

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5719377号  
(P5719377)

(45) 発行日 平成27年5月20日 (2015.5.20)

(24) 登録日 平成27年3月27日 (2015.3.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/195 (2006.01)

C O 4 B 35/16 Z A B A

B O 1 D 53/86 (2006.01)

B O 1 D 53/36 C

B O 1 J 32/00 (2006.01)

B O 1 J 32/00

B O 1 J 35/04 (2006.01)

B O 1 J 35/04 3 O 1 N

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 35/04 3 O 1 P

請求項の数 3 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-542107 (P2012-542107)  
 (86) (22) 出願日 平成22年11月29日 (2010.11.29)  
 (65) 公表番号 特表2013-512189 (P2013-512189A)  
 (43) 公表日 平成25年4月11日 (2013.4.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/058151  
 (87) 国際公開番号 W02011/066490  
 (87) 国際公開日 平成23年6月3日 (2011.6.3)  
 審査請求日 平成25年11月22日 (2013.11.22)  
 (31) 優先権主張番号 12/627, 612  
 (32) 優先日 平成21年11月30日 (2009.11.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397068274  
 コーニング インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 31 コーニング リヴァーフロント プ  
 ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 バッカウス-リコウルト, モニカ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 45 ホースヘッズ バリントン ロード  
 29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 網状コージェライト組成物、物品およびその製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

網状微小構造を有するコージェライト主相からなる多孔質セラミック材料であって、 $20\text{ MPa}$  超の正規化強度、 $(\text{MOR}) (\text{rel CFA})^{-1} (1 - \text{気孔率} / 100)^{-1}$  を示す多孔質セラミック材料：式中、MORは、長さ尺度の平方単位当たりのセルの単位で表されたセル密度 (CD) および長さ尺度の単位で表されたハニカムマトリクスのセル壁厚 ( $T_{\text{WALL}}$ ) を有するハニカムサンプルの、ASTM C1674-08にしたがう4点曲げ破壊係数試験から得たMPaの単位で表された値であり、rel CFAは、 $\text{rel CFA} = T_{\text{WALL}} [2L - T_{\text{WALL}}] / L^2$  とここに定義される相対閉鎖前方面積であり、 $L = \text{CD}^{-1/2}$  であり、気孔率は、水銀圧入ポロシメトリーにより測定された、%で表される全気孔率である。

【請求項 2】

前記コージェライト主相が  $10\text{ }\mu\text{m}$  より小さい中央結晶粒サイズを有することを特徴とする請求項 1 記載の多孔質セラミック材料。

【請求項 3】

前記コージェライト主相が  $50\text{ }\mu\text{m}$  未満の平均領域サイズを有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の多孔質セラミック材料。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、2009年11月30日に出願された米国特許出願第12/627612号に優先権の恩恵を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本開示は、網状微小構造を有する多孔質コージエライト材料および多孔質コージエライト物品、およびその物品、特に、例えば、触媒支持担体またはフィルタとして使用できる、ハニカム形状物品などの押出形状物品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

コージエライトは、触媒担体およびディーゼル微粒子排出物のフィルタなどの様々な用途に使用されてきた。コージエライトは、熱膨張が小さく、したがって、高い耐熱衝撃性が必要とされる用途に適している。コージエライトは熱膨張において異方性を示し、異なる結晶方向が正と負の膨張を示す。熱膨張における異方性のために、異なる結晶配向を有する結晶粒間で不整合歪みが蓄積し、そのような歪みが微小亀裂をもたらす得る。多結晶コージエライトセラミックは、熱サイクル中に多大な微小亀裂が形成される。微小亀裂は、冷却中に開き、加熱中に治まる。これにより、微小亀裂の存在のためであると考えられる、加熱曲線と冷却曲線との間に差がある熱サイクル挙動のヒステリシス応答が生じる。微小亀裂が形成される結果として、セラミックの熱膨張全体が、結晶平均CTEと比べて小さくなる。

【0004】

ある意味で、微小亀裂形成による熱膨張係数(CTE)の低下は有益である。何故ならば、材料の強度に比例し、弾性率と熱膨張に反比例する、材料の耐熱衝撃性が、微小亀裂形成により改善されると予測されるからである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、材料の強度は、微小亀裂密度の増大と共に、著しく低下し、破壊靱性、気孔率、熱膨張および強度のバランスをとることが難しくなってしまう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

ある態様において、コージエライト主相からなる多孔質セラミック材料であって、20 MPa超の正規化強度、 $(MOR)(rel CFA)^{-1}(1 - \text{気孔率}/100)^{-1}$ を示す多孔質セラミック材料がここに開示される。コージエライト主相は網状微小構造を有する。

【0007】

別の態様において、コージエライト主相を有する多孔質セラミック体を形成する方法において、マグネシア源、シリカ源、およびアルミナ源からなる無機セラミック形成成分を含む可塑化混合物を形成する工程であって、アルミナ源はアルミナ含有細長粒子を含み、アルミナ含有細長粒子の少なくとも90質量%が50から150 μmの長さを有する工程；可塑化混合物を未焼成体に押し出す工程；および未焼成体を加熱して、前記多孔質セラミック体を形成する工程を有してなる方法が、ここに開示される。

【発明の効果】

【0008】

ここに開示された材料、および/またはここに開示された方法を実施して、エンジン出力を制限せずに高気孔率壁を有しかつその壁(ある用途においては、厚い触媒担持ウォッシュコートさえ含む)にガス流を通すことが出来、排出粒子の高い濾過効率を提供し、高強度を示し、急激な加熱と冷却中の厳しい熱衝撃に耐え、腐食性排気環境に耐える、様々な排気ガス後処理システムを提供することができる。そのような材料および方法を使用して、例えば、非常に薄い(極薄)壁を通じて、または高い気孔率で、非常に低い圧力成分降下に到達でき、また高い煤質量制限も提示できる。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】押出バッチに使用される1型（アルミナ豊富）材料の代表的な直径分布を示すグラフ

【図2】バッチ配合に使用される1型細長アルミナ豊富材料のSEM顕微鏡写真

【図3】押出バッチに使用される2型（アルミノケイ酸塩）材料の代表的な直径分布を示すグラフ

【図4】押出バッチに含ませるために使用される2型細長粒子のSEM顕微鏡写真

【図5】1430への焼成後の36%のアルミナ豊富細長粒子を含む酸化物バッチ（バッチ組成物D10）から製造された実施の形態（サンプル14）の焼成壁面のSEM顕微鏡写真

10

【図6】1430への焼成後の50%のアルミノケイ酸塩細長粒子を含む酸化物バッチ（バッチ組成物D9）から製造された実施の形態（サンプル13）の焼成壁面のSEM顕微鏡写真

【図7】36%の1型細長粒子（バッチ番号D10）（左側）、50%の2型細長粒子（バッチ番号D9）（中央）および70%の2型細長粒子（バッチ番号D8）（右側）から製造された細長粒子を含む酸化物バッチから製造された網状コージェライトの焼成されたままの壁面、研磨断面および研磨縦断面（上から下）の顕微鏡写真

【図8】タルク系バッチ番号D5から得られたサンプル6のSEM顕微鏡写真

【図9】非酸化物バッチから製造された網状コージェライト材料の焼成されたままの壁面および研磨断面のSEM顕微鏡写真（タルク系バッチ番号D6 / サンプル7）

20

【図10】非酸化物バッチから製造された網状コージェライト材料の焼成されたままの壁面および研磨断面のSEM顕微鏡写真（タルク系バッチ番号D7 / サンプル8）

【図11】1430で焼成された47%のアルミノケイ酸塩細長粒子から製造された細長粒子を有する酸化物バッチ番号D8から形成されたサンプル12の加熱（「H」）および冷却（「C」）サイクル中に生じた温度（ ）の関数としてプロットされたpsiの単位で表された軸ヤング率（「弾性率」）を示すグラフ

【図12】加熱（「H」）および冷却（「C」）中の温度（ ）に対する、バッチ中の細長粒子から形成されていない公知の微小亀裂コージェライトセラミックの弾性率（psiで表されている）を示すグラフ

30

【図13】バッチ中に小さい粒径の細孔形成剤（トウモロコシデンブun（CS））および大きい粒径の細孔形成剤（ジャガイモデンブun（PS））を有する、アルミナ豊富およびアルミノケイ酸塩細長粒子から製造された細長粒子を有する酸化物バッチの様々な実施の形態の細孔径分布を示すグラフ

【図14】両方の型の細長粒子、および粗い（PS）または微細な（CS）細孔形成剤から製造された細長粒子を有する粘土 - タルク、タルクまたは粘土バッチから製造された網状コージェライトの様々な実施の形態の細孔径分布を示すグラフ

【図15】アルミノケイ酸塩細長粒子を有する酸化物バッチの代表例に関する熱膨張加熱（「H」）および冷却（「C」）曲線（ppmで表されたデルタL / L対 で表された温度）を示すグラフ

