

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6284002号
(P6284002)

(45) 発行日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(24) 登録日 平成30年2月9日(2018.2.9)

(51) Int.Cl. F 1
B 2 8 B 3/20 (2006.01) B 2 8 B 3/20 E

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-4839 (P2014-4839)	(73) 特許権者	000005083
(22) 出願日	平成26年1月15日(2014.1.15)		日立金属株式会社
(65) 公開番号	特開2014-166749 (P2014-166749A)		東京都港区港南一丁目2番70号
(43) 公開日	平成26年9月11日(2014.9.11)	(72) 発明者	岡崎 俊二
審査請求日	平成28年12月12日(2016.12.12)		福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立金属株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-16535 (P2013-16535)	審査官	手島 理
(32) 優先日	平成25年1月31日(2013.1.31)	(56) 参考文献	特開2004-142978(JP, A)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		特開平07-166263(JP, A)
			国際公開第2005/018893(WO, A1)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともセラミックスからなる骨材原料と有機バインダー、造孔材及び水とを混合する混合工程、混練して坯土とする混練工程、前記坯土をハニカム形状に押出成形する成形工程、乾燥する乾燥工程、焼成する焼成工程を経て、外径150mm以上、気孔率50%以上のセラミックハニカム構造体とするセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記混合工程において、混合物に、分散媒と固形分であるシリカ系もしくはアルミナ系のコロイド粒子から構成され、前記コロイド粒子の平均粒子径が10～500nmであるコロイド溶液を、前記骨材原料に対し、固形分で0.1質量%～10質量%で配合して噴霧することを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】

前記混合工程において、混合槽内に回転翼を備えた混合機を用い、前記回転翼の回転軸方向に垂直な混合槽断面の断面積A0に対して $A1/A0 \geq 0.4$ となる面積A1の範囲で、前記コロイド溶液を前記混合物に噴霧することを特徴とする請求項1に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】

前記混合工程において、混合物に前記コロイド溶液を噴霧した後、さらに水を添加して混合を行うことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】

10

20

前記骨材原料が、コーディエライト化原料、ムライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、酸化チタン、チタン酸アルミニウムからなる群より選択された少なくとも1種の成分を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】

前記混練工程において坯土の温度が15～60℃であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】

前記混練工程において坯土に0.1～0.5MPaの圧力を負荷することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

10

【請求項7】

前記乾燥工程において、湿度70%以上の雰囲気でマイクロ波乾燥を行うことを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】

前記セラミックハニカム構造体の気孔率が50～70%であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】

前記セラミックハニカム構造体の壁厚が0.1～0.5mmであることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

20

【請求項10】

前記セラミックハニカム構造体のセル密度が100～300セル/平方インチであることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車等のエンジンから排出する排気ガスに含まれる有害物質の浄化に用いられるセラミックハニカム構造体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

自動車等のエンジンから排出する排気ガスに含まれる有害物質を浄化するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用触媒コンバータや、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質の捕集用フィルタとして、図1に示すようなセラミックハニカム構造体1が使用されている。

セラミックハニカム構造体は、一般に次のように製造されている。

例えば、コージエライト生成原料粉末等のセラミック粉末と、バインダー（メチルセルロース等の有機バインダー）、造孔剤（グラファイト等の有機物質）、水等を、混合、混練して得たセラミック坯土を、押出成形用金型を通じて押出成形することにより、外周壁11と隔壁3により囲まれ、一方の端面5aから他方の端面5bに流通するセル4を有する、ハニカム構造のセラミックハニカム成形体10を得る。次に、セラミックハニカム成形体中の水分などを乾燥させ、更に焼成炉により、セラミックハニカム成形体中のバインダー等の成形助剤等を除去した後、所定温度下で焼成して、所定の形状と強度を持ち、隔壁に微細な細孔を持つ高気孔率のセラミックハニカム構造体を得る。

40

【0003】

粒子状物質捕集用のフィルタは、上記セラミックハニカム構造体の一方の端面5aと他方の端面5bとを互い違いに目封止部（図示せず）によって目封止した構造のものが使用されている。この粒子状物質捕集用のフィルタとして用いられるセラミックハニカム構造体は、粒子状物質の捕集率が高く、低い圧力損失の特性を有するために、より高気孔率のセラミックハニカム構造体が望まれている。一方、高気孔率のセラミックハニカム構造体を製

50

造することを目的として、多量のバインダー及び造孔剤をセラミック坯土に含有させた場合には、成形体を焼成する際に、セラミックハニカム構造体にクラックが発生したり、極端な場合には、セラミックハニカム構造体が自重により変形してしまうという問題があった。

