



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0090967
(43) 공개일자 2012년08월17일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/478 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
C04B 35/638 (2006.01) C04B 38/06 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7006284</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년09월29일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년03월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/066937</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/040457
국제공개일자 2011년04월07일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2009-229736 2009년10월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1</p> <p>(72) 발명자
스즈키 게이이치로
일본 에히메켄 니이하마시 하치만 3-3-3
나루미 마사유키
일본 에히메켄 니이하마시 쇼나이쵸 1-13-17-301</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법**

(57) 요약

탈지 공정에 있어서의 세라믹스 성형체의 균열이 억제되고, 세라믹스 성형체를 소성 공정으로 이동시킬 때 등의 핸들링에 충분한 강도를 갖는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 알루미늄원 분말 및 티타늄원 분말을 함유하는 무기 성분과 유기 성분을 함유하는 원료 혼합물을 성형하여 세라믹스 성형체를 얻는 성형 공정, 산소 농도 0.1 % 이하의 분위기 중에 있어서, 최고 온도가 700 °C 이상 1100 °C 이하인 온도 조건으로, 상기 세라믹스 성형체에 함유되는 상기 유기 성분을 제거하는 탈지 공정, 및 상기 세라믹스 성형체를 최고 온도 1300 °C 이상의 온도 조건으로 소성하는 소성 공정을 이 순서대로 포함하고, 상기 소성 공정의 1300 °C 까지의 승온 과정이, 산소 농도 1 % 이상 6 % 이하의 분위기 중에 있어서 실시되는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법이다.

특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄원 분말 및 티타늄원 분말을 함유하는 무기 성분과 유기 성분을 함유하는 원료 혼합물을 성형하여 세라믹스 성형체를 얻는 성형 공정,

산소 농도 0.1 % 이하의 분위기 중에 있어서, 최고 온도가 700 °C 이상 1100 °C 이하인 온도 조건으로, 상기 세라믹스 성형체에 함유되는 상기 유기 성분을 제거하는 탈지 공정, 및

상기 세라믹스 성형체를 최고 온도 1300 °C 이상의 온도 조건으로 소성하는 소성 공정을 이 순서대로 포함하고,

상기 소성 공정의 1300 °C 까지의 승온 과정의 분위기가, 산소 농도 1 % 이상 6 % 이하인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탈지 공정에서는, 상기 세라믹스 성형체를 탈지 공정에 있어서의 최고 온도에서 유지하고, 또한

상기 소성 공정에서는, 상기 세라믹스 성형체를 소성 공정에 있어서의 최고 온도에서 유지하는 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

또한, 상기 소성 공정의 1300 °C 까지의 승온 과정 후에, 상기 세라믹스 성형체를 산소 농도가 5 % 보다 높은 분위기 중에서 소성하는 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 성분은, 마그네슘원 분말을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 성분은, 규소원 분말을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세라믹스 성형체 중에 함유되는 유기 성분의 총량이, 상기 세라믹스 성형체의 총량 100 질량부에 대하여, 10 질량부 이상 50 질량부 미만인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 성분이 조공제를 함유하는 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 조공체가 폴리에틸렌, 콘 스타치 또는 포테이토 스타치인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세라믹스 성형체가 허니컴 형상이고, 상기 탈지 공정에서의 배치에 있어서의 저면의 단면적이 78.5 cm² 이상, 높이가 5 cm 이상인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탈지 공정에 있어서, 상기 유기 성분의 일부가 제거되고, 잔부가 탄화되는 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

Al₂O₃ 환산의 알루미늄원 분말과 TiO₂ 환산의 티타늄원 분말의 몰비가 35 : 65 ? 45 : 55 인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 12

제 4 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

Al₂O₃ 환산의 알루미늄원 분말과 TiO₂ 환산의 티타늄원 분말의 합계량에 대한 MgO 환산의 마그네슘원 분말의 몰비는 0.03 ? 0.15 인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

청구항 13

제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

SiO₂ 환산의 규소원 분말의 함유량은, Al₂O₃ 환산의 알루미늄원 분말과 TiO₂ 환산의 티타늄원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 0.1 ? 10 질량부인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 티탄산알루미늄계 세라믹스로 이루어지는 소성체의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 알루미늄원 분말 및 티타늄원 분말을 함유하는 원료 혼합물의 성형체를 소성하여 티탄산알루미늄계 세라믹스로 이루어지는 소성체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 티탄산알루미늄계 세라믹스는, 구성 원소로서 티탄 및 알루미늄을 함유하고, X 선 회절 스펙트럼에 있어서, 티탄산알루미늄의 결정 패턴을 갖는 세라믹스로서, 내열성이 우수하고, 낮은 열팽창성인 세라믹스로서 알려져 있다. 티탄산알루미늄계 세라믹스는, 종래부터 도가니와 같은 소결용 지그 등으로서 사용되어 오고 있으며, 최근에는 디젤 엔진 등의 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스에 함유되는 미세한 카본 입자를 포집하기 위한 세라믹스 필터 (DPF : Diesel particulate filter) 를 구성하는 재료로서 산업상 이용 가치가 높아지고 있다.

[0003] 티탄산알루미늄계 세라믹스의 제조 방법으로는, 티타니아 등의 티타늄원 화합물의 분말 및 알루미나 등의 알루미늄원 화합물의 분말을 함유하는 원료 혼합물을 소성하는 방법이 알려져 있다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제05/105704호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래의 세라믹스 성형체의 탈지 공정에 있어서는, 성형체가 균열되기 쉽다는 문제가 있었다. 또한, 성형체가 클수록 균열은 발생하기 쉽다. 또, 탈지 공정 후의 세라믹스 성형체를 탈지 공정에서 소성 공정으로 이동시킬 때에는, 성형체의 강도가 낮아, 매우 핸들링하기 어렵다는 문제가 있었다.