40

【図16】45%のアルミノケイ酸塩細長粒子から製造された細長粒子を有するタルク系バッチから製造されたサンプル7に関する熱膨張加熱（「H」）および冷却（「C」）曲線（ppmで表されたデルタL / L対 で表された温度）を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示は、網状微小構造を有する新規のコージェライトセラミックを提供する。前駆体アルミナまたはアルミノケイ酸塩細長粒子などの前駆体細長粒子からのコージェライトのテンプレート成長が、反応焼成中に、押出方向におけるコージェライトの負の膨張方向の優先的な結晶配向性を課し、好ましくは小さいサイズの領域(domains)を生じる。網状微小構造を有する材料は、同じ気孔率であってさえも、粒状原材料のみから形成された微小

50

構造を有する比較材料と比べて、改善された強度を示す。

【 0 0 1 1 】

可塑化バッチは、セルロース系材料などの有機結合剤を含有し得る。有機結合剤を提供するのに適した例示であり非限定的な有機結合剤のリストには、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、およびそれらの混合物などのセルロースエーテル結合剤およびその誘導体がある。

【 0 0 1 2 】

第一組の実施の形態において、バッチ原材料として、アルミナおよび3から4%のシリカを含有する細長粒子(1型の細長粒子)を使用し、第二組の実施の形態において、バッチ原材料として、アルミノケイ酸塩細長粒子(2型の細長粒子)を使用した。ここに用いたように、細長粒子の長さは最大寸法の長さを称し、細長粒子の直径は、最大寸法に対して垂直な横方向の平均直径を称する。

【 0 0 1 3 】

1型の細長粒子の中央直径は約3  $\mu\text{m}$ であり、細長粒子の直径の90%は2から5マイクロメートル以内であった。細長粒子の長さは50 ~ 150  $\mu\text{m}$ であり、細長粒子の直径が図1に示されている。図2は、1型の細長粒子のSEM顕微鏡写真を示している。

【 0 0 1 4 】

アルミノケイ酸塩粒子は、50%がアルミナであり、50%がシリカであった。このアルミノケイ酸塩粒子から製造された細長粒子は1から3  $\mu\text{m}$ の直径を有した。この細長粒子は、図3に示されたものと同じ直径を有する。図3は、異なるタイプのアルミノケイ酸塩粒子を表す直径の分布を示す。

【 0 0 1 5 】

図4は、2型のアルミノケイ酸塩細長粒子のSEM顕微鏡写真を示す。

【 0 0 1 6 】

酸化物、タルク系および粘土系のコージエライトバッチにおける原材料として、アルミナまたはアルミノケイ酸塩細長粒子を使用した。アルミナおよびシリカ系原材料を一部分または完全に置換した。バッチ中の細長粒子のレベルは、それぞれのバッチ組成物に含まれる無機原材料に対して10から70質量%に及んだ。

【 0 0 1 7 】

表1には、様々なバッチ組成物D1 ~ D12が列記されている。量は、それぞれのバッチ組成物に含まれる無機原材料に対する質量%で表されて列記されている。バッチ番号D1、D3およびD12は、繊維原材料から得られた無機成分を含有しない比較バッチであった。バッチ組成物D2、D4、D5、およびD10には、アルミナの1型の細長粒子が使用された。バッチ組成物D6、D7、D8、D9、およびD11には、アルミノケイ酸塩の2型の細長粒子が使用された。バッチ組成物D2、D8、D9、D10および比較組成物D1は、酸化物のみの無機含有(すなわち、酸化物)バッチ(すなわち、無粘土、無タルク)であった。バッチ組成物D4および比較組成物D3およびD12は、粘土およびタルク含有(すなわち、粘土-タルク含有)バッチであった。バッチ組成物D7は、無タルク、粘土含有(すなわち、粘土、無タルク)バッチであった。バッチ組成物D5、D6、およびD11は、無粘土、タルク含有(すなわち、タルク、無粘土)バッチであった。ジャガイモデンプン(PS)が、細孔形成剤としてバッチ組成物D1からD4およびD11に含まれ、トウモロコシデンプン(CS)が、細孔形成剤としてバッチ組成物D5からD10およびD12に含まれた。細孔形成剤は、それぞれのバッチ組成物について表1に列記された他の無機材料に対する上乗せ添加として質量%で表1に報告されている。バッチ組成物D2、D3およびD12は、5マイクロメートルの中央粒径を有する「A5」アルミナを含有し、このアルミナは、ここに定義された細長粒子の形態では存在しなかった。バッチ組成物D6およびD11は、3マイクロメートルの中央粒径を有する「A3」

10

20

30

40

50

アルミナを含有し、この A 3 アルミナは、ここに定義された細長粒子の形態では存在しなかった。バッチ組成物 D 3、D 4 および D 1 2 は、ここに定義された細長粒子の形態では存在しなかった水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) を含んだ。

【表 1】

バッチ組 成 番号	細長粒子の型	% 細長粒子	%SiO <sub>2</sub>	%MgO	アルミナの タイプ	%アルミナ	タルク	カオリン	%Al(OH) <sub>3</sub>	% 細孔 形成剤 に兼せ て添加	細孔 形成剤
D1	-	0.00	51.00	14.00		35.00				10.00	PS
D2	1	10.00	50.70	14.00	A5	25.30				10.00	PS
D3	-	0.00	12.50		A5	14.80	40.70	16.00	16.00	10.00	PS
D4	1	15.30	12.00				40.70	16.00	16.00	10.00	PS
D5	1	34.60	21.03				44.00			15.00	CS
D6	2	44.86			A3	11.14	44.00			15.00	CS
D7	2	40.00	13.00	13.00				37.00		15.00	CS
D8	2	70.00	16.41	13.76						15.00	CS
D9	2	50.00	26.38	13.76						15.00	CS
D10	1	36.00	50.23	13.76						15.00	CS
D11	2	44.86			A3	11.14	44.00			15.00	PS
D12	-	0.00	14.75		A5	14.98	40.73	15.95	16.12	15.00	CS

表 1

ハニカム多孔質セラミック物品をラム押出しにより製造した。このセラミック物品は、コージエライト主相を含み、コージエライト系材料から製造されていると称することができる。1インチ(約2.54 cm)のラム押出機を使用した。乾燥繊維ブランケットを、長さが50~150マイクロメートルの短い断片(segment)の流動性混合物に、2分間に亘り粉碎した。混合の第1工程において、無機非繊維原材料、細孔形成剤および結合剤を予混した。乾燥成分を平鍋内で混ぜ合わせ、混練した。第2の混合工程において、折れた繊維断片を、運転している粉碎機内に供給した。次いで、粉末混合物を、滑らかに流れる乾燥混合物が得られまで、約2~5分間に亘り乾式混合した。第3の混合工程において、バッチ水を加えた(第3の工程前には、水は加えなかった)。ラム押出しに関して、水の必要量は、無機バッチ材料に基づいて28%~30%であった。ほとんどの場合、ホモジナイザ(押出機のダイの上流に配置された)および0.006インチ(約0.15 mm)の表皮形成領域を有した1インチ(約2.54 cm)のマスキの前に、2つの10メッシュの交差スクリーンを使用した。200 c p s i (約6.45 cm<sup>2</sup>当たりのセル)/16ミル(約0.41 mm)のダイを使用した(c p s i = 平方インチ当たりのセル; ミル = インチの千分の一)。押出しは、高押出速度で継ぎ目がなかったのに対し、低速では、表皮に裂け目が生じ、セルが失われた。

#### 【0019】

次いで、1インチ(約2.54 cm)の押出サンプルを市販の1000 WのWhirlpoolマイクロ波乾燥機内で乾燥させた。乾燥スケジュールは、3分間に亘り1000 Wであり、その後、12時間に亘り90 での空気乾燥が行われた。

#### 【0020】

全てのサンプルは、120 /時の上昇速度を使用して、1410と1435 の間の最高温度に加熱し、15から30時間に亘り最高温度に保持し、箱形炉内において120 /時の速度で空気により25 に冷却した。

#### 【0021】

焼成部品中に存在した相をX線回折(XRD)により特定した。マルチストリップLy n x E y e高速検出器を備えたB r u k e r D 4回折システムを利用した。高分解能範囲が典型的に15から100°(2 )まで得られた。相寄与の定量化のために、リートベルト法を使用した。

#### 【0022】

標準走査型電子顕微鏡SEMによる特徴付けを、ハニカム壁面並びに研磨したハニカム壁縦断面(ハニカム通路の方向、すなわち、押出方向に切断された)および研磨されたハニカム断面(ハニカム通路に対して垂直に切断された)に行った。研磨断面の観察について、焼成物品にエポキシを浸透させ、スライスし、研磨した。顕微鏡レベルで存在する気孔率と相の空間分布を、研磨サンプル断面で視覚化した。高分解能SEMを使用して、網状微小構造の詳細と相分布を導いた。SEMについてのエネルギー分散X線分光法による(定性)分析および元素マッピングから、異なる相の化学組成および元素分布を得た。

#### 【0023】

研磨サンプル断面の方位マッピングにSEMの後方散乱電子回折を使用して、粒径、ハニカム形状に対する存在する相の相対方位およびテクスチャーを導いた。この技法では、SEMにおいて集束入射電子ビームを使用して、高空間分解能を有する局部結晶情報を得る。EBSD検出器は、検体チャンパ内に挿入された蛍光スクリーンからなる。入射電子が検体に衝突するときに、多くがサンプル内の全方位に弾性散乱する。したがって、衝突地点の材料が結晶質である場合、ブラッグの法則( $n = 2 d \sin$ )に従う適正な軌跡を有するエネルギー電子が存在し、その結果、2つの反対の円錐状の回折された電子が各格子面から生じる。蛍光スクリーンでの回折のこれらの円錐状電子の交差により、適切な結晶面の「d」間隔に比例する厚さを有するバンドを定義する、菊池ラインとして知られる2つの強いラインが生じる。その結果、多数の交差する菊池ラインからなる後方散乱電子回折(EBSD)パターンが形成され、サンプル表面とEBSD検出器との間の幾何学的関係を知ることによって、結晶方位を正確に決定することができる。サンプルを横断

