

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508820
(P2005-508820A)

(43) 公表日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int.C1.⁷

C04B 33/13

F 1

C04B 33/13

テーマコード(参考)

A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-589421 (P2002-589421)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月2日 (2002.5.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月17日 (2003.11.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/013684
 (87) 國際公開番号 WO2002/092531
 (87) 國際公開日 平成14年11月21日 (2002.11.21)
 (31) 優先権主張番号 09/859,551
 (32) 優先日 平成13年5月17日 (2001.5.17)
 (33) 優先権主張國 米国(US)
 (81) 指定國 AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
 BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES
 , FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, K
 R, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
 NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN
 , TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 593150863
 サンゴバン セラミックス アンド プ
 ラスティクス, インコーポレイティド
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ, ワー¹
 セスター, ニュー ボンド ストリート
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミック媒体

(57) 【要約】

リシア輝石5~60重量%と、クレー及び長石を含むその他のセラミック形成成分95~40重量%とを含むセラミック成分を用いて製造されるセラミック媒体は、その媒体を形成する焼成時の収縮傾向が少なく、且つ改良された物性を有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リシア輝石5~60重量%と、その他のセラミック形成成分の合計重量を基準としてクレ-50~95重量%及び長石5~50重量%を含むその他のセラミック形成成分95~40重量%とを含む混合物から成形される未焼成体を焼成することによって得られるセラミック媒体であって、前記媒体の線収縮が焼成前の未焼成体の寸法と比較して、5%未満、好ましくは2.5%未満である、セラミック媒体。

【請求項 2】

前記混合物がリシア輝石成分を5~20重量%含む、請求項1に記載のセラミック媒体。

【請求項 3】

前記クレー成分のMBIが11~13meq/100gである、請求項1に記載のセラミック媒体。

10

【請求項 4】

前記リシア輝石が、酸化リチウムとして測定される量でリチウムを7.25~7.75重量%含有する、請求項1に記載のセラミック媒体。

【請求項 5】

(a) リシア輝石5~60重量%と、その他のセラミック形成成分の合計重量を基準にしてクレ-50~95重量%及び長石5~50重量%を含むその他のセラミック形成成分95~40重量%とを含む混合物を、所望の形状の未焼成体に成形する工程(すべての重量はセラミック形成成分の合計重量に対するものである)、及び

(b) この未焼成体を焼成してセラミック媒体を製造する工程、

を含み、前記セラミック形成成分を、焼成時に未焼成体の線寸法が5%を超えて縮小しない、より好ましくは2%以下の縮小であるように選択する、セラミック媒体の製造方法。

20

【請求項 6】

前記成形及び焼成の方法を、焼成時に未焼成体の線寸法が実際には増加し、結果的に正味の体積膨張をもたらすように選択する、請求項5に記載のセラミック媒体の製造方法。

【請求項 7】

400~800からの急激な温度降下を用いた過酷な熱衝撃試験処理において、粉碎強度の残留分率が、少なくとも85%、より好ましくは少なくとも98%である、請求項5及び/又は6に記載のセラミック媒体。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はセラミック媒体の生産、及び繰り返し熱サイクルを受ける物質移動の用途に有用な特殊な媒体に関する。この改良された媒体が役立つ分野の重要な例は、熱再生酸化剤(RTO)と関連している。熱サイクルに曝された従来の媒体は熱サイクルの間に体積寸法の変化を受け、特に摩削性の力あるいは熱酸化装置又は他の工業プロセス塔中の媒体の重みに由来する静的な力がかかった場合、それが弱点になり、結局は物理的完全性を失うことになる可能性がある。従って熱サイクルの間に寸法の変化の影響を受け難い媒体は、著しい利点を有するはずである。

