

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5039554号
(P5039554)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012. 7. 13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/478 (2006. 01)
C O 4 B 38/00 (2006. 01)
B O 1 D 39/00 (2006. 01)
B O 1 D 39/20 (2006. 01)
F O 1 N 3/021 (2006. 01)

C O 4 B 35/46 B
 C O 4 B 38/00 3 O 3 Z
 B O 1 D 39/00 B
 B O 1 D 39/20 D
 F O 1 N 3/02 3 O 1 B

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-534701 (P2007-534701)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月26日 (2005. 9. 26)
 (65) 公表番号 特表2008-514542 (P2008-514542A)
 (43) 公表日 平成20年5月8日 (2008. 5. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/034535
 (87) 国際公開番号 W02006/039255
 (87) 国際公開日 平成18年4月13日 (2006. 4. 13)
 審査請求日 平成20年9月26日 (2008. 9. 26)
 (31) 優先権主張番号 10/954, 686
 (32) 優先日 平成16年9月29日 (2004. 9. 29)
 (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 ブ
 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 テベシュ, パトリック ディー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング ワトーガ アヴェニュー
 ー 179

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸アルミニウムに基づく、ガラス相を含むセラミック体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50から95質量%の量のチタン酸アルミニウムの結晶相、および

5から50質量%の量のガラス相であって、そのガラスが、酸化物基準の質量パーセントで、50～90%のSiO₂、1～25%のAl₂O₃、0.5～10%のTiO₂、Rが、Li、Na、K、Ru、CsおよびFrからなる群より選択される0.5～20%のR₂O、およびR'が、Be、Mg、Ca、BaおよびRaからなる群より選択される0.5～20%のR'Oを含むアルミノケイ酸塩であるガラス相、
 を含み、

Fe₂O₃が2質量%以下であるセラミック体。

10

【請求項 2】

40質量%までの量のムライトの第2の結晶相を含むことを特徴とする請求項1記載のセラミック体。

【請求項 3】

前記アルミノケイ酸塩のガラスが、70～80%のSiO₂、15～22%のAl₂O₃、1～3%のTiO₂、0.5～5%のNa₂O、0.5～5%のCaO、および0.5～5%のK₂Oから実質的になる組成を有することを特徴とする請求項1または2記載のセラミック体。

【請求項 4】

50から95質量%の量のチタン酸アルミニウムの結晶相、および

20

5 から 50 質量%の量のガラス相であって、そのガラスが、酸化物基準の質量パーセントで、50～70%の SiO_2 、10～20%の Al_2O_3 、5～20%の Na_2O 、および5～20%の K_2O から実質的になる組成を有するアルミノケイ酸塩であるガラス相、を含み、

Fe_2O_3 が2質量%以下であるセラミック体。

【請求項5】

前記セラミック体が、10分間での200℃から1100℃への加熱と、同じ時間での1100℃から200℃への冷却の少なくとも200サイクルを経験した後に、0.5%未満の、線形寸法成長により特徴付けられる低い熱サイクル成長を有することを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載のセラミック体。

10

【請求項6】

20×10⁻⁷/℃未満の熱膨張係数（室温～1000℃）を有することを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載のセラミック体。

【請求項7】

前記セラミック体が、15×10⁻⁷/℃未満の熱膨張係数（室温～1000℃）、40体積%から55体積%の気孔率、および5から20マイクロメートルのメジアン細孔サイズを有するディーゼル微粒子フィルタを構成することを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載のセラミック体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、高温用途に使用するために性質が改善されたチタン酸アルミニウムに基づくセラミック体およびその製造方法に関する。本発明は、特に、チタン酸アルミニウムまたはチタン酸アルミニウムムライトの結晶相およびアルミノケイ酸アルカリまたはアルカリ土類のガラス相を有し、熱分解に対する耐性が高く、熱サイクル成長が小さいまたは寸法の健全性の変化が小さいセラミック体に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸アルミニウムが、ディーゼル微粒子フィルタおよび触媒コンバータ用の基体として、高温用途への使用に提案されてきた。その基体の一例が当該技術分野においてハニカム基体として一般に知られている。さらに、チタン酸アルミニウムは、耐熱衝撃性および最終的な使用温度の高い用途に望ましい。熱勾配の大きい状況下で用いられるセルラ基体が、この用途の実例である。一般に、これらの構造体は、高い耐熱衝撃性、低い熱膨張および良好な機械的性質を要求する過酷な環境に曝される。さらに、セラミック材料は、所望の温度範囲における繰り返しのサイクルで寸法の健全性が著しく変化せずに、高温での長期の曝露後にもこれらの所望の性質を維持しなければならない。