10

20

30

40

50

して、SEMの入射電子ビームを走査することができるので、優れた空間分解能の定性結晶方位マッピングを得ることができる。菊池パターンは、格子間隔および格子対称性により大きく異なり；したがって、それらを使用して、化学組成変化または格子歪みにおける差による格子パラメータの差である、材料に存在する異なる相を（さらなる化学分析を必要とせずに）識別することができる。

#### 【0024】

サンプルを、真空を使用してエポキシ内に埋め込み、次いで、100で一晩、硬化させた。次いで、後方散乱電子は研磨サンプル表面の近い表面領域から収集されるので、サンプルを、注意して、ウェブ面に対して平行（横向きまたは縦断面）かつ押出方向に対して垂直（軸方向または断面）に研磨した。最終研磨は、Red Final Cパッド上の0.05 μmコロイドシリカで完了した。研磨後、イリジウム被覆の薄（10）層を施して、導電表面を作製し、長いEBSDデータ収集中の帯電問題を回避した。

10

#### 【0025】

全てのEBSD分析は、Oxford/HKL EBSDシステムを備えたHitachi SU70 SEMで完了した。データ収集は以下の条件下で完了した：23 nAのビーム電流、20 kVの加速電位、全体の方位情報について2 μmのステップサイズおよび粒径決定に関する0.2 μmのステップサイズ。断面積は、ある交点から隣接する交点まで収集し、約1900 μm × 700 μmであった。縦断面積は16の隣接領域（4 × 4）で収集し、1000 μm × 700 μmの合計画像サイズとなった。完全に焼成したコージエライト材料の特定に使用した相は、コージエライト、ムライト、スピネルなどを含んだ。

20

#### 【0026】

EBSDデータの収集後分析は、HKL Map Stitcherを利用して収集した16領域のスティッチングおよび激しいスパイクの除去と平滑化による雑音低減を含んだ。5°のデータの集団化を行うHKL Mambosoftウェアを使用して、極図点を作成した。極小がc軸方位の最小実験密度に対応し、極大がc軸方位の最大実験密度に対応するように、極図点の密度スケールを調節した。このスケールの極大は、低テクスチャーについては1に近く、強い配向性については高い値に到達する。測定した様々なサンプルにおいて、3の値を有する押出方向（押出軸方向）における負の押出c軸の結晶テクスチャー指数を発見した。

30

#### 【0027】

Autopore IV9500ポロシメータを使用した水銀圧入ポロシメトリーによって、細孔径分布を調査した。この方法では、非湿潤液体および円柱状細孔に関する毛管法を使用する。これは、典型的に、ウォッシュバーンの式  $D = - (1/P) 4 \gamma \cos$  で表され、式中、Dは細孔直径であり、Pは印加圧力であり、γは表面張力であり、θは接触角である。水銀の体積は圧力に正比例する。

#### 【0028】

Micromeritics社のソフトウェアのデータ整理では、微分および対数微分を使用して、計算した対数直径の関数として積算比圧入体積の一次導関数を計算する。

#### 【0029】

40

水銀ポロシメトリーを使用して、浸透率を計算することができる。浸透率は、流体の流速と印加圧力の関係である。Autoporeにおいて、水銀がサンプルにわたる臨界圧力に到達するまで、圧力を増加させ、水銀がより小さな細孔を充填する。これは、典型的に、式  $k = 1/226 (L_c)^2 / \rho$  により表され、式中、kは長さL<sub>c</sub>での導電率であり、ρは細孔中のコンダクタンスであり、ミリダーシーで報告されている。

#### 【0030】

熱膨張は、0.25インチ（約0.635 cm）× 0.25インチ（約0.635 cm）× 2インチ（約5.08 cm）の寸法を有する棒形サンプルについて、4 / 分の速度で室温から1200 °まで加熱し、その後、室温まで冷却する最中に測定した。性質の表に報告されたデータについて、試験棒材の長軸はハニカム通路の方向に向けられ、よって

50

ハニカム部品の軸方向における熱膨張を提供する。

#### 【0031】

様々な温度範囲に関する平均熱膨張係数が性質の表に報告されている。 $K^{-1}$ で表された  $CTE^{200-800}$  は、室温から 800 までの温度範囲における平均熱膨張係数として  $L(800) - L(20) / 780$  として定義された、室温から 800 までの平均熱膨張係数であり、 $K^{-1}$ で表された  $CTE^{200-1000}$  は、室温から 1000 までの温度範囲における平均熱膨張係数として  $L(1000) - L(20) / 980$  として定義された、室温から 1000 までの平均熱膨張係数であり、 $K^{-1}$ で表された  $CTE^{500-900}$  は、500 から 900 までの温度範囲における平均熱膨張係数として  $L(900) - L(500) / 400$  として定義された、500 から 900 までの平均熱膨張係数である。 $CTE^{500-900}$  は、自動車車両における排気ガス後処理のためのハニカム部品の用途にとって特に重要であり、ここで、このハニカム部品は厳しい急激な温度変化に曝され、500 ~ 900 の温度範囲は、頻繁に遭遇する動作温度範囲に一致するであろう。

#### 【0032】

セラミック材料の強度は、3点または4点曲げを使用して試験することができる。破損前の最大応力が、しばしば、破壊係数または MOR と称される。ここに用いたように、MOR は、長さ尺度の平方単位当たりのセルの単位（例えば、平方インチ当たりのセル、すなわち  $psi$ ）で表されたセル密度（CD）および長さ尺度の単位（例えば、インチ）で表されたハニカムマトリックスのセル壁厚  $T_{WALL}$  を有するハニカムサンプルの、ASTM C1674 - 08 にしたがう4点曲げ破壊係数試験から得た試験測定を称する。我々は、ASTM C1674 - 08 の試験方法 A を使用した。強度値（4点曲げ MOR）は、ここでは、2インチ（50.8 mm）の下側長さおよび 0.75インチ（19 mm）の上側長さを有する4点曲げを使用して測定した。4点曲げ試験の検体外形は、長さが 2.5インチ（63.5 mm）、幅が 0.5インチ（12.7 mm）、厚さが 0.25インチ（6.4 mm）であった。使用した力測定システムは、最大力の読出し装置および校正された荷重セルを備えていた。試験した全ての検体は、長手方向に通路を有する正方形のセラ（ハニカム）を有した。壁強度（ $w_{all}$ ）としばしば称される実際の材料強度は、このセラ構造について計算することによって決定しなければならない。材料強度の別の尺度は「正規化強度」であり、これは、材料の気孔率並びに MOR 試験サンプルの外形を考慮し、ここで、正規化強度は、 $(MOR)(relCFA)^{-1}(1 - \text{気孔率}/100)^{-1}$  とここに定義され、式中、 $relCFA$  は、 $relCFA = T_{WALL}[2L - T_{WALL}] / L^2$  とここに定義される相対閉鎖前方面積であり、式中、 $L = CD^{1/2}$  であり、気孔率は、水銀圧入ポロシメトリーにより測定された、%で表される全気孔率である。セル密度（CD）は、長さ尺度の平方単位当たりのセルの単位（例えば、平方インチ当たりのセル、すなわち  $psi$ ）で表され、ハニカムマトリックスのセル壁厚  $T_{WALL}$  は、長さ尺度の対応する単位（例えば、インチ）で表される。

#### 【0033】

5インチ（約 12.5 cm）× 1インチ（約 2.54 cm）× 0.5インチ（約 1.27 cm）の寸法を有し、ハニカム通路の方向に縦軸が向けられた棒形サンプルを使用して、曲げ共振周波数によって弾性率を測定した。サンプルを 1200 に加熱し、冷却して室温まで戻した。各温度について、弾性率を共振周波数から直接導き、ASTM C1198 - 01 を参照して、サンプルの外形および質量について正規化した。

#### 【0034】

コージエライトバッチに 1 型または 2 型の細長粒子を使用すると、網状微小構造を有する、多孔質の低膨張コージエライトセラミックが生成された。これにより、微粒子のみの無機原料により製造された比較セラミック（1 型も 2 型も、細長粒子を含まない）と比べて、改善された性質が得られることが分かった。網状微小構造において、セラミック製品の結晶粒は、多結晶ストランドに組織化され、細長細孔を取り囲む。図 5 ~ 6 は、バッチ原材料としてアルミナまたはアルミノケイ酸塩細長粒子からここに製造されたコージエラ

10

20

30

40

50

イト材料の網状微小構造の代表的なSEM画像を示す。低い倍率の画像は、高い気孔率のセラミックの網状微小構造を示し、より高い倍率のSEM画像は、原材料の細長粒子のテンプレートおよび粒状原材料から焼成中の固体反応により形成するストランドの多結晶性質を明らかにする。