上記問題を解消する技術として、特許文献1には、少なくとも、セラミック又は金属からなる骨材粒子原料、水、有機バインダー、造孔材、及びコロイド粒子を混合し、混練することによって坯土とし、前記坯土を流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってセラミックハニカム成形体を得、前記成形体を仮焼することによって仮焼体とした後、前記仮焼体を本焼成することによって多孔質セラミックハニカム構造体を得ることを特徴とする多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法が開示されている。本文献によれば、成形体を焼成する際に、その補強剤として機能していたバインダーが焼失してしまい、焼成中の成形体の機械的強度が低下する現象を防ぐため、バインダーの焼失後においても補強剤として機能するコロイド粒子を坯土に含有させているので、成形体を焼成する際に、多孔質セラミックハニカム構造体にクラックが発生したり、或いは、多孔質ハニカム構造体が自重によって崩壊してしまう事態を有効に防止できるとしている。尚、特許文献1において、コロイド粒子とは、その具体例としてシリカゾル、アルミナゾル等の記載があることから、直径nmオーダーのコロイド粒子（分散質）が液体（分散媒）中に分散したコロイド溶液のことを示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-142978公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載されたハニカム成形体の製造では、押出成形したハニカムは、端面形状が35mm×35mmの正方形で長さが152mm程度のハニカム成形体や、端面形状が50mm×50mmの正方形で長さが50mm程度のハニカム成形体である。ところが、外径が150mm以上で、気孔率が50%以上の大型で、高气孔率のハニカム構造体となるセラミックハニカム成形体の製造において、特許文献1に記載されるように、骨材粒子原料と水、有機バインダー、造孔材とともにコロイド溶液を混合、混練してハニカム形状に押出成形した場合、次のような問題を生じていた。すなわち、混合、混練パッチにおける骨材粒子原料や造孔材の重量が多くなるとともに、骨材粒子原料に対する造孔材の割合も多くなりセラミックハニカム成形体を焼成する際に、クラックが生じ、焼成後のワレの発生が顕著な場合があった。

【0006】

したがって、本発明は、外径が150mm以上で、気孔率が50%以上のような、大型、高气孔率のハニカム構造体となるセラミックハニカム成形体の製造においても、コロイド粒子を含有するセラミックハニカム成形体を焼成する際に、バインダーや造孔材の燃焼焼失後に、コロイド粒子が補強材として十分機能して、クラックの発生を防止でき、焼成後にワレが発生し難いセラミックハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記のような従来技術の問題点に関し、コロイド溶液を混合する方法に着目して鋭意検討を行った。つまり、骨材粒子原料に水、有機バインダー、造孔材とともにコロイド溶液を混合し、混練した場合、コロイド溶液中のコロイド粒子は微細であることから、混合、混練後の坯土中には、コロイド粒子が均一に分散されていない部位の存在する場合があった。コロイド粒子が均一に分散されていない状態の坯土を用いて、ハニカム形状に押出成形し、乾燥、焼成した場合、セラミックハニカム成形体を焼成する際の、バインダーや造孔材の燃焼焼失後に、コロイド粒子の補強材としての機能が十分に発揮されない。その結果、セラミックハニカム成形体を焼成する際に、にクラックの発生を防止

することができず、焼成後に発生するワレを回避することが困難であることが判明し、本発明に想到した。

【0008】

具体的に本発明は、なくともセラミックスからなる骨材原料と有機バインダー、造孔材及び水とを混合する混合工程、混練して坯土とする混練工程、前記坯土をハニカム形状に押出成形する成形工程、乾燥する乾燥工程、焼成する焼成工程を経て、外径150mm以上、気孔率50%以上のセラミックハニカム構造体とするセラミックハニカム構造体の製造方法であって、前記混合工程において、分散媒と固形分であるシリカ系もしくはアルミナ系のコロイド粒子から構成され、前記コロイド粒子の平均粒子径が10～500nmであるコロイド溶液を、前記骨材原料に対し、固形分で0.1質量%～10質量%で配合し、混合物に前記コロイド溶液を噴霧することを特徴とする。

10

【0009】

本発明において、前記混合工程において、混合槽内に回転翼を備えた混合機を用い、前記回転翼の回転軸方向に垂直な混合槽断面の断面積A0に対して $A1/A0 \geq 0.4$ となる面積A1の範囲で、前記コロイド溶液を前記混合物に噴霧することが好ましい。