[0006] 따라서, 본 발명은, 탈지 공정에 있어서의 세라믹스 성형체의 균열이 억제되고, 세라믹스 성형체를 소성 공정으로 이동시킬 때 등의 핸들링에 충분한 강도를 갖는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들이 검토한 결과, 종래의 세라믹스 성형체의 탈지 공정에서는, 산소 농도가 0.1 % 보다 높았기 때문에, 원료 혼합물 중에 함유되는 결합제 (바인더), 조공제 (造孔劑) 등의 유기 성분이 연소되고, 성형체가 균열되기 쉬운 것이 판명되었다. 또, 유기물 연소 후의 세라믹스 성형체의 강도 저하는, 바인더 성분이 제거되었기 때문인 것으로 생각되었다.

[0008] 본 발명은, 알루미늄원 분말 및 티타늄원 분말을 함유하는 무기 성분과 유기 성분을 함유하는 원료 혼합물을 성형하여 세라믹스 성형체를 얻는 성형 공정,

[0009] 산소 농도 0.1 % 이하의 분위기 중에 있어서, 최고 온도가 700 °C 이상 1100 °C 이하인 온도 조건으로, 상기 세라믹스 성형체에 함유되는 상기 유기 성분을 제거하는 탈지 공정, 및

[0010] 상기 세라믹스 성형체를 최고 온도 1300 °C 이상의 온도 조건으로 소성하는 소성 공정을 이 순서대로 포함하고,

[0011] 상기 소성 공정의 1300 °C 까지의 승온 과정의 분위기가, 산소 농도 1 % 이상 6 % 이하인 것을 특징으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법이다.

[0012] 상기 탈지 공정에서는, 상기 세라믹스 성형체를 탈지 공정에 있어서의 최고 온도에서 유지하고, 또한 상기 소성 공정에서는, 상기 세라믹스 성형체를 소성 공정에 있어서의 최고 온도에서 유지하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 소성 공정의 1300 °C 까지의 승온 과정 후에, 상기 세라믹스 성형체를 산소 농도가 5 % 보다 높은 분위기 중에서 소성하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 무기 성분은, 추가로 마그네슘원 분말 및/또는 규소원 분말을 함유하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 세라믹스 성형체 중에 함유되는 유기 성분의 총량이, 상기 세라믹스 성형체의 총량 100 질량부에 대하여, 10 질량부 이상 50 질량부 미만인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 유기 성분이 조공제를 함유하는 것이 바람직하고, 그 조공제가 폴리에틸렌, 콘 스타치 또는 포테이토 스타치인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 세라믹스 성형체가 허니컴 형상이고, 상기 탈지 공정에서의 배치에 있어서의 저면의 단면적이 78.5 cm² 이상, 높이가 5 cm 이상인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 탈지 공정에 있어서, 상기 유기 성분의 일부가 제거되고, 잔부가 탄화되는 것이 바람직하다.

[0019] 상기한 무기 성분에서, (i) Al₂O₃ 환산의 알루미늄원 분말과 TiO₂ 환산의 티타늄원 분말의 몰비가 35 : 65 ? 45 : 55 인 것이나, (ii) Al₂O₃ 환산의 알루미늄원 분말과 TiO₂ 환산의 티타늄원 분말의 합계량에 대한 MgO 환산의 마그네슘원 분말의 몰비가 0.03 ? 0.15 인 것이나, (iii) SiO₂ 환산의 규소원 분말의 함유량이, Al₂O₃ 환산의 알루미늄원 분말과 TiO₂ 환산의 티타늄원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 0.1 ? 10 질량부

인 것 등이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 승온시 (탈지 공정) 의 산소 농도를 0.1 % 이하의 농도로 관리함으로써, 유기물의 발열이 억제되고, 탈지 후의 균열을 억제할 수 있다. 또, 탈지 공정 후 (소성 전) 에 있어서 세라믹스 성형체 중에 미량의 카본이 잔존하기 때문에, 성형체의 강도가 향상되어, 세라믹스 성형체의 소성 공정으로의 이동이 용이해진다.

[0021] 또한, 탈지 공정의 최고 온도를 종래의 600 ? 700 °C 정도에서 700 ? 1100 °C 로 상승시킴으로써, 입자 성장에 의해, 탈지 공정 후의 세라믹스 성형체의 강도가 향상되기 때문에, 세라믹스 성형체의 소성 공정으로의 이동이 용이해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] <티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법>

[0023] 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 알루미늄원 분말 및 티타늄원 분말을 함유하는 무기 성분과 유기 성분을 함유하는 원료 혼합물의 성형체를 탈지 및 소성함으로써 제조된다. 이러한 원료 혼합물을 사용하여 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 티탄산알루미늄계 결정으로 이루어지는 소성체이다.

[0024] 본 발명에 있어서 사용되는 원료 혼합물에 함유되는 알루미늄원 분말은, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 구성하는 알루미늄 성분인 되는 물질의 분말이다. 알루미늄원 분말로는, 예를 들어, 알루미늄 (산화알루미늄) 의 분말을 들 수 있다. 알루미늄은 결정성이어도 되고, 부정형 (아모르퍼스) 이어도 된다. 알루미늄이 결정성인 경우, 그 결정형으로는, γ 형, δ 형, θ 형, α 형 등을 들 수 있다. 그 중에서도 α 형의 알루미늄이 바람직하게 사용된다.