#### 【0035】

網状のコージエライト微小構造は、アルミナ、アルミノケイ酸塩およびシリカの細長粒子により、並びにバッチ中の異なる細長粒子の量により得た。網状微小構造は、それらの多結晶ストランドの幅、相互接続性、開気孔率および形状において差がある幅広い網目構造に及ぶ。微小構造の詳細は、バッチに使用される細長粒子の量、組成および形状、バッチ中の細孔形成剤および焼成サイクルに依存する。特に良好な結果が、酸化物系バッチ原材料（すなわち、粘土やタルクを含有しないバッチ）で得られた。微粒子のみのバッチ（すなわち、バッチ中に1型も2型も、細長粒子を含まない）から由来の公知の材料において、酸化物、粘土/タルク、タルク系および粘土系のコージエライトバッチの間で微小構造の大きい差が報告された。理論により拘束するものではないが、微粒子のみのバッチから製造された材料と、本開示の細長粒子を含有するバッチから製造された材料との間の差は、中間体生成物としてのスピネルまたはムライトの形成または中間体ガラス相の量およびコージエライト形成におけるその役割などの、反応結果における差に関連すると考えられる。強力な反応結果関連の微小構造刺激要因は、細長粒子のコージエライトバッチについて特定されていなかった。ここに開示された網状コージエライトの場合、微小構造の形成は、前駆体の細長粒子のテンプレートによって決定されると思われる。実施の形態、特に酸化物バッチから形成された実施の形態について、非常にわずかで、あるとしてもごく微量のガラス相またはガラスが、ここに開示された焼成多孔質材料中に存在する、すなわち、コージエライト主相を含む多孔質セラミック材料は、1質量%未満のガラス相、または0.1質量%未満のガラス相、または検出可能な微量に過ぎないガラスを含有する。

#### 【0036】

異なる網状コージエライト材料サンプルおよびそれらの微粒子の比較サンプルの性質が表2にまとめられている。d10、d50、d90などの値はマイクロメートルの単位で表され、気孔率%は無次元であり、細孔径および気孔率は、水銀圧入ポロシメトリーにより測定されている。一例として、d10、d50、およびd90の値は、体積基準の全細孔径分布の10%、50%、および90%での細孔直径である。具体的に、d10は、90%の積算水銀圧入体積での細孔直径であり、d50は、50%の積算水銀圧入体積での細孔直径であり、d90は、10%の積算水銀圧入体積での細孔直径である。それゆえ、体積基準で、細孔の10%はd10より小さく、細孔の50%はd50より小さく、細孔の90%はd90より小さい。

【表 2 - 1】

サンプル番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
バッチ 番号	D1	D2	D12	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D8	D9	D10	D11
焼成温度 (°C)	1425	1430	1415	1415	1415	1415	1415	1410	1425	1425	1425	1430	1430	1430	1410
保持時間 (時)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	25	25	25	15
% 気孔率	51.26	50.78	53.35	56.64	55.71	45.93	55.64	57.32	51.60	53.83	53.35	49.67	54.52	44.90	50.49
d1 (μm)	4.12	11.05	4.84	1.84	0.57	13.60	2.14	1.29	6.48	8.57	5.32	5.76	6.48	3.20	4.13
d2 (μm)	7.16	17.90	5.56	3.80	1.54	14.96	3.64	1.62	7.36	9.51	6.62	6.67	7.79	3.92	6.20
d5 (μm)	9.76	22.14	7.19	7.05	7.30	17.23	5.98	2.22	8.94	11.02	8.52	8.36	9.99	5.42	9.19
d10 (μm)	12.06	24.71	8.76	9.85	12.65	19.60	8.11	2.98	10.30	12.32	11.41	9.84	11.61	8.11	11.82
d25 (μm)	15.38	29.26	12.16	13.91	19.80	23.73	10.55	4.99	12.37	14.22	19.00	12.01	13.79	17.11	16.67
d50 (μm)	18.92	35.46	17.33	18.13	26.32	28.40	12.53	6.81	14.56	16.13	23.64	14.28	15.70	21.86	22.06
d75 (μm)	22.76	44.69	24.62	23.41	34.29	36.78	15.91	7.90	17.98	18.67	28.75	17.70	17.85	27.15	28.41
d90 (μm)	28.73	66.28	40.89	38.61	52.28	68.71	30.27	9.78	32.93	25.09	50.20	33.16	23.78	59.48	41.29
d95 (μm)	42.90	95.39	65.13	64.33	81.70	111.92	54.44	14.49	69.95	43.55	103.16	68.87	42.26	122.74	73.49
d98 (μm)	108.96	155.17	124.15	138.26	146.83	184.29	129.51	62.22	135.41	113.64	185.89	135.67	118.38	210.46	151.35
d99 (μm)	175.33	202.37	188.83	205.28	195.72	237.53	194.15	140.79	186.79	168.20	251.02	184.02	171.47	264.48	204.42
(d50-d10) / d50	0.36	0.30	0.49	0.46	0.52	0.31	0.35	0.56	0.29	0.24	0.52	0.31	0.26	0.63	0.46
(d90 - d10) / d50	0.88	1.17	1.85	1.59	1.51	1.73	1.77	1.00	1.55	0.79	1.64	1.63	0.77	2.35	1.34
浸透率 (mdarcy)	802	2725	592	769	699	1636	410	122	510	719	1358	466	708	1006	1003
CTE, 25-800°C (10 <sup>-7</sup> /K)	12.9	11.3	6.1	4.4	9.4	4.2	6.5	11.9	7.7	9.9	8.6	8.2	9	6.1	4.3
TE, 25-1000°C (10 <sup>-7</sup> /K)	14.3	12.8	8.1	6.2	11.2	6	8.4	13.8	9.4	11.7	10.2	10.1	10.8	7.9	6
CTE, 500-300°C (10 <sup>-7</sup> /K)	4.3	4.4	4.5	-4.4	4.4	5	4.5	5.7	4.3	4.3	4.5	4.3	4.4	4.3	4.3

表 2

10

20

30

40

【表 2 - 2】

セル密度 (平方インチ当たりのセル数)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
壁厚(10 <sup>-3</sup> インチ)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
relCFA	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401
MOR (psi)	294	676	385	268	520	489	481	724	818	728	693	893	937	848	848	848	848
MOR (MPa)	2.03	4.66	2.65	1.85	3.59	3.37	3.32	4.99	5.64	5.02	4.78	6.16	6.46	5.85	5.85	5.85	5.85
MOR / relCFA (psi)	733	1686	960	668	1297	1219	1200	1805	2040	1815	1728	2227	2337	2115	2115	2115	2115
MOR/[relCFA x [1-気孔率/100]] (MPa)	10.38	23.59	14.16	10.63	20.20	15.53	18.65	29.13	29.04	27.09	25.53	30.50	35.39	26.45	26.45	26.45	26.45
MOR/[relCFA x [1-気孔率/100]] (psi)	1504	3425	2058	1541	2928	2256	2704	4230	4215	3932	3704	4425	5137	3838	3838	3838	3838

1型の細長粒子を有する酸化物バッチ（バッチ組成物D2およびD10：サンプル番号2、11、14）において、コージエライトは、ストランドの外側で小面が終わる別個の小さなコージエライト結晶からなる絡み合ったストランドの微細な微小構造に成長した。それぞれ、図5A、5B、および5Cにおけるサンプル14のSEM A、B、およびCを参照のこと。ストランドは、10～20マイクロメートルの直径を有し、強ちに連結されており、多数の分岐を示す。焼成壁面において、個々の結晶のサイズは2から5マイクロメートルに及ぶ。図5A～5Cは、1430に焼成した後のサンプル14（バッチ組成物D10、36質量%の1型の細長粒子を有する酸化物バッチ）の焼成壁面のSEM図を示す。

#### 【0038】

10

サンプル14の研磨された断面および縦断面上の方位マッピングは、押出方向に負の膨張方向を有する成長したコージエライトの強力な優先配向性を示した。

#### 【0039】

約9μmの中央「結晶粒」サイズが、1.5度のミスオリエンテーションに関して決定された。個々の晶子は、それより小さい2～5マイクロメートルであると思われる。個々の結晶粒は等軸形状を有した。それらは、ストランドの方向に細長くなっていなかった。

#### 【0040】

トウモロコシデンプンの代わりに、ジャガイモデンプンを細孔形成剤として使用した場合、より大きい細孔径と、より大きい領域サイズにより、より粗い微小構造を得ることができる。

20

#### 【0041】

バッチレベルにおける低細長粒子、例えば、10質量%の1型細長粒子（バッチ組成D2）について、微小構造は、微粒子のみのバッチからのコージエライトのものとより多くの類似性を有するが、それでも、網状コージエライトの特徴を示す。サンプル2について、典型的な領域寸法は約50マイクロメートルであり、それらの領域はそれほど細長くない。押出方向における優先配向性は、低細長粒子含有量およびより粗い細孔形成剤のために、より低い。その両者のために、押出方向からの細長粒子の最大軸の逸脱が大きくなり、優先押出方向の周りのコージエライトの負の膨張c軸のずれが大きくなる。