【背景技術】**【0002】**

従来のセラミック媒体の別の問題は、焼成の間にそれらが本質的に大きな体積変化を受けることである。このような媒体は通常、クレー、長石、タルク、ケイ灰石、ジルコン砂、及び他の無機物など、適切なセラミック形成用原料をブレンドすることによって製造される。次いでこの混合物を成形可能な混合物にし、所望のセラミック媒体の形状を有するがまだ所望のセラミック媒体の物理的性質を有しない所謂「未焼成体」にし、この未焼成体を高温で焼成することによって媒体に転換する。この成分は、焼成の間に固体、液相、及び気相の焼成機構の組合せを介して相互に作用して、所期のセラミック材料を形成する。この問題点は、成形された未焼成体が焼成される場合、通常体積変化が起こり、それは容易に25~35%になる可能性がある。焼成は容積の限定されたキルン中で行われる。従つ

40

50

てそれは装入された未焼成体の体積の3/4~2/3の体積のセラミック製品を生産することができるに過ぎない。これはプロセスをきわめて非効率にする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

そこで熱サイクルによる体積変化又は物性の低下がほとんどないセラミック、あるいは焼成中の製品体積の減少による生産性の低下がほとんどない又は全くないセラミックをもたらす配合物及び焼成法を開発した。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、リシア輝石を5~60重量%、好ましくは5~20重量%と、その他のセラミック形成成分の合計重量を基準としてクレー50~95重量%及び長石5~50重量%を含むその他のセラミック形成成分を95~40重量%、好ましくは95~80重量%とを含む混合物から成形された未焼成体を焼成することによって得られるセラミック媒体を提供する。このセラミック媒体は、焼成前の未焼成体の寸法と比較して5%未満、好ましくは2.5%未満の線収縮を有する。

【0005】

本発明はさらに、

(a) リシア輝石5~60重量%、好ましくは5~20重量%と、その他のセラミック形成成分の合計重量を基準としてクレー50~95重量%及び長石5~50重量%を含むその他のセラミック形成成分95~40重量%、好ましくは95~80重量%とを含む混合物を成形して所望の形状の未焼成体にする工程(すべての重量がセラミック形成成分の合計重量に対するものである)、及び

(b) この未焼成体を焼成してセラミック媒体を生成する工程
を含み、これらセラミック形成成分は焼成時に未焼成体の線寸法が5%を超えては縮少しない、より好ましくは2%以下の縮小であるように選択される、セラミック媒体の生産方法を含む。

【0006】

特に好ましい混合物は、リシア輝石を5~20重量%、より好ましくは10~15重量%と、その他のセラミック形成成分を95~80重量%、より好ましくは90~85重量%とを含み、その他のセラミック形成成分は、その他のセラミック形成成分の合計重量を基準として、30~95重量%、好ましくは50~90重量%がカオリナイトクレーであり、また5~70重量%、好ましくは10~50重量%が長石である。

【0007】

リシア輝石は、リチウム及びナトリウムのアルミニノケイ酸塩の混合物である天然に産出する鉱物であり、この一般的な鉱物の二つが「クンツァイト(kuntzite)」及び「ヒッデンナイト(hiddenite)」である。その一般名は「黝(ユウ)輝石」である。この好ましい主要な無機物は、アルミニノケイ酸リチウムであり、酸化リチウムとして測定されるこの無機物のリチウム含量は約7.15~7.75重量%である。

【0008】

クレーは、アルミナ及びシリカの混合酸化物の総称であり、カオリン、ボールクレー、耐火粘土、チャイナクレーなどの鉱物が含まれる。好ましいクレーは、ボールクレーや耐火粘土などの高可塑性のクレーである。特に好ましいクレーは、メチレンブルーインデックス(「MBI」)が約11~13meq/100gである。

【0009】

用語「長石」は、本明細書ではソーダ、カリ及び石灰と、アルミナとのケイ酸塩を記述するために用いられる。

【0010】

石英、ジルコン砂、長石クレー、モンモリロナイト、カスミ石閃長岩などの他の成分もまた、得られる配合物が上記寸法変化の必要条件を満たすならば、本発明による配合物中

10

20

30

40

50

に少量のその他セラミック形成成分として存在してもよい。

【0011】

本発明のセラミック製品を製造するために一緒に焼成される成分は好ましくは、微粉の形態で供給され、水及び／又は押出助剤の添加によって成形可能な混合物にされる。成形は造形によってもよいが、通常は経済的な理由から、最初に押出を行い、続いて押出方向に垂直に切断して所望の長さにすることによって、成形物を作ることが要求される。

