



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の炭化珪素質材料は、炭化珪素を主成分とするか又は炭化珪素と金属珪素を主成分とする基体と、該基体の表面の少なくとも一部を覆う被膜とを備え、該被膜は、少なくともリチウム (Li)、アルミニウム (Al)、珪素 (Si)、酸素 (O) の4元素を含んだ相を主成分とするものである。こうした炭化珪素質材料としては、例えば、炭化珪素粒子が金属珪素によって結合された構造を有する基体と、その炭化珪素粒子の表面の一部を覆うリチウムアルミノシリケート被膜とを備えたものが挙げられる。こうした炭化珪素質材料は、DPFや電気加熱式の触媒コンバータなどに利用可能である。

明 細 書

発明の名称：

炭化珪素質材料、ハニカム構造体及び電気加熱式触媒担体

技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素質材料、ハニカム構造体及び電気加熱式触媒担体に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンから排出される排ガスは、PM（パーティキュレート・マター）を含むため、排気経路の途中に設けられたDPF（ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ）でPMが捕集されたあと大気中へ放出される。また、ガソリンエンジンから排出される排ガスは、炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）と窒素酸化物（NO_x）とを含むため、排気経路の途中に設けられた触媒コンバータで酸化・還元反応によって水と二酸化炭素と窒素に変換されたあと大気中へ放出される。このようなDPFや触媒コンバータには、炭化珪素（SiC）を主成分とするハニカムフィルタが用いられることがある。例えば、特許文献1には、炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、これらの表面を覆う被膜に酸化珪素からなる相が存在しているハニカムフィルタが開示されている。また、特許文献2には、炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、これらの表面を覆う被膜にムライトの結晶相が存在しているハニカムフィルタが開示されている。そして、特許文献3には、炭化珪素発熱体において、カリウムアルミノシリケートを含む被膜を有するものが開示されている。

[0003] 特許文献1：特開2002-154882号公報

特許文献2：WO2005/014171

特許文献3：特開平2-186598号公報

発明の概要

[0004] しかしながら、特許文献1～3に開示されている材料を、上述したDPF

や触媒コンバータに使用する場合、耐熱衝撃性の点で問題が生じることがあった。すなわち、特許文献1の材料では、被膜の酸化珪素の熱膨張係数が高いため、それに伴って材料の熱膨張係数も高くなり、耐熱衝撃性が低いという問題がある。特許文献2の材料では、被膜に含まれるムライトの熱膨張係数がそれほど低くないため耐熱衝撃性が十分とはいえない。特許文献3の材料では、カリウムアルミノシリケートの熱膨張係数が高いため耐熱衝撃性も低いという問題がある。こうした問題は、触媒コンバータのうち、特に電気加熱により触媒を早期に活性化する方式において顕著であった。

[0005] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、従来と比べて耐熱衝撃性に優れた炭化珪素質材料を提供することを主目的とする。

[0006] 本発明者らは、炭化珪素を含む基体の表面の少なくとも一部を覆う被膜の材料につき、種々検討したところ、クリストバライトやムライト、クオーツ、カリウムアルミノシリケートに比べてスポジューメンに代表されるリチウムアルミノシリケートが耐熱衝撃性に優れることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明の第1は、炭化珪素質材料であって、炭化珪素を主成分とするか又は炭化珪素と金属珪素を主成分とする基体と、該基体の表面の少なくとも一部を覆う被膜と、を備え、前記被膜は、少なくともリチウム(Li)、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、酸素(O)の4元素を含んだ相を主成分とするものである。ここで、「基体の表面」とは、基体の外表面のほか、基体が多孔質の場合には気孔内表面を含む。また、「被膜」は、Li、Al、Si及びOの4元素を含むものであればよく、化合物であるか混合物であるか複合物であるかは限定されず、結晶質相であるか非晶質相であるかも限定されない。

[0008] 本発明の第2及び第3は、それぞれ、本発明の第1の炭化珪素質材料で構成されるハニカム構造体及び電気加熱式触媒である。

[0009] 本発明の第1の炭化珪素質材料は、従来に比べて耐熱衝撃性に優れる。その理由は、基体の熱膨張率に比べて被膜の熱膨張率が低いため、基体の熱膨

張を被膜が抑えることができるためと考えられる。本発明の第2のハニカム構造体や本発明の第3の電気加熱式触媒担体は、いずれも本発明の第1の炭化珪素質材料を使用したものであるため、耐熱衝撃性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1の基体のSEM写真（反射電子像）である。