#### 【0042】

異なる領域間での1.5度のミスオリエンテーションの区別基準に基づいて、バッチ組成D10（サンプル11および14について）について、直径が23μmであり、長さが35μmである平均の領域寸法が分かった。領域は、押出方向において細長くなっている。バッチに2型の細長粒子を使用した実施の形態（バッチ組成D8およびD9；サンプル番号9、12、10、13）について、反応順序が変えられ、中間体反応生成物としてムライトが形成される。このタイプの反応順序において、一般に、コージエライトの成長は、中間体ガラスの分布により制御され、かなり等方性である。1430での焼成後の50質量%の2型の細長粒子を有する酸化物バッチである、サンプル13の焼成されたままの壁面に関する図6A～6Cに示されるように、アルミノケイ酸塩細長粒子は、1型の細長粒子から形成された網状微小構造のものと類似の網状微小構造を生じる。重ねて、細孔構造は異方性であり、細孔は押出方向において細長くなっている。D10のバッチと比べると、焼成表面はより滑らかであり、この材料の比表面積は小さい。

30

40

#### 【0043】

方位マッピングにより、アルミノケイ酸塩細長粒子の使用による優先配向性が判明したが、アルミナの豊富な細長粒子によるよりも小さかった。縦断面では、優先配向性因子は2.5であり、断面では、決定された因子はわずかに小さく1.8であった。

#### 【0044】

10μmの中央結晶粒サイズが、結晶粒剥離の1.5度のミスオリエンテーション基準を使用して決定された。

#### 【0045】

領域は楕円形状を有し、平均領域長さはストランドに沿って40μmであり、直径は2

50

5  $\mu\text{m}$ であった。15°のミスオリエンテーション基準を使用して、領域を決定した。

【0046】

図7A~7Cは、36%の1型細長粒子(バッチ番号D10)(左側)、50%の2型アルミノケイ酸塩細長粒子(バッチ番号D9)(中央)および70%の2型細長粒子(バッチ番号D8)(右側)を含む酸化物バッチから製造された網状コージエライトの焼成されたままの壁面、研磨断面および研磨縦断面の顕微鏡写真を示している。

【0047】

アルミナまたはアルミノケイ酸塩から製造された細長粒子と共にタルクまたは粘土から製造された網状コージエライト材料は、タルク系バッチ番号D5から得られた図8のサンプル6のSEM顕微鏡写真に見られるように、より粗い微小構造を有する。しかしながら、網状コージエライト材料における相および相部分は、対応する微粒子のみの参照材料と比べて変わっていない。X線回折および局部的化学分析により、どのような著しい差も判明しない。図9および10は、非酸化物バッチから製造された網状コージエライト材料の焼成されたままの壁面および研磨断面のSEM顕微鏡写真(それぞれ、タルク系バッチ番号D6/サンプル7、およびタルク系バッチ番号D7/サンプル8)を示す。

【0048】

表2の実施例から分かるように、本開示による網状コージエライトは、実質的に同じ気孔率および中央細孔径について、比較の微粒子のみに由来のコージエライトよりも高い材料強度を示す。ここに開示された網状コージエライトの強度は、比較コージエライト材料のものの2倍または3倍になり得ることが分かった。例えば、同様の気孔率および同様の中央細孔径を有するアルミノケイ酸塩細長粒子を有する酸化物バッチについて、強度が実質的に3倍になったのが観察された(例えば、サンプル9および10をサンプルD1と比較)。

【0049】

1型細長粒子を有する酸化物バッチにおいて、同様の気孔率で、中央細孔径の著しい増加が観察され、d50の増加にもかかわらず、強度が著しく増加した(例えば、サンプル2および11をサンプル1と比較)。すなわち、公知のコージエライト組成物において、強度は、典型的に、d50が増加するにつれて、著しく減少するにもかかわらず、強度の増加が観察された。

【0050】

細長粒子を有する粘土、タルクおよび粘土-タルクバッチは、同様に気孔率で中央細孔径が増加したにもかかわらず、強度の著しい増加を示した(例えば、サンプル5をサンプル4と比較)。公知のコージエライト組成物では、d50が増加するにつれて、強度は減少することが予測されるが、強度は相当増加した。

【0051】

細長粒子を使用した、ここに開示されたコージエライトバッチは、多孔質セラミック材料の完全に焼成されたときの強度を増加させるだけでなく、開示された網状コージエライトは、未焼成物品から完全焼成物品までの幅広い焼成温度に亘り、未焼成強度と中間体焼成強度における著しい改善を示すことが分かった。

【0052】

2型細長粒子を有する酸化物バッチから得られた網状コージエライトの弾性率は、公知のコージエライト組成物と比べて、非常にわずかしかヒステリシスを示さない。例えば、図11は、温度( )の関数としてプロットされたpsiの単位で表された軸方向ヤング率(「弾性率」)を示しており、これは、1430で焼成された2型細長粒子を47質量%有する酸化物バッチ番号D8から形成されたサンプル12の加熱および冷却サイクル中に生じた。これらの曲線は、微小亀裂の形成されていないコージエライトに典型的に得られる挙動と強い類似性を示す。

【0053】

比較のために、加熱(右向き矢印)および冷却(左向き矢印)中の温度( )に対する、微小亀裂の形成されたコージエライトセラミック(サンプル3、バッチD12;バッチ

10

20

30

40

50

中の細長粒子から形成されていない)の弾性率( $p s i$ で表されている)が図12に示されており、これは、微小亀裂の形成されたコージエライトの加熱および冷却サイクル中の弾性率のヒステリシスを示す。

#### 【0054】

同じ気孔率で、微小亀裂の形成された微粒子コージエライトセラミックの弾性率は、微小亀裂の形成されていないセラミックのものよりも低く、ここに開示された対応する網状コージエライトのものよりも低い。このことは、網状コージエライトが、典型的な公知の微小亀裂の形成されたコージエライトよりも低い微小亀裂密度を有することを表す。ここに開示された網状コージエライトの弾性率は、典型的な公知の微小亀裂の形成されたコージエライトのものよりもずっと低く、ある実施の形態においては、網状コージエライトは取るに足らない微小亀裂密度を有することが分かった。

10

#### 【0055】

図12から分かるように、対照の微小亀裂の形成されたコージエライトセラミックの加熱および冷却サイクルにおける弾性率は、大きいヒステリシスを示し、これは、理論により拘束するものではないが、約700 超の温度への加熱中に、材料中の微小亀裂が閉じ始め、これにより、約700 から1200 までの温度範囲における加熱中に弾性率が増加することに関連すると考えられる。1200 辺りで、微小亀裂は、一般に、ほとんどのコージエライト材料において閉じられ、その温度では微小亀裂の形成されていないセラミックが得られる。1200 から室温までの冷却サイクルにおいて、弾性率曲線は、最初に、わずかな負の勾配を有する直線により特徴付けられる、微小亀裂の形成されていないセラミックのものにしたがう。その勾配は、二次相が寄与しながら、コージエライトセラミックの固有の弾性率により決定される。冷却中に臨界局部応力に到達したときに、微小亀裂が、さらなる冷却中に形成し始める。冷却中の微小亀裂の形成の開始は、500

20

未満の温度について、弾性率冷却曲線に観察される。次いで、弾性率は、温度の減少と共に減少し、増加する微小亀裂の形成を反映する。室温では、冷却曲線の弾性率は、最終的に、加熱曲線の元の出発値に到達し、これは、微小亀裂の形成されたセラミックの室温での弾性率 $E_{MC}^{RT}$ である。室温での微小亀裂の形成されていないセラミックの仮想弾性率 $E_{NMC}^{RT}$ は、前記直線を室温まで外挿することによって、600 から1000 までの温度範囲における冷却曲線の直線部分から導くことができる。 $E_{NMC}^{RT} = E^{1000} - 975 \cdot (E^{1000} - E^{600}) / 400$ 。加熱弾性率曲線と冷却弾性率曲線との間のヒステリシスの度合いは、室温での材料の微小亀裂密度を反映する。微小亀裂密度は、微小亀裂の形成された材料の弾性率 $E_{MC}^{RT}$ および対応する微小亀裂の形成されていない材料の(実際の)弾性率 $E_{NMC}^{RT}$ の比率に比例する。 $MCD = (9 / 16) [E_{NMC}^{RT} / E_{MC}^{RT}]$ と定義されるパラメータ $MCD$ は、微小亀裂網目構造密度の尺度として使用される。微小亀裂が形成されていないセラミックでは、 $MCD = 0$ であり、低い微小亀裂密度(一般に、 $MCD < 0.2$ )のコージエライトでは、 $MCD$ は小さく、強力に微小亀裂が形成されたコージエライトでは、 $MCD > 0.5$ である。

30

#### 【0056】

網状コージエライト(例えば、図11に示された2型細長粒子を有する酸化物バッチ)の $MCD$ は、非常に小さく、1に近く、これは、材料中の微小亀裂のレベルが非常に低いことを表すことが分かった。いくつかのサンプルにおいて、網状コージエライト酸化物バッチは、微小亀裂をほとんど示さない。ある実施の形態において、ここに開示された多孔質セラミック物品のコージエライト相は、0.15未満、さらには0.10未満の微小亀裂密度( $MCD$ )を有する。ある実施の形態において、ここに開示された多孔質セラミック物品は、室温(20 )で微小亀裂が形成されていない。