【0012】

焼成したセラミック媒体は、ASTM C-373によって測定される8体積%未満、好ましくは4体積%未満の見掛けの開放気孔率を有する。吸収される水の量はASTM C-373に記載の方法により測定され、4重量%未満、より好ましくは2重量%未満である。

10

【0013】

セラミック媒体を製造することができるプロセスは、成分を水などの混合用媒体と混ぜる工程、この混合物を押出又は造形などによって所望の形状に成形して未焼成体を形成する工程、次いでこの未焼成体を、会合した水を追い出すのに十分な温度で一定の時間、好ましくは数時間かけて乾燥する工程を含む。これは、未焼成体の脆い構造を崩壊させないようにするためにあり、通常は約120 未満、しばしば約70 未満で行われ約5時間続ける。次いで乾燥した未焼成体を1100～1300 のような高温で焼成する。この温度に約3～約20時間の一定の時間をかけて徐々に到達させ、通常は1～5時間維持してから、外界温度まで徐々に冷却するに任せる。

【0014】

本発明のセラミック媒体は、多数の貫通した通路を持つモノリスの形態を有することができるが、より適切にはこの媒体は、環、筒、球、ペレットなどの形状を持つランダムな又はダンプされた充填物の形態である。このような形状の媒体を、そのスペースが収容することが可能なかぎり多く、ランダムに組み込んだ状態で熱交換ユニット中に入れる。

20

【0015】

本発明によるセラミック媒体は、それらが800 の温度サイクルを受けた後で破碎強度の低下が一般に10%未満、好ましくは5%未満である点でさらに予想外の利点を有する。実際には、それらの破碎強度が増しているように思われるこもよくある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

次に本発明を下記の実施例に関して具体的に記述する。これらは例示を意図するものであり、本発明の態様の範囲を定めるものではない。

30

【0017】

実施例中で使用される材料は次のとおりであった。

【0018】

クレー：

〔ボールクレー〕「高可塑性」クレーとしてUnimin Co.又はK. T. Clay Co.によって供給されたもの。どちらの場合もメチレンブルーインデックス (MBI) は約11～13meq/100g である。このクレーは90重量%超が10 μm より細かいような粒度を有する粉末の形態である。

40

〔耐火粘土〕Cedar Heights Clay Co.によって供給されたもの。MBIは約7～8meq/100g であり、また粒度は0.5 μm ～20 μm の範囲にあり、平均粒度は約3～4 μm である。

【0019】

リシア輝石：

Gwalia Co.又はTantalum Mining Co.により供給された粉末形態のリシア輝石の精鉱である。粒度は約20～200 μm の範囲にあり、平均粒度は約85～95 μm 、また酸化リチウムとして測定されるリチウム含量は7.15～7.75重量%である。

【0020】

その他の無機物：

〔長石〕(a)少なくとも10%の粒度が40メッシュより粗く、且つ少なくとも70%の粒

50

度が100メッシュより粗い、30メッシュの処理グレード。酸化物として測定されるナトリウム及びカリウムの合計含量が少なくとも10重量%である。

(b) 酸化ナトリウム含量6.5重量%及び酸化カリウム含量約4.1重量%の、200メッシュナトリウム長石。

(c) 長石レキ岩。

(d) カスミ石閃長岩。

【実施例1】

【0021】

この実施例では、充填用媒体エレメントを調製するために本発明によるセラミック配合を用いて得た比較的低収縮のエレメントを、従来のセラミック配合を用いて調製した類似のエレメントと比較する。

【0022】

ボールクレー3814g(60重量%)及びリシア輝石2542g(40重量%)を含む配合バッチを作製し、高強度ミキサーを用いて2分間混合した。水(1300g又は配合物の乾燥重量の20.45%)を、ポリエチレングリコール64gと一緒に加え、混合をさらに2分間続けて押出し可能な混合物を生成した。次いでこれを、真空脱気装置を有するシングルピストン実験用押出機に供給し、ダイを介して押し出して一定の形状と貫通孔を有し、最大寸法約53.3mmの押出物を生成した。次いでこの押出物を小片に切断して、焼成の準備の整ったセラミック未焼成体成形物を生成した。