[図2]実施例1のサンプルのSEM写真（反射電子像）である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の第1の炭化珪素質材料は、炭化珪素を主成分とするか又は炭化珪素と金属珪素を主成分とする基体と、該基体の表面の少なくとも一部を覆う被膜と、を備え、前記被膜は、少なくともリチウム（Li）、アルミニウム（Al）、珪素（Si）、酸素（O）の4元素を含んだ相を主成分とするものである。

[0012] ここで、基体は、炭化珪素を主成分とするか又は炭化珪素と金属珪素を主成分とするものであれば、特に限定されないが、特に炭化珪素粒子が金属珪素によって結合された構造を持つ基体が好ましい。基体には焼結助剤としてホウ素やカーボン、金属酸化物が含まれても良く、特に B_4C 、アルカリ土類や希土類金属の酸化物が含まれることが好ましい。また、基体としては、気孔率が20～70%の多孔体を用いてもよい。このうち、炭化珪素質材料をDPFに用いる場合、基体の強度を維持しつつ圧力損失を上げないようにするために、気孔率を40～70%とすることが好ましく、45～60%とすることがより好ましい。また、炭化珪素質材料を電気加熱式触媒担体に用いる場合、触媒を担持しやすくしつつ電気加熱しやすくするために、気孔率を20～50%とすることが好ましく、30～45%とすることがより好ましい。気孔率は造孔材の量、Si/SiC比、焼結助剤量、焼成雰囲気などにより調製することができる。基体の形状としては、例えば、板状、チューブ状、レンコン状、ハニカム状などが挙げられる。ハニカム状の場合には、例えば、隔壁の厚さを50～500 μm 、セル密度を10～100セル/ cm^2 としてもよい。なお、炭化珪素を主成分とする基体とは、炭化珪素が50w

t %以上のものをいい、珪素の酸化物や窒化物などを含んでいてもよい。

[0013] 被膜は、カリウムを実質的に含まないことが好ましい。カリウム元素は、炭化珪素を腐食するおそれがあるからである。ここで、実質的に含まないとは、含有量がゼロの場合のほか、不純物として微量（例えば検出限界以下の量）含まれている場合を含む。また、被膜は、リチウムアルミノシリケートを含むことが好ましい。リチウムアルミノシリケートとしては、スポジュメン、ユークリプタイト、石英固溶体などが挙げられるが、このうちスポジュメンが好ましい。スポジュメンは、リチウムアルミノシリケートの中でも融点が高く、熱的に安定な結晶相だからである。

[0014] こうした被膜は、最大膜厚が2～102 μm であることが好ましい。この範囲内であれば、耐熱衝撃性が十分得られるからである。膜厚が厚いほど、付着原料の濃度を上げる必要があるため、膜厚が均一化しにくくなり、気孔内へも付着しにくくなり、付着物の乾燥時間が長くなるといった不具合が生じる。このため、最大膜厚は、2～50 μm であることがより好ましく、2～20 μm であることが一層好ましい。また、被膜は、膜重量割合が4.1～58.3 wt %以下であることが好ましい。この範囲内であれば、耐熱衝撃性が十分得られるからである。膜重量割合が低いほど、原料の付着量を減らして原料コストを下げることができる。このため、膜重量割合は、4.1～50 wt %であることが好ましく、4.1～30 wt %であることが一層好ましい。なお、膜重量割合とは、被膜が形成されたあとの炭化珪素質焼結体の重量と被膜が形成される前の炭化珪素質焼結体の重量との差を、前者の重量で除し、それを百分率で表したものである。更に、被膜は、酸化リチウム (Li_2O) : 1～37 wt %、酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 3～49 wt %、酸化珪素 (SiO_2) : 48～96 wt %の組成からなることが好ましい。この範囲内であれば、耐熱衝撃性が十分得られるからである。また、リチウムアルミノシリケートを増加させてより熱的に安定な物質になるようにするには、被膜は Li_2O : 20～37 wt %、 Al_2O_3 : 3～49 wt %、 SiO_2 : 48～96 wt %の組成からなることがより好ましく、 Li_2O : 20