40

#### 【0057】

バッチ中で様々な細孔形成剤および量を実施することにより、ここに開示された網状コージエライトで、改善された強度に加え、様々な所望の性質を提供できる。例えば、細孔径分布を狭くして、低 $d$ 因子、例えば、 $(d_{50} - d_{10}) / d_{50} < 0.3$ を達成することができる。

50

## 【 0 0 5 8 】

いくつかの網状微小構造の細孔径分布が図 1 3 ~ 1 4 に示されており、これらは、 $\mu\text{m}$  で表された細孔径に対して、水銀圧入ポロシメトリーによる微分圧入体積をプロットしている。比較コージエライトの細孔径分布も示されている。図 1 3 は、バッチ中に小さな粒径の細孔形成剤（トウモロコシデンプン（CS））および大きな粒径の細孔形成剤（ジャガイモデンプン（PS））を含む、1 型と 2 型の細長粒子両方から製造された細長粒子を含む酸化物バッチの様々な実施の形態の細孔径分布を示している。

## 【 0 0 5 9 】

図 1 4 は、両方の型の細長粒子、および粗い（PS）または微細な（CS）細孔形成剤を含む、粘土 - タルク、タルクまたは粘土バッチから製造された網状コージエライトの様々な実施の形態の細孔径分布を示している。微粒子対照材料も、比較のために提示されている。

10

## 【 0 0 6 0 】

表 2 と図 1 3 ~ 1 4 から分かるように、本開示にしたがえば、高い D 5 0、さらには高い D 5 0 と高強度を有する多孔質セラミックを得ることができる。これらの実施の形態のいくつかにおいて、気孔率を極めて高くすることができる。ある実施の形態において、D 5 0 は、 $10\mu\text{m}$  より大きく、これらの実施の形態のいくつかにおいて、 $20\mu\text{m}$  より大きく、これらの実施の形態のいくつかにおいて、 $30\mu\text{m}$  より大きく、これらの実施の形態のいくつかにおいて、 $50\mu\text{m}$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $25\mu\text{m}$  より大きく、正規化強度は  $15\text{MPa}$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $25\mu\text{m}$  より大きく、正規化強度は  $20\text{MPa}$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $25\mu\text{m}$  より大きく、気孔率は  $45\%$  より大きい、または  $50\%$  より大きい、さらには  $55\%$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $25\mu\text{m}$  より大きく、正規化強度は  $15\text{MPa}$  より大きく、気孔率は  $45\%$  より大きい、または  $50\%$  より大きい、さらには  $55\%$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $25\mu\text{m}$  より大きく、正規化強度は  $20\text{MPa}$  より大きく、気孔率は  $45\%$  より大きく、さらには  $50\%$  より大きい。

20

## 【 0 0 6 1 】

表 2 と図 1 3 ~ 1 4 から分かるように、本開示にしたがえば、低い D 5 0、さらには低い D 5 0 と高強度を有する多孔質セラミックを得ることができる。これらの実施の形態のいくつかにおいて、気孔率を極めて高くすることができる。ある実施の形態において、D 5 0 は  $15\mu\text{m}$  未満であり、正規化強度は  $15\text{MPa}$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $15\mu\text{m}$  未満であり、正規化強度は  $20\text{MPa}$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $15\mu\text{m}$  未満であり、正規化強度は  $15\text{MPa}$  より大きく、気孔率は  $50\%$  より大きく、これらの実施の形態のいくつかにおいて、さらには  $55\%$  より大きい。ある実施の形態において、D 5 0 は  $15\mu\text{m}$  未満であり、正規化強度は  $20\text{MPa}$  より大きく、気孔率は  $50\%$  より大きく、これらの実施の形態のいくつかにおいて、さらには  $55\%$  より大きい。

30

## 【 0 0 6 2 】

ここに開示された網状微小構造を有するコージエライト材料は、低い熱膨張、すなわち、 $15 \times 10^{-7} / \text{K}$  未満、ある実施の形態において、 $10 \times 10^{-7} / \text{K}$  未満の熱膨張係数を有する。基体およびフィルタとしての用途のための改善された耐熱衝撃性が、高強度および低い熱膨張の組合せから得ることができる。それに加え、様々な実施の形態の熱膨張加熱および冷却曲線はわずかなヒステリシスを示し、このことは、これらの材料における微小亀裂密度が極めて低いことを表す。

40

## 【 0 0 6 3 】

図 1 5 は、ヒステリシスが取るに足らない、本開示による 2 型細長粒子を有する酸化物バッチの代表的な実施例についての熱膨張加熱および冷却曲線（ で表された温度に対する ppm で表された  $\Delta L / L$  ）を示している。

## 【 0 0 6 4 】

50

図16は、ヒステリシスが取るに足らない、45質量%の2型細長粒子を有するタルク系バッチから製造されたサンプル7についての熱膨張加熱および冷却曲線（ で表された温度に対する ppm で表された  $\Delta L/L$  ）を示している。

【0065】

コージエライトバッチに1型または2型の細長粒子を使用すると、一般に、小さなコージエライト結晶粒が大きなストランド内に網状網目構造に束ねられる網状微小構造が生成されることが分かった。網状構造において、コージエライト材料は、押出方向（押出中の前駆体の細長粒子の配向性方向）にc軸を有する優先的結晶方位を示す。理論により拘束されるものではないが、未焼成物品における細長粒子の充填挙動により、コージエライトの結晶粒サイズおよび領域サイズの成長が制限され、よって、その結果得られた材料は、細長粒子から製造されていない比較のコージエライト材料のものよりも低い微小亀裂密度を有すると考えられる。すなわち、配向性および小さな領域サイズにより、材料強度の増加に関連している、網状コージエライトの低い、さらには取るに足らない微小亀裂密度が生じる。繊維性材料から製造された細長粒子は、同じ気孔率の微粒子材料よりも、高い表面積を有し、より小さい微小亀裂密度も示す。網状コージエライトは、公知のコージエライトの微小構造と比べて、熱衝撃、振動または衝突などのより大きい機械的外力に耐える、より大きい能力を提供し、それゆえ、高耐熱衝撃性および/または高耐久性（強度）の用途に使用してもよい。

【0066】

ある態様において、コージエライト主相からなる多孔質セラミック材料がここに開示され、この多孔質セラミック材料は、15MPa超の正規化強度、(MOR)(relCFA)<sup>-1</sup>(1-気孔率/100)<sup>-1</sup>を示し、式中、MORは、長さ尺度の平方単位当たりのセルの単位で表されたセル密度(CD)および長さ尺度の単位で表されたハニカムマトリクスのセル壁厚(T<sub>WALL</sub>)を有するハニカムサンプルの、ASTM C1674-08にしたがう4点曲げ破壊係数試験から得たMPaの単位で表された値であり、relCFAは、relCFA = T<sub>WALL</sub>[2L - T<sub>WALL</sub>]/L<sup>2</sup>とここに定義される相対閉鎖前方面積であり、L = CD<sup>1/2</sup>であり、気孔率は、水銀圧入ポロシメトリーにより測定された、%で表される全気孔率である。

【0067】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、1質量%未満のガラス相を、ある実施の形態において、0.1質量%未満のガラス相を、ある実施の形態において、さらには0.01質量%未満のガラス相を有する。

【0068】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、20MPa超の、ある実施の形態において、25MPa超の、ある実施の形態において、さらには30MPa超の正規化強度を示す。

【0069】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、45%以上の、ある実施の形態において、50%以上の、ある実施の形態において、55%以上の、ある実施の形態において、45から60%の全気孔率を有する。

【0070】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、5.0μm超の、ある実施の形態において、10.0μm超の、ある実施の形態において、15.0μm超の、ある実施の形態において、20.0μm超の、ある実施の形態において、25.0μm超の、ある実施の形態において、30.0μm超のd<sub>50</sub>を有する。

【0071】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、1.00未満の、ある実施の形態において、0.70未満の、ある実施の形態において、0.60未満の、ある実施の形態において、0.50未満の、ある実施の形態において、0.40未満の、ある実施の形態において、0.30未満、ある実施の形態において、0.25未満のd因子(「d<sub>F</sub>」)

$= (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ を有する。

【0072】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、20 MPa超の正規化強度を示し、45%以上の全気孔率を有する。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、25 MPa超の正規化強度を示し、50%以上の全気孔率を有する。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、30 MPa超の正規化強度を示し、55%以上の全気孔率を有する。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、25 MPa超の正規化強度を示し、45%以上の全気孔率を有する。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、20 MPa超の正規化強度を示し、50から60%の全気孔率を有する。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、20 MPa超の正規化強度を示し、45から55%の全気孔率を有する。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、25 MPa超の正規化強度を示し、50%以上の全気孔率を有する。

10

【0073】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、20 MPa以上の正規化強度、および5.0から25  $\mu\text{m}$ の $d_{50}$ を示す。ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、20 MPa以上の正規化強度、および20  $\mu\text{m}$ 超の $d_{50}$ を示す。

【0074】

ある実施の形態において、多孔質セラミック材料は、 $15 \times 10^{-7} / \text{K}$ 未満の、これらの実施の形態のいくつかにおいて、 $10 \times 10^{-7} / \text{K}$ 未満の、25から800までの熱膨張係数( $\text{CTE}_{25-800}$ )を有する。

