

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/027783 A1

(43) 国際公開日
2011年3月10日(10.03.2011)

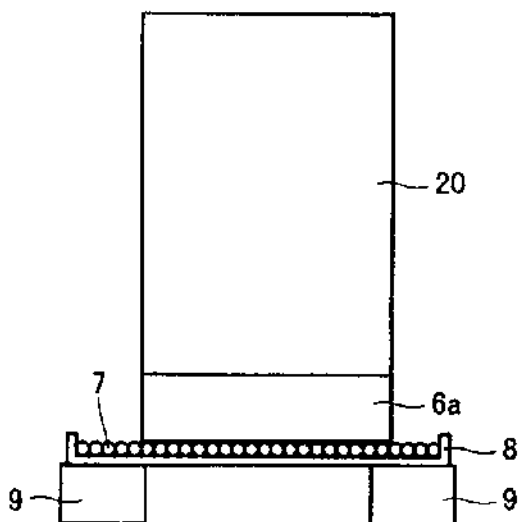
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/64 (2006.01) F27D 3/12 (2006.01)
C04B 35/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064930
- (22) 国際出願日: 2010年9月1日(01.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-203003 2009年9月2日(02.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 真喜男(KIMURA, Makio) [JP/JP]; 〒7920026 愛媛県新居浜市久保田町1-10-15 Ehime (JP). 鈴木 敬一郎(SUZUKI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒7920871 愛媛県新居浜市八幡3-3-3 Ehime (JP). 鳴海 雅之(NARUMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒7920811 愛媛県新居浜市庄内町1-13-17-301 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BI, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FIRED CERAMIC BODY

(54) 発明の名称: セラミックス焼成体の製造方法

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a fired ceramic body, by which a fired body having a large shrinkage during the firing (firing shrinkage) is able to be produced without deteriorating the molded shape thereof such as a honeycomb shape. Specifically disclosed is a method for producing a fired ceramic body comprising a step of firing a molded body, which is characterized in that the linear shrinkage of the dimensions of the fired body relative to the dimensions of the molded body (linear shrinkage (%) = (dimensions of molded body - dimensions of fired body)/(dimensions of molded body) × 100) is not less than 1% and the molded body is arranged on a spherical particle layer and fired thereon.

(57) 要約: 本発明の目的は、ハニカム形状などの成形体形状を損なわず、焼成時の収縮率(焼成収縮率)が大きい焼成体を製造する方法を提供することにある。本発明のセラミックス焼成体の製造方法は、成形体を焼成する工程を含むセラミックス焼成体の製造方法であって、成形体の寸法に対する焼成体の寸法の線収縮率(線収縮率(%) = (成形体の寸法 - 焼成体の寸法) / (成形体の寸法) × 100)が1%以上であり、球状粒子層上に配置した前記成形体を焼成することを特徴とする。

WO 2011/027783 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：セラミックス焼成体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス焼成体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] セラミックスは、その構成元素によって分類でき、多くの種類のセラミックスが知られている。中でも、チタン酸アルミニウム系セラミックスは、構成元素としてチタンおよびアルミニウムを含み、X線回折スペクトルにおいて、チタン酸アルミニウムの結晶パターンを有するセラミックスであって、耐熱性に優れ、低熱膨張性であるセラミックスとして知られている。チタン酸アルミニウム系セラミックスは、従来からルツボのような焼結用の治具などとして用いられてきており、近年では、ディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出される排ガスに含まれる微細なカーボン粒子を捕集するためのセラミックスフィルターを構成する材料として、産業上の利用価値が高まっている。

[0003] チタン酸アルミニウム系セラミックスの製造方法としては、チタニアなどのチタニウム源化合物の粉末（以下において、チタニウム源粉末ということがある）およびアルミナなどのアルミニウム源化合物の粉末（以下において、アルミニウム源粉末ということがある）を含む原料混合物を焼成する方法が知られている（特許文献1）。

[0004] しかし、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む原料粉末または該原料粉末の成形体を焼成することによりチタン酸アルミニウムを調製する場合、焼成時に大きく収縮する、すなわち、焼成収縮率が高いという課題を有していた。焼成収縮率が高いと、焼成時に割れが発生しやすくなる。

[0005] かかる課題を解決すべく、特許文献2には、特定の粒径分布特性を示すチタニア粉末、およびアルミナ粉末を含有する原料混合物をハニカム形状に成形し、該成形体を焼成することによりチタン酸アルミニウム質セラミックハ

ニカム構造体を製造する方法が開示されている。

[0006] また、一般にセラミックス焼成体の製造においては、上記のように焼成時に発生する割れを防止するための種々の方法が検討されている（たとえば、特許文献3など）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第05/105704号パンフレット

特許文献2：国際公開第08/078747号パンフレット

特許文献3：特開平7-208873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一方、チタン酸アルミニウム系セラミックスからなる焼成体を、たとえば上記セラミックスフィルターに適用する場合、フィルター性能（排ガス処理能力、高すす堆積能力、圧力損失等）向上の観点から、これを構成するチタン酸アルミニウム系焼成体には、多孔性に優れる（大きい細孔径および開気孔率を有する）ことが要求される。また、チタン酸アルミニウム系セラミックスからなる多孔質セラミックス成形体を、上記セラミックスフィルター、特には、ディーゼルエンジンの排ガスフィルター（ディーゼル微粒子フィルター；Diesel Particulate Filter、以下DPFとも称する）に適用する場合、該成形体には、適切に制御された細孔特性（細孔径、細孔分布など）を有することが求められる。

[0009] このようなフィルターは、図1の模式図に示すようなセラミックスハニカム構造体10を含む。図1に示すセラミックスハニカム構造体10は、複数の流路3を形成する隔壁2と外周壁1とからなるハニカム形状を有し、複数の流路3は互い違いに封止部5aにより封止されている。図1のI I-I Iに沿った断面図を図2に示す。上記セラミックスハニカム構造体10は、上流側が封止部5aにより封止された流路4と下流側が封止部5bにより封止

された流路3とが交互に配置された構造を有する。図1および図2に示すように、セラミックスハニカム構造体の全体にわたりハニカム形状が正確に形成されていることで、フィルター性能がより高いものとなる。

[0010] 上記課題に鑑み、本発明の目的は、ハニカム状などの成形体形状を損なうことなく、焼成時の線収縮率（焼成収縮率）が大きい焼成体を製造しうる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、セラミックス焼成体の製造方法に関し、成形体を焼成する工程を含むセラミックス焼成体の製造方法であって、成形体の寸法に対する焼成体の寸法の線収縮率（線収縮率（％）＝（成形体の寸法－焼成体の寸法）／（成形体の寸法）×100）が1％以上であり、球状粒子層上に配置した前記成形体を焼成することを特徴とする。前記成形体は、球状粒子層上に直接、または台座を介して配置することが好ましく、前記台座は未焼成台座であることがより好ましい。

[0012] 上記球状粒子の平均直径が0.03mm以上3mm以下であることが好ましい。また、上記球状粒子の真球度が0.6以上1.0以下であることが好ましい。

[0013] 上記球状粒子は、安定化酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩化合物、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウムマグネシウム、チタン酸マグネシウム、窒化チタニウムからなる群より選択される1つの化合物または2つ以上の混合物であることが好ましい。

[0014] 上記成形体として、球状粒子上に配置される面の断面積が7850mm²以上であり、高さが50mm以上、重量が500g以上の場合、または上記成形体を構成する原料中に有機物を質量比で10％以上含む場合に、本発明の方法が好適に用いられる。

[0015] 上記成形体の形状としては、たとえばハニカム形状とすることができる。本発明の方法には、上記成形体が、(i)アルミニウム源粉末およびチタニウム

源粉末を含み、成形体は焼成によりチタン酸アルミニウム組成物を形成する態様、(ii) アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、およびマグネシウム源粉末を含み、成形体は焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウム組成物を形成する態様、(iii) アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末、およびケイ素源粉末を含み、成形体は焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウム組成物を形成する態様が含まれる。