【0010】

本発明において、前記混合工程において、混合物に前記コロイド溶液を噴霧した後、さらに水を添加して混合を行うことが好ましい。

20

【0012】

本発明において、前記骨材原料が、コーディエライト化原料、ムライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、酸化チタン、チタン酸アルミニウムからなる群より選択された少なくとも1種の成分を含むことが好ましい。

【0013】

本発明において、前記混練工程において坯土の温度が15～60℃であることが好ましい。

【0014】

本発明において、前記混練工程において坯土に0.1～0.5MPaの圧力を負荷することが好ましい。

30

【0015】

本発明において、前記乾燥工程において、湿度70%以上の雰囲気マイクロ波乾燥を行うことが好ましい。

【0016】

本発明において、前記セラミックハニカム構造体の気孔率が50～70%であることが好ましい。

【0017】

本発明において、前記セラミックハニカム構造体の壁厚が0.1～0.5mmであることが好ましい。

【0018】

本発明において、前記セラミックハニカム構造体のセル密度が100～300セル/平方インチであることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、外径が150mm以上で、気孔率が50%以上の大型で、高気孔率のハニカム構造体となるセラミックハニカム成形体の製造においても、コロイド粒子を含有するセラミックハニカム成形体を焼成する際に、バインダーや造孔材の燃焼焼失後に、コロイド粒子が補強材として機能して、クラックの発生を防止でき、焼成後にワレが発生し難いセラミックハニカム構造体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0020】

【図1】本発明に係るセラミックハニカム構造体を示した模式図。

【図2】本発明に係る混合機の状態を示した模式図。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0022】

本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法について説明する。

10

まず、混合工程において、少なくともセラミックスからなる骨材原料と有機バインダー、造孔材、水とを混合する。骨材原料としては、コーディエライト化原料、ムライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、酸化チタン、チタン酸アルミニウムからなる群より選択された少なくとも1種の成分を含むことができる。なかでも、外径150mm以上、気孔率50%以上のセラミックハニカム構造体とする場合には、低熱膨張性を有するコーディエライト化原料であることが好ましい。

コーディエライト化原料は、焼成によりコーディエライトの理論組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) となるように混合される原料であり、主にシリカ源、マグネシア源、アルミナ源から構成される。

シリカ源としては、カオリン、タルク、石英、溶融シリカ、非晶質シリカの群から1種以上が用いられることが好ましい。

20

また、マグネシア源としては、タルク、マグネサイト、水酸化マグネシウムの群から1種以上が用いられることが好ましい。

アルミナ源としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムのいずれか1種またはこれらの両方を用いられることが好ましい。

【0023】

有機バインダーは、押出成形後の成形体でゲル状となり、成形体の強度を維持する添加剤である。有機バインダーとしては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等を用いることができる。

30

【0024】

造孔材は、成形体を焼成する際に焼失することにより気孔が形成され、気孔率を増大させる添加剤である。造孔材としては、例えば、小麦粉、澱粉粉、グラファイト、セラミックバルーン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、フェノール、発泡剤発泡樹脂、未発泡発泡樹脂等の、1種類或いは1種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、50%以上の気孔率となるセラミックハニカム構造体を得るには、発泡剤発泡樹脂を用いることが好ましい。

【0025】

コロイド溶液は、分散媒と固形分であるコロイド粒子（分散質）で構成され、コロイド溶液は、比較的低い温度で脱水縮合反応等により硬化して、バインダーの焼失後においても骨材粒子同士を結合する補強材として機能する添加剤である。コロイド溶液としては、分散媒として、例えば、水、メタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等の1種以上と、コロイド粒子としてシリカ、アルミナを用いることができる。なかでも、分散媒として水、コロイド粒子としてシリカで構成されるコロイダルシリカを用いると、バインダー焼失後の骨材粒子同士の結合が良好となり易いので好ましい。

40

前記骨材原料、有機バインダー、造孔材及び水を混合中の混合物にコロイド溶液を噴霧して混合を行うことで、コロイド溶液中のコロイド粒子が混合物中に均一に混合され易くなり、その後の工程で混練された後の坯土においてもコロイド粒子が均一に存在するようになる。このため、このような坯土を用いてハニカム形状に押出成形し、乾燥、焼成する

50

際に、バインダーや造孔材が燃焼して焼失した後においても、コロイド粒子が補強材として十分機能する。これにより、セラミックハニカム成形体にクラックの発生を防止することができ、焼成後にワレが発生し難い、外径が150mm以上で、気孔率が50%以上の大型で、高気孔率のセラミックハニカム構造体を得ることができる。