20

【0075】

ある実施の形態において、ここに開示された多孔質セラミック材料は異方性微小構造を有する。

【0076】

ある実施の形態において、コージェライト相は、10  $\mu\text{m}$ より小さい中央結晶粒サイズを有する。

【0077】

コージェライト相は網状微小構造を有することが好ましく、コージェライト相が楕円形状を有する領域を含むことがさらに好ましい。

【0078】

30

ある実施の形態において、コージェライト相は50  $\mu\text{m}$ 未満の平均領域サイズを有する。ある実施の形態において、コージェライト相は30から50  $\mu\text{m}$ の平均領域サイズを有する。ある実施の形態において、コージェライト相は30  $\mu\text{m}$ 未満の平均領域サイズを有する。ある実施の形態において、コージェライト相は、30から50  $\mu\text{m}$ の最大寸法における平均長さ、最大方向に対して垂直な第2の方向における20から30  $\mu\text{m}$ の第1の横径、および最大方向と第2の方向に対して垂直な第3の方向における20から30  $\mu\text{m}$ の第2の横径を有する。

【0079】

ある実施の形態において、コージェライト相は、0.15未満の微小亀裂密度(MCD)を有し、これらの実施の形態のいくつかにおいて、コージェライト相は、0.10未満の微小亀裂密度(MCD)を有する。ある実施の形態において、コージェライト相には微小亀裂が形成されていない。

40

【0080】

別の態様において、コージェライトの主相を有する多孔質セラミック体を形成する方法がここに開示されており、この方法は、マグネシア源、シリカ源、およびアルミナ源からなる無機セラミック形成成分を含む可塑化混合物を調製する工程であって、アルミナ源がアルミナ含有細長粒子を含み、このアルミナ含有細長粒子の少なくとも90質量%が50から150  $\mu\text{m}$ の長さを有し、アルミナ含有細長粒子が、(a)少なくとも90質量%のアルミナを含有する1型の細長粒子、および(b)少なくとも40質量%のアルミナおよび少なくとも40質量%のシリカを含有する2型の細長粒子からなる群より選択され、1

50

型の細長粒子の少なくとも75質量%が1から15  $\mu\text{m}$ の直径を有し、2型の細長粒子の少なくとも75質量%が1から15  $\mu\text{m}$ の直径を有するものである工程；可塑化混合物を未焼成体に押し出す工程；および未焼成体を加熱して、多孔質セラミック体を形成する工程を有してなる。

【0081】

ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、無機セラミック形成成分の10から70質量%を構成する。ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、無機セラミック形成成分の25から70質量%を構成する。

【0082】

ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、繊維状原材料を粉碎することによって得られる。ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、線引き工程によって形成されない。すなわち、それらは、線引きされたものではない細長粒子である。

10

【0083】

ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子の大半は、50から150  $\mu\text{m}$ の長さを有する。

【0084】

ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子の少なくとも90質量%が2から5  $\mu\text{m}$ の直径を有する。

【0085】

ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子は、5質量%未満のシリカを含有する。

20

【0086】

ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子は、少なくとも50質量%の、他の実施の形態においては、少なくとも60質量%のアルファアルミナを含有する。

【0087】

ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子は、約10質量%以下のムライトを含有する。ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子は、約5質量%以下のムライトを含有する。

【0088】

ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子は、約10質量%以下の立方晶アルミナを含有する。

30

【0089】

ある実施の形態において、もし存在すれば、1型の細長粒子は、約6質量%以下の立方晶アルミナを含有する。

【0090】

ある実施の形態において、もし存在すれば、2型の細長粒子の少なくとも90質量%は、1から3  $\mu\text{m}$ の直径を有する。

【0091】

ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、無機セラミック形成成分の少なくとも30質量%を構成する。

40

【0092】

ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、無機セラミック形成成分の少なくとも35質量%を、他の実施の形態においては、少なくとも40質量%を、他の実施の形態においては、少なくとも50質量%を、他の実施の形態においては、少なくとも60質量%を構成する。

【0093】

ある実施の形態において、アルミナ含有細長粒子は、少なくとも30質量%の、他の実施の形態においては、少なくとも35質量%の、他の実施の形態においては、少なくとも40質量%の、他の実施の形態においては、少なくとも50質量%の、他の実施の形態においては、少なくとも60質量%のアルミナまたはアルミノケイ酸塩細長粒子を含む。

50

## 【 0 0 9 4 】

ある実施の形態において、アルミナ源は、等方性形状のアルミナ含有粒子をさらに含む。ある実施の形態において、無機セラミック形成成分は、等方性形状のアルミナ含有粒子および少なくとも 30 質量 % のアルミナ含有細長粒子を、他の実施の形態においては、少なくとも 35 質量 % のアルミナ含有細長粒子を、他の実施の形態においては、少なくとも 40 質量 % のアルミナ含有細長粒子を含む。

## 【 0 0 9 5 】

ある実施の形態において、前記方法は、可塑化混合物を調製する前に、アルミナ含有繊維状原材料を加工することによって、アルミナ含有細長粒子を得る工程であって、この加工が、粉碎、切断、破碎、切り刻み、電気化学的反応、陽極酸化の内の 1 つ以上からなる工程をさらに含む。

10

## 【 0 0 9 6 】

ある実施の形態において、無機セラミック形成成分と一緒に混合して、乾燥バッチを形成し、次いで、水性溶媒を乾燥バッチと混合して、可塑化バッチを形成する。これらの実施の形態のいくつかにおいて、アルミナ源をマグネシア源およびシリカ源と混合する前に、無機セラミック形成成分のマグネシア源およびシリカ源と一緒に混合することが好ましい。

## 【 0 0 9 7 】

ある実施の形態において、無機セラミック形成成分と一緒に混合し、一緒に混練して、乾燥バッチを形成し、次いで、水性溶媒を乾燥バッチと混合して、可塑化バッチを形成する。

20

## 【 0 0 9 8 】

ある実施の形態において、未焼成体を加熱する工程は、未焼成体を 100 / 時超の、他の実施の形態においては、120 / 時超の加熱速度で環境に曝露する工程を含む。

## 【 0 0 9 9 】

ある実施の形態において、未焼成体を加熱する工程は、未焼成体を、1410 から 1435 の最高温度の環境に曝露する工程を含む。

## 【 0 1 0 0 】

ある実施の形態において、未焼成体を加熱する工程は、未焼成体を 100 / 時超の加熱速度で、1410 から 1435 の最高温度の環境に曝露する工程を含む。ある実施の形態において、未焼成体を加熱する工程は、未焼成体を 120 / 時超の加熱速度で、1410 から 1435 の最高温度の環境に曝露する工程を含む。

30

## 【 0 1 0 1 】

ある実施の形態において、可塑化混合物はタルクを含有しない。ある実施の形態において、可塑化混合物は粘土を含有しない。ある実施の形態において、可塑化混合物はタルクも粘土も含有しない。ある実施の形態において、無機セラミック形成成分は、タルク、カオリン粘土、シリカ、およびマグネシアからなる群より選択される複数の無機成分を含む。

## 【 0 1 0 2 】

ある実施の形態において、可塑化混合物は、結合剤、滑剤、可塑剤、細孔形成剤および溶媒からなる群より選択される少なくとも 1 種類の加工成分をさらに含む。これらの実施の形態のいくつかにおいて、可塑化混合物は細孔形成剤をさらに含み、この細孔形成剤は、デンプン、グラファイト、ポリスチレンビーズ、蠟の内の 1 つ以上である。細孔形成剤は、球状粒子の形態でバッチ中に導入してもよい。

40

【 図 1 】

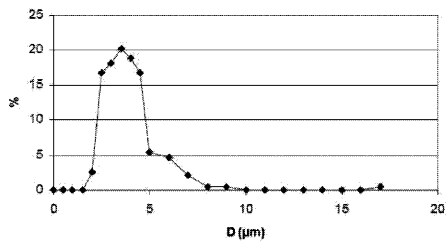


Fig. 1

【 図 2 】

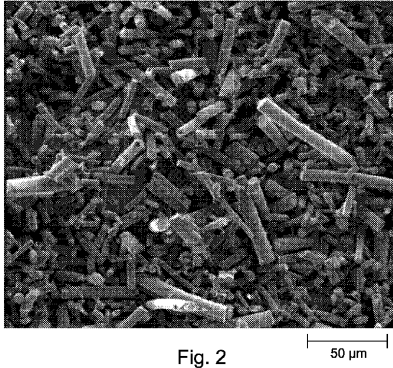


Fig. 2

【 図 3 】

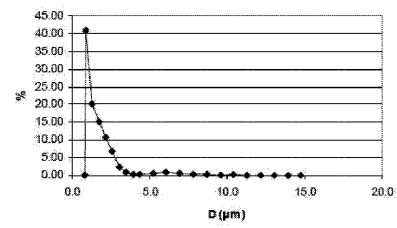


Fig. 3

【 図 4 】

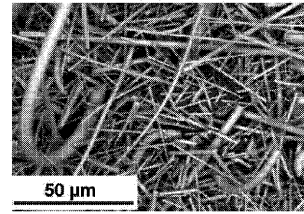
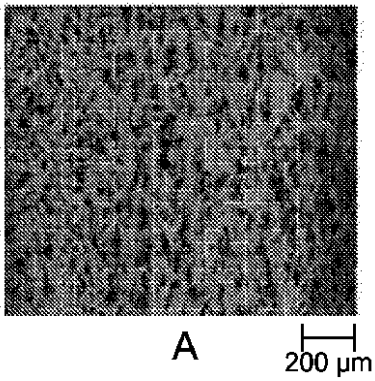