[0016] 上記成形体において、 Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と、 TiO_2 換算のチタニウム源粉末のモル比は、 $3.5 : 6.5 \sim 4.5 : 5.5$ であることが好ましい。また、 Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と TiO_2 換算のチタニウム源粉末の合計量に対する、 MgO 換算のマグネシウム源粉末のモル比が、 $0.03 \sim 0.12$ であることや、 SiO_2 換算のケイ素源粉末の含有量が、 Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と TiO_2 換算のチタニウム源粉末の合計量100質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部であることも好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の製造方法によれば、焼成による割れがない状態で、成形体からの収縮率が高い焼成体を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] セラミックスハニカム構造体の一例を示す模式図である。

[図2] 図1のI-I-I-Iに沿った断面図である。

[図3] 焼成工程における成形体の配置の一例を示す模式図である。

[図4] 脱脂工程における成形体の配置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、以下の実施の形態の説明では、図面を用いて説明しているが、本願の図面において同一の参照符号を付したものは、同一部分または相当部分を示している。また、本発明は図面に示される形態に限定されるものではない。

[0020] <セラミックス焼成体の製造方法>

本発明におけるセラミックス焼成体は、成形体を焼成する工程（以下にお

いて焼成工程ということがある)を含むセラミックス焼成体の製造方法により製造される。本発明の製造方法には、後述のように、成形体を乾燥させる乾燥工程や、焼成工程の前に施される脱脂工程などの他の工程を含んでもよい。本発明において成形体とは、未焼成のセラミックス成形体をいい、成形後の乾燥工程の後や脱脂工程の後の成形体も含む。

[0021] 図3は上記焼成工程における成形体の配置の一例を示す模式図である。本発明のセラミックス焼成体の製造方法は、図3に示すように、成形体20を、球状粒子7上に配置した状態で焼成することを特徴とする。球状粒子は、水平台8(平板、敷物など)上に敷くことができる。球状粒子7と成形体20の間には図3に示すように台座6aを配置してもよく、台座6aとして、未焼成台座を用いることが好ましい。未焼成台座の線収縮率に対する、成形体の線収縮率の比(成形体の線収縮率/未焼成台座の線収縮率)は0.8~1.2であることが好ましく、より好ましくは0.9~1.1である。また、後述する脱脂工程と同様に、未焼成台座と焼成台座を積層して用いてもよい。上記球状粒子7は、水平台8の表面全体を覆うように配置すればよく、少なくとも成形体20の底面全体の面積と同じかそれよりも大きい領域に配置する。

[0022] 水平台8は、図3に示すようにスペーサー9上に配置することが好ましい。スペーサーを用いることで、成形体全体に効率よく熱を伝播させることができる。また、焼成工程において上記台座6aを用いた場合であっても、球状粒子の存在により、成形体が収縮することで底面に発生する摩擦力を緩和する効果は奏される。上記水平台の形状は特に限定されず、このような焼成において用いられる公知のムライト製の敷物などを用いることができる。

[0023] <球状粒子>

本発明において、上記球状粒子は成形体を焼成する際の収縮で発生する応力による成形体または焼成体に発生する割れを防止するために用いる。本発明者らは、球状粒子を配置することにより、成形体の底面に掛かる摩擦が軽減され、その結果、焼成の際与えられる応力を緩和することができ、従来の

方法では焼成体に発生していた割れを防止できることを見出した。球状粒子は、上記のように水平台上に配置すればよく、成形体と直接接するように配置してもよいし、台座を介して配置してもよい。

[0024] 上記球状粒子は、その上に積載する成形体の形状（大きさ、質量）にもよるが、平均直径が0.03mm以上3mm以下であることが好ましい。球状粒子の平均直径は0.1mm以上0.5mm以下であることがより好ましい。球状粒子がこのような平均直径を満たす場合は、成形体の焼成時に成形体の底面に掛かる摩擦力が低減され、焼成の際与えられる応力をより軽減することができ、焼成体全体にわたり割れの発生を防ぐことができる。このような効果は、特にハニカム形状を有する成形体を焼成する際に顕著である。

[0025] 上記球状粒子の直径の 3σ は±0.1mm程度であるものを配置することが望ましい。このように同程度の直径を有する球状粒子を配置することによって、成形体を球状粒子上に安定に積載することができ、また、応力の緩和が均一となるので、焼成体の割れの発生をより確実に防止することができる。本発明において、上記球状粒子の直径は、顕微鏡観察により決定されるHeywood径であり、平均直径はHeywood径の相加平均によって求められる値である。

[0026] 上記球状粒子は、それぞれの粒子の真球度が0.6以上1.0以下であることが望ましい。球状粒子の真球度が上記範囲を満たす場合は、成形体を球状粒子上に安定に積載することができ、また、焼成時に成形体から球状粒子に掛かる応力を緩和することができる。本発明における真球度は、顕微鏡観察写真の画像解析により決定される球状粒子の周長から、真球度＝（球状粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長）／（測定された球状粒子の周長）により決定される値をいう。

[0027] 上記球状粒子は、水平台表面上に単層で配置するかまたは2層以上の積層状態として配置してもよいが、球状粒子の直径の 3σ が上記のように±0.1mm程度である球状粒子を単層で敷物表面に敷き詰めるように配置し、例えば球状粒子層の厚みが好ましくは0.1mm以上0.5mm以下の場合に

、特にハニカム形状を有する焼成体の割れの発生を完全に阻止することができる。上記のように球状粒子を単層で配置した場合は、積層状態とした場合に比べて、特にハニカム形状を有する成形体の底面に対する摩擦係数を軽減することができ、この摩擦係数の低減が焼成の際に与えられる応力の緩和効果をもたらすことがわかった。

[0028] 本発明における上記球状粒子は、安定化酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩化合物、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウムマグネシウム、チタン酸マグネシウム、窒化チタニウムからなる群より選択される1つの化合物または2以上の混合物を用いることができる。このような化合物の球状粒子は、上記直径および真球度を満たすものを調整し易い。上記のように混合物を用いても、球状粒子の直径が同程度であれば本発明の効果は奏される。

[0029] <原料粉末>

本発明における焼成体は、たとえば、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末などの原料粉末を含む原料混合物の成形体を焼成することにより製造することができる。上記原料混合物にはマグネシウム源粉末やケイ素源粉末を含んでもよい。原料粉末にアルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含む場合は、焼成によりチタン酸アルミニウム組成物が形成される。原料粉末にアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末およびマグネシウム源粉末を含む場合、またはさらにケイ素源粉末を含む場合は、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウム組成物が形成される。本発明において、少なくともアルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を原料粉末を含む原料混合物を焼成することにより形成される組成物を、チタン酸アルミニウム系焼成体という。このような原料混合物を用いて得られるチタン酸アルミニウム系焼成体は、チタン酸アルミニウム系結晶からなる焼成体である。

[0030] 本発明において用いられる原料混合物に含有されるアルミニウム源粉末は、チタン酸アルミニウム系焼成体を構成するアルミニウム成分となる物質の

粉末である。アルミニウム源粉末としては、たとえば、アルミナ（酸化アルミニウム）の粉末が挙げられる。アルミナは、結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であってもよい。アルミナが結晶性である場合、その結晶型としては、 α 型、 γ 型、 δ 型、 θ 型、などが挙げられ、 α 型のアルミナが好ましく用いられる。

[0031] 上記アルミニウム源粉末は、空气中で焼成することによりアルミナに導かれる物質の粉末であってもよい。かかる物質としては、たとえばアルミニウム塩、アルミニウムアルコキシド、水酸化アルミニウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。