30

【0003】

当該技術分野において、チタン酸アルミニウムは、高温に長期間曝露されると、アルミナとチタニアに分解され、希土類酸化物および鉄酸化物を含めると、高温での連続使用下での安定性が提供されることが知られている（特許文献1および2）。しかしながら、チタン酸アルミニウムを含むハニカム基体に関する最大の課題は、高温での繰り返しのサイクルによる熱サイクル成長または寸法変化である。特許文献3には、ムライト-チタン酸アルミニウムのセラミックにおいて、ガラス相を5%未満に維持することによって、熱サイクルに対する耐久性が改善されることが教示されている。

40

【特許文献1】米国特許第4483944号明細書

【特許文献2】米国特許第4855265号明細書

【特許文献3】米国特許第4767731号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

50

チタン酸アルミニウムにおける安定剤として Fe_2TiO_5 相を形成するために Fe_2O_3 を添加すると、最小量でなければ、熱サイクル成長の状況を悪化させるが、チタン酸アルミニウムベースのセラミックに驚くべき多量のガラスを加えると、熱サイクル成長に有益な効果があることが、本発明により分かった。次いで、その後、チタン酸アルミニウムと、アルミノケイ酸アルカリまたはアルカリ土類ガラスとの組合せを押し出し、焼結して、ハニカム構造体を形成してもよい。それにより得られた構造体により、熱サイクル成長が減少し、熱耐久性が良好な製品が生成される。

【0005】

本発明は、50から95質量%量のチタン酸アルミニウムの結晶相、および5から50質量%の量のガラス相を含むセラミック体に関する。本発明のセラミック体は、チタン酸アルミニウム相に加えて、必要に応じて、第2の結晶相、例えば、40質量%までの量のムライトを含んでもよい。

10

【0006】

前記ガラスは、酸化物基準の質量パーセントで、50～90%の SiO_2 、1～25%の Al_2O_3 、0.5～10%の TiO_2 、Rが、Li, Na, K, Ru, CsおよびFrからなる群より選択される0.5～20%の R_2O 、およびR'が、Be, Mg, Ca, BaおよびRaからなる群より選択される0.5～20%の $\text{R}'\text{O}$ から実質的になるアルミノケイ酸塩であり、前記セラミック体は2質量%以下の Fe_2O_3 を含む。

【0007】

ガラスの添加によって、チタン酸アルミニウム相の高温での熱分解に対する耐性が向上し、熱サイクル中の寸法成長が減少する。具体的には、本発明のセラミック体は、100時間に亘り1100℃まで加熱した後の、100%未満の、チタニア(TiO_2) (3.25の格子面間隔)対チタン酸アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$) (4.70、3.35、2.65および1.90の格子面間隔の平均)のピーク比により特徴付けられる熱分解に対する高い耐性を有する。低い熱サイクル成長は、セラミック体が、10分間での200℃から1100℃への加熱と、10分間での1100℃から200℃への冷却の少なくとも200回のサイクルを経験した後の0.5%未満の線形の寸法成長により特徴付けられる。

20

【0008】

他の利点としては、チタン酸アルミニウム相の粒成長の制御によるセラミック体の強度の改善、熱膨張係数(CTE)の減少、微小割れ発生の程度の制御、および焼結温度の低下が挙げられるであろう。

30

【0009】

本発明のセラミック体を形成する方法において、最初に、シリカ、アルミナ、チタニア、アルカリ金属、アルカリ土類金属の供給源、および必要に応じての細孔形成体を含む原料のバッチを配合する。次いで、これらの無機原料のバッチを、滑剤、結合剤、可塑剤などを含む有機加工助剤、および溶媒としての水と混合して、均質な可塑化混合物を調製する。この可塑化混合物を、通常は、バッチを適切なダイ、一般にはハニカムダイに押し通すことなどの、押出しによって、未焼成体に成形する。この未焼成体を、必要に応じて乾燥させ、次いで、セラミック体を生成するための期間に亘り所定の温度に加熱する。一般に、焼成温度は1350～1650℃を含み、保持時間は6～10時間である。