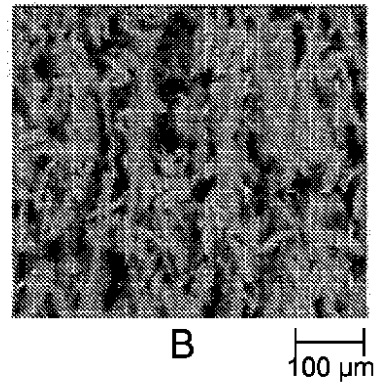
Fig. 4

【 図 5 A 】



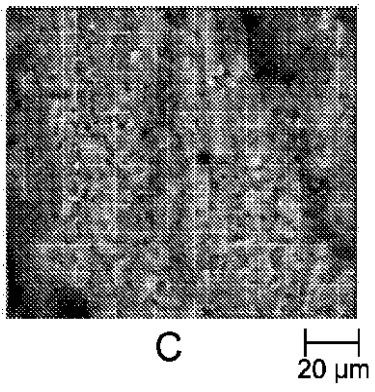
A

【 図 5 B 】

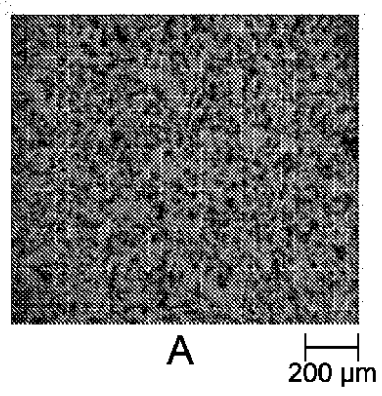


B

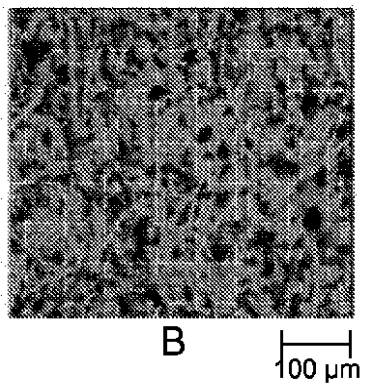
【図 5 C】



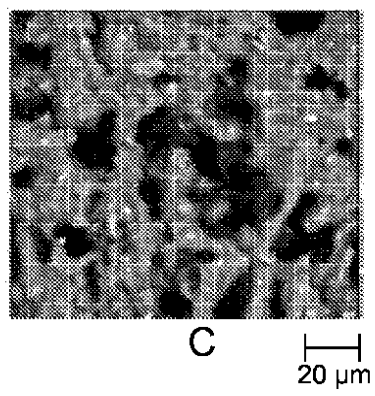
【図 6 A】



【図 6 B】



【図 6 C】



【図 7】

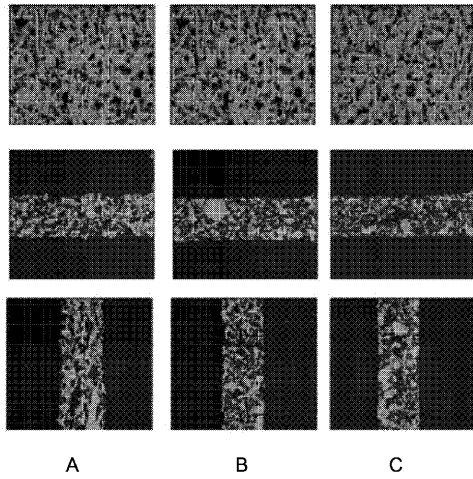


Fig. 7

【図 8】

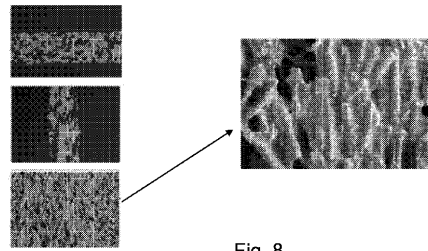


Fig. 8

【図 9】

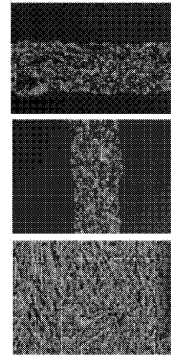


Fig. 9

【図 10】

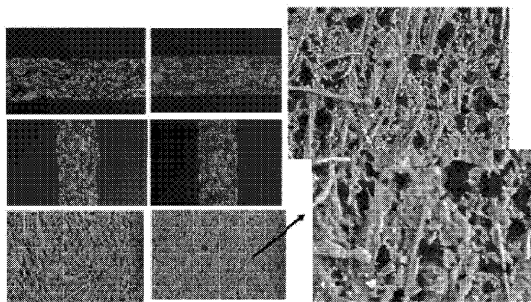


Fig. 10

【図 12】

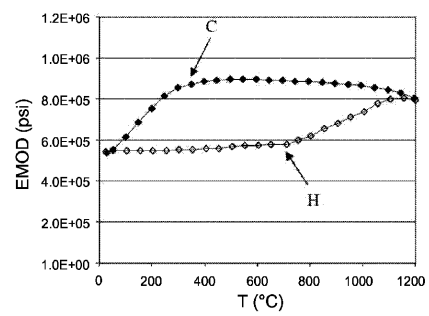


Fig. 12

【図 11】

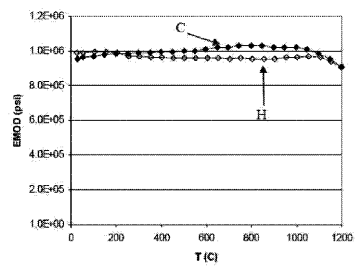


Fig. 11

【図 13】

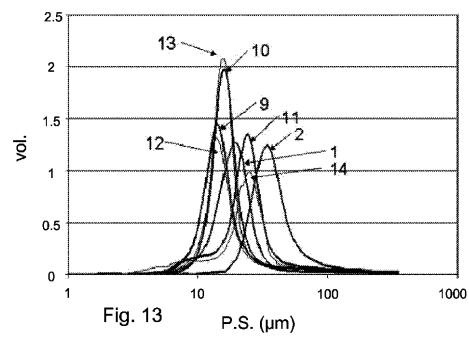
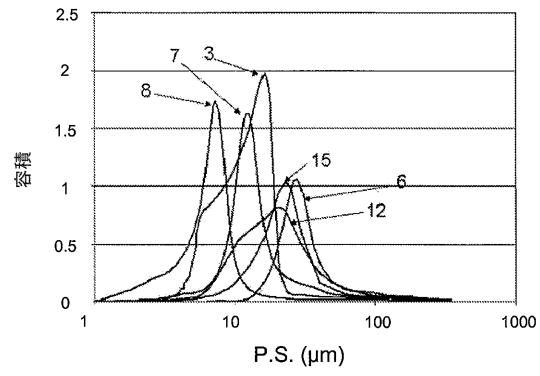


Fig. 13

【図 14】



【図 15】

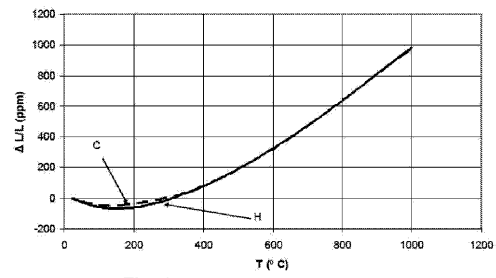


Fig. 15

【図 16】

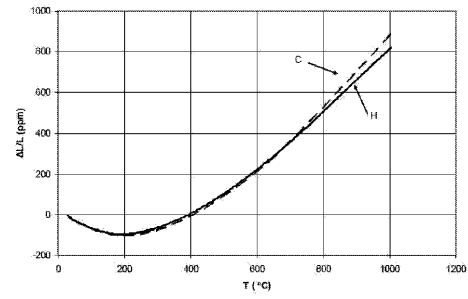


Fig. 16

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>B 0 1 J</b>	<b>37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b> 37/08
<b>C 0 4 B</b>	<b>38/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b> 37/04 1 0 2
<b>B 0 1 D</b>	<b>39/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 4 B</b> 38/06 D
			<b>B 0 1 D</b> 39/20 D

(72)発明者 グロース, クリストファー アール  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ヴィクトリー ハイウェイ 3 9 8

(72)発明者 ジーママン, ジェイムス ダブリュー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ウォルナット ストリート 2 7 3

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0220736(US, A1)  
 米国特許出願公開第2008/0004171(US, A1)  
 国際公開第2008/027270(WO, A2)  
 米国特許出願公開第2008/0057269(US, A1)  
 特開昭64-003067(JP, A)  
 特開2004-322027(JP, A)  
 特開平01-079021(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B	3 5 / 0 0 ~ 3 5 / 8 4
B 0 1 D	3 9 / 2 0
B 0 1 D	5 3 / 8 6
B 0 1 J	3 2 / 0 0
B 0 1 J	3 5 / 0 4
B 0 1 J	3 7 / 0 4
B 0 1 J	3 7 / 0 8
C 0 4 B	3 8 / 0 6