此物質，成形時粒子彼此會接著而保持成形體之形狀，此後燒成時該物質本身經燃燒而可形成空孔者即可。作為如此物質，具體而言有時相當於聚乙烯等。

藉由原材料混合物的成形所得之成形體形狀並無特別限定，例如可舉出蜂巢結構體、球狀結構體、立方結構體、長方嵌段結構體等，其中亦以蜂巢結構體為佳。

【實施方式】

〔實施例〕

以下將本發明藉由實施例做更詳細說明，但本發明並未限定於實施例者。且，對於以下實施例及比較例的各測定可藉由以下測定方法進行。

（鈦酸鋁化率之測定）

鈦酸鋁的鈦酸鋁化率（AT化率）為，由粉末X光繞

射光譜中之 $2\theta = 27.4^\circ$ 的位置上所出現之波峰（二氧化鈦・金紅石相（110）面）的積分強度（ I_T ）、與 $2\theta = 33.7^\circ$ 的位置所出現之波峰（鈦酸鋁相（230）面或鈦酸鋁鎂相（230）面）的積分強度（ I_{AT} ）以式（1）算出。

〔數 1〕

$$\text{AT化率} = \frac{I_{AT}}{I_T + I_{AT}} \times 100 (\%) \quad \dots (1)$$

（熱膨脹係數的測定）

鈦酸鋁系陶瓷的成形燒結體之熱膨脹係數的值可由以下操作算出。由於各實施例、比較例中經解碎前的成形燒結體切出檢體後，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 昇溫至 600°C 後，使用熱機械的分析裝置（TMA（SIITechnology（股）公司製 TMA6300）），欲使檢體自室溫昇溫至 1000°C 以 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 昇溫，測定其間的熱膨脹係數（ K^{-1} ）。

（二次粒子徑之測定）

二次粒子徑為藉由雷射繞射式粒度分布測定裝置（日機裝公司製「Microtrac HRA（X-100）」），作為體積基準下的累積百分率 50% 相當粒子徑（D50）及 90% 相當粒子徑（D90）而算出。

（實施例 1）

將玻璃粉（Takara Standard Co., Ltd. 製，型號「CK-0832M2」、D50： $6.0\mu\text{m}$ 、D90： $18.4\mu\text{m}$ ）5000g 與氧化鋁粒子（直徑 15mm）80kg 同時投入於氧化鋁製粉碎容器（

內容積 50L)。其後，將粉碎容器藉由振動研磨以振幅 10mm、振動數 1200 次/分鐘、動力 5.5kW 進行 30 分鐘振動，粉碎於粉碎容器內的玻璃粉，得到矽源粉末。粉碎後的玻璃粉之 D50 為 $3.6\mu\text{m}$ 、D90 為 $14.6\mu\text{m}$ 。

將氧化鈦粉末 (Dupont (股)，「R-900」；D50 為 $0.49\mu\text{m}$ ，D90 為 $0.63\mu\text{m}$) 3991g、 α 氧化鋁粉末 (BET 比表面積 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ，D50 為 $40.2\mu\text{m}$ ，D90 為 $70.2\mu\text{m}$) 5100g、氧化鎂粉末 (saint-gobain 公司製，氧化鎂尖晶石；D50 為 $5.47\mu\text{m}$ ，D90 為 $15.25\mu\text{m}$) 546g、及前述玻璃粉經粉碎之粉末 364g，與氧化鋁粒子 (直徑 15mm) 80kg 同時投入於氧化鋁製粉碎容器 (內容積 50L)。這些氧化鈦粉末、 α 氧化鋁粉末、氧化鎂粉末及玻璃粉之混合物的合計容積約 10000cm^3 。此時對於含於原材料混合物中之二氧化鈦換算的鈦源粉末使用量及氧化鋁換算的鋁源粉末使用量之合計量 100 質量份，二氧化鈦換算之鈦源粉末使用量為 43.9 質量份、氧化鋁換算的鋁源粉末使用量為 56.1 質量份、氧化鎂換算的鎂源粉末使用量為 6.0 質量份、二氧化矽換算的矽源粉末使用量為 4.0 質量份。其後，將粉碎容器藉由振動研磨，以振幅 10mm、振動數 1200 次/分鐘、動力 5.5kW 下進行 30 分鐘振動而粉碎粉碎容器內之混合物，得到原材料混合物。