～37wt%、 Al_2O_3 ：3～45wt%、 SiO_2 ：48～96wt%の組成からなることが一層好ましい。

[0015] 本発明の第1の炭化珪素質材料を製造する方法としては、例えば、(a)炭化珪素を含む基体の表面に、アルミナ又は熱処理によってアルミナに変わるアルミナ前駆体と酸化リチウム又は熱処理によって酸化リチウムに変わる酸化リチウム前駆体とを付着させる工程と、(b)前記工程(a)で得られた基体を酸素含有雰囲気下で900～1300℃で熱処理することにより、前記基体の表面の少なくとも一部にリチウムアルミノシリケートを含む被膜を生成させる工程と、を含む方法が挙げられる。工程(a)では、更に、酸化珪素又は熱処理によって酸化珪素に代わる酸化珪素前駆体を付着させてもよい。

[0016] ここで、基体については、上述したとおりである。アルミナ前駆体としては、特に限定するものではないが、アルミナゾル、塩基性塩化アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。このうち、アルミナゾル及び塩基性乳酸アルミナゾルが付着量を制御しやすく、反応性が高くリチウムアルミノシリケートが生成しやすいという点で好ましい。酸化リチウム前駆体としては、特に限定するものではないが、酸化リチウムゾル、水酸化リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム、炭酸リチウムなどが挙げられる。このうち、水酸化リチウムが反応性が高くリチウムアルミノシリケートが生成しやすいという点で好ましい。酸化珪素前駆体としては、特に限定するものではないが、コロイダルシリカ、ケイ酸エチルなどが挙げられる。このうちコロイダルシリカが付着量を制御しやすく、反応性が高くリチウムアルミノシリケートが生成しやすいという点で好ましい。リチウムアルミノシリケートを含む被膜の膜厚や膜重量割合は、例えば、酸化リチウム又はその前駆体、酸化アルミニウム原料又はその前駆体、酸化珪素又はその前駆体の使用量を調整することで任意に変化させることができる。

[0017] 工程(a)で、基体の表面にアルミナ又はアルミナ前駆体を付着させるに

あたっては、アルミナ又はアルミナ前駆体を含む水溶液又は水性スラリーを使用し、酸化リチウム又は酸化リチウム前駆体を付着させるにあたっては、酸化リチウム又は酸化リチウム前駆体を含む水溶液又は水性スラリーを使用するのが好ましい。また、工程（a）で、更に、酸化珪素又は酸化珪素前駆体を付着させる場合には、酸化珪素又は酸化珪素前駆体を含む水溶液又は水性スラリーを使用するのが好ましい。こうすれば、工程（b）で生成するのは主に水蒸気であり、有害な揮発成分の浄化設備が不要になるため製造工程を簡素化できる。

[0018] 工程（a）で、基体の表面にアルミナ又はアルミナ前駆体を付着させたり酸化リチウム又は酸化リチウム前駆体を付着させたり酸化珪素又は酸化珪素前駆体を付着させたりするにあたっては、ディッピングや塗布、吹き付けなどで行うことができる。

[0019] 工程（b）で、被膜に含まれるリチウムアルミノシリケートのシリカには、基体内の珪素成分が熱処理によって酸化されたものが含まれていてもよい。こうすれば、基体に酸化珪素を付着させる場合にはその酸化珪素の量を軽減することができる。あるいは、リチウムアルミノシリケートのシリカは、すべて基体内の珪素成分が熱処理によって酸化されたもので賄ってもよい。こうすれば、基体に酸化珪素を付着する工程を省略することができる。

[0020] 工程（b）で、酸素含有雰囲気には、水蒸気が含まれていてもよい。ここで、水蒸気は、雰囲気中に外部から混入させてもよい。また、熱処理は900～1300℃で行う。この範囲内であれば、リチウムアルミノシリケートの生成率が高くなり、耐熱衝撃性に優れた珪素含有材料を得ることができる。

[0021] 本発明の第1の炭化珪素質材料は、ハニカム構造体に利用可能である。ここで、ハニカム構造体は、例えば貴金属触媒を担持することによりDPFや触媒コンバータとして利用される。つまり、ハニカム構造体の一利用形態は、触媒担体である。また、触媒コンバータのうち電気加熱により触媒を早期に活性化する方式においては、高い耐熱衝撃性が要求されるため、本発明の