【0023】

この未焼成体成形物を110で4時間を若干超える時間乾燥し、次いでさやに入れ、最高温度1225に達するまで加熱速度3/分で電力を用いたキルン中において焼成した。温度をこのレベルに1時間保ってから、加熱速度と類似の速度で室温まで冷却させた。次いで焼成した成形物をそれらの最大寸法に沿って測定した。少なくとも5個の試料について少なくとも5ヶ所でカリパスによる測定値を取りその読みを平均した。次いでこの平均を、その押出物がそれを通して押し出された対応するダイ寸法の正確な測定値と比較した。ダイ寸法は53.264mmであった。試料の平均寸法は53.111mmであり、これは線収縮が0.33%に過ぎないことを表す。

【0024】

比較用の基準を作製するために、リシア輝石成分を、同じグラム数の(a)微細ナトリウム長石、(b)長石れき岩、及び(c)かすみ石閃長岩によって置き換えた一連の3種類の従来の配合物を作製した。これらの3種類のバッチを、本発明の配合物と厳密に同一のやり方で、混合し、成形物にし、乾燥し、また焼成した。これらの平均最長寸法は、45.961mm、47.457mm、及び44.160mmであった。これは、それぞれ13.78%、10.97%、及び15.73%の線収縮値になる。

【実施例2】

【0025】

この実施例では、あるディスク形状及び最小気孔率を有する試料を、2種類の異なる焼成温度での線寸法の変化率によって評価する。

【0026】

耐火粘土240g(80重量%)及びリシア輝石60g(20重量%)からなる配合バッチを高強度ミキサー中で2分間混合し、次いで水9g(バッチの乾燥重量の3%)を加え、混合をさらに2分間続けた。この結果、フリーフロー性粉末が得られ、これを静水圧ハンドプレスを用いて圧力約12,000psi(82.7×10^6 N/m²)でプレス成形して直径25.4mmのディスクにした。これらディスクを110で少なくとも4時間乾燥してから、実施例1で用いたものと同じキルン中において同じ条件下で焼成した。このやり方で作製した6個のディスクの平均直径を求め、この結果ディスクの直径が実際には平均で0.88%膨張したことを示した。

【0027】

キルン中で達する最高温度を1225の代わりに1150にしたことを除いてはまったく同じやり方で、別の組の6個のディスクを同じバッチから調製した。これらは平均1.95%の

10

20

30

40

50

線膨張を示した。

【実施例3】

【0028】

この実施例では長石成分を加えた試料を調製し、寸法変化への効果を評価するのに加えて、得られた試料の気孔率を調べた。測定は2つの異なる焼成温度で行った。

【0029】

ボールクレー8.17kg(36重量%)、リシア輝石9.08kg(40重量%)、及び長石5.45kg(24重量%)を含む配合物を調製した。この配合物を高強度ミキサー中で2分間混合し、次いで水3.52kg(乾燥配合物重量の15.5%)を加え、混合をさらに2分間続けた。この結果、押出可能なバッチが得られ、これを12.7mm平方のダイを設けたことを除いては実施例1で用いたのと同じ押出機に供給した。押出物を15.24cm間隔で切断して一連の未焼成体の棒材を作製し、次いで65.6で4時間乾燥し、その後で平均断面(幅)寸法を求め、12.52mmであることが分かった。

【0030】

これらの乾燥した未焼成体の棒材の一部分を最高温度1210まで熱し、別の部分は最高温度1250まで熱した。各ケースにおいて、実施例1で述べた焼成条件及び装置を使用し、最高温度のみが異なっていた。焼成後、1210で焼成した棒材の平均幅寸法は12.42mmであり、またより高温で焼成した棒材の場合はその対応する測定値は12.60mmであった。従ってより低温で焼成した棒材の変化率は0.811%(収縮)であり、またより高い焼成温度で作製した棒材の場合は0.61%の膨張が起こった。