[0025] 본 발명에서 사용되는 알루미늄원 분말은, 공기 중에서 소성함으로써 알루미늄으로 유도되는 물질의 분말이어도 된다. 이러한 물질로는, 예를 들어 알루미늄염, 알루미늄알콕시드, 수산화알루미늄, 금속 알루미늄 등을 들 수 있다.

[0026] 알루미늄염은, 무기산과의 염이어도 되고, 유기산과의 염이어도 된다. 무기염으로서 구체적으로는, 예를 들어, 질산알루미늄, 질산암모늄알루미늄 등의 질산염 ; 탄산암모늄알루미늄 등의 알루미늄탄산염 등을 들 수 있다. 알루미늄 유기염으로는, 예를 들어, 옥살산알루미늄, 아세트산알루미늄, 스테아르산알루미늄, 락트산알루미늄, 라우르산알루미늄 등을 들 수 있다.

[0027] 또, 알루미늄알콕시드로서 구체적으로는, 예를 들어, 알루미늄이소프로폭사이드, 알루미늄에톡사이드, 알루미늄 sec-부톡사이드, 알루미늄 tert-부톡사이드 등을 들 수 있다.

[0028] 수산화알루미늄은 결정성이어도 되고, 부정형 (아모르퍼스) 이어도 된다. 수산화알루미늄이 결정성인 경우, 그 결정형으로는, 예를 들어, 깁사이트형, 바이어라이트형, 노스트랜다이트형, 보에마이트형, 유사 보에마이트형 등을 들 수 있다. 아모르퍼스의 수산화알루미늄으로는, 예를 들어, 알루미늄염, 알루미늄알콕시드 등과 같은 수용성 알루미늄 화합물의 수용액을 가수 분해하여 얻어지는 알루미늄 가수 분해물도 들 수 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 알루미늄원 분말로는, 1 종만이 사용되어도 되고 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0030] 상기 중에서도, 알루미늄원 분말로는, 알루미늄 분말이 바람직하게 사용되고, 보다 바람직하게는 α 형의 알루미늄 분말이다. 또한, 알루미늄원 분말은, 그 원료에서 유래하거나 혹은 제조 공정에 있어서 불가피적으로 포함되는 미량 성분을 함유할 수 있다.

[0031] 상기 알루미늄원 분말로는, 시판품을 그대로 사용할 수도 있고, 혹은 시판품의 알루미늄원 분말에 대하여, 예를 들어 다음과 같은 처리를 실시해도 된다.

[0032] (a) 시판품의 알루미늄원 분말을 체 분류 등에 의해 분급한다.

[0033] (b) 시판품의 알루미늄원 분말을 조립기 (造粒機) 등을 사용하여 조립한다.

[0034] 여기서, 본 발명에 있어서는, 사용하는 알루미늄원 분말의 레이저 회절법에 의해 측정되는 체적 기준의 누적 백분율 50 % 상당 입자 직경 (D50) 은, 20 μm 이상, 60 μm 이하인 것이 바람직하다. 알루미늄원 분말의

D50 을 이 범위 내로 조정함으로써, 우수한 다공성을 나타내는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체가 얻어짐과 함께, 소성 수축률을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다. 알루미늄원 분말의 D50 은, 보다 바람직하게는 25 μm 이상, 60 μm 이하이고, 또한 30 μm 이상, 60 μm 이하이다.