第1の炭化珪素質材料を利用することが特に好ましい。

実施例

[0022] [実施例1]

炭化珪素粒子と金属珪素からなる、気孔率40%の多孔性の基体を用意した。この基体は、以下のようにして作製した。セラミックス原料として、炭化珪素(SiC)粉末と金属珪素(Si)粉末とを重量比で80:20の割合で混合し、これに、バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース、水を添加して成形原料とし、成形原料を混練し、真空土練機により円柱状の坏土を作製した。バインダの含有量は炭化珪素(SiC)粉末と金属珪素(Si)粉末の合計に対し7質量%であり、水の含有量は、押出し成形に適した坏土硬度になるよう適宜調整するが、炭化珪素(SiC)粉末と金属珪素(Si)粉末の合計に対し約23質量%であった。炭化珪素粉末の平均粒子径は33 μ mであり、金属珪素粉末の平均粒子径は6 μ mであった。炭化珪素、金属珪素及び造孔材の平均粒子径は、レーザー回折法で測定した値である。

[0023] 得られた坏土を押出成形機を用いて成形し、ハニカム成形体を得た。得られたハニカム成形体を高周波誘電加熱乾燥した後、熱風乾燥機を用いて120°Cで2時間乾燥し、このハニカム成形体を、大気雰囲気にて550°Cで3時間かけて脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気にて約1450°Cで2時間焼成し、SiC結晶粒子がSiで結合された、多孔性の基体を得た。なお、気孔率は、水銀ポロシメーターにより測定した。図1はこの基体のSEM写真である。

[0024] この多孔性の基体を、アルミナ粒径が10nm~100nm、濃度が10wt%、酢酸安定型のアルミナゾルにディッピングすることで基体表面にアルミナを付着させ、大気中110°Cで乾燥させた。続いて、その基体を、2wt%の水酸化リチウム水溶液にディッピングすることで基体表面に水酸化リチウムを付着させ、大気中110°Cで乾燥させた。続いて、この基体を大気下、1100°Cで3.5時間熱処理を行った。これにより、炭化珪素と金

属珪素とを含む基体と、その基体の表面の少なくとも一部を覆う被膜とを備えた珪素含有材料からなる実施例1のサンプルを得た。このサンプルの被膜は、酸化リチウムとアルミナとシリカとが反応することにより生成したリチウムアルミノシリケートを含むがカリウム元素を実質的に含まない。ここで、実質的に含まないとは、含有量がゼロの場合のほか、不純物として微量（例えば検出限界以下の量）に含まれている場合を含む。被膜がリチウムアルミノシリケートであることは、X線回折（X線源Cu-K α ）で $2\theta = 25.0^\circ \sim 26.3^\circ$ にピークが現れることで確認した。リチウムアルミノシリケートのうちスポジュメン、ユークリプタイト及び石英固溶体は、いずれもこの位置にピークが現れる。また、スポジュメンの結晶相が含まれていることは、X線回折（X線源Cu-K α ）で $2\theta = 22.0^\circ \sim 23.0^\circ$ にピークが現れることで確認した。スポジュメンはこの位置にピークが現れるが、ユークリプタイトや石英固溶体はこの位置にはピークが現れない。

[0025] 得られた実施例1のサンプルにつき、膜重量割合（wt%）、被膜の組成比（重量比）、被膜の最大膜厚（ μm ）、サンプルの熱膨張変化率（%）及び強度変化率（%）を求め、その結果を表1にまとめた。なお、各パラメータの測定を行った。

[0026] ・膜重量割合（wt%）

以下の式にしたがって求めた。

$$\text{膜重量割合} = (\text{サンプルの重量} - \text{基体の重量}) / \text{サンプルの重量} \times 100$$

なお、サンプルとは基体に被膜が形成された炭化珪素質材料をいい、基体とは被膜が形成されていない炭化珪素質材料をいう。

・被膜の組成比（重量比）

JIS R 1616に準じて、サンプルと基体の化学分析を実施し、サンプルの定量値から基体の定量値を引くことにより、被膜に存在する3成分（ Li_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ）の重量を求め、各重量に基づいて3成分の組成比を算出した。

・被膜の最大膜厚 (μm)