【0031】

次いでこれらの試料について、ASTM C-373水吸収法に記載された方法を用いて開放気孔率を測定した。得られた値は、低温及び高温で焼成した棒材についてそれぞれ、4.3%及び6.6%であった。同じボールクレー及び長石の混合物だがリシア輝石を含まない混合物から製造され、同じ気孔率を有する典型的なセラミックエレメントは、約4~8%の線収縮を有することが知られている。これは本発明によるセラミックエレメントが、従来技術の製品中に存在するものと似た範囲の気孔率を含有する場合でさえ、焼成したときに少ない寸法変化を維持することを示す。

【実施例4】

【0032】

この実施例は、本発明の特徴をなすセラミック配合物の耐熱衝撃性及び他の物理的パラメータを評価する。

【0033】

実施例3で用いたものと同様の組成を有するバッチを同じ手順を用いて作製し、これを、押出ダイのシリンダー断面が複数の三角形断面の貫通孔を備えた85mmの直径を有し、焼成温度が1210であり、また冷却を20時間にわたって行ったことを除いては同じやり方で、押し出し、乾燥し、また焼成した。次いでこのようにして得た焼成片をX線回折解析、並びに気孔率、密度、及び破碎強度の測定試験にかけた。

【0034】

材料密度及び見掛けの気孔率(ASTM C-373の方法により測定)は、それぞれ2.15g/cc及び7.0%であった。X線回折解析は、ケイ酸リチウムアルミニウムの「拡張」結晶形である

型リシア輝石に該当する単一の主ピークを示した。粉碎強度は、12.7mm径の4個の等間隔に隣接するアルミナ球上に支持された水平の向きの個々の片について、評価中の片の上面の中心に配置した第5の同様な球に負担をかけて測定した。荷重を、その点で荷重の読み取り値が突然降下する破壊が起こるまで、次第に増加した。10個の試料から測定された平均粉碎強度は75.36kgであり、また測定値群内の標準偏差は15.89kgであった。

【0035】

10個の試料片を炉中に置き816に加熱し、この温度に1時間保った。次いで片を急いで取り出し、室温水中に落とした。これにより、約800の温度までほぼ瞬時に冷却された。片は破壊もひび割れもしなかった。これらを乾燥した後、前述の同じやり方で破碎強度

10

20

30

40

50

を試験した。ここでは、平均破碎強度は87.62kgであり、標準偏差はこの場合もまた15.89kgであった。温度サイクルの結果として強度が増加したと統計的に結論することは危険であるかも知れないが、粉碎強度の低下がなかったことは間違いない明らかである。

【実施例5】

【0036】

この実施例は、これらの結論の妥当性を確認するために、わずかに異なる条件下で基本的に実施例4を繰り返す。

【0037】

同じ割合で混合されたセラミック成分を用いて、水を配合物の乾燥重量の15.65%の代わりに14.2%を加えたという唯一の違いを有する押出し可能な配合物を作製した。押出ダイの形状が多数の三角形貫通孔を有するリングに相当することを除いては同じ押出機を用いてこの混合物を押し出し、直径約68mmを有する成形物を作製した。押出した成形物を押し出し方向に垂直に切断して複数のセラミック未焼成体片を作製し、実施例4で述べた同じ条件下で乾燥した。直径の最大及び最小値を記録し、各々について平均値を導出し、5個のランダムに選択した片についてこの結果を平均することにより、乾燥した未焼成体片の外径を求めた。得られた平均値は65.52mmであった。

【0038】

未焼成体をさやに入れ、温度が最高温度1210℃に達するまで70℃/時ずつ温度上昇するキルン中で焼成した。温度を3時間このレベルに保ってから、20時間かけて室温まで冷却させた。未焼成体の直径を測定したのと同じやり方で、焼成試料の直径を測定した。焼成後の平均直径は65.44mmであり、平均線収縮0.12%及び計算上の体積収縮0.35%を示した。

【0039】

この実験の繰り返しで、同一の未焼成体試料の別の群を同じ装置で焼成した。但しここでは、加熱速度73℃/時及び保持温度1230℃で焼成した。次いでこれら試料を同じ測定法にかけ、その結果、平均直径65.01mmを示した。これは平均線収縮0.78%、及び計算上の体積収縮2.3%に相当する。