ここで、混合を行う際には、混合物が均一に混合されるような混合機を用いればいずれでも良いが、円筒状の混合槽内に回転翼を備えた、例えば、ヘンシェルミキサー等を用いることができる。

【0026】

また、コロイド溶液の噴霧は、スプレー、噴霧器等を用いて行うことができる。コロイド溶液は、図2に示す混合機20において、混合槽21内の回転翼22の回転軸方向に垂直な混合槽断面Aにおいて、混合槽断面Aの断面積A0に対して $A1/A0 \geq 0.4$ となる面積A1の範囲で、混合槽21内の混合物100に噴霧される。これにより、混合物中にコロイド粒子が均一に混合され易くなり、その後の工程で混練された後の坏土においてもコロイド粒子が均一に存在するようになる。さらには、 $A1/A0 \geq 0.5$ となる面積A1の範囲で混合槽21内の混合物100に噴霧されることが好ましい。尚、混合槽内の混合物に噴霧される前記面積A1の範囲は、噴霧するスプレーや噴霧器と、混合物との間隔を変更することで設定することができる。

10

【0027】

また、コロイド溶液を噴霧した後に、さらに、水を添加して混合することが好ましい。コロイド溶液を噴霧した後に、さらに、水を添加して混合することで、混合物中にコロイド粒子がより一層均一に混合されるためである。これにより、セラミックハニカム成形体にクラックの発生をより効果的に防止することができ、焼成後にワレが発生し難いセラミックハニカム構造体を得ることができる。

20

【0028】

そして、コロイド粒子の平均粒子径が10~500nmであることで、混合物中にコロイド粒子が均一に混合され易くなる。これにより、セラミックハニカム成形体にクラックの発生をより効果的に防止することができ、焼成後にワレが発生し難いセラミックハニカム構造体を得ることができる。コロイド粒子の平均粒子径が10nm未満の場合、混練後の坏土が硬化し易くなり、押出成形性が悪化し、セラミックハニカム成形体にクラックが生じ易くなる。クラックが生じたセラミックハニカム成形体を焼成すると、焼成後にワレが発生し易くなる。一方、コロイド粒子の平均粒子径が500nmを超える場合、コロイド粒子の補強材としての機能が弱まり、セラミックハニカム成形体を焼成する際に、バインダーや造孔材が燃焼して焼失した後において、コロイド粒子が補強材としての機能を十分に発揮されずに、セラミックハニカム成形体のクラックの発生を防止することができない場合がある。好ましくは15~300nmである。

30

【0029】

コロイド溶液は、そのコロイド粒子を骨材原料の一部として機能させることができる。例えば、骨材原料が、コーディエライト化原料の場合、焼成によりコーディエライトの理論組成となるように、マグネシア源、シリカ源、アルミナ源の配合割合を調整するが、コロイド溶液の分散媒にシリカ系のコロイド粒子を用いることで、コーディエライト化原料のうちのシリカ源は、コロイド粒子のシリカ成分を差し引いた量で配合する。これにより、コロイド粒子のシリカ成分を骨材原料であるコーディエライト化原料の一部として機能させることができる。

40

また、骨材原料としてアルミナ、酸化チタン、シリカを含む原料を用いてチタン酸アルミニウムセラミックスを得る場合も、同様に、コロイド粒子にシリカ系のコロイド粒子、アルミナ系のコロイド粒子を用いて、骨材原料の一部として機能させることができる。

【0030】

50

また、コロイド溶液は、前記骨材原料に対して固形分で0.1質量%～10質量%で配合する。0.1%未満の場合、セラミックハニカム成形体を焼成する際に、バインダーや造孔材が燃焼して焼失した後において、コロイド粒子が補強材としての機能を十分に発揮されずに、セラミックハニカム成形体のクラックの発生を防止することができない。一方、10%を超えると、微小粒径のコロイド粒子が増加することで、混練後の坏土が硬くなり過ぎ、押出成形の成形速度が遅くなって生産性が低下したり、場合によっては押出成形が困難となる。好ましくは、0.2質量%～8質量%である。

【0031】

次に、混練工程において、混合された混合物を混練して坏土とする。混練には、ニーダー、加圧ニーダー、真空土練機等を用いることができるが、外径が150mm以上で、気孔率が50%以上の大型で、高気孔率のハニカム構造体となるセラミックハニカム成形体の製造においては、均質に混練され易く、また、造孔材が混練によって破壊され難い加圧ニーダーを用いることが好ましい。加圧ニーダーにおいて、0.1～0.5MPaの圧力を負荷しながら混練することで、混合物中のコロイド粒子がさらに均一に分散されるので好ましい。圧力が0.1MPa未満の場合、加圧力が不足して、混合物中のコロイド粒子が均一に混練されない場合があるので好ましくない。一方、圧力が0.5MPaを超えると、造孔材が破壊され易くなり、気孔率が50%以上となる高気孔率のハニカム構造体を得難くなるので好ましくない。ここで、加圧ニーダーに負荷する圧力とは、加圧ニーダーの加圧蓋をピストン軸により押す力、加圧蓋の荷重、ピストン軸の荷重の合計を、加圧蓋の原料接触面の面積で割った値のことを言う。