倍率1000倍のサンプルの断面のSEM像で膜厚を実測し、そのうちの最大値を最大膜厚とした。図2に実施例1のサンプルのSEM像を示す。濃いグレーの部分が炭化珪素粒子、薄いグレーの部分が金属珪素である。図2において、炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に形成されたリチウムアルミノシリケートの被膜の最大膜厚が $5\mu\text{m}$ であることを確認した。なお、膜厚は $95 \times 120\mu\text{m}$ の視野内(視野 $\times 5$ 箇所)で実測した。

・熱膨張変化率 (%)

JIS R1618に準じて室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ の平均線熱膨張係数を測定し、その値を熱膨張率とした。(サンプルの値 $-$ 基体の値) \div 基体の値 $\times 100$ (%)を熱膨張変化率とした。

・スポジューメン結晶相

JIS K0131に準じて粉末X線回折(X線源Cu-K α)を測定し、これによって物質の同定を行った。スポジューメンの結晶相が含まれていることは、 $2\theta = 22.0^\circ \sim 23.0^\circ$ にピークが現れることで確認した。

[0027] [実施例2~14]

実施例1に準じて、Si/SiC比、焼結助剤量、焼成雰囲気、造孔材量などを調整することで、表1に示す気孔率の基体を作製し、その基体に付着量を調整してアルミニウム源及びリチウム源を付着させたあと $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ で熱処理を行うことにより、基体表面の少なくとも一部に被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0028] [実施例15]

炭化珪素粒子からなる緻密質の基体を用意した。この基体は、以下のようにして作製した。平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末を100重量部と、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の B_4C 粉末を2.0重量部と、平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ のカーボン粉末を1.5重量部とを配合した。この配合物を媒体攪拌型粉砕器内に投入し、20時間混合・粉砕し、スラリーを得た。次いで、このスラリー

をスプレードライヤーを用いて乾燥させ、平均粒径 $50\mu\text{m}$ の造粒粉末を製造した。この造粒粉末をゴム型内に充填し、圧力 $2.5\text{ton}/\text{cm}^2$ で静水圧プレス成形した。この成形体を、 1 気圧のアルゴン雰囲気中で 2100°C で 1 時間焼成し緻密なSiC焼結体を得た。なお、気孔率は、JIS R 1634に準じて測定した。その基体にアルミニウム源及びリチウム源を付着させたあと 1100°C で熱処理を行うことにより、基体表面の少なくとも一部に被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0029] [実施例16]

平均粒径 $100\mu\text{m}$ の粗粒炭化珪素粉末を 45 重量部と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の微粒炭化珪素粉末を 55 重量部とを混合し、 20 重量部の水と 2 重量部のバインダーとを添加して、スラリーを得た。このスラリーを石膏型に流し込み作製した。得られた成形体を、圧力 1atm のアルゴン中で、 2200°C で 2 時間焼成することにより、多孔質な再結晶炭化珪素焼結体を得た。なお、気孔率は、水銀ポロシメーターにより測定した。その基体にアルミニウム源及びリチウム源を付着させたあと 1100°C で熱処理を行うことにより、基体表面の少なくとも一部に被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0030] [比較例1]

実施例1で作製した多孔性の基体を、大気下、 1100°C で 3.5 時間熱処理を行うことにより、基体表面の少なくとも一部にシリカ被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。炭化珪素粒子の表面に形成されたシリカの被膜の最大膜厚が $2\mu\text{m}$ であることを確認した。

[0031] [比較例2]

実施例1で作製した多孔性の基体を実施例1で用いたアルミナゾルにディッピングすることで基体の表面にアルミナを付着させた後、大気中 110°C

で乾燥した。その後、大気下、1300℃で3.5時間熱処理を行うことにより、基体表面の少なくとも一部にアルミノシリケートを含む被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0032] [比較例3]

実施例1で作製した多孔性の基体を実施例1で用いた水酸化リチウム水溶液にディッピングすることで基体の表面に水酸化リチウムを付着させた後、大気中110℃で乾燥した。その後、大気下、1100℃で3.5時間熱処理を行うことにより、基体表面の少なくとも一部にリチウムシリケートを含む被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0033] [比較例4]

実施例12で作製した多孔性の基体を、大気下、1300℃で3.5時間熱処理を行うことにより、基体表面のごく一部にシリカ被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0034] [比較例5]