40

【0010】

本発明のセラミック体は、高い耐熱衝撃性、低い熱サイクル成長および組成の健全性が要求される高温用途に適している。そのような用途の例としては、触媒コンバータ用の基体、ディーゼル微粒子フィルタが挙げられる。

【0011】

本発明は、以下の詳細な説明と共に考えたときに、添付の図面を参照することにより完全に理解されるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

50

図1は、チタン酸アルミニウム—ムライトのセラミック体の熱サイクル成長への Fe_2O_3 およびガラスの添加の効果を示している。その成長は、10分間での200℃から1100℃への加熱と、同じ時間での1100℃から200℃への冷却のサイクルの関数としてプロットされている。全ての具体例が、70質量%のチタン酸アルミニウム(AT)および30質量%のムライト(M)を含んでいる。具体例B、CおよびDについては、それぞれ、チタン酸アルミニウム相の1質量%、3質量%および9質量%が Fe_2TiO_5 により置換されている。具体例Eはさらに10質量%のガラス相を含んでいる。具体例Fも10質量%のガラス相を含んでいる。このガラス相は、酸化物基準で、74.87質量%の SiO_2 、18.97質量%の Al_2O_3 、2.00質量%の TiO_2 、1.16質量%の Na_2O 、1.99質量%の CaO 、および1.00質量%の K_2O から実質的になる。

10

【0013】

熱サイクル成長は、 Fe_2TiO_5 を形成するために加えられる Fe_2O_3 のレベルが高くなるにつれて、増加する。また、 Fe_2O_3 の存在下でのガラスは、成長をさらに増加させる。したがって、 Fe_2O_3 の量は、チタン酸アルミニウムベースのセラミックにおいては、特に、熱サイクル成長を最小にするためにガラス相が存在する場合、制限されるかさらには排除される必要がある。90質量%の結晶相および10質量%のガラス相を有する、70質量%のチタン酸アルミニウムおよび30質量%のムライトからなるセラミック体である具体例Dに、最低の熱サイクル成長が観察される。この具体例は、低い焼成または焼結温度しか必要としないことも観察される。

【0014】

20

さらに、熱サイクル後の具体例Dの熱膨張係数(CTE)は、熱サイクルを経験する前のCTEと同等のままであり、これは、熱分解がほとんどないことを示す。したがって、低レベルの Fe_2O_3 を含むチタン酸アルミニウム体にガラス相を加えると、熱サイクル成長が制限され、熱分解に対する耐性が与えられる。

【0015】

したがって、本発明は、50から95質量%の量のチタン酸アルミニウム(Al_2O_3 — TiO_2)の主結晶相を含み、5から50質量%の量の添加のガラス相をさらに含有するセラミック体を提供する。このセラミック体は Fe_2O_3 を2質量%まで含んでもよい。しかしながら、その量が多くなると、熱サイクル成長および熱分解に悪影響が及ぼされる。このセラミック体は、40質量%までのムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3$ — 2SiO_2)などの他の第2の結晶相も含んでもよい。

30

【0016】

加えられるガラスは、酸化物基準の質量パーセントで、50~90%の SiO_2 、1~25%の Al_2O_3 、0.5~10%の TiO_2 、Rが、Li, Na, K, Ru, CsおよびFrからなる群より選択される0.5~20%の R_2O 、およびR'が、Be, Mg, Ca, BaおよびRaからなる群より選択される0.5~20%のR'Oから実質的になる組成を有するアルミノケイ酸塩である。有用なガラスは、酸化物基準の質量パーセントで、70~80%の SiO_2 、15~22%の Al_2O_3 、1~3%の TiO_2 、0.5~5%の Na_2O 、0.5~5%の CaO 、および0.5~5%の K_2O から実質的になる。別の適切なガラスは、酸化物基準の質量パーセントで、50~70%の SiO_2 、10~20%の Al_2O_3 、5~20%の Na_2O 、および5~20%の K_2O から実質的になる。