將該原材料混合物 3g 以單軸加壓器於 $0.3\text{t}/\text{cm}^2$ 的壓力下成形後作成 $\phi 20\text{mm}$ 之成形體，大氣中藉由箱型電氣爐以昇溫速度 $300^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，昇溫至 1450°C ，於同溫度保持

4 小時而進行燒成。其後，冷卻至室溫後得到成形燒結體。又，將該成形燒結體於乳鉢中解碎後得到鈦酸鋁系陶瓷之粉末。

(實施例 2)

將原材料混合物之燒成溫度設定為 1500℃ (昇溫速度 300℃/小時下昇溫至 1500℃，同溫度保持 4 小時) 以外，與實施例 1 同樣下，得到鈦酸鋁系陶瓷之成形燒結體及粉末。

藉由粉末 X 線繞射法，得到實施例 1、2 所得之鈦酸鋁系陶瓷粉末的繞射光譜時，皆顯示鈦酸鋁鎂之結晶波峰。求得該粉末之 AT 化率時，皆為 100%。又，測定熱膨脹係數之值時，實施例 1 為 $0.75 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1} \text{)}$ ，實施例 2 為 $0.78 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1} \text{)}$ 。

(實施例 3)

矽源粉末之調製中，藉由玻璃粉 (Takara Standard Co., Ltd. 製，型號「CK-0832M2」) 之振動研磨將粉碎時間 (振動時間) 設定為 60 分鐘以外，與實施例 1 同樣下，得到鈦酸鋁系陶瓷之成形燒結體及粉末。粉碎後的玻璃粉之 D50 為 3.3μm、D90 為 13.3μm。

(實施例 4)

將原材料混合物的燒成溫度設定為 1500℃ (以昇溫速

度 300℃/小時昇溫至 1500℃，同溫度下保持 4 小時）以外與實施例 3 同樣下得到鈦酸鋁系陶瓷之成形燒結體及粉末。

藉由粉末 X 線繞射法，得到實施例 3、4 所得之鈦酸鋁系陶瓷粉末的繞射光譜時，皆顯示鈦酸鋁鎂之結晶波峰。求得該粉末之 AT 化率時，所有燒成溫度皆為 100%。又，測定熱膨脹係數之值時，實施例 3 為 $0.73 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ ，實施例 4 為 $0.73 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 。

（比較例 1）

作為比較例，除未進行玻璃粉之前粉碎處理而混合原材料粉末以外，與實施例 1 同樣下得到鈦酸鋁系陶瓷之成形燒結體及粉末。

（比較例 2）

作為比較例，除未進行玻璃粉的前粉碎處理而混合原材料粉末以外，與實施例 2 同樣下得到鈦酸鋁系陶瓷之成形燒結體及粉末。

藉由粉末 X 線繞射法，得到比較例 1、2 所得之粉末繞射光譜時，皆顯示鈦酸鋁鎂的結晶波峰。求得該粉末之 AT 化率時，皆為 100%。又，測定熱膨脹係數的值時，比較例 1 為 $1.40 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 、比較例 2 為 $1.15 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 。

將實施例 1～4、比較例 1、2 所得之各鈦酸鋁系陶瓷

(成形燒成體)的熱膨脹係數、與作為矽源粉末所使用的玻璃粉之二次粒子徑(D50)的關係作為燒成溫度(實施例1、3、及比較例1為1450℃,實施例2、4、及比較例2為1500℃)之圖表示於圖1。由圖1得知,玻璃粉之二次粒子徑(D50)約5 μm 以下(較佳約4 μm 以下)時的熱膨脹係數為 $1\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以下。