実施例1で作製した多孔性の基体を実施例1で用いたアルミナゾルにディッピングすることで基体の表面にアルミナを付着させた後、大気中110℃で乾燥した。続いて、その基体を、2wt%の塩化カリウム水溶液にディッピングすることで基体表面に塩化カリウムを付着させ、大気中110℃で乾燥させた。続いて、この基体を大気下、1300℃で3.5時間熱処理を行った。これにより、基体表面の少なくとも一部にカリウムアルミノシリケートを含む被膜を有するサンプルを得た。得られたサンプルにつき、実施例1と同様、各パラメータの測定を行った。その結果を表1に併せて示す。

[0035] 実施例、比較例のサンプルのうち、実施例1, 7, 10, 14、比較例1, 2, 3, 5のサンプルを用いて電気炉スポーリング試験（急速冷却試験）を実施したところ、実施例のサンプルは全てクラックが発生せず、比較例の

サンプルは全てクラックが発生した。なお、電気炉スポーリング試験とは、具体的には、サンプルを電気炉にて550℃×2h加熱し、均一な温度にした後、室温に取り出し、サンプルのクラック発生の有無により耐熱衝撃性を評価する試験である。

[0036] 表1に示すように、実施例1～16の熱膨張変化率は負の値だったのに対して、比較例1～5の熱膨張変化率は正の値だった。ここで、熱膨張変化率が負の値ということは、被膜の方が基体よりも熱膨張率が低いことを意味する。実施例1～16では、比較例1～5に比べて、サンプルを加熱したときの基体の熱膨張を、熱膨張率の低い被膜が抑えることができ、その結果、耐熱衝撃性が向上する。また、熱膨張変化率の負の値の絶対値が大きいほど、耐熱衝撃性が高くなる。つまり、熱膨張変化率は、耐熱衝撃性を評価する指標となる。実施例1～16の熱膨張変化率が負の値になったのは、被膜が熱膨張率の低い相、具体的にはリチウム(Li)、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、酸素(O)の4元素を含んだ相(特にリチウムアルミノシリケートを含んだ相)を主成分としているからだと考えられる。

[0037] また、実施例4と実施例9とを比べると、実施例9の方が熱膨張変化率の負の値の絶対値が大きい。そのため、実施例9の方が、基体の熱膨張を抑える効果が大きく、耐熱衝撃性が一層向上する。その理由は、実施例9の被膜を構成するリチウムアルミノシリケートが熱膨張率の低いスポジュメンであるのに対して、実施例4の被膜を構成するリチウムアルミノシリケートはスポジュメンほど熱膨張率の低くない結晶相だからであろうと推察される。

[0038]

[表1]

種類	基体				被膜							特性
	Si:SiC (重量比)	焼結 助剤 (重量比)	気孔率 (%)	組成比				リチウム アルミノ シリケート	スポジューメン 結晶相	最大 膜厚 (μ m)	膜重量 割合 (wt%)	熱膨張 変化率 (%)
				Li ₂ O (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	K ₂ O (wt%)					
実施例1	20:80	-	40	3	21	76	-	あり	あり	5	9.6	-2.3
実施例2	20:80	-	40	2	19	79	-	あり	あり	11	12.5	-4.7
実施例3	20:80	-	40	5	41	54	-	あり	あり	12	13.7	-5.3
実施例4	20:80	-	40	1	3	96	-	あり	無	3	6.0	-1.9
実施例5	20:80	-	40	37	6	57	-	あり	あり	2	4.8	-2.2
実施例6	20:80	-	40	4	41	55	-	あり	あり	18	19.6	-5.5
実施例7	20:80	-	40	2	11	87	-	あり	あり	102	58.3	-13.6
実施例8	20:80	-	40	2	3	95	-	あり	あり	89	48.1	-11.2
実施例9	30:70	-	38	3	49	48	-	あり	あり	3	5.3	-4.6
実施例10	30:70	SrO:1	31	1	19	80	-	あり	無	2	4.1	-1.1
実施例11	50:50	-	20	5	37	58	-	あり	あり	6	16.8	-2.3
実施例12	60:40	-	0	1	5	94	-	あり	あり	18	8.6	-0.1
実施例13	10:90	-	48	3	20	77	-	あり	あり	5	7.3	-4.4
実施例14	20:80	SrO:30 CaO:9	70	10	12	78	-	あり	あり	3	19.7	-6.8
実施例15	0:100	-	0	3	35	62	-	あり	あり	48	25.8	-0.5
実施例16	0:100	-	39	5	21	74	-	あり	あり	3	6.2	-1.8
比較例1	20:80	-	40	-	-	100	-	無	無	2	5.8	9.1
比較例2	20:80	-	40	-	52	48	-	無	無	7	11.8	6.8
比較例3	20:80	-	40	4	-	96	-	無	無	3	6.9	9.0
比較例4	60:40	-	0	-	-	100	-	無	無	3	0.2	0.9
比較例5	20:80	-	40	-	23	55	22	無	無	3	12.8	11.4