40

【0017】

高温での低い熱サイクル成長および優れた熱分解に加え、本発明のセラミック体は、 $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ (ディラトメトリーにより測定して) 未満の低い熱膨張係数(CTE) (室温から1000℃まで)を持ち、非常に耐火性である。したがって、本発明の材料は、自動車の排ガス制御装置などの高温用途にとって特に適している。

【0018】

さらに、チタン酸アルミニウムを95質量%、酸化物基準で、62.01質量%の SiO_2 、17.54質量%の Al_2O_3 、10.94質量%の Na_2O 、および9.51質量%の K_2O から実質的になるガラス(ガラスY)を5質量%含有する、本発明のセラミック

50

体（すなわち、さらに以下に記載されている試料 8）を表す SEM 顕微鏡写真である図 2 をよく見ると、細孔分布が均一な、良好に連結した細孔が現されている。気孔率と細孔サイズ分布のこの組合せは、低い背圧を要求する用途に非常に役立つ。そのような用途の例としては、ディーゼル微粒子フィルタおよび触媒ディーゼル微粒子フィルタが挙げられる。そのような用途にとって、特性は、40 から 55 %（水銀ポロシメトリーにより測定された）の範囲にある気孔率、5 から 20 マイクロメートルのメジアン細孔サイズ、および $15 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満の CTE（室温～1000℃）を含むように調整される。

【0019】

ディーゼル微粒子フィルタは、一般に、端部が塞がれたハニカム体を備えたウォールフロー型フィルタである。ハニカム基体は、自動車の触媒コンバータ用途にも有用である。ハニカム構造体は、反対にある入口端と出口端、および入口端から出口端まで延在する、多孔質壁を有する多数のセルを含むのが特徴的である。ウォールフロー型フィルタについて、入口端でセルの総数の一部が、その長さの一部分に沿って塞がれており、入口端で開いている残りのセルが、出口端でその長さの一部分に沿って塞がれている。

【0020】

この閉塞構成によって、エンジンの排気流が、開いたセルに流入し、セル壁を通り、出口端で開いたセルを通して構造体から流出するように、ハニカムのセルを入口端から出口端まで通過することができる。ディーゼル微粒子フィルタにとって適切なセル密度は、70 セル／平方インチ（10.9 セル／ cm^2 ）から 800 セル／平方インチ（124 セル／ cm^2 ）に及ぶ。

【0021】

ハニカム構造体は、セラミック材料の可塑化バッチをハニカムダイに通して押し出すことによって形成される。本発明の方法において、バッチは、結晶相を形成するためにバッチ配合される特定の無機原料から調製される。存在する相に応じて、その原料は、シリカ、アルミナ、チタニアなどの供給源を含むであろう。

【0022】

先に論じたように、本発明のセラミック体はガラス相を含む。この相の形成は、所望のガラスを、よく知られた形成方法により形成し、破碎して粉末を得、次いで、バッチの調製において無機原料とドライブレンドすることにより行ってもよい。あるいは、ガラス形成原料は、結晶相形成原料と一緒にバッチ配合して、その後の焼結工程中にガラスを形成する。

【0023】

それらの無機原料をさらに、可塑剤、滑剤、結合剤を含んでよい有機加工助剤および溶媒としての水と一緒にブレンドする。均質な可塑化混合物を形成し、次いで、一般に、押出しなどのよく知られた方法によって、上述したハニカム構造体などの未焼成体に成形する。

【0024】

ディーゼル微粒子フィルタ用途のために気孔率およびメジアン細孔サイズを調節するために、原料に細孔形成体を含ませる必要があるかもしれない。この目的には、グラファイトまたはポリエチレンビーズが適している。細孔形成体は、通常は、高い気孔率および／または粗いメジアン細孔直径を得るために、未焼成体の乾燥または加熱中に、燃焼によって蒸発するまたは気化する一過性材料である。

【0025】

本発明における適切な無機原料は、必要な結晶相を形成するものである。チタン酸アルミニウム相については、アルミナとチタニアが必要とされる。適切なアルミナとしては、純粋な酸化アルミニウム、アルファアルミナ、ガンマアルミナまたはローアルミナなどの遷移アルミナ、水和アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、およびそれらの混合物が挙げられる。一般に、アルミナ材料の粒径は、25 マイクロメートルまでであってよい。チタニア供給源はルチルであるが、他の供給源も同様に適切であるかもしれない。チタニア原料のメジアン粒径は、構造体中で急速に成長する核による未反応酸化