【0032】

また、混練中の坏土の温度を15～60℃とすることで、混合物中のコロイド粒子がさらに均一に混練されるので好ましい。坏土の温度が15℃未満の場合、坏土の粘度が低くなり、押出成形後の成形体に変形しやすくなるので好ましくない。一方、60℃を超えると、有機バインダーが硬化し坏土の粘度が高くなり、押出成形後の成形体の隔壁にキレが生じ易くなるので好ましくない。好ましくは、20～40℃である。坏土の温度は、混練終了時に、坏土内に温度計を挿入して3か所測定した値の平均である。

【0033】

次に、成形工程において、混練された坏土を押出成形用金型を通じて、外径が150mm以上、壁厚が0.1～0.5mm、セル密度が100～300セル/平方インチのハニカム形状に押出成形する。

そして、乾燥工程において、押出成形されたセラミックハニカム成形体を乾燥させる。乾燥には、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥等を行うことができるが、湿度70%以上の雰囲気中でマイクロ波乾燥を行うことで、セラミックハニカム成形体全体が均一に乾燥されるので好ましい。

【0034】

次に、焼成工程において、乾燥されたセラミックハニカム成形体を大気雰囲気中で焼成して、外径が150mm以上、気孔率が50%以上のセラミックハニカム構造体とする。

焼成は、まず、昇温し、温度が約150℃～400℃において、セラミックハニカム成形体中のバインダーや造孔材等の有機物が燃焼除去される。この温度範囲では、昇温速度を0.2～10℃/hとすることが好ましい。この時、バインダーや造孔材の燃焼で、セラミックハニカム成形体内部の燃焼発熱により、セラミックハニカム成形体内外に温度差が発生し、これによって熱応力が生じる。しかし、コロイド粒子が均一に混練された坏土で成形されたセラミックハニカム成形体は、成形体中のコロイド粒子が補強材としての機能を十分に発揮され、セラミックハニカム成形体にクラックの発生を防止することができる。

セラミックハニカム成形体を焼成してハニカム構造体とする焼成条件は、使用する骨材原料の種類により異なるが、例えば、コーディエライト化原料を用いる場合は、5～20℃/hの昇温速度で昇温して最高温度を1410～1450℃で保持し、5～15時間焼成することが好ましい。

焼成されたセラミックハニカム構造体の気孔率は、粒子状物質の捕集率が高く、低い圧力損失の特性を有するために、50～70%であることが好ましい。

【実施例】

【0035】

(実施例1)

骨材原料として、平均粒子径が $4.5\mu\text{m}$ のカオリン、平均粒子径が $12.5\mu\text{m}$ のタルク、平均粒子径が $38.0\mu\text{m}$ のシリカ、平均粒子径が $6.0\mu\text{m}$ のアルミナ、平均粒子径が $12.0\mu\text{m}$ の水酸化アルミの粉末及びコロイド溶液の固形分を調整して、化学組成が51質量%の SiO_2 、35質量%の Al_2O_3 、14質量%の MgO となるように、コーディエライト化原料粉末を表1に示す原料Aを準備した。一方、コロイド溶液として固形分が20%のコロイダルシリカを用い、コーディエライト化原料粉末に対して表1に示す固形分換算した割合の量のコロイダルシリカを準備する。そして、この原料Aに、骨材原料100質量%に対して、バインダーとしてメチルセルロース5質量%、ヒドロキシプロピルメチルセルロース2質量%、造孔材として発泡剤発泡樹脂6質量%、水25質量%を添加してヘンシェルミキサーを用いて混合した。

10

そして、混合中の混合物に、表2に示す噴霧範囲(A1/A0)となるように噴霧器の位置を調節し、前記準備したコロイダルシリカを噴霧器で噴霧して、骨材原料、バインダー、造孔材、水及びコロイド粒子を混合する。

次に、混合が終了した混合物を加圧ニーダーに投入し、混練物に負荷する圧力を表2に示す条件で混練を行い坯土とする。混練終了時に、坯土内に温度計を挿入して3か所の温度を測定し、その平均値を表2に示す。