※1 実施例11,12及び比較例4では、減圧・Ar雰囲気で焼成した。
 ※2 実施例14では、Si-SiC100重量部に対して、造孔材としてフライアイッシュバブルーン20重量部、デンプン15重量部を加えた。

[0039] 表1から明らかなように、実施例1～16のサンプルは、比較例1～4のサンプルに比べて熱膨張率が低下するため、耐熱衝撃性に優れている。

[0040] 本出願は、2011年2月4日に出願された日本国特許出願第2011-022498号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

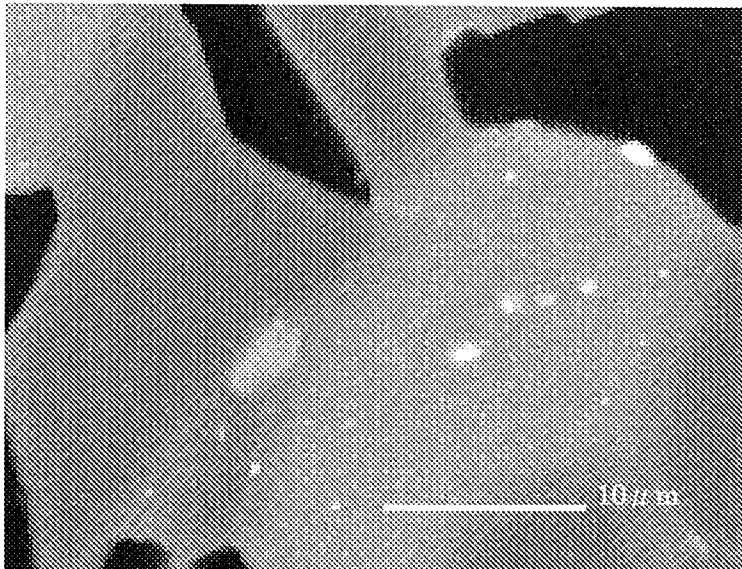
[0041] 本発明の第1の炭化珪素質材料は、ハニカム構造体に利用可能である。ここで、ハニカム構造体は、例えば貴金属触媒を担持することによりDPFや触媒コンバータとして利用される。つまり、ハニカム構造体の一利用形態は、触媒担体である。特に、触媒コンバータのうち電気加熱により触媒を早期に活性化する方式においては、高い耐熱衝撃性が要求されるため、本発明の第1の炭化珪素質材料を利用することが特に好ましい。