10

20

30

40

50

物の取込みを避けるために、20マイクロメートル以下である。

【0026】

本発明のセラミック体は、他の結晶相を含んでもよい。ある実施の形態において、チタン酸アルミニウムの主相に加え、40質量%までのムライトの第2相が含まれる。ムライトは、化学式 $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ により現される化学量論を持つアルミノケイ酸塩である。したがって、シリカを原料のバッチに使用しなければならない。適切なシリカ供給源としては、石英、クリストバライト、カオリン、溶融シリカまたはゾルゲルシリカなどの非晶質シリカ、シリコーン樹脂、ゼオライトおよび珪藻土シリカが挙げられる。シリカは、一般に、30マイクロメートルまでの粒径を有する。最終製品の構造に所望な結晶相に応じて、他の無機原料を使用してもよい。

10

【0027】

これらの無機原料を、メチルセルロース結合剤、およびオレイン酸／トリエタノールアミン界面活性剤などの有機加工助剤と混合して、均質な可塑化混合物を調製する。そのように調製された混合物を、通常は任意の従来の手段により未焼成体に形成されるが、典型的には、押出ダイに押し通されて、ハニカム構造体が形成される。

【0028】

得られた未焼成体を、必要に応じて乾燥させ、次いで、1350～1650℃の間の温度の様々な温度間隔で、焼結のために、最高温度での6～10時間の保持時間に亘り加熱した。焼成後、ディーゼル微粒子除去用途に用いられるハニカム構造体を、その構造体の各セルが両端ではなく入口端または出口端いずれかで塞がれるように、端部で塞ぐ。一般に、所定の端部で1つおきのセルが市松模様に塞がれる。

20

【0029】

本発明をより完全に説明するために、以下の非限定的実施例を提示する。

【実施例】

【0030】

表Iには、試料1～7の部と比率が与えられている。試料1～6はガラス相（ガラスX）を有し、そのガラスの組成が表IIに与えられている。このガラスは、公知の技法にしたがって1600℃で溶融し、次いで、粉末（約325メッシュ）に粉碎した。

【0031】

無機原料、粉末ガラスおよびメチルセルロース結合剤を含む乾燥成分を粉碎機内で乾式混合した。次いで、連続混合中に、オレイン酸および約20質量%の水をゆっくりと加えて、均質化および可塑化を行った。

30

【0032】

可塑化混合物をハニカムダイに通して押し出して、約31セル/cm²（約200セル/平方インチ）のセル密度および約0.406mm（約0.016インチ）の壁厚を有するハニカム体を形成した。このように形成されたハニカム体を所望の長さに切断し、乾燥するまで85℃でオープン内において加熱した。次いで、それらの試料を、1350～1650℃に及ぶ様々な温度間隔で6～10時間の保持時間に亘り電気炉内で焼成し、電気炉への電力を切ることにより冷却した。

【0033】

次いで、これらの試料を、熱サイクル成長および熱分解に関して試験した。熱サイクル実験は、10分間の総サイクル時間で、200～1100℃の間の赤外線加熱および強制空冷によって、空気中で行った。分解実験は、特定の温度と時間での、電気抵抗加熱炉内における加熱により、空気中で行った。

40

【0034】

図3には、8時間に亘り1550℃に加熱した後の、試料1～6に関する、チタニア（TiO₂）（3.25の格子面間隔）対チタン酸アルミニウム（Al₂O₃-TiO₂）（4.70、3.35、2.65および1.90の格子面間隔の平均）のX線回折ピーク比が示されている。ガラスの量が増加するにつれて、同じ焼成温度に関する未反応チタニアの量が減少する。したがって、ガラス含有量が多いほど、反応がより完全に完了し、これに

50

より、焼成時間を短くでき、および／または焼成温度を低くできる。

【0035】

図4には、100時間に亘り1100℃に加熱した後の、試料1～3に関する、チタニア(TiO_2) (3.25の格子面間隔)対チタン酸アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) (4.70、3.35、2.65および1.90の格子面間隔の平均)のX線回折ピーク比が示されている。試料1におけるほぼ全量のチタン酸アルミニウムが、アルミナとチタニアに分解している。これに対して、それぞれ、5質量%および10質量%のガラスを含む試料2および3は、同じ処理後に、それほどチタン酸アルミニウムは分解されておらず、最高量のガラスを含有する試料3において、最も少ない分解が生じている。最適な熱分解抵抗性には、少なくとも5質量%のガラスが必要とされる。チタン酸アルミニウムの有益な性質を維持するために、50%より大きいガラスの量は推奨されない。