[0032] アルミニウム塩は、無機酸との塩であってもよいし、有機酸との塩であってもよい。無機塩として具体的には、たとえば、硝酸アルミニウム、硝酸アンモニウムアルミニウムなどのアルミニウム硝酸塩；炭酸アンモニウムアルミニウムなどのアルミニウム炭酸塩などが挙げられる。有機塩としては、たとえば、蔞酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

[0033] また、アルミニウムアルコキシドとして具体的には、たとえば、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムsec-ブトキシド、アルミニウムtert-ブトキシドなどが挙げられる。

[0034] 水酸化アルミニウムは結晶性であってもよく、不定形（アモルファス）であってもよい。水酸化アルミニウムが結晶性である場合、その具体的な結晶型としては、たとえば、ギブサイト型、パイヤライト型、ノロソトランダイト型、ペーマイト型、擬ペーマイト型などが挙げられる。アモルファスの水酸化アルミニウムとしては、たとえば、アルミニウム塩、アルミニウムアルコキシドなどのような水溶性アルミニウム化合物の水溶液を加水分解して得られるアルミニウム加水分解物も挙げられる。

[0035] 本発明において、アルミニウム源粉末としては、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 上記のなかでも、アルミニウム源粉末としては、アルミナ粉末が好ましく

用いられ、より好ましくは、 α 型のアルミナ粉末である。なお、アルミニウム源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0037] 上記アルミニウム源粉末としては、市販品をそのまま用いることもできるし、あるいは、市販品のアルミニウム源粉末に対して、たとえば次のような処理を施して所望の粒径分布を満たすアルミニウム源粉末を用いてもよい。

(a) 市販品のアルミニウム源粉末を、篩い分け等により分級する。

(b) 市販品のアルミニウム源粉末を、造粒機等を用いて造粒する。

[0038] ここで、本発明においては、使用するアルミニウム源粉末の、レーザ回折法により測定される体積基準の累積百分率50%相当粒子径(D50)は、20 μ m以上、60 μ m以下であることが好ましい。アルミニウム源粉末のD50がこの範囲を満たす粉末を用いる場合は、優れた多孔性を示すチタン酸アルミニウム系焼成体を得られる。アルミニウム源粉末のD50は、より好ましくは30 μ m以上、60 μ m以下である。

[0039] 上記原料混合物に含有されるチタニウム源粉末は、チタン酸アルミニウム系焼成体を構成するチタン成分となる物質の粉末であり、かかる物質としては、たとえば酸化チタンの粉末が挙げられる。酸化チタンとしては、たとえば、酸化チタン(IV)、酸化チタン(III)、酸化チタン(II)などが挙げられ、酸化チタン(IV)が好ましく用いられる。酸化チタン(IV)は結晶性であってもよく、不定形(アモルファス)であってもよい。酸化チタン(IV)が結晶性である場合、その結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型などが挙げられ、アナターゼ型、ルチル型の酸化チタン(IV)が好ましく用いられる。

[0040] 本発明で用いられるチタニウム源粉末は、空气中で焼成することによりチタニア(酸化チタン)に導かれる物質の粉末であってもよい。かかる物質としては、たとえば、チタニウム塩、チタニウムアルコキシド、水酸化チタニウム、窒化チタン、硫化チタン、金属チタンなどが挙げられる。

[0041] チタニウム塩として具体的には、三塩化チタン、四塩化チタン、硫化チタ

ン(IV)、硫化チタン(VI)、硫酸チタン(IV)などが挙げられる。チタニウムアルコキシドとして具体的には、チタン(IV)エトキシド、チタン(IV)メトキシド、チタン(IV)tert-ブトキシド、チタン(IV)イソブトキシド、チタン(IV)n-プロポキシド、チタン(IV)テトライソプロポキシド、および、これらのキレート化物などが挙げられる。

[0042] 本発明において、チタニウム源粉末としては、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0043] 上記のなかでも、チタニウム源粉末としては、酸化チタン粉末が好ましく用いられ、より好ましくは、酸化チタン(IV)粉末である。なお、チタニウム源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0044] チタニウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、通常、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径(D50)が0.1~25 μm であるものが用いられ、十分に低い焼成収縮率の達成のためには、D50が1~20 μm の範囲内であるチタニウム源粉末を用いることが好ましい。なお、チタニウム源粉末は、バイモーダルな粒径分布を示すことがあるが、このようなバイモーダルな粒径分布を示すチタニウム源粉末を用いる場合、レーザ回折法により測定される、粒径が大きい方のピーク粒径は、好ましくは20~50 μm である。

[0045] また、レーザ回折法により測定されるチタニウム源粉末のモード径は、特に限定されないが、0.1~60 μm であるものを用いることができる。

[0046] 本発明においては、上記原料混合物中における Al_2O_3 (アルミナ)換算でのアルミニウム源粉末と TiO_2 (チタニア)換算でのチタニウム源粉末とのモル比は、35:65~45:55とすることが好ましく、より好ましくは40:60~45:55である。このような範囲内で、チタニウム源粉末のアルミニウム源粉末に対する比率を上げることにより、原料混合物の成形体の焼成収縮率をより効果的に低減させることが可能となる。

[0047] また、上記原料混合物は、マグネシウム源粉末を含有していてもよい。原

料混合物がマグネシウム源粉末を含む場合、得られるチタン酸アルミニウム系焼成体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなる焼成体である。マグネシウム源粉末としては、マグネシア（酸化マグネシウム）の粉末のほか、空气中で焼成することによりマグネシアに導かれる物質の粉末が挙げられる。後者の例としては、たとえば、マグネシウム塩、マグネシウムアルコキシド、水酸化マグネシウム、窒化マグネシウム、金属マグネシウムなどが挙げられる。

- [0048] マグネシウム塩として具体的には、塩化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、砒酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、グルコン酸マグネシウム、ジメタクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムなどが挙げられる。
- [0049] マグネシウムアルコキシドとして具体的には、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシドなどが挙げられる。なお、マグネシウム源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。
- [0050] マグネシウム源粉末として、マグネシウム源とアルミニウム源とを兼ねた化合物の粉末を用いることもできる。このような化合物としては、たとえば、マグネシアスピネル ($MgAl_2O_4$) が挙げられる。なお、マグネシウム源粉末として、マグネシウム源とアルミニウム源とを兼ねた化合物の粉末を用いる場合、アルミニウム源粉末の Al_2O_3 (アルミナ) 換算量、および、マグネシウム源とアルミニウム源とを兼ねた化合物粉末に含まれる Al 成分の Al_2O_3 (アルミナ) 換算量の合計量と、チタニウム源粉末の TiO_2 (チタニア) 換算量とのモル比が、原料混合物中において上記範囲内となるように調整される。
- [0051] 本発明において、マグネシウム源粉末としては、1種のみが用いられても

よいし、2種以上が併用されてもよい。

[0052] マグネシウム源粉末の粒径は、特に限定されないが、通常、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径(D50)が0.5~30 μm であるものが用いられ、原料混合物成形体の焼成収縮率低減の観点からは、D50が3~20 μm であるマグネシウム源粉末を用いることが好ましい。

[0053] 原料混合物中におけるMgO(マグネシア)換算でのマグネシウム源粉末の含有量は、Al₂O₃(アルミナ)換算でのアルミニウム源粉末とTiO₂(チタニア)換算でのチタニウム源粉末との合計量に対して、モル比で、0.03~0.15とすることが好ましく、より好ましくは0.03~0.12である。マグネシウム源粉末の含有量をこの範囲内に調整することにより、耐熱性がより向上された、大きい細孔径および開気孔率を有するチタン酸アルミニウム系焼成体を比較的容易に得ることができる。