與圖1同樣地,將各鈦酸鋁系陶瓷(成形燒成體)的熱膨脹係數與玻璃粉之二次粒子徑(D90)的關係表示於圖2。由圖2得知,玻璃粉的二次粒子徑(D90)約17 μm 以下(較佳約為16 μm 以下)時的熱膨脹係數為 $1\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以下。

本次所揭示的實施形態及實施例皆僅為例示。本發明的範圍並非僅限於上述說明者,係由申請專利範圍所示,亦表示包含與申請專利範圍相等意義及範圍內的所有變更。

〔產業上可利用性〕

使用本發明的方法所得之鈦酸鋁系陶瓷之成形體,例如可使用於坩堝、安裝、磁鉢、爐材等燒成爐用治具、柴油引擎、汽油引擎等內燃機關的排氣淨化所使用的排氣濾器或觸媒載體、啤酒等飲食之過濾所使用的過濾濾器、石油純化時所產生的氣體成分,例如選擇性地可透過一氧化碳、二氧化碳或氮、氧等之選擇透過濾器等陶瓷濾器、基板、蓄電磁等電子零件等。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕表示於本發明中作為矽源粉末所使用的玻璃粉的二次粒子徑（D50）與藉由本發明所得之鈦酸鋁系陶瓷的熱膨脹係數之關係圖。

〔圖 2〕表示於本發明中作為矽源粉末所使用的玻璃粉的二次粒子徑（D90）與藉由本發明所得之鈦酸鋁系陶瓷的熱膨脹係數之關係圖。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98137791

※申請日：98年11月06日

※IPC分類：C04B 35/478 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

鈦酸鋁系陶瓷的製造方法

Process for producing aluminum titanate-based ceramics

二、中文發明摘要：

本發明係以提供一種可製造熱膨脹係數較小的鈦酸鋁系陶瓷之新穎方法為目的。本發明為將含有鈦源粉末、鋁源粉末及矽源粉末之原材料混合物進行燒成製造鈦酸鋁系陶瓷之方法，以前述矽源粉末在體積基準下之累積百分率50%相當粒子徑(D50)為5 μ m以下為特徵之方法。本發明亦包含前述原材料混合物進一步含有鎂源粉末之方法。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種鈦酸鋁系陶瓷的製造方法，其為燒成含有鈦源粉末、鋁源粉末及矽源粉末的原材料混合物之鈦酸鋁系陶瓷的製造方法，其特徵為前述矽源粉末在體積基準下的累積百分率 50%相當粒子徑（D50）為 $5\mu\text{m}$ 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中前述原材料混合物進一步含有鎂源粉末。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中前述燒成的溫度為 1300°C 以上 1650°C 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中前述矽源粉末在體積基準下之累積百分率 90%相當粒子徑（D90）為 $17\mu\text{m}$ 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中前述矽源粉末為玻璃粉。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中前述鈦源粉末在體積基準下之累積百分率 50%相當粒子徑（D50）為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中前述鋁源粉末在體積基準下之累積百分率 50%相當粒子徑（D50）為 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。

8. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中前述鎂源粉末在體積基準下之累積百分率 50%相當粒子徑（D50）為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對於原材料

混合物中所含之二氧化鈦 (TiO_2) 換算的鈦源粉末使用量及氧化鋁 (Al_2O_3) 換算的鋁源粉末使用量之合計量 100 質量份而言，二氧化鈦換算的鈦源粉末使用量為 30 質量份以上 70 質量份以下，氧化鋁換算的鋁源粉末使用量為 30 質量份以上 70 質量份以下，且二氧化矽 (SiO_2) 換算的矽源粉末使用量為 0.1 質量份以上 20 質量份以下。

10. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中對於二氧化鈦 (TiO_2) 換算的鈦源粉末使用量與氧化鋁 (Al_2O_3) 換算的鋁源粉末使用量之合計量 100 質量份而言，氧化鎂 (MgO) 換算的鎂源粉末使用量為 0.1 質量份以上 10 質量份以下。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將前述原材料混合物以乾式或濕式進行混合。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中在乾式或濕式進行混合時，於粉碎媒體之共存下在粉碎容器內進行粉碎混合。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中前述粉碎媒體為直徑 1mm 以上 100mm 以下之氧化鋁粒子或氧化鋇粒子。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中將前述粉碎容器以 2mm 以上 20mm 以下之振幅進行振動。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中進一步含有將原材料混合物的燒成後所得之鈦酸鋁系陶瓷燒成物進行解碎之步驟。