10

【0036】

図5には、試料4～6および試料7に関する、10分間での200℃から1100℃への加熱と、同じ時間での1100℃から200℃への冷却のサイクルの関数としての、熱サイクル成長が示されている。試料4～6は、70質量%のチタン酸アルミニウムの主結晶相および30質量%のムライトの第2の結晶相と、並びにそれぞれ、1質量%、5質量%および10質量%の量のガラス相とを含有している。試料7は、67質量%のチタン酸アルミニウム、30質量%のムライトおよび3質量%の Fe_2TiO_5 を含有しているが、ガラス相は含んでいない。試料7は最も大きな寸法成長を経験するのに対して、試料4～6のガラス相により熱サイクル成長が抑圧されるのが示されている。

20

【0037】

表IIIには、その組成が表IVに与えられているガラスYを5質量%含むように調製された試料8に関する部と比率が与えられている。試料8の調製にも、試料1～7に関して上述したのと同じ形成プロセスを用いた。試料8の焼成は、1200℃で4時間、1500℃で6時間行った。

【0038】

表IIIには、試料8について測定した性質も含まれている。これらの性質としては、約31セル/ cm^2 (約200セル/平方インチ)のセル密度および約0.406mm (約0.016インチ)の壁厚を有するハニカム体から、チャンネル方向に平行に切断されたセルラ・バーについて測定したポンド毎平方インチ (psi) で表された破壊係数、水銀ポロシメトリーにより測定された体積%で表された気孔率、水銀ポロシメトリーにより測定されたマイクロメートルで表されたメジアン細孔サイズ、およびディラトメトリーにより測定された $10^{-7}/^\circ\text{C}$ で表された熱膨張が挙げられる。

30

【0039】

先に手短に説明された図2は、試料8のSEM顕微鏡写真である。その微小構造は、均一な細孔分布の良好に連結された細孔を含むのが示されており、その組合せにより、自動車の排ガス除去に用いたときに、著しい圧力降下の利点を与えられる。熱分解試験において、試料8の組成は、ディーゼル微粒子除去用途に要求される低いCTEおよび低い熱サイクル成長を満たした。10分間での200℃から1000℃への加熱と、同じ時間での1000℃から200℃への冷却の300サイクルを含む熱サイクル試験において、試料8の熱サイクル成長は、0.25%未満であった。さらに、試料8における熱サイクル後に、CTEの変化は観察されず、強度の著しい損失も観察されなかった(3.6%)。

40

【0040】

本発明を、ある説明の実施の形態とその特定の実施の形態に関して詳細に説明してきたが、本発明は、それらの限定されると考えられるべきではなく、本発明の精神および添付の特許請求の範囲から逸脱せずに、他の様式で用いてもよいことが理解されよう。

【表 1】

表 I. 試料 1 ～ 7 に関する組成およびバッチ成分

試料	1	2	3	4	5	6	7
組成 (質量%)							
チタン酸アルミニウム	99	95	90	70	70	70	67
ムライト	-	-	-	30	30	30	30
Fe ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	3
ガラス	1	5	10	1	5	10	-
無機バッチ原料 (質量%)							
Al ₂ O ₃ RMA-35® (Alcan)	55.69	54.19	52.31	60.42	58.72	56.60	59.22
TiO ₂ Titanox3020® (Kronos)	43.51	41.83	39.73	30.46	29.31	27.87	30.55
SiO ₂ Silverbond200® (Unimin Corp.)	0.73	3.64	7.28	9.05	11.63	14.85	8.41
Na ₂ CO ₃	0.019	0.096	0.193	0.019	0.096	0.193	-
CaCO ₃	0.035	0.173	0.346	0.035	0.173	0.346	-
K ₂ CO ₃	0.014	0.071	0.142	0.014	0.071	0.142	-
Fe ₂ O ₃ ヘマタイト (Fisher Scientific)	-	-	-	-	-	-	1.83
有機バッチ添加物および溶媒 (質量%、超過添加)							
A4M Methocel® (Dow Chemical)	6	6	6	6	6	6	6
オレイン酸	2	2	2	2	2	2	2