[0054] また、上記原料混合物は、ケイ素源粉末をさらに含有していてもよい。ケイ素源粉末は、シリコン成分となってチタン酸アルミニウム系焼成体に含まれる物質の粉末であり、ケイ素源粉末の併用により、耐熱性がより向上されたチタン酸アルミニウム系焼成体を得ることが可能となる。ケイ素源粉末としては、たとえば、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素などの酸化ケイ素(シリカ)の粉末が挙げられる。

[0055] また、ケイ素源粉末は、空气中で焼成することによりシリカに導かれる物質の粉末であってもよい。かかる物質としては、たとえば、ケイ酸、炭化ケイ素、窒化ケイ素、硫化ケイ素、四塩化ケイ素、酢酸ケイ素、ケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、長石、ガラスフリットなどが挙げられる。なかでも、長石、ガラスフリットなどが好ましく用いられ、工業的に入手が容易であり、組成が安定している点で、ガラスフリットなどがより好ましく用いられる。なお、ガラスフリットとは、ガラスを粉砕して得られるフレークまたは粉末状のガラスをいう。ケイ素源粉末として、長石とガラスフリットとの混合物からなる粉末を用いることも好ましい。

- [0056] ガラスフリットを用いる場合、得られるチタン酸アルミニウム系焼成体の耐熱分解性をより向上させるという観点から、屈伏点が700°C以上のものを用いることが好ましい。本発明において、ガラスフリットの屈伏点は、熱機械分析装置（TMA：Thermo Mechanical Analysis）を用いて、低温から昇温してガラスフリットの膨張を測定する際に、膨張が止まり、次に収縮が始まる温度（°C）と定義される。
- [0057] 上記ガラスフリットを構成するガラスには、ケイ酸（ SiO_2 ）を主成分（全成分中50質量%超）とする一般的なケイ酸ガラスを用いることができる。ガラスフリットを構成するガラスは、その他の含有成分として、一般的なケイ酸ガラスと同様、アルミナ（ Al_2O_3 ）、酸化ナトリウム（ Na_2O ）、酸化カリウム（ K_2O ）、酸化カルシウム（ CaO ）、マグネシア（ MgO ）等を含んでいてもよい。また、ガラスフリットを構成するガラスは、ガラス自体の耐熱水性を向上させるために、 ZrO_2 を含有していてもよい。
- [0058] 本発明において、ケイ素源粉末としては、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。
- [0059] ケイ素源粉末の粒径は、特に限定されないが、通常、レーザ回折法により測定される、体積基準の累積百分率50%相当粒子径（D50）が0.5～30 μm であるものが用いられ、原料混合物の成形体の充填率をより向上させ、機械的強度のより高い焼成体を得るためには、D50が1～20 μm であるケイ素源粉末を用いることが好ましい。
- [0060] 原料混合物がケイ素源粉末を含む場合、原料混合物中における SiO_2 （シリカ）換算のケイ素源粉末の含有量は、 Al_2O_3 （アルミナ）換算でのアルミニウム源粉末と TiO_2 （チタニア）換算でのチタニウム源粉末との合計量100質量部に対して、通常0.1質量部～10質量部であり、好ましくは5質量部以下である。なお、ケイ素源粉末は、その原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。
- [0061] なお、本発明では、上記マグネシアスピネル（ MgAl_2O_4 ）などの複合酸化物のように、チタニウム、アルミニウム、ケイ素およびマグネシウムのう

ち、2つ以上の金属元素を成分とする化合物を原料粉末として用いることができる。この場合、そのような化合物は、それぞれの金属源化合物を混合した原料混合物と同じであると考えることができる。このような考えに基づき、原料混合物中におけるアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末の含有量が上記範囲内に調整される。

[0062] また、原料混合物にはチタン酸アルミニウムやチタン酸アルミニウムマグネシウム自体が含まれていてもよく、たとえば、原料混合物の構成成分としてチタン酸アルミニウムマグネシウムを使用する場合、該チタン酸アルミニウムマグネシウムは、チタニウム源、アルミニウム源およびマグネシウム源を兼ね備えた原料に相当する。

[0063] 本発明における原料粉末は、上記のようなチタン酸アルミニウム系のセラミックスを形成する粉末に限られず、焼成工程を経て形成される従来公知のセラミックス源粉末を含むものとすることができ、たとえば、チタン酸バリウム粉末、チタン酸ジルコニウム酸亜鉛粉末、シリカ粉末、炭化ケイ素粉末、窒化ケイ素粉末、酸窒化アルミニウム（AlON）粉末、サイアロン（SiAlON）粉末、酸化イットリウム粉末、YAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）粉末、窒素ホウ素粉末などの原料粉末をセラミックス源粉末の全重量に対して50重量%以上含む場合も本発明の範囲に含まれる。

[0064] <原料混合物>

本発明においては、上記アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末、ケイ素源粉末などの原料粉末を含む原料混合物を成形して成形体を得た後、当該成形体を焼成することにより、チタン酸アルミニウム系などのセラミックス焼成体を得る。成形してから焼成を行なうことにより、原料混合物を成形することなく焼成する場合と比較して、焼成中の収縮を抑えることができることから、得られるセラミックス焼成体の割れを効果的に抑制でき、また、焼成により生成した多孔質性のチタン酸アルミニウム結晶などの細孔形状が維持されたチタン酸アルミニウム系などのセラミックス焼

成体を得ることができる。成形体の形状は特に制限されないが、たとえば、ハニカム形状、棒状、チューブ状、板状、るつぼ形状等を挙げることができる。特に成形体および該成形体を焼成して得られる焼成体をハニカム形状とする場合に、本発明の製造方法による効果が顕著である。すなわち、本発明の製造方法によればハニカム形状における割れを阻止することができる。なお、ハニカム形状は図1に示すような正方形の格子状に限られず、菱型や六角の格子状などの形状も含む。

[0065] 上記成形体が、球状粒子上に配置される面の断面積が7850 mm²以上であり、高さが50 mm以上、重量が500 g以上であるような、フィルターとして比較的サイズの大きい場合であっても、本発明のセラミックス焼成体の製造方法によれば、焼成体の全体に割れの発生しない良好なフィルター性能を有する焼成体を製造することができる。このような焼成体においては、高さが高くなるにつれて割れなどの制御をすることが難しいことが知られているが、本発明の製造方法によれば、たとえば上記断面積を有し、50 mm以上250 mm以下の高さの成形体であっても、割れのない焼成体を得ることができる。

[0066] 原料混合物の成形に用いる成形機としては、一軸プレス、押出成形機、打錠機、造粒機などが挙げられる。押出し成形を行なう際には、原料混合物に、たとえば、造孔剤、バインダ、潤滑剤および可塑剤、分散剤、ならびに溶媒などの添加剤（有機物）を添加して成形することができる。このような有機物は焼成時に消失し、焼成体には実質的に存在しないものである。有機物の配合量が各原料粉末の合計量100質量部に対して10質量部以上である場合は、焼成時の収縮が大きくなるが、本発明の製造方法によれば、焼成する工程において成形体の下方に球状粒子を敷いて焼成するので、上記収縮による応力を緩和し、焼成体の割れを防ぐことができる。なお、上記原料粉末とは、焼成する工程において焼成体を構成する元素を含有する粉末を意味し、例えば焼成体がチタン酸アルミニウム系焼成体である場合はアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末などを意味する。