20

次に、押出し成形用金型を用いて坯土を押出し成形し、切断して、直径270mm×長さ300mmの成形体を20個作製した。

次に、成形体を、湿度75%の雰囲気中でマイクロ波乾燥を20分間行い、次いで、大気雰囲気中で焼成を行った。焼成は、150～350℃の温度範囲を5℃/hの昇温速度で昇温し、その後、15℃/hの昇温速度で昇温し1410℃の最高保持温度で12時間焼成させ、隔壁厚さ0.3mm、セルピッチ1.57mm(260セル/平方インチ)である実施例1のコーディエライト質セラミックハニカム構造体20個を得た。

【0036】

得られた実施例1のコーディエライト質セラミックハニカム構造体について、押出成形時の成形性、焼成後のワレの発生状態、気孔率の測定を行い、表2に示した。

30

押出成形時の成形性は、押出成形時の成形速度を、コロイド溶液を用いなかった後述する比較例2の場合の押出成形速度を基準として比較し、比較例2の押出成形速度の80%以上であった場合を◎

50%以上80%未満であった場合を○

50%未満であった場合を△

として評価した。

【0037】

ワレの発生状態は、作製した20個のセラミックハニカム構造体の両端面を目視確認し、ワレの発生が5個以上であった場合を×

40

ワレの発生が3～4個であった場合を△

ワレの発生が1～2個であった場合を○

ワレの発生が無かった場合を◎

として評価した。

また、気孔率、平均細孔径は、作製した20個のセラミックハニカム構造体のうち1個から隔壁部の試料を切り出し、水銀圧入法で測定を行った。

【0038】

(実施例2～10、参考例1～5)

骨材原料として、コーディエライト化原料粉末を表1に示す原料B～Gの配合を用い、コロイド溶液として固形分が20%のコロイダルシリカを用い、実施例1と同様にして、実

50

施例 2 ～ 10、参考例 1 ～ 5 のコーディエライト質セラミックハニカム構造体を各20個作製した。

【0039】

(実施例 11 ～ 12)

実施例 11 では骨材原料として、コーディエライト化原料粉末を表 1 に示す原料 B を、実施例 12 では原料 F を準備した。一方、コロイド溶液として固形分が20%のコロイダルシリカを用い、コーディエライト化原料粉末に対して表 1 に示す固形分換算した割合の量のコロイダルシリカを準備する。そして、実施例 11 では原料 B、実施例 12 では原料 F に、骨材原料100質量%に対して、バインダーとしてメチルセルロース5質量%、ヒドロキシプロピルメチルセルロース2質量%、造孔材として発泡済発泡樹脂6質量%、水15質量%を添加してヘンシェルミキサーを用いて混合した。

10

そして、混合中の混合物に表 2 に示す噴霧範囲(A1/A0)となるように噴霧器の位置を調節し、前記準備したコロイダルシリカを噴霧器で噴霧して、骨材原料、バインダー、造孔材、水及びコロイド溶液を混合する。

そして、さらに水10質量%を追加添加して引き続き混合を行った。

次に、混合が終了した混合物を加圧ニーダーに入れ、混練物の温度と混練物に負荷する圧力を表 2 に示す条件で混練を行った。

次に、押出し成形用金型を用いて坯土を押出し成形し、切断して、直径270mm×長さ300mmの成形体を各20個作製した。

20

次に、実施例 1 と同様に成形体を、乾燥、焼成させ、隔壁厚さ0.3mm、セルピッチ1.57mm (260セル/平方インチ)である実施例 11 ～ 12 のコーディエライト質セラミックハニカム構造体を各20個作製した。

【0040】

(実施例 13)

実施例 13 では骨材原料として、平均粒子径が1.5μmの酸化チタン粉末と平均粒子径が2.0μmの酸化アルミニウム粉末、平均粒子径が21.0μmのシリカを表 1 に示す原料 H を準備した。一方、コロイド溶液として固形分が20%のコロイダルアルミナを用い、骨材原料粉末に対して表 1 に示す固形分換算した割合の量のコロイダルアルミナを準備する。そしてこの原料 H に、骨材原料100質量%に対して、バインダーとしてメチルセルロース5質量%、ヒドロキシプロピルメチルセルロース2質量%、造孔材として発泡済発泡樹脂10質量%、水25質量%を添加してヘンシェルミキサーを用いて混合した。

30

そして、混合中の混合物に表 2 に示す噴霧範囲(A1/A0)となるように噴霧器の位置を調節し、前記準備したコロイダルアルミナを噴霧器で噴霧して、骨材原料、バインダー、造孔材、水及びコロイド溶液を混合する。