【0040】

これら焼成した試料を、実施例4で述べた通常の方法で、粉碎強度及び耐熱衝撃性について試験した。焼成片の平均強度は61.29kgであり、また427℃で1時間保ち、次いで室温水中に落とした後の粉碎強度は82.63kgであった。これらの数字は先の実施例から学んだ知識を立証しているように見える。

【実施例6】

【0041】

セラミック粉末の3つのバッチを、30メッシュ耐火粘土、20メッシュ長石、及びリシア輝石粉末の混合物として調製した。以下ではこの実施例中で「標準」と呼ぶ第一のバッチは、耐火粘土408g(60重量%)及び長石272g(40重量%)から構成された。以下では11.8%リシア輝石と呼ぶ第二のバッチは、耐火粘土408g(60重量%)、長石192g(28.2重量%)、及びリシア輝石80g(11.8重量%)から構成された。以下では17.6%リシア輝石と呼ぶ第三のバッチは、耐火粘土408g(60重量%)、長石152g(22.4重量%)、及びリシア輝石120g(17.6重量%)から構成された。

【0042】

各バッチの成分を高強度ミキサー中で1分間混合した。次いで脱イオン水120g(乾燥重量に基づいて17.65重量%)を加え、材料が均一な稠度を形成するまで混合を続けた。次いで各バッチ混合物を、実験室規模のオーガー式押出機に供給し、断面寸法16.5mm×13.5mmの長方形のダイを通して押し出した。次いで各バッチから得られた押出未焼成体を押し出し方向に垂直に切断して25mmの長さにした。これら未焼成体の断片を十分に乾燥し、それについて2つの切られていない寸法(幅)のうち長い方を測定した。次いでこれら断片を3℃/分で最高温度1170℃まで焼成し、1170℃で2時間均熱させた。焼成後、これら断片の幅寸法を再度測定し、線収縮を計算した。標準、11.8%リシア輝石、及び17.6%リシ

10

20

30

40

50

ア輝石に対する線収縮%は、それぞれ2.35、2.71、及び2.44であった。次いでこれら試料の水吸収%を測定した（ASTM標準C-373）。標準、11.8%リシア輝石、及び17.6%リシア輝石に対する水吸収%の値は、それぞれ6.03、2.37、及び1.63であった。これは、相対的に同一の線収縮の場合、リシア輝石の添加が水吸収%を減少させる可能性があることを示す。

【0043】

数個の焼成試料を、700¹⁰に加熱し、室温水19L中に入れて急冷することによって、熱的に衝撃を与えた。この熱的に衝撃を与えた試料について、各試験組成の衝撃を与えていない試料と比較して強度を測定した。これら25mm断片の切断端（押出し方向に垂直）を、平坦且つ平行に加工した。次いで許容限度10,000kgのインストロン荷重測定装置を用いて、個々の片の粉碎強度を、窒化ケイ素の球状の台に取り付けて押出し方向で測定した。このインストロン荷重測定装置では、試料を平行に配置鋼製プレートの間に置き、プレートが速度25mm/分で互いに動かされる。破壊はインストロン装置の荷重読取値が突然降下したときに起こり、その最大読取値が粉碎強度である。熱処理しなかった標準、11.8%リシア輝石、及び17.6%リシア輝石試料の平均粉碎強度は、それぞれ167Mpa、254Mpa、及び272Mpaであった。標準、11.8%リシア輝石、及び17.6%リシア輝石試料についての急冷試料の平均粉碎強度は、それぞれ137、215、及び256MPaであった。これは標準、11.8%リシア輝石、及び17.6%リシア輝石試料の残留強度がそれぞれ82、85、及び94%であることを表す。

【実施例7】

【0044】

セラミック粉末混合物の3つのバッチを、30メッシュ耐火粘土、50メッシュ長石、及びリシア輝石粉末の混合物として調製した。以下ではこの実施例中で「標準」と呼ぶ第一のバッチは、耐火粘土408g（60重量%）及び長石272g（40重量%）から構成された。以下では5%リシア輝石と呼ぶ第二のバッチは、耐火粘土30gが387.6g（57重量%）、長石258.4g（38重量%）、及びリシア輝石34g（5重量%）から構成された。以下では20%リシア輝石と呼ぶ第三のバッチは、耐火粘土30gが326.4g（48重量%）、長石217.6g（32重量%）、及びリシア輝石136g（20重量%）から構成された。