- [0067] 上記造孔剤としては、グラファイト等の炭素材；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂類；コーンスターチなどのでんぷん類、ナッツ殻、クルミ殻、コーンなどの植物系材料；氷；およびドライアイス等などが挙げられる。造孔剤の添加量は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末などの原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、0～40質量部であり、好ましくは0～25質量部である。
- [0068] 上記バインダとしては、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ナトリウムカルボキシルメチルセルロースなどのセルロース類；ポリビニルアルコールなどのアルコール類；リグニンスルホン酸塩などの塩；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等のワックス；EVA、ポリエチレン、ポリスチレン、液晶ポリマー、エンジニアリングプラスチックなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。バインダの添加量は、上記原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、20質量部以下であり、好ましくは15質量部以下である。
- [0069] 上記潤滑剤および可塑剤としては、グリセリンなどのアルコール類；カプリル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、アラギン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸A1などのステアリン酸金属塩などが挙げられる。潤滑剤および可塑剤の添加量は、上記原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、0～10質量部であり、好ましくは1～5質量部である。
- [0070] 上記分散剤としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸；シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸などの有機酸；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；ポリカルボン酸アンモニウム、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどの界面活性剤などが挙げられる。分散剤の添加量は、上記原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、0～20質量部であり、好ましくは2～8質量部である。
- [0071] また、上記溶媒としては、たとえば、モノオール類（メタノール、エタノール）

ール、ブタノール、プロパノールなど)、グリコール類(プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールなど)などのアルコール類; および水などを用いることができる。なかでも、水が好ましく、不純物が少ない点で、より好ましくはイオン交換水が用いられる。溶媒の使用量は、上記原料粉末の合計量100質量部に対して、通常、10質量部~100質量部、好ましくは20質量部~80質量部である。

[0072] 成形に供される原料混合物は、上記アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末、ケイ素源粉末などの原料粉末、および上記の各種添加剤をミキサーなどにより混合(混練)することにより得ることができる。

[0073] チタン酸アルミニウム系焼成体の製造における焼成温度は、通常、1300℃以上、好ましくは1400℃以上である。また、焼成温度は、通常、1650℃以下、好ましくは1550℃以下である。焼成温度までの昇温速度は特に限定されるものではないが、通常、900℃から焼成温度までの昇温速度は1℃/時間~500℃/時間である。また、昇温は一定の昇温速度を所望の焼成温度まで維持してもよく、たとえば、段階的に昇温速度を変化させてもよい。たとえば、ケイ素源粉末を用いる場合には、焼成工程の前に、1100~1300℃の温度範囲で3時間以上保持する工程を設けることが好ましい。これにより、ケイ素源粉末の融解、拡散を促進させることができる。原料混合物がバインダ等の可燃性有機物を含む場合、焼成工程には、これを除去するための脱脂工程が含まれる。脱脂は、典型的には、焼成温度に至るまでの昇温段階(たとえば、150~950℃、より好ましくは150~700℃の温度範囲)になされる。脱脂工程においては、昇温速度を極力おさえることが好ましい。

[0074] 脱脂工程は、たとえば図4に示すように、成形体30をスペーサー11上に積載した台座6上に配置して行なう。スペーサー11により設けられた空間から成形体30の中央部分に熱風を送り込み、成形体全体の燃焼効率を向上させることが好ましい。上記台座6は、未焼成台座(トチ)6bと焼成台

座6cとを積層して用いてもよい。未焼成台座6bは、通常、成形体30と同様の材質とする。焼成台座6cは、特に限定されることなく、たとえば成形体を別途の工程で焼成したものを用いることができる。

- [0075] 焼成は通常、大気中で行なわれるが、用いる原料粉末（すなわちアルミニウム源粉末、チタン源粉末、マグネシウム源粉末、ケイ素源粉末などの原料粉末）や、添加剤（造孔剤、バインダ、潤滑剤および可塑剤など）の種類や使用量比によっては、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス中で焼成してもよいし、一酸化炭素ガス、水素ガスなどのような還元性ガス中で焼成してもよい。また、水蒸気分圧を高くまたは低くした雰囲気中で焼成を行なってもよい。
- [0076] 焼成は、通常、管状電気炉、箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉、ロータリー炉、ローラーハース炉などの通常の焼成炉を用いて行なわれる。焼成は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。また、静置式で行なってもよいし、流動式で行なってもよい。
- [0077] 焼成に要する時間は、原料混合物の成形体がチタン酸アルミニウム系結晶などの結晶に遷移するのに十分な時間であればよく、原料混合物の量、焼成炉の形式、焼成温度、焼成雰囲気などにより異なるが、通常は10分～24時間である。
- [0078] 以上のようにして、目的の焼成体を得ることができる。このようなチタン酸アルミニウム系焼成体などの焼成体は、成形直後の成形体の形状をほぼ維持した形状を有する。得られたチタン酸アルミニウム系焼成体は、研削加工等により、所望の形状に加工することもできる。
- [0079] 上記焼成体がチタン酸アルミニウム系焼成体の場合、X線回折スペクトルにおいて、チタン酸アルミニウムまたはチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶パターンのほか、アルミナ、チタニアなどの結晶パターンを含んでいてもよい。なお、上記チタン酸アルミニウム系焼成体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶からなる場合、組成式： $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ で表す

ことができ、 x の値は0.03以上であり、好ましくは0.03以上0.15以下、より好ましくは0.03以上0.12以下である。また、上記チタン酸アルミニウム系焼成体は、原料由来あるいは製造工程において不可避免的に含まれる微量成分を含有し得る。

[0080] <セラミックス焼成体>

本発明の製造方法により得られるセラミックス焼成体は、主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる多孔性のセラミックスとすることができる。「主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる」とは、多孔性のセラミックス（多孔質セラミックス）を構成する主結晶相がチタン酸アルミニウム系結晶相である（チタン酸アルミニウム系結晶相が80%以上）ことを意味し、チタン酸アルミニウム系結晶相は、たとえば、チタン酸アルミニウム結晶相、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶相などであってよい。

[0081] 上記多孔質セラミックスは、チタン酸アルミニウム系結晶相以外の相（結晶相）を含んでいてもよい。このようなチタン酸アルミニウム系結晶相以外の相（結晶相）としては、多孔質セラミックスの作製に用いる原料由来の相などを挙げることができる。原料由来の相とは、より具体的には、多孔質セラミックスを上記した本発明のセラミックス焼成体の製造方法に従い製造する場合における、チタン酸アルミニウム系結晶相を形成することなく残存したアルミニウム源粉末、チタニウム源粉末およびマグネシウム源粉末由来の相などの一種以上である。また、上記原料混合物がケイ素源粉末を含む場合、多孔質セラミックスは、 SiO_2 成分を含むガラス相等のケイ素源粉末由来の相を含む。

[0082] また、本発明におけるセラミックス焼成体は、主に炭化ケイ素系結晶からなる多孔質セラミックスとすることができる。このような焼成体は、公知の原料粉末の調整により所望の結晶相を含むものとすることができる。

[0083] 本発明におけるセラミックス焼成体の形状は、特に制限されず、ハニカム形状、棒状、チューブ状、板状（シート状）、るつぼ形状等であってよい。なかでも、本発明の多孔質セラミックス成形体をDPFなどのセラミックス

フィルターとして用いる場合には、ハニカム形状とすることが好ましい。このような形状は、通常、成形体の形状により決定されることになる。

[0084] 本発明におけるセラミックス焼成体は、ガラス相を含んでいてもよい。ガラス相とは、 SiO_2 が主要成分である非晶質相を指す。この場合、ガラス相の含有率は、5質量%以下であることが好ましく、また、2質量%以上であることが好ましい。ガラス相を5質量%以下含むことにより、DPFなどのセラミックスフィルターに要求される細孔特性を充足するセラミックス焼成体を得られやすくなる。

[0085] 上記のような細孔特性を備える、主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる多孔性のセラミックス焼成体の製造には、上記本発明の製造方法を好適に用いることができる。すなわち、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、ならびに任意で使用されるマグネシウム源粉末およびケイ素源粉末を含む原料混合物を成形して成形体を得た後、当該成形体を球状粒子層上に直接、または台座を介して配置して焼成することにより本発明の多孔性のセラミックス焼成体を得ることができる。