- [0035] 상기 원료 혼합물에 함유되는 티타늄원 분말은, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 구성하는 티탄 성분이 되는 물질의 분말이며, 이러한 물질로는, 예를 들어 산화티탄의 분말을 들 수 있다. 산화티탄으로는, 예를 들어, 산화티탄 (IV), 산화티탄 (III), 산화티탄 (II) 등을 들 수 있고, 산화티탄 (IV) 가 바람직하게 사용된다. 산화티탄 (IV) 는 결정성이어도 되고, 부정형 (아모르퍼스) 이어도 된다. 산화티탄 (IV) 가 결정성인 경우, 그 결정형으로는, 아나타제형, 루틸형, 브루카이트형 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 아나타제형, 루틸형의 산화티탄 (IV) 이다.
- [0036] 본 발명에서 사용되는 티타늄원 분말은, 공기 중에서 소성함으로써 티타니아 (산화티탄) 로 유도되는 물질의 분말이어도 된다. 이러한 물질로는, 예를 들어, 티타늄염, 티타늄알콕시드, 수산화티타늄, 질화티탄, 황화티탄, 티탄 금속 등을 들 수 있다.
- [0037] 티타늄염으로서 구체적으로는, 삼염화티탄, 사염화티탄, 황화티탄 (IV), 황화티탄 (VI), 황산티탄 (IV) 등을 들 수 있다. 티타늄알콕시드로서 구체적으로는, 티탄 (IV) 에톡사이드, 티탄 (IV) 메톡사이드, 티탄 (IV) tert-부톡사이드, 티탄 (IV) 이소부톡사이드, 티탄 (IV) n-프로폭사이드, 티탄 (IV) 테트라이소프로폭사이드, 및 이들의 킬레이트화물 등을 들 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 티타늄원 분말로는, 1 종만이 사용되어도 되고 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0039] 상기 중에서도, 티타늄원 분말로는, 산화티탄 분말이 바람직하게 사용되고, 보다 바람직하게는 산화티탄 (IV) 분말이다. 또한, 티타늄원 분말은, 그 원료에서 유래하거나 혹은 제조 공정에 있어서 불가피적으로 포함되는 미량 성분을 함유할 수 있다.
- [0040] 티타늄원 분말의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 레이저 회절법에 의해 측정되는 체적 기준의 누적 백분율 50 % 상당 입자 직경 (D50) 이 0.1 ? 25 μm 인 것이 사용되고, 충분히 낮은 소성 수축률의 달성을 위해서는, D50 이 1 ? 20 μm 인 티타늄원 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 티타늄원 분말은, 바이모달한 입경 분포를 나타내는 경우가 있는데, 이와 같은 바이모달한 입경 분포를 나타내는 티타늄원 분말을 사용하는 경우에 있어서는, 레이저 회절법에 의해 측정되는 입경이 큰 쪽의 피크를 형성하는 입자의 입경은, 바람직하게는 20 ? 50 μm 이다.
- [0041] 또, 레이저 회절법에 의해 측정되는 티타늄원 분말의 모드 직경은, 특별히 한정되지 않지만, 0.1 ? 60 μm 인 것을 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서는, 상기 원료 혼합물 중에 있어서의 Al_2O_3 (알루미나) 환산으로의 알루미늄원 분말과 TiO_2 (티타니아) 환산으로의 티타늄원 분말의 몰비는, 35 : 65 ? 45 : 55 로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 : 60 ? 45 : 55 이다. 이와 같은 범위 내에서, 티타늄원 분말의 알루미늄원 분말에 대한 비율을 높임으로써, 원료 혼합물의 성형체의 소성 수축률을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있게 된다.
- [0043] 또, 상기 원료 혼합물은 마그네슘원 분말을 함유하고 있어도 된다. 원료 혼합물이 마그네슘원 분말을 함유하는 경우, 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 티탄산알루미늄마그네슘 결정으로 이루어지는 소성체이다. 마그네슘원 분말로는, 마그네시아 (산화마그네슘) 의 분말 외에, 공기 중에서 소성함으로써 마그네시아로 유도되는 물질의 분말을 들 수 있다. 후자의 예로는, 예를 들어, 마그네슘염, 마그네슘알콕시드, 수산화마그네슘, 질화마그네슘, 금속 마그네슘 등을 들 수 있다.
- [0044] 마그네슘염으로서 구체적으로는, 염화마그네슘, 과염소산마그네슘, 인산마그네슘, 피로인산마그네슘, 옥살산마그네슘, 질산마그네슘, 탄산마그네슘, 아세트산마그네슘, 황산마그네슘, 시트르산마그네슘, 락트산마그네슘, 스테아르산마그네슘, 살리실산마그네슘, 미리스트산마그네슘, 글루콘산마그네슘, 디메타크릴산마그네슘, 벤조산마그네슘 등을 들 수 있다.
- [0045] 마그네슘알콕시드로서 구체적으로는, 마그네슘메톡사이드, 마그네슘에톡사이드 등을 들 수 있다. 또한, 마그네슘원 분말은, 그 원료에서 유래하거나 혹은 제조 공정에 있어서 불가피적으로 포함되는 미량 성분을 함유할 수 있다.
- [0046] 마그네슘원 분말로서, 마그네슘원과 알루미늄원을 겸한 화합물의 분말을 사용할 수도 있다. 이와 같은 화합물로는, 예를 들어, 마그네시아 스피넬 (MgAl_2O_4) 을 들 수 있다. 또한, 마그네슘원 분말로서, 마그네슘

원과 알루미늄원을 겸한 화합물의 분말을 사용하는 경우, 알루미늄원 분말의 Al_2O_3 (알루미나) 환산량 및 마그네슘원과 알루미늄원을 겸한 화합물 분말에 함유되는 Al 성분의 Al_2O_3 (알루미나) 환산량의 합계량과, 티타늄원 분말의 TiO_2 (티타니아) 환산량의 몰비가, 원료 혼합물 중에 있어서 상기 범위 내가 되도록 조정된다.