圖 1

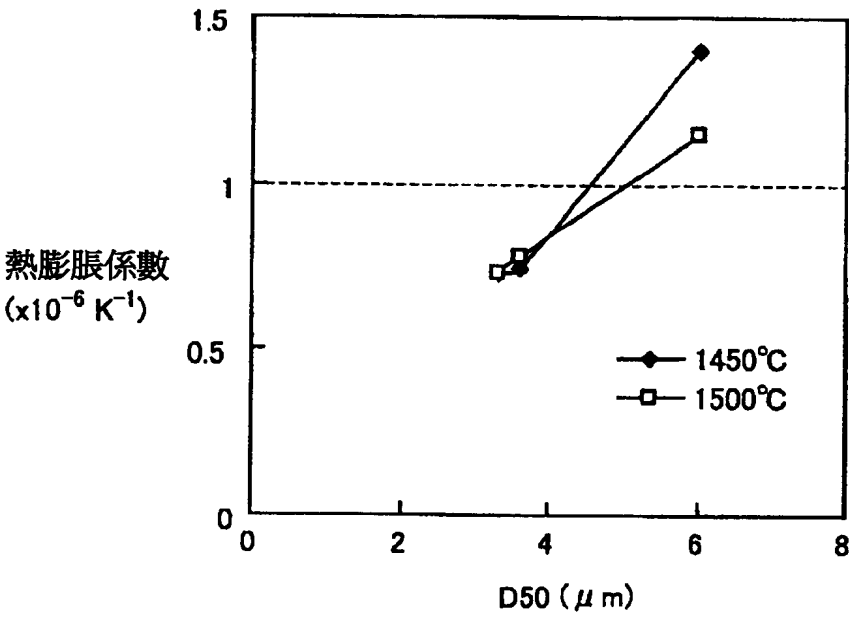
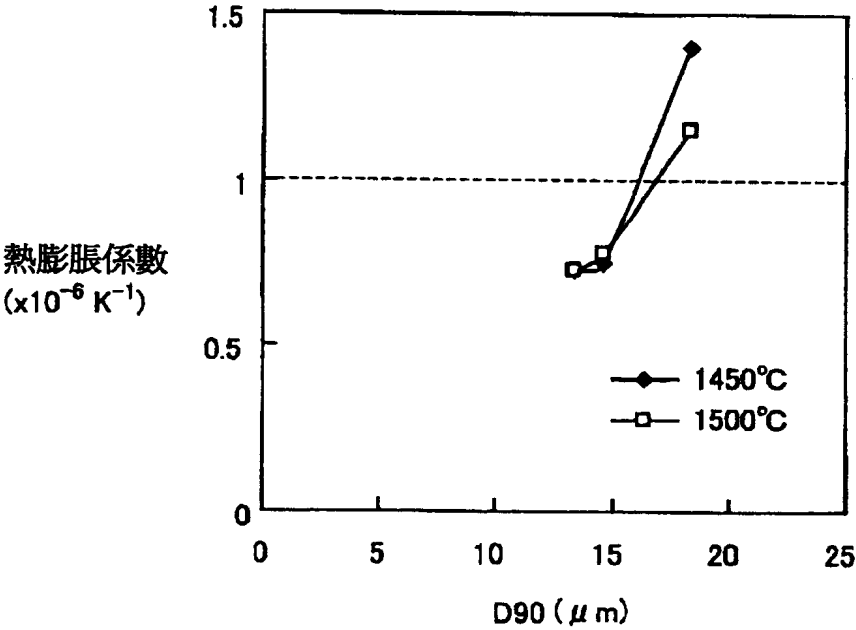


圖 2



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無