[0086] ここで、主にチタン酸アルミニウム系結晶からなる多孔性のセラミックス焼成体に上記のような細孔特性を付与するためには、原料混合物にケイ素源粉末を含むことが好ましい。ケイ素源粉末としては前述したものをを用いることができるが、なかでもガラスフリット、長石、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。また、多孔性のセラミックス焼成体に上記のような細孔特性を付与するためには、ケイ素源粉末の含有量を、原料混合物中に含まれる無機成分中、2質量%以上5質量%以下とすることがより好ましい。原料混合物中に含まれる無機成分とは、多孔質セラミックス成形体を構成する元素を含む成分であり、典型的には、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末およびケイ素源粉末である。ただし、原料混合物に含まれる添加剤（造孔剤、バインダ、潤滑剤、可塑剤、分散剤等）が無機成分を含む場合、それらも含まれる。

[0087] また、多孔性のセラミックス焼成体に上記のような細孔特性を付与するた

めには、原料混合物は、マグネシウム源粉末を含むことが好ましい。原料混合物中におけるマグネシウム源粉末の好ましい含有量は、上記したとおりである。

[0088] なお、本発明の製造方法が適用される成形体およびそれにより得られる焼成体は、成形体の寸法に対する焼成体の寸法の線収縮率（線収縮率（％）＝（成形体の寸法－焼成体の寸法）／（成形体の寸法）×１００）が１％以上である。このような熱による線収縮率の大きい成形体の場合は、従来の製造方法においては割れや亀裂が発生しやすいが、球状粒子を用いる本発明の製造方法を適用する場合は、割れや亀裂のない焼成体を製造することができる。

[0089] なお、上記線収縮率は、焼成前（押し出し成形後脱脂工程前）の成形体と、焼成後の成形体の押し出し断面方向（成形体における押し出し方向とは垂直な方向の断面）の長さ（隔壁ピッチ幅）を、それぞれ２点測定し、それらの値を平均することにより得られる焼成前の平均長さ（成形体の寸法）および焼成後の平均長さ（焼成体の寸法）から、上記式に基づき算出する値とする。

[0090] 本発明のセラミックス焼成体の製造方法により製造される多孔性のセラミックス焼成体は、焼成工程において球状粒子を用いることにより焼成の際に与えられる応力を緩和することができるので、得られる焼成体の全体にわたって割れのない、フィルター性能に優れたものとなる。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0092] <線収縮率>

焼成前（押し出し成形乾燥後）のハニカム形状の成形体と、焼成後の成形体の押し出し断面方向（成形体における押し出し方向とは垂直な方向の断面）の長さ（隔壁ピッチ幅）を、それぞれ２点測定し、それらの値を平均することにより得られる焼成前の平均長さ（成形体の寸法）および焼成後の平均長さ（焼成体の寸法）から、下記式に基づき線収縮率を算出した。

線収縮率 (%) = (成形体の寸法 - 焼成体の寸法) / (成形体の寸法) × 100

(実施例 1)

表 1 に示す組成の原料及び添加剤をミキサーで混合し、成形体の原料混合物の前駆体混合物を得た。なお、表 1 に示した酸化チタン (IV) のモード径は、約 1 μm であった。

[0093] [表 1]

前駆体混合物		中心粒径 (μm)	配合量 (質量部)
原料粉末	酸化チタン (IV)	1	41.97
	α-Al ₂ O ₃ 粉末	29	24.63
	マグネシアスピンドル粉末	5.5	15.68
	ガラスフィット	8.5	3.43
造孔剤	エンスターチ粒子	—	14.3
バインダ	メチルセルロース	—	5.49
	ヒドロキシエチルメチルセルロース	—	2.35
潤滑剤	ユニーブ (登録商標)	—	4.64
	グリセリン	—	0.40

[0094] 表 1 において、ユニーブ (登録商標) は日油社製のポリオキシアルキレン系化合物である。また、表 1 における造孔剤、バインダおよび潤滑剤は、いずれも焼成により燃焼する成分 (有機物) である。前駆体混合物に含まれる成分のうち上記燃焼する成分以外の成分 (すなわち原料粉末) の合計量 100 質量部に対して、チタニア換算のチタニウム源粉末の配合量は 49.0 質量部、アルミナ換算のアルミニウム源粉末の配合量は 41.8 質量部、マグネシア換算のマグネシウム源粉末の配合量は 5.2 質量部、シリカ換算のケイ素源粉末の配合量は 4.0 質量部であった。この前駆体混合物 169.3 kg に対し水 45 kg を添加し、押出成形機により、160 mm 径のハニカム形状の成形体を得た。

[0095] 得られた成形体は、160 mm φ、セル密度 300 CPSI (1 平方インチあたり 300 セル)、セル壁 (隔壁) の厚みが 0.3 mm のハニカム形状であり、高さを 52 mm になるように切り出したハニカム形状の成形体であ

る。これを、マイクロ波乾燥機を用いて、成形体の乾燥品を得た。乾燥品の外径はおよそ150mmφであった。

[0096] <脱脂工程>

先ず、成形体に含まれる上記有機物を除去する（脱脂する）ために、ハニカム形状の成形体を表2に示すO₂濃度のN₂中で、昇温速度7°C/時間で500°Cまで昇温し、続いて室温まで100°C/時間で降温した。

[0097] 上記高さで切り出したハニカム形状の成形体の脱脂品を図4に示すようにスペーサー11上に積載した台座6上に配置した。台座6としては、別工程で製造したハニカム形状の焼成体からなる焼成台座6cと、上記成形体と同様であって高さが30mmの未焼成台座6bとを重ねて用いた。

[0098] <焼成工程>

脱脂工程後、表3に示すように、空气中で900°Cから1500°Cの温度領域での昇温速度が20°C/時間となるように昇温し、1500°Cで5時間保持することにより、セラミックス焼成体を得た。本実施例1における焼成する工程では、図3に示すように、スペーサー9上に積載したムライト製の敷物8の上に、球状粒子7として平均粒径0.3mmφ（3σの値は±0.05mm程度）、真球度0.98のZrO₂ビーズを50g敷いて、ムライト製の敷物の上面（表面）を覆うようにほぼ1層（単層）の球状粒子層を形成し、該球状粒子7の上にさらに台座6aとして上記脱脂工程を経た台座6bを配置した。

[0099] 実施例1における上記線収縮率は、9%であった。球状粒子8上を成形体30を滑らせたときの摩擦係数は、成形体1gにつき約 1×10^{-3} Nであった。上記摩擦係数は、敷物8の上に50gの球状粒子を敷き、その上に載せたハニカム形状の成形体が動き始める力[N]をテンションゲージを用いて測定し、ハニカム形状の成形体重量[g]と動き始める力[N]との関係から、摩擦係数[N/g]の値を求めた。

[0100] 実施例1の昇温および降温の温度条件および昇温および降温速度、脱脂工程および焼成工程における酸素濃度（体積%）を表2および表3に示す。

[0101] [表2]

		脱脂工程						O ₂ 濃度 (体積%)	割れ
	スパー	未焼成 台座	焼成台座	温度条件	昇温速度	昇温速度			
1	有	有	有	300°C-500°C	7°C/hr	—	2	無	
				500°C↑-7'なし	—				
				降温	100°C/hr				
				150°C-350°C	5°C/hr				
2	有	有	有	350°C-500°C	10°C/hr	—	4	無	
				500°C↑-7'なし	—				
				降温	100°C/hr				
				200°C-400°C	20°C/hr				
3	無	無	無	400°C-700°C	10°C/hr	—	<0.1	無	
				700°C-900°C	15°C/hr				
				900°C x 5hr	—				
				降温	100°C/hr				
4	有	有	有	100°C-500°C	7°C/hr	—	2	無	
				500°C↑-7'なし	—				
				降温	100°C/hr				
				300°C-400°C	5°C/hr				
1	有	有	有	400°C↑-7'なし	—	—	2	無	
				降温	100°C/hr				
				100°C-500°C	7°C/hr				
				500°C-600°C	20°C/hr				
2	有	無	有	600°C↑-7'なし	—	—	2-3	無	
				降温	100°C/hr				
		実施例							
		比較例							