【表 2】

表 II. ガラス X の組成

ガラス成分	質量%
SiO ₂	74.87
Al ₂ O ₃	18.97
TiO ₂	2.00
Na ₂ O	1.16
CaO	1.99
K ₂ O	1.00

【表 3】

表 III. 試料 8 に関する組成、バッチ成分、加工条件
および性質

試料	8
組成 (質量%)	
チタン酸アルミニウム	95
ガラス相	5
無機バッチ原料 (質量%)	
Al ₂ O ₃ RMA-35® (Alcan)	53.3
TiO ₂ Titanox3020® (Kronos)	41.7
ガラス Y	5
有機バッチ添加物および溶媒 (質量%、超過添加)	
A4M Methocel® (Dow Chemical)	4.5
オレイン酸	1.0
T E A (トリエタノールアミン)	0.15
水	~20
加工条件	
焼成温度 (°C)	1200/1500
保持時間 (時)	4/6
性質	
CTE (10-7/°C)	8.95
気孔率 (体積%)	39.5
メジアン細孔サイズ (μm)	9
MOR-ロッド® (psi)	521.5

【表 4】

表 IV. ガラス Y の組成

ガラス成分	質量%
SiO ₂	62.01
Al ₂ O ₃	17.54
Na ₂ O	10.94
K ₂ O	9.51

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1】 10 分間での 200 °C から 1100 °C への加熱と、同じ時間での 1100 °C から 200 °C への冷却のサイクルの関数としての、いくつかの Fe₂O₃ および / またはガラス添加物を含有する、チタン酸アルミニウム-ムライトのセラミック体に関する熱サイクル成長を比較するグラフ

【図 2】 95 質量% のチタン酸アルミニウムおよび 5 質量% のガラス (ガラス Y) を有する本発明のセラミック体 (試料 8) の代表的な微小構造を示す走査電子顕微鏡 (SEM) の顕微鏡写真

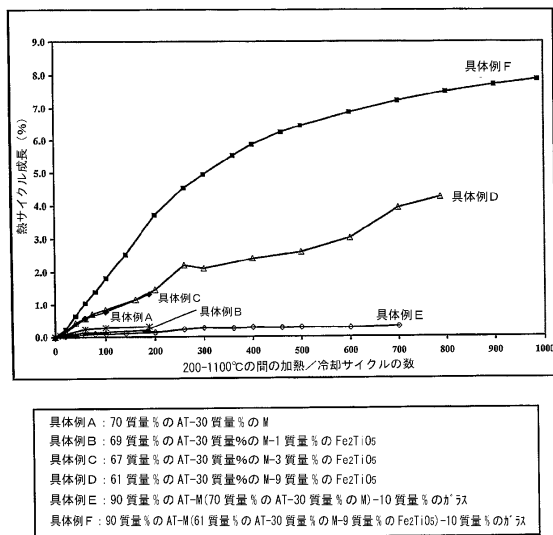
【図3】1550℃まで加熱し、その温度で8時間に亘り保持した後の、試料1～6に関するガラスXの質量パーセントの関数としての、チタニア(TiO_2) (3.25の格子面間隔)対チタン酸アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$) (4.70、3.35、2.65および1.90の格子面間隔の平均)のX線回折ピーク比を示すグラフ

【図4】1100℃まで加熱し、その温度で100時間に亘り保持した後の、試料1～3に関するガラスXの質量パーセントの関数としての、チタニア(TiO_2) (3.25の格子面間隔)対チタン酸アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$) (4.70、3.35、2.65および1.90の格子面間隔の平均)のX線回折ピーク比を示すグラフ

【図5】全てがガラス相を含む試料4～6、およびガラス相を含有しない試料7に関する、10分間での200℃から1100℃への加熱と、同じ時間での1100℃から200℃への冷却のサイクルの関数としての、熱サイクル成長を示すグラフ