次に、混合が終了した混合物を加圧ニーダーに入れ、混練物の温度と混練物に負荷する圧力を表 2 に示す条件で混練を行った。

次に、押出し成形用金型を用いて坯土を押出し成形し、切断して、直径152mm×長さ152mmの成形体を各20個作製した。

40

次に、成形体を、湿度75%の雰囲気でマイクロ波乾燥を20分間行い、次いで、大気雰囲気中で焼成を行った。焼成は、150～350℃の温度範囲を5℃/hの昇温速度で昇温し、その後、20℃/hの昇温速度で昇温し1600℃の最高保持温度で10時間焼成させ、隔壁厚さ0.3mm、セルピッチ1.57mm (260セル/平方インチ)である実施例 13 のチタン酸アルミニウム質セラミックハニカム構造体を各20個作製した。

【0041】

(比較例 1)

骨材原料として、コーディエライト化原料粉末を表 1 に示す原料 B の配合を用い、骨材原料100質量%に対して、バインダーとしてメチルセルロース5質量%、ヒドロキシプロピル

50

メチルセルロース2質量%、造孔材として発泡済発泡樹脂6質量%、水25質量%、及び、コロイド溶液として固形分が20%のコロイダルシリカを、コーディエライト化原料粉末に対して表1に示す割合で配合した。そして、コロイド溶液は噴霧することなく投入し、これらの原料と一緒に混合した。

次に、混合が終了した混合物を加圧ニーダーに入れ、混練物の温度と混練物に負荷する圧力を表2に示す条件で混練を行った。

次に、押出し成形用金型を用いて坯土を押出し成形し、切断して、直径270mm×長さ300mmの成形体を20個作製した。

次に、実施例1と同様に成形体を、乾燥、焼成させ、隔壁厚さ0.3mm、セルピッチ1.57mm (260セル/平方インチ)である比較例1のコーディエライト質セラミックハニカム構造体を20個作製した。

【0042】

(比較例2)

骨材原料として、平均粒子径が4.5 μ mのカオリン、平均粒子径が12.5 μ mのタルク、平均粒子径が38.0 μ mのシリカ、平均粒子径が6.0 μ mのアルミナ、平均粒子径が12.0 μ mの水酸化アルミの粉末を調整して、化学組成が51質量%のSiO₂、35質量%のAl₂O₃、14質量%のMgOとなるように、表1に示すコーディエライト化原料粉末の原料Iの配合とした。そして、原料Iに、骨材原料100質量%に対して、バインダーとしてメチルセルロース5質量%、ヒドロキシプロピルメチルセルロース2質量%、造孔材として発泡済発泡樹脂6質量%、水25質量%を添加して混合し、コロイド溶液は用いなかった。

次に、混合が終了した混合物を加圧ニーダーに入れ、混練物の温度と混練物に負荷する圧力を表2に示す条件で混練を行った。

次に、押出し成形用金型を用いて坯土を押出し成形し、切断して、直径270mm×長さ300mmの成形体を20個作製した。

次に、実施例1と同様に成形体を、乾燥、焼成させ、隔壁厚さ0.3mm、セルピッチ1.57mm (260セル/平方インチ)である比較例2のコーディエライト質セラミックハニカム構造体を20個作製した。

【0043】

【表1】

原料	骨材原料						造孔材	コロイド溶液				
	カオリン (%)	タルク (%)	シリカ (%)	酸化アルミ ニウム (%)	水酸化アル ミニウム (%)	酸化チタン (%)	発泡済 発泡樹脂 (%)	固形分 換算 (%)	種類	分散媒 種類	コロイド粒子	
											種類	平均粒子径 (nm)
A	7.6	41.0	17.1	22.8	11.1	—	6.0	0.4	コロイダルシリカ	水	シリカ	20
B	6.0	41.5	17.2	24.8	9.5	—	6.0	1.0	コロイダルシリカ	水	シリカ	20
C	5.8	40.5	16.8	19.8	16.1	—	6.0	1.0	コロイダルシリカ	水	シリカ	200
D	5.9	40.5	16.8	19.8	16.0	—	6.0	1.0	コロイダルシリカ	水	シリカ	600
E	6.0	41.2	17.2	23.3	11.3	—	6.0	1.0	コロイダルシリカ	水	シリカ	5
F	10.5	41.0	6.0	22.0	10.5	—	6.0	10.0	コロイダルシリカ	水	シリカ	20
G	10.5	41.0	1.0	22.0	10.5	—	6.0	15.0	コロイダルシリカ	水	シリカ	20
H	—	—	4.8	52.3	—	41.9	10.0	1.0	コロイダルアルミナ	水	アルミナ	20
I	7.6	41.0	17.5	22.8	11.1	—	6.0	0	—	—	—	—