- [0047] 본 발명에 있어서, 마그네슘원 분말로는, 1 종만이 사용되어도 되고 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0048] 마그네슘원 분말의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 레이저 회절법에 의해 측정되는 체적 기준의 누적 백분율 50 % 상당 입자 직경 (D50) 이 $0.5 \sim 30 \mu m$ 인 것이 사용되고, 원료 혼합물 성형체의 소성 수축률 저감의 관점에서는, D50 이 $3 \sim 20 \mu m$ 인 마그네슘원 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 원료 혼합물 중에 있어서의 MgO (마그네시아) 환산으로의 마그네슘원 분말의 함유량은, Al_2O_3 (알루미나) 환산으로의 알루미늄원 분말과 TiO_2 (티타니아) 환산으로의 티타늄원 분말의 합계량에 대하여, 몰비로 0.03 ~ 0.15 로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 0.13 이고, 더욱 바람직하게는 0.03 ~ 0.12 이다. 마그네슘원 분말의 함유량을 이 범위 내로 조정함으로써, 내열성이 보다 향상된, 큰 세공 직경 및 개기공률을 갖는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 비교적 용이하게 얻을 수 있다.
- [0050] 또, 상기 원료 혼합물은 규소원 분말을 추가로 함유하고 있어도 된다. 규소원 분말은, 실리콘 성분이 되어 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체에 함유되는 물질의 분말이며, 규소원 분말의 병용에 의해, 내열성이 보다 향상된 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 얻을 수 있게 된다. 규소원 분말로는, 예를 들어, 이산화규소, 일산화규소 등의 산화규소 (실리카) 의 분말을 들 수 있다.
- [0051] 또, 규소원 분말은, 공기 중에서 소성함으로써 실리카로 유도되는 물질의 분말이어도 된다. 이러한 물질로는, 예를 들어, 규산, 탄화규소, 질화규소, 황화규소, 사염화규소, 아세트산규소, 규산나트륨, 오르토규산나트륨, 장석, 유리 프릿 등을 들 수 있다. 그 중에서도 장석, 유리 프릿 등이 바람직하게 사용되고, 공업적으로 입수가 용이하고, 조성이 안정적인 점에서, 유리 프릿 등이 보다 바람직하게 사용된다. 또한, 유리 프릿이란, 유리를 분쇄하여 얻어지는 플레이크 또는 분말상의 유리를 말한다. 규소원 분말로서, 장석과 유리 프릿의 혼합물로 이루어지는 분말을 사용하는 것도 바람직하다.
- [0052] 유리 프릿을 사용하는 경우, 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 내열 분해성을 보다 향상시킨다는 관점에서, 굴복점이 $700 \text{ }^\circ C$ 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 유리 프릿의 굴복점은, 열 기계 분석 장치 (TMA : Thermo Mechanical Analysis) 를 사용하여, 저온으로부터 승온시켜 유리 프릿의 팽창을 측정할 때에, 팽창이 멈추고, 다음으로 수축이 시작되는 온도 ($^\circ C$) 로 정의된다.
- [0053] 상기 유리 프릿을 구성하는 유리에는, 규산 [SiO_2] 을 주성분 (전체 성분 중 50 질량% 초과) 으로 하는 일반적인 규산 유리를 사용할 수 있다. 유리 프릿을 구성하는 유리는, 그 밖의 함유 성분으로서, 일반적인 규산 유리와 동일하게, 알루미나 [Al_2O_3] , 산화나트륨 [Na_2O] , 산화칼륨 [K_2O] , 산화칼슘 [CaO] , 마그네시아 [MgO] 등을 함유하고 있어도 된다. 또, 유리 프릿을 구성하는 유리는, 유리 자체의 내열수축을 향상시키기 위해, ZrO_2 를 함유하고 있어도 된다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 규소원 분말로는, 1 종만이 사용되어도 되고 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0055] 규소원 분말의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 레이저 회절법에 의해 측정되는 체적 기준의 누적 백분율 50 % 상당 입자 직경 (D50) 이 $0.5 \sim 30 \mu m$ 인 것이 사용되고, 원료 혼합물의 성형체의 충진율을 보다 향상시키고, 기계적 강도가 보다 높은 소성체를 얻기 위해서는, D50 이 $1 \sim 20 \mu m$ 인 규소원 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0056] 원료 혼합물이 규소원 분말을 함유하는 경우, 원료 혼합물 중에 있어서의 SiO_2 (실리카) 환산의 규소원 분말의 함유량은, Al_2O_3 (알루미나) 환산으로의 알루미늄원 분말과 TiO_2 (티타니아) 환산으로의 티타늄원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0.1 질량부 ~ 10 질량부이고, 바람직하게는 5 질량부 이하이다. 또한, 규소원 분말은 그 원료에서 유래하거나 혹은 제조 공정에 있어서 불가피적으로 포함되는 미량 성분을 함유할 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명에서는, 상기 마그네시아 스피넬 ($MgAl_2O_4$) 등의 복합 산화물과 같이, 티타늄, 알루미늄, 규소 및 마그네슘 중 2 개 이상의 금속 원소를 성분으로 하는 화합물을 원료 분말로서 사용할 수 있다. 이 경우, 그러한 화합물은, 각각의 금속원 화합물을 혼합한 원료 혼합물과 동일하다고 생각할 수 있으며, 이와 같

은 생각에 기초하여, 원료 혼합물 중에 있어서의 알루미늄원 원료, 티타늄원 원료, 마그네슘원 원료 및 규소원 원료의 함유량이 상기 범위 내로 조정된다.