請求の範囲

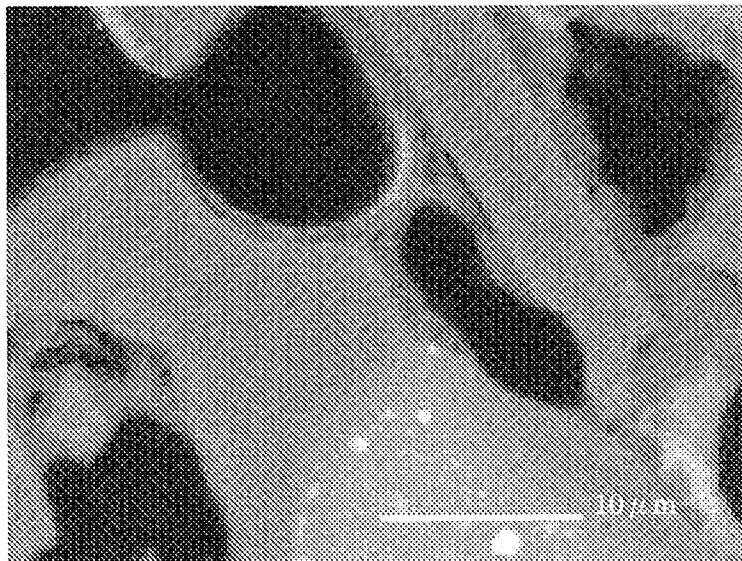
- [請求項1] 炭化珪素を主成分とするか又は炭化珪素と金属珪素を主成分とする基体と、
該基体の表面の少なくとも一部を覆う被膜と、
を備え、
前記被膜は、少なくともリチウム (Li)、アルミニウム (Al)、珪素 (Si)、酸素 (O) の4元素を含んだ相を主成分とする、炭化珪素質材料。
- [請求項2] 前記被膜は、カリウムを含まない、請求項1に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項3] 前記被膜は、リチウムアルミノシリケートを含む、請求項1又は2に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項4] 前記リチウムアルミノシリケートは、スポジューメンである、請求項3に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項5] 前記基体は、炭化珪素粒子が金属珪素によって結合された構造を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項6] 前記基体は、気孔率が20～70%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項7] 前記被膜は、最大膜厚が2～102 μm である、請求項1～6のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項8] 前記被膜は、膜重量割合が4.1～58.3 wt%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項9] 前記被膜は、酸化リチウム (Li_2O) : 1～37 wt%、酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 3～49 wt%、酸化珪素 (SiO_2) : 48～96 wt%の組成からなる、請求項1～8のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料で構成される、ハニカム構造体。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の炭化珪素質材料を利用した、電気加熱式触媒担体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B41/85(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B35/19(2006.01)i, C04B35/565(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, F01N3/027(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B41/85, B01D53/86, B01J35/04, C04B35/19, C04B35/565, C04B38/00, F01N3/027, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-275854 A (TYK Corp.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims 1, 2; paragraphs [0009], [0028], [0040], [0041], [0048] (Family: none)	1-4, 6-10 5, 11
Y	JP 2004-292197 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), paragraphs [0001], [0006], [0036] & US 2007/0001349 A1 & EP 1632462 A1 & WO 2004/085340 A1	5
Y	JP 2004-190565 A (NGK Insulators, Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claim 1; paragraph [0002] & US 2006/0121239 A1 & EP 1600432 A1 & WO 2004/052805 A1	5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2012 (13.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051940

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-221621 A (Ibiden Co., Ltd.), 04 September 1990 (04.09.1990), claim 1; page 2, lower left column, lines 1 to 6 (Family: none)	11
Y	JP 03-023307 A (Ibiden Co., Ltd.), 31 January 1991 (31.01.1991), claim 1; page 2, lower left column, lines 4 to 16 (Family: none)	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051940

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-10

Document 1: JP 2004-274854 A

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B41/85(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J35/04(2006.01)i, C04B35/19(2006.01)i, C04B35/565(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, F01N3/027(2006.01)i, F01N3/28(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. C04B41/85, B01D53/86, B01J35/04, C04B35/19, C04B35/565, C04B38/00, F01N3/027, F01N3/28

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

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
X Y	JP 2004-275854 A (東京窯業株式会社) 2004.10.07, 請求項 1, 2, 【0009】, 【0028】, 【0040】, 【0041】, 【0048】 (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5, 11
Y	JP 2004-292197 A (日本碍子株式会社) 2004.10.21, 【0001】, 【0006】, 【0036】 & US 2007/0001349 A1 & EP 1632462 A1 & WO 2004/085340 A1	5
Y	JP 2004-190565 A (日本碍子株式会社) 2004.07.08, 請求項 1, 【0	5

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

13.04.2012

国際調査報告の発送日

24.04.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

押見 幸雄

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

4139

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
	002】 & US 2006/0121239 A1 & EP 1600432 A1 & WO 2004/052805 A1	
Y	JP 02-221621 A (イビデン株式会社) 1990.09.04, 特許請求の範囲1, 第2頁左下欄第1行~第6行目 (ファミリーなし)	11
Y	JP 03-023307 A (イビデン株式会社) 1991.01.31, 特許請求の範囲1, 第2頁左下欄第4行~第16行目 (ファミリーなし)	11

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-10

文献1：JP 2004-275854 A

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。