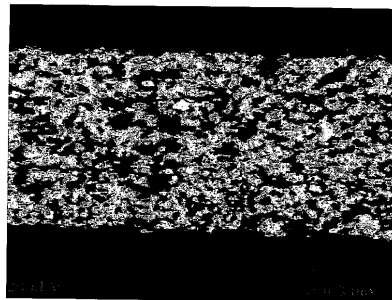
10

【図1】

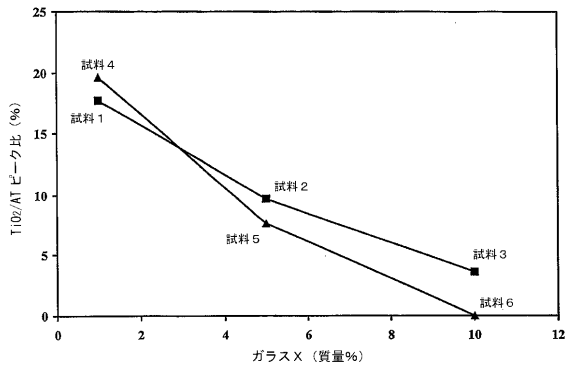


【図2】

FIG. 2

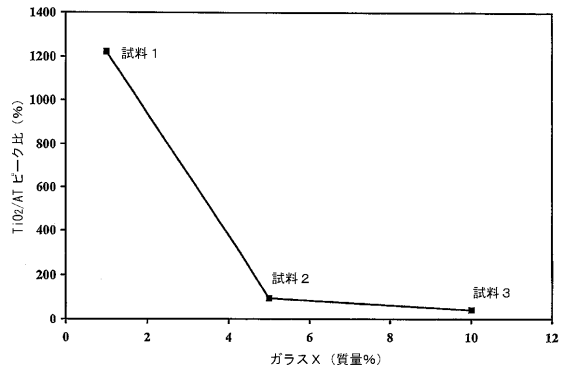


【図 3】



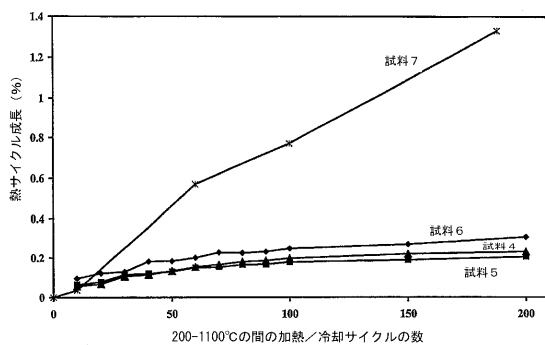
試料 1 : 99 質量 % の AT-1 質量 % の ガラス
 試料 2 : 95 質量 % の AT-5 質量 % の ガラス
 試料 3 : 90 質量 % の AT-10 質量 % の ガラス
 試料 4 : 99 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-1 質量 % の ガラス
 試料 5 : 95 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-5 質量 % の ガラス
 試料 6 : 90 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-10 質量 % の ガラス
 試料 7 : 67 質量 % の AT-30 質量 % の M-3 質量 % の Fe₂TiO₅

【図 4】



試料 1 : 99 質量 % の AT-1 質量 % の ガラス
 試料 2 : 95 質量 % の AT-5 質量 % の ガラス
 試料 3 : 90 質量 % の AT-10 質量 % の ガラス
 試料 4 : 99 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-1 質量 % の ガラス
 試料 5 : 95 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-5 質量 % の ガラス
 試料 6 : 90 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-10 質量 % の ガラス
 試料 7 : 67 質量 % の AT-30 質量 % の M-3 質量 % の Fe₂TiO₅

【図 5】



試料 1 : 99 質量 % の AT-1 質量 % の ガラス
 試料 2 : 95 質量 % の AT-5 質量 % の ガラス
 試料 3 : 90 質量 % の AT-10 質量 % の ガラス
 試料 4 : 99 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-1 質量 % の ガラス
 試料 5 : 95 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-5 質量 % の ガラス
 試料 6 : 90 質量 % の AT-M(70 質量 % の AT-30 質量 % の M)-10 質量 % の ガラス
 試料 7 : 67 質量 % の AT-30 質量 % の M-3 質量 % の Fe₂TiO₅

フロントページの続き

(72)発明者 オグンウミ, スティーヴン ビー
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 コンホクトン ロード
3 4 1 5

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平05-085818 (JP, A)
特表2005-534474 (JP, A)
特開昭62-021756 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/42-35/51