- [0058] 또, 원료 혼합물에는 티탄산알루미늄이나 티탄산알루미늄마그네슘 자체가 함유되어 있어도 되고, 예를 들어, 원료 혼합물의 구성 성분으로서 티탄산알루미늄마그네슘을 사용하는 경우, 그 티탄산알루미늄마그네슘은 티타늄원, 알루미늄원 및 마그네슘원을 겸비한 원료에 상당한다.
- [0059] 본 발명에 있어서는, 추가로 원료 혼합물에, 예를 들어, 조공제, 바인더, 윤활제 및 가소제, 분산제, 그리고 용매 등의 유기 성분 (첨가제) 이 배합된다.
- [0060] 상기 조공제로는, 그래파이트 등의 탄소재 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메타크릴산메틸 등의 수지류 ; 진분, 너트 껍질, 호두 껍질, 콘 등의 식물계 재료 ; 얼음 ; 및 드라이아이스 등을 들 수 있다. 이들 중 폴리에틸렌, 콘 스타치, 포테이토 스타치 등은 연소시의 발열량이 크기 때문에, 본 발명의 제조 방법은, 조공제로서 폴리에틸렌, 콘 스타치, 포테이토 스타치 등을 사용하는 경우에 특히 효과가 높다. 조공제의 첨가량은, 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0 ? 40 질량부이고, 바람직하게는 0 ? 25 질량부이다.
- [0061] 상기 바인더로는, 메틸셀룰로오스, 카르복실메틸셀룰로오스, 나트륨카르복실메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스류 ; 폴리비닐알코올 등의 알코올류 ; 리그닌술폰산염 등의 염 ; 파라핀 왁스, 마이크로 크리스탈린 왁스 등의 왁스 ; EVA, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 액정 폴리머, 엔지니어링 플라스틱 등의 열가소성 수지 등을 들 수 있다. 바인더의 첨가량은, 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 20 질량부 이하이고, 바람직하게는 15 질량부 이하이다.
- [0062] 상기 윤활제 및 가소제로는, 글리세린 등의 알코올류 ; 카프릴산, 라우르산, 팔미트산, 아라긴산, 올레산, 스테아르산 등의 고급 지방산 ; 스테아르산 Al 등의 스테아르산 금속염 등을 들 수 있다. 윤활제 및 가소제의 첨가량은, 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0 ? 10 질량부이고, 바람직하게는 1 ? 7 질량부이고, 보다 바람직하게는 1 ? 5 질량부이다.
- [0063] 상기 분산제로는, 예를 들어, 질산, 염산, 황산 등의 무기산 ; 옥살산, 시트르산, 아세트산, 말산, 락트산 등의 유기산 ; 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류 ; 폴리카르복실산암모늄, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 등의 계면 활성제 등을 들 수 있다. 분산제의 첨가량은, 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0 ? 20 질량부이고, 바람직하게는 2 ? 8 질량부이다.
- [0064] 또, 상기 용매로는, 예를 들어, 모노올류 (메탄올, 에탄올, 부탄올, 프로판올 등) 나 글리콜류 (프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 등) 등의 알코올류 ; 및 물 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 물이 바람직하고, 불순물이 적은 점에서, 보다 바람직하게는 이온 교환수가 사용된다. 용매의 사용량은, 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말의 합계량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 10 질량부 ? 100 질량부, 바람직하게는 20 질량부 ? 80 질량부이다.
- [0065] 상기한 조공제, 바인더, 윤활제 및 가소제, 분산제, 그리고 용매 등의 유기 성분의 총량은, 세라믹스 성형체의 질량 (즉, 무기 성분과 유기 성분의 합계량) 100 질량부에 대하여, 10 질량부 이상 50 질량부 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 질량부 이상 30 질량부 이하이다.
- [0066] 성형에 제공되는 원료 혼합물은, 상기 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 그리고 임의로 사용되는 마그네슘원 분말, 규소원 분말 등의 무기 성분, 및 상기의 각종 유기 성분을 혼합 (혼련) 함으로써 얻을 수 있다.
- [0067] 본 발명에 있어서는, 상기 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 그리고 임의로 사용되는 마그네슘원 분말 및 규소원 분말 등의 무기 성분과 유기 성분 (각종 첨가제) 을 함유하는 원료 혼합물을 성형하여 세라믹스 성형체를 얻은 후, 당해 성형체를 탈지 공정 및 소성 공정에 제공함으로써, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 얻는다. 성형하고 나서 소성을 실시함으로써, 세공 형상이 유지된 티탄산알루미늄 결정을 갖는 다공질성 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 얻을 수 있다.
- [0068] 세라믹스 성형체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 허니컴 형상, 봉상, 튜브상, 관상, 도가니 형상 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 허니컴 형상인 것이 바람직하고, 후술하는 탈지 공정에서의 배치에 있어서의 저면의 단면적이 78.5 cm² 이상, 높이가 5 cm 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 사이즈보다 큰 성형체에 있어서는, 특히 탈지 공정에 있어서의 균열이 발생하기 쉽기 때문에, 본 발명의 제조 방법의 효과가 현저하다. 원료 혼합물을 세라믹스 성형체로 성형하기 위해 사용하는 성형기로는, 1 축 프레스, 압출 성

형기, 타정기, 조립기 등을 들 수 있다.

[0069] (탈지 공정)

[0070] 본 발명에 있어서, 세라믹스 성형체는, 소성 공정에 제공되기 전에 세라믹스 성형체 중 (원료 혼합물 중) 에 함유되는 유기 결합제 등의 유기 성분을 제거하기 위한 탈지 공정에 제공된다. 탈지 공정은, 산소 농도 0.1 % 이하의 분위기 중에서 실시된다. 또한, 본 명세서에 있어서 산소 농도의 단위로서 사용되는 「%」는, 「체적%」를 의미한다. 탈지 공정 (승온시) 의 산소 농도를 0.1 % 이하의 농도로 관리함으로써, 유기물의 발열이 억제되고, 탈지 후의 균열을 억제할 수 있다. 탈지 공정이 산소 농도 0.1 % 이하의 분위기 중에서 실시됨으로써, 탈지 공정에 있어서는, 유기 성분의 일부가 제거되고, 잔부가 탄화되어 세라믹 성형체 중에 잔존한다. 이와 같이, 세라믹스 성형체 중에 미량의 카본이 잔존함으로써, 성형체의 강도가 향상되어, 세라믹스 성형체의 소성 공정으로의 이동이 용이해진다. 그러한 분위기로는, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기나, 일산화탄소 가스, 수소 가스 등과 같은 환원성 가스 분위기, 진공 중 등을 들 수 있다. 또, 수증기 분압을 낮게 한 분위기 중에서 소성을 실시하거나, 탄 (炭) 과 함께 썬서 산소 농도를 저감시켜도 된다.