【0045】

標準バッチの成分を高強度ミキサー中で1分間混合した。次いで脱イオン水120gを加え（乾燥重量に基づいて17.65%）、材料が均一な稠度を形成まで混合を続けた。5%リシア輝石及び20%リシア輝石のバッチの場合は、耐火粘土及び長石と一緒に高強度ミキサー中で1分間混合した。リシア輝石は高せん断ミキサーを用いて水中に予め分散させた。次いでこのリシア輝石溶液をミキサー中でもう他の成分に加え、これらを材料が均一な稠度を形成するまで高強度モードで混合した。

【0046】

次いで各バッチ混合物を実験室規模のオーガー式押出機に供給し、断面寸法16.5mm×13.5mmの長方形のダイを通して押し出した。次いで各バッチから得られた押出未焼成体を、押出し方向に垂直に切断して25mmの長さにした。これら未焼成体の断片を十分に乾燥し、それぞれについて2つの切られていない寸法（幅）のうち長い方を測定した。次いでこれら断片の組の各5個を、最高温度1140、1170、及び1200まで3/分で焼成し、最高温度で2時間均熱させた。焼成後、これら断片の幅を再度測定し、線収縮を計算した。1140⁴⁰での標準、5%リシア輝石、及び20%リシア輝石に対する線収縮%の値は、それぞれ3.72、4.35、及び3.99であった。1170での標準、5%リシア輝石、及び20%リシア輝石に対する線収縮%の値は、それぞれ4.13、4.01、及び2.60であった。1200での標準、5%リシア輝石、及び20%リシア輝石に対する線収縮%の値は、それぞれ4.27、4.18、及び-3.46（線膨張）であった。これは20%リシア輝石を予め分散させた物が、1170及び1200まで焼成した場合、標準と比べて線収縮が小さいことを示す。

【0047】

次いでこれらの試料の水吸収%を測定した（ASTM標準C-373）。1140での標準、5%リ

10

20

30

40

50

シア輝石、及び20%リシア輝石に対する水吸収%の値は、それぞれ4.97、3.34、及び0.12であった。1170での標準、5%リシア輝石、及び20%リシア輝石に対する水吸収%の値は、それぞれ3.47、0.81、及び0.03であった。1200での標準、5%リシア輝石、及び20%リシア輝石に対する水吸収%の値は、それぞれ2.63、0.02、及び0.23であった。これは5%及び20%のリシア輝石を予め分散添加させることが、標準と比べて1140、1170、及び1200での水吸収レベルを低減させることを示す。

【0048】

この試験は、予め分散させたリシア輝石の5重量%の添加により、焼成体は4.0%～4.5%の線収縮を有することができるることを示す。これはまた、上記焼成体の水吸収を焼成温度で調整することができ、1140における3.34%から、1170における0.81%を経由して1200における0.02%にできることを示す。
10

【0049】

この試験は、予め分散させたリシア輝石の20重量%添加により、焼成体は0.25%未満の水吸収を有することができるることを示す。これはまた、上記焼成の線収縮を焼成温度で調整することができ、1140における3.99%から、1170における2.60%を経由して1200における-3.46%（線膨張）にできることを示す。

【手続補正書】

【提出日】平成16年2月10日(2004.2.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

従来のセラミック媒体の別の問題は、焼成の間にそれらが本質的に大きな体積変化を受けることである。このような媒体は通常、クレー、長石、タルク、ケイ灰石、ジルコン砂、及び他の無機物など、適切なセラミック形成用原料をブレンドすることによって製造される。次いでこの混合物を成形可能な混合物にし、所望のセラミック媒体の形状を有するがまだ所望のセラミック媒体の物理的性質を有しない所謂「未焼成体」にし、この未焼成体を高温で焼成することによって媒体に転換する。この成分は、焼成の間に固体、液相、及び気相の焼成機構の組合せを介して相互に作用して、所期のセラミック材料を形成する。この問題点は、成形された未焼成体が焼成される場合、通常体積変化が起こり、それは容易に25～35%になる可能性がある。焼成は容積の限定されたキルン中で行われる。従つてそれは装入された未焼成体の体積の3/4～2/3の体積のセラミック製品を生産することができるに過ぎない。これはプロセスをきわめて非効率にする。