[0102]

[表3]

	焼成工程										割れ
	成形体(乾燥品)形状			未焼成 台座	数物	化合物	球状粒子 直径(mm)	温度条件	昇温条件	O ₂ 濃度 (体積%)	
	径(mm)	高さ(mm)	重量(g)								
1	150	52	507	有	Δ741 数物	ZrO ₂	0.3	~900°C	50°C/hr	21	無
								900°C x 5hr	—		
								900°C-1500°C	20°C/hr		
								1500°C x 5hr	—		
2	147	212	2186	有	Δ741 数物	ZrO ₂	0.3	降溫	100°C/hr	21	無
								~900°C	50°C/hr		
								900°C x 5hr	—		
								900°C-1500°C	20°C/hr		
3	146	215	2318	有	Δ741 数物	ZrO ₂	0.3	降溫	100°C/hr	21	無
								~900°C	50°C/hr		
								900°C x 5hr	—		
								900°C-1500°C	20°C/hr		
4	150	40	390	有	Δ741 数物	Al ₂ O ₃	3	降溫	100°C/hr	21	無
								~900°C	50°C/hr		
								900°C-1500°C	20°C/hr		
								1500°C x 5hr	—		
実施例											

[0103] 脱脂工程後の成形体および焼成工程後の焼成体においていずれも割れや亀

裂は発生していなかった。

[0104] (比較例 1)

球状粒子を敷かない以外は、実施例 1 と同様に脱脂工程および焼成工程により成形体を焼成して、セラミックス焼成体を製造した。これらの工程の条件および割れや亀裂の状態を表 2 および表 4 に示す。

[0105] 成形体を敷物上で滑らせたときの摩擦係数は、成形体 1 g につき約 7×10^{-3} N であった。

[0106]

合は、ハニカム形状の成形体は、焼成後に割れや亀裂がないのに対して、球状粒子を敷かなかつた比較例 1 の場合は、焼成の昇温速度が緩やかであるにもかかわらず、焼成後にハニカム形状のセルの目切れ（割れ）や亀裂が観測された。

[0108] （実施例 2）

成形体の形状（サイズ）および脱脂工程における条件を表 2 および表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の方法によりハニカム形状のセラミックス焼成体を製造した。実施例 2 における上記線収縮率は、11%であった。得られたセラミックス焼成体に割れ、亀裂は観測されなかつた。

[0109] （実施例 3）

成形体の形状（サイズ）および脱脂工程においてスペーサーおよび台座を用いない以外は、実施例 2 と同様の方法によりハニカム形状のセラミックス焼成体を製造した。実施例 3 における上記線収縮率は、9%であった。得られたセラミックス焼成体に割れ、亀裂は観測されなかつた。本実施例 3 および上記実施例 2 の結果から、焼成工程において球状粒子を用いる場合は焼成体の特性が良好となることが示された。

[0110] （実施例 4）

成形体の形状（サイズ）および球体粒子を表 3 に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様の方法によりハニカム形状のセラミックス焼成体を製造した。球体粒子の真球度は 0.98 であり、実施例 4 における上記線収縮率は、11%であった。得られたセラミックス焼成体に割れ、亀裂は観測されなかつた。

[0111] （比較例 2）

脱脂工程において生台座を用いない以外は比較例 1 と同様の方法によりハニカム形状のセラミックス焼成体を製造した。表 2 および表 4 の結果に示すように、焼成体には割れおよび亀裂が観測された。また、実施例 1 と比較例 1 および比較例 2 との結果から、脱脂工程の条件に関係なく焼成工程において球状粒子を敷くことにより、焼成体の割れや亀裂の発生を阻止することが

できることがわかった。

[0112] また、実施例 1～4 で得られたセラミックス焼成体の気孔径は 1.4～1.8 μm 、気孔率は $4.4 \pm 2\%$ であり、組成式： $A_{1-2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ で表した際の x の値は 0.12 であった。

[0113] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0114] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明により得られる焼成体は、たとえば、ルツボ、セッター、コウ鉢、炉材などの焼成炉用治具；ディーゼルエンジン、ガソリンエンジンなどの内燃機関の排気ガス浄化に用いられる排ガスフィルターや、触媒担体、ビールなどの飲食物の濾過に用いる濾過フィルター、石油精製時に生じるガス成分、たとえば一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素などを選択的に透過させるための選択透過フィルターなどのセラミックスフィルター；基板、コンデンサーなどの電子部品などに好適に適用することができる。なかでも、セラミックスフィルターなどとして用いる場合、本発明における焼成体は高い細孔容積および開気孔率を有することから、良好なフィルター性能を長期にわたって維持することができる。

符号の説明

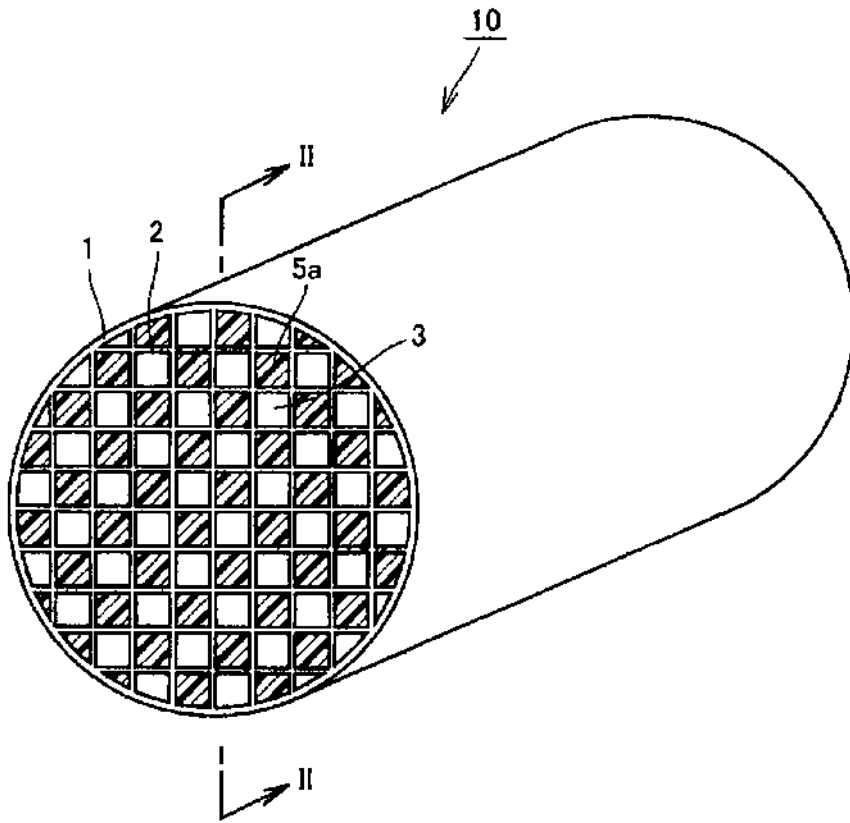
[0116] 1 外周壁、2 隔壁、3、4 流路、5 a, 5 b 封止部、6, 6 a 台座、6 b 未焼成台座、6 c 焼成台座、7 球状粒子、8 水平台、9、11 スペース、10 セラミックスハニカム構造体、20, 30 成形体