[0071] 탈지 공정의 온도 조건은, 최고 온도가 700 °C 이상 1100 °C 이하이다. 보다 바람직하게는 800 °C 이상 1000 °C 이하이다. 탈지 공정의 최고 온도를 종래의 600 ? 700 °C 정도에서 700 ? 1100 °C 로 상승시킴으로써, 입자 성장에 의해, 탈지 공정 후의 세라믹스 성형체의 강도가 향상되기 때문에, 세라믹스 성형체의 소성 공정으로의 이동이 용이해진다. 또, 탈지 공정에 있어서는, 세라믹스 성형체의 균열을 방지하기 위해, 최고 온도에 도달할 때까지의 승온 속도를 최대한 억제하는 것이 바람직하다 (예를 들어, 5 ? 150 °C/시간). 또한, 승온 속도란, 유지 공정을 제외한 각 승온 공정에서의 각 승온 속도를 의미한다.

[0072] 탈지는, 통상적으로 관상 전기로, 상자형 전기로, 터널로, 원적외선로, 마이크로파 가열로, 샤프트로, 반사로, 로터리 로, 롤러 하스로, 가스 연소로 등의 통상적인 소성에 사용되는 것과 동일한 노를 사용하여 실시된다. 탈지는 회분식으로 실시해도 되고, 연속식으로 실시해도 된다. 또, 정치식 (靜置式) 으로 실시해도 되고, 유동식으로 실시해도 된다.

[0073] 탈지 공정에서는, 상기한 최고 온도 (700 °C 이상 1100 °C 이하) 에서 세라믹스 성형체를 유지하는 것이 바람직하다. 탈지에 필요한 시간은, 세라믹스 성형체 중에 함유되는 유기 성분의 일부가 소실되기에 충분한 시간이면 되고, 바람직하게는, 세라믹스 성형체 중에 함유되는 유기 성분 (즉, 원료 혼합물에 함유되는 유기 성분의 함계량) 의 90 질량% 이상 99 질량% 이하가 소실되는 시간이다. 구체적으로는, 원료 혼합물의 양, 탈지에 사용하는 노의 형식, 온도 조건, 분위기 등에 따라 상이한데, 최고 온도에서 세라믹스 성형체를 유지하는 시간은, 통상적으로 1 분 ? 10 시간이며, 바람직하게는 1 ? 7 시간이다. 최고 온도에서 유지한 후에는, 실온 (예를 들어 20 °C ? 25 °C) 까지 냉각시켜도 되며, 강온 속도는 예를 들어 70 ? 120 °C/시간이다.

[0074] (소성 공정)

[0075] 본 발명에 있어서, 세라믹스 성형체는, 상기 탈지 공정 후에 소성 공정에 제공된다. 소성 공정에 있어서의 최고 온도 (소성 온도) 는, 통상적으로 1300 °C 이상, 바람직하게는 1400 °C 이상이다. 또, 소성 온도는 통상적으로 1650 °C 이하, 바람직하게는 1550 °C 이하이다. 소성 온도까지의 승온 속도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 1 °C/시간 ? 500 °C/시간이다. 규소원 분말을 사용하는 경우에는, 소성 공정 전에 1100 ? 1300 °C 의 온도 범위에서 3 시간 이상 유지하는 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 이로써, 규소원 분말의 용해, 확산을 촉진시킬 수 있다.

[0076] 본 발명의 소성 공정에 있어서는, 1300 °C 까지의 승온은 산소 농도 1 % 이상 6 % 이하의 분위기 중에서 실시된다. 산소 농도를 6 % 이하로 함으로써 탈지 공정에서 발생한 잔존 탄화물의 연소를 억제할 수 있기 때문에, 소성 공정에 있어서의 세라믹스 성형체의 균열이 잘 발생하지 않게 된다. 또, 적당한 산소가 존재하기 때문에, 최종적으로 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 유기 성분을 완전히 제거할 수 있다. 그러나, 산소 농도 1 % 미만의 분위기 중에서 소성이 실시된 경우에는, 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체 중에 유기 성분의 탄화물 (그을음) 이 잔존하는 경우가 있다. 사용하는 원료 분말, 즉 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말의 종류나 사용량비에 따라서는, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 중에서 소성해도 되고, 일산화탄소 가스, 수소 가스 등과 같은 환원성 가스 중에서 소성해도 된다. 또, 수증기 분압을 낮게 한 분위기 중에서 소성을 실시해도 된다.