例え特開昭56-109869号公報は、50～95%のガラス(SiO₂が68.5%、Al₂O₃が19.8%、Li₂Oが3.7%、TiO₂が1.9%、ZrO₂が2.0%及びP₂O₅が1.2%)、3～30%のカオリンクレー、及び2～30%の長石を含有する混合物を開示しており、この混合物は1000～1300の温度に加熱する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミック媒体を形成するための焼成したときに収縮が小さい未焼成体であって、リシア輝石5～60重量%及びその他のセラミック形成成分95～40重量%を含む混合物から成形され、前記その他のセラミック形成成分が、クレー50～95重量%及び長石5～50重量%を含み（これらその他のセラミック形成成分の合計重量を基準として）、前記リシア輝石が

、酸化リチウムとして測定される量でリチウムを7.25～7.75重量%含有し、それによって1100～1300の温度で焼成したときの線収縮が、焼成前の未焼成体の寸法と比較して2.5%未満である、セラミック媒体を形成するための焼成したときに収縮が小さい未焼成体。

【請求項2】

前記混合物がリシア輝石成分を5～20重量%含む、請求項1に記載の未焼成体。

【請求項3】

前記クレー成分のMBIが11～13meq/100gである、請求項1に記載の未焼成体。

【請求項4】

(a) リシア輝石5～60重量%及びその他のセラミック形成成分95～40重量%を含む(これらのセラミック形成成分の合計重量を基準として)混合物であって、前記その他のセラミック形成成分が、クレー50～95重量%及び長石5～50重量%を含む(これらその他のセラミック形成成分の合計重量を基準として)混合物を、所望の形状の未焼成体に成形する工程、及び

(b) この未焼成体を、1100～1300の温度で焼成してセラミック媒体を製造する工程、

を含み、焼成時に未焼成体の線寸法の収縮が2.5%以下であるように前記セラミック形成成分が選択されている、セラミック媒体の製造方法。

【請求項5】

前記成形及び焼成工程を、焼成時に未焼成体の線寸法が実際には増加し、結果的に正味の体積膨張をもたらすように選択する、請求項4に記載のセラミック媒体の製造方法。

【請求項6】

400～800からの急激な温度降下を用いた過酷な熱衝撃試験処理において、粉碎強度の残留分率が少なくとも85%である、請求項4又は5に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/13684
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B33/24 C04B35/19		
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) IPC 7 C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! retrieved from STN Database accession no. 115:188525 XPO02208581 abstract & CN 1 049 839 A (PEOP. REP. CHINA) 13 March 1991 (1991-03-13) --- -/-/	1,2,4,5, 7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 2 August 2002		Date of mailing of the international search report 16/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/13684

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online!' retrieved from STN Database accession no. 96:56816 XP002208582 abstract & JP 56 109869 A (NARUMI CHINA CORP.) 31 August 1981 (1981-08-31) & DATABASE WPI Week 198141 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1981-74989D abstract -----</p>	1, 4, 5, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/13684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1049839	A 13-03-1991	NONE	
JP 56109869	A 31-08-1981	NONE	

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 レイド, ジョン エス.

アメリカ合衆国, オハイオ 44691, ウースター, エバーグリーン ドライブ 3296

(72)発明者 ジマンスキー, トーマス

アメリカ合衆国, オハイオ 44236, ハドソン, ブルー ヘロン ドライブ 2705

(72)発明者 ハーディー, アン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01720, アクトン, アーリントン ストリート 284

(72)発明者 サルバトーレ, ジェイムズ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01590, サットン, ストーン スクール ロード 22

(72)発明者 マンガウディス,マイケル ジェイ.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01609, ウォーセスター, チェスナット ヒル レーン