請求の範囲

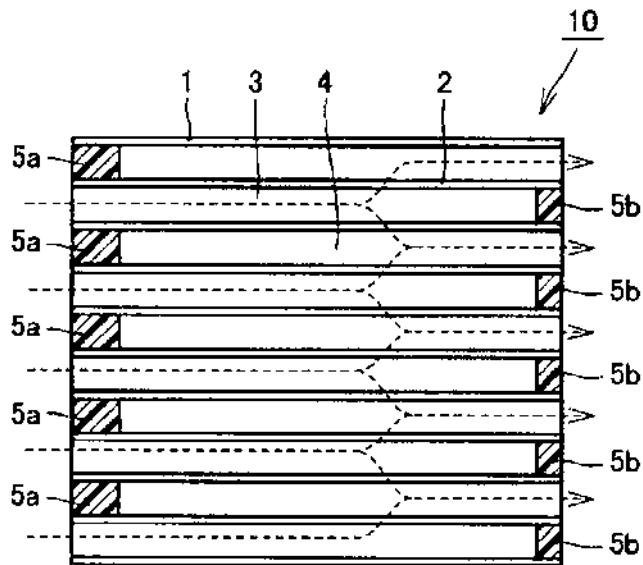
- [請求項1] 成形体を焼成する工程を含むセラミックス焼成体の製造方法であつて、
- 前記成形体の寸法に対する前記焼成体の寸法の線収縮率（線収縮率（％）＝（成形体の寸法－焼成体の寸法）／（成形体の寸法）×100）が1％以上であり、
- 球状粒子層上に配置した前記成形体を焼成することを特徴とするセラミックス焼成体の製造方法。
- [請求項2] 前記成形体は、球状粒子層上に直接、または台座を介して配置する請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記台座が未焼成台座である請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記球状粒子の平均直径が0.03mm以上3mm以下である請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 前記球状粒子の真球度が0.6以上1.0以下である請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 前記球状粒子は、安定化酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩化合物、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、チタン酸アルミニウムマグネシウム、チタン酸マグネシウム、窒化チタニウムからなる群より選択される1つの化合物または2つ以上の混合物である請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 前記成形体は、前記球状粒子上に配置される面の断面積が7850mm²以上であり、高さが50mm以上、重量が500g以上である請求項1～6のいずれかに記載の方法。
- [請求項8] 前記成形体は、該成形体を構成する原料中に有機物を質量比で10％以上含む請求項1～7のいずれかに記載の方法。
- [請求項9] 前記成形体はハニカム形状である請求項1～8のいずれかに記載の方法。

- [請求項10] 前記成形体は、アルミニウム源粉末およびチタニウム源粉末を含み、焼成によりチタン酸アルミニウム組成物を形成する請求項1～9のいずれかに記載の方法。
- [請求項11] 前記成形体は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、およびマグネシウム源粉末を含み、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウム組成物を形成する請求項1～9のいずれかに記載の方法。
- [請求項12] 前記成形体は、アルミニウム源粉末、チタニウム源粉末、マグネシウム源粉末、およびケイ素源粉末を含み、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウム組成物を形成する請求項1～9のいずれかに記載の方法。
- [請求項13] Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と、 TiO_2 換算のチタニウム源粉末のモル比は、 $35 : 65 \sim 45 : 55$ である請求項10～12のいずれかに記載の方法。
- [請求項14] Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と TiO_2 換算のチタニウム源粉末の合計量に対する、 MgO 換算のマグネシウム源粉末のモル比は、 $0.03 \sim 0.12$ である請求項11または12に記載の方法。
- [請求項15] SiO_2 換算のケイ素源粉末の含有量は、 Al_2O_3 換算のアルミニウム源粉末と TiO_2 換算のチタニウム源粉末の合計量100質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部である請求項12に記載の方法。

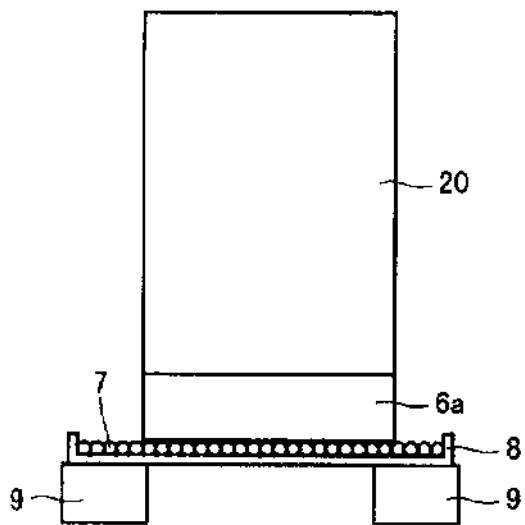
[図1]



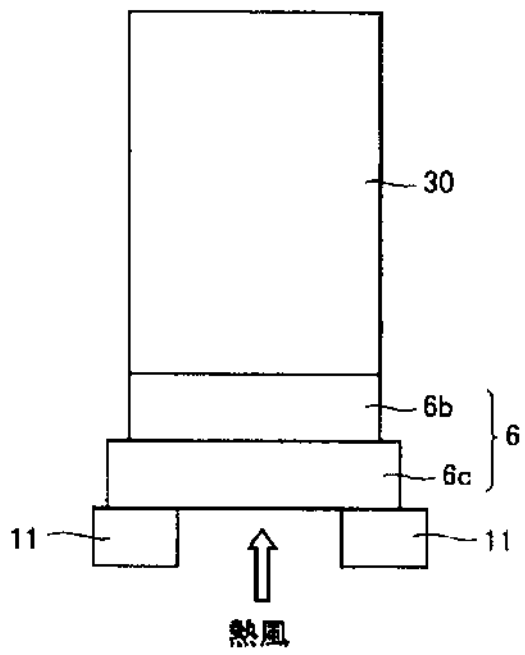
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/64(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, F27D3/12(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)
C04B35/64, C04B35/46, F27D3/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shiran Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shiran Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 2004-059353 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claim 1; paragraphs [0010], [0012], [0019]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4-9 1-15
Y	WO 2008/078747 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claim 1; paragraphs [0009], [0033], [0039], [0044], [0053], [0056] & US 2010/0044911 A & EP 2098493 A1 & WO 2008/078747 A1 & CN 101553445 A	1-15
Y	JP 8-119750 A (Nippon Soken, Inc.), 14 May 1996 (14.05.1996), claim 1; paragraphs [0011], [0022] (Family: none)	3

 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

"I" 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

"I" 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
25 November, 2010 (25.11.10)Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064930

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

Document 1: JP 2004-059353 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claim 1, [0010], [0012], [0019], fig. 1 (Family: none)

The inventions in claims as indicated below are relevant to main invention.
Claims 1 - 10, 13

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. C04B35/64(2006.01) i, C04B35/46(2006.01) i, F27D3/12(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. C04B35/64, C04B35/46, F27D3/.2

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	2010年
日本国実用新案登録公報	1996	2010年
日本国登録実用新案公報	1994	2010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、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-059353 A (日立金属株式会社) 2004.02.26, 請求項1、【0010】、【0012】、【0019】、図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9 1-15
Y	WO 2008/078747 A1 (日立金属株式会社) 2008.07.03, 請求項1、【0009】、【0033】、【0039】、【0044】、【0053】、【0056】 & US 2010/0044911 A & EP 2098493 A1 & WO 2008/078747 A1 & CN 101553445 A	1-15

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	の日の後に公表された文献
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	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
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	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
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)	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
O. 口頭による開示、使用、展示等に関する文献	& 同一パテントファミリー文献
P. 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 25. 11. 2010	国際調査報告の発送日 07. 12. 2010
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関二丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武石 卓 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 3767
--	---	---------

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 8-119750 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1996.05.14, 請求項1、【0011】、【0022】 (ファミリーなし)	3

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。

・文献1：JP 2004-059353 A（日立金属株式会社）2004.02.26、請求項1、【0010】、【0012】、【0019】、図1（ファミリーなし）

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、13

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ので、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ので、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。