【0044】

【表 2】

	原料	コロイド溶液の混合方法	混練			評価結果		
			噴霧範囲 (A1/A0)	負荷圧力 (MPa)	坏土温度 (°C)	ワレ	気孔率 (%)	成形性
実施例1	A	骨材原料混合中に噴霧	0.4	0.3	28.5	△	60	◎
実施例2	B	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	30.1	○	60	◎
実施例3	B	骨材原料混合中に噴霧	0.8	0.3	30.1	◎	60	◎
実施例4	C	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	29.0	○	58	◎
参考例1	D	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	31.0	△	55	◎
参考例2	E	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	30.0	△	60	◎
参考例3	E	骨材原料混合中に噴霧	1.0	0.3	30.0	◎	60	◎
実施例5	F	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	32.3	○	55	○
参考例4	G	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	30.3	◎	50	△
参考例5	G	骨材原料混合中に噴霧	0.1	0.3	30.3	△	50	△
実施例6	B	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	11.8	△	60	◎
実施例7	B	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.3	62.3	△	60	◎
実施例8	B	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.1	39.5	△	61	◎
実施例9	B	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0	39.5	△	62	◎
実施例10	B	骨材原料混合中に噴霧	0.5	0.5	29.0	○	56	◎
実施例11	B	骨材原料混合中に噴霧 →水を添加し更に混合	0.4	0.3	28.2	◎	60	◎
実施例12	F	骨材原料混合中に噴霧 →水を添加し更に混合	0.4	0.3	30.4	◎	55	○
実施例13	H	骨材原料混合中に噴霧	0.4	0.5	29.0	○	55	◎
比較例1	B	噴霧せずに骨材原料と 同時に混合	0	0.3	31.0	×	60	◎
比較例2	I	—	—	0.3	30.6	×	60	—

【0045】

表2に示すように、本発明の実施例1～13のセラミックハニカム構造体は、外径が150mm以上で、気孔率が50%以上の大型で高気孔率であるにもかかわらず、焼成後においてワレの発生が小さいことがわかる。一方、比較例1のセラミックハニカム構造体は、混合においてコロイド溶液をコーディエライト化原料と同時に混合したため、コロイド粒子が混合物中に均一に混合されていない部位が存在したため、焼成後のワレの発生が多かった。比較例2では、コロイド粒子を用いなかったため、焼成後のワレの発生が多かった。

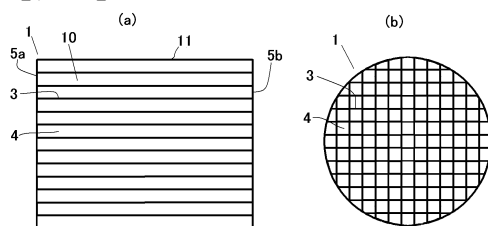
【符号の説明】

【0046】

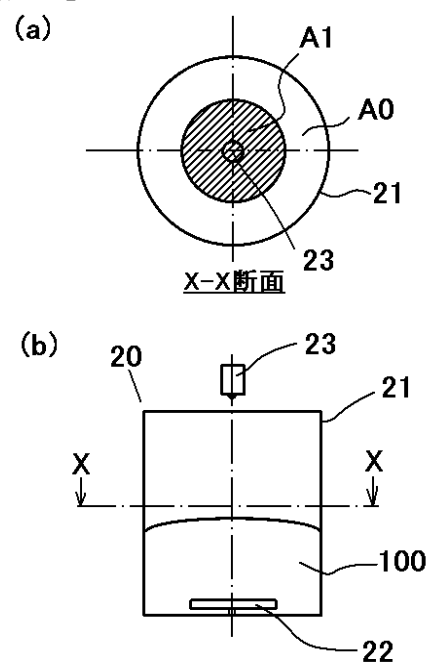
- 1：セラミックハニカム構造体
- 3：隔壁
- 4：セル
- 5a、5b：端面
- 10：セラミックハニカム成形体
- 11：外周壁
- 100：混合物
- 20：混合機

- 2 1 : 混合槽
- 2 2 : 回転翼
- 2 3 : スプレー

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 8 B	1 / 0 0 - 2 3 / 2 2
B 2 8 C	1 / 0 0 - 9 / 0 4
C 0 4 B	3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4
B 0 1 D	3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4
B 0 1 D	4 6 / 0 0 - 4 6 / 5 4