- [0077] 또, 1300 °C 까지의 승온 후, 산소 농도가 5 % 보다 높은 분위기 중에서 소성 (즉, 최고 온도에서의 유지) 하는 것이 바람직하다. 또한, 소성 온도 (요컨대 최고 온도) 가 1300 °C 보다 높은 경우, 1300 °C 에서 소성 온도까지의 분위기는, 산소 농도를 1 % 이상 6 % 이하로 해도 되고, 5 % 보다 높게 해도 된다.
- [0078] 소성에는, 상기한 탈지에 사용하는 노와 동일한 소성로를 사용할 수 있다. 소성은 회분식으로 실시해도 되고, 연속식으로 실시해도 된다. 또, 정치식으로 실시해도 되고, 유동식으로 실시해도 된다.
- [0079] 소성에 필요한 시간, 즉 소성 온도 (최고 온도) 에서의 유지 시간은, 원료 혼합물의 성형체가 티탄산알루미늄계 결정으로 천이되기에 충분한 시간이면 되고, 원료 혼합물의 양, 소성로의 형식, 소성 온도, 소성 분위기 등에 따라 상이한데, 통상적으로는 10 분 ~ 24 시간이다.
- [0080] 이상과 같이 하여, 목적으로 하는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 얻을 수 있다. 이와 같은 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 성형 직후의 성형체의 형상을 거의 유지한 형상을 갖는다. 얻어진 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 연삭 가공 등에 의해 원하는 형상으로 가공할 수도 있다.
- [0081] 본 발명에 의해 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, X 선 회절 스펙트럼에 있어서, 티탄산알루미늄 또는 티탄산알루미늄마그네슘의 결정 패턴 외에, 알루미늄, 티타니아 등의 결정 패턴을 포함하고 있어도 된다. 또한, 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 티탄산알루미늄마그네슘 결정으로 이루어지는 경우, 조성식 : $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ 로 나타낼 수 있으며, x 의 값은 0.03 이상이고, 바람직하게는 0.03 이상 0.15 이하, 보다 바람직하게는 0.03 이상 0.12 이하이다. 또, 본 발명에 의해 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 원료에서 유래하거나 혹은 제조 공정에 있어서 불가피적으로 포함되는 미량 성분을 함유할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 주로 티탄산알루미늄계 결정으로 이루어지는 다공성 세라믹스이다. 「주로 티탄산알루미늄계 결정으로 이루어진다」란, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 구성하는 주결정상이 티탄산알루미늄계 결정상인 (예를 들어, 티탄산알루미늄계 결정상이 80 % 이상) 것을 의미하고, 티탄산알루미늄계 결정상은, 예를 들어, 티탄산알루미늄 결정상, 티탄산알루미늄마그네슘 결정상 등이어도 된다.
- [0083] 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 티탄산알루미늄계 결정상 이외의 상 (결정상) 을 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 티탄산알루미늄계 결정상 이외의 상 (결정상) 으로는, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조에 사용하는 원료에서 유래하는 상 등을 들 수 있다. 원료에서 유래하는 상이란, 보다 구체적으로는, 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 상기 제조 방법에 따라 제조하는 경우에 있어서, 티탄산알루미늄계 결정상을 형성하지 않고 잔존한 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말 및/또는 마그네슘원 분말에서 유래하는 상이다. 또, 상기 원료 혼합물이 규소원 분말을 함유하는 경우, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, SiO_2 성분을 함유하는 유리상 등의 규소원 분말에서 유래하는 상을 함유한다.
- [0084] 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 형상은, 특별히 제한되지 않으며, 허니컴 형상, 봉상, 튜브상, 판상 (시트상), 도가니 형상 등이어도 된다. 그 중에서도, 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 DPF 등의 세라믹스 필터로서 사용하는 경우에는, 허니컴 형상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0085] 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 개기공률을 35 % 이상으로 함으로써, 그 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 DPF 등의 세라믹스 필터로서 사용하는 경우에 있어서, 디젤 미립자 등의 피포집물의 포집 용량 (흡착 용량) 이 향상됨과 함께, 필터 처리되는 가스 (디젤 엔진으로부터 배출되는 배기 가스 등) 의 압력 손실이 저감되어, 우수한 필터 성능을 구비하는 세라믹스 필터를 얻을 수 있다. 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 개기공률의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 45 % 미만 정도로 할 수 있다. 또한, 세라믹스 소성체의 개기공률은, 예를 들어 수중 침지에 의한 아르키메데스법에 의해 측정할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 유리상을 함유하고 있어도 된다. 유리상이란, SiO_2 가 주요 성분인 비정질상을 가리킨다. 이 경우, 유리상의 함유율은 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 또 2 질량% 이상인 것이 바람직하다. 유리상을 5 질량% 이하 함유함으로써, DPF 등의 세라믹스 필터에 요구되는 세공 특성을 충족시키는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체가 얻어지기 쉬워진다.
- [0087] 상기와 같은 세공 특성을 구비하는 주로 티탄산알루미늄계 결정으로 이루어지는 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조에는, 상기한 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체의 제조 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 그리고 임의로 사용되는 마그네슘원 분말 및 규소원 분말을

함유하는 원료 혼합물을 성형하여 성형체를 얻은 후, 당해 성형체를 소성함으로써 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 얻을 수 있다. 이 방법에 의해 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 주로 티탄산알루미늄계 결정으로 이루어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체이다.

[0088] 여기서, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체에 상기와 같은 세공 특성을 부여하기 위해서는, 원료 혼합물은 규소원 분말을 함유하는 것이 바람직하다. 규소원 분말로는 전술한 것을 사용할 수 있는데, 그 중에서도 유리 프리트, 장식, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체에 상기와 같은 세공 특성을 부여하기 위해, 규소원 분말의 함유량을, 원료 혼합물 중에 함유되는 무기 성분 중 2 질량% 이상 5 질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 원료 혼합물 중에 함유되는 무기 성분이란, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 구성하는 원소를 함유하는 성분으로, 전형적으로는 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말 및 규소원 분말이다. 단, 원료 혼합물에 함유되는 유기 성분 (조공제, 바인더, 윤활제, 가소제, 분산제 등의 첨가제) 이 무기 성분을 함유하는 경우, 그것들도 포함된다.

[0089] 또, 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체에 상기와 같은 세공 특성을 부여하기 위해서는, 원료 혼합물은 마그네슘원 분말을 함유하는 것이 바람직하다. 원료 혼합물 중에 있어서의 마그네슘원 분말의 바람직한 함유량은 상기한 바와 같다.

[0090] 실시예

[0091] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0092] (1) 원료 분말의 입도 분포

[0093] 원료 분말의 체적 기준의 누적 백분율 10 % 상당 입자 직경 (D10), 누적 백분율 50 % 상당 입자 직경 (D50) 및 누적 백분율 90 % 상당 입자 직경 (D90) 은, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 [넉키소사 제조의 「Microtrac HRA(X-100)」] 를 사용하여 측정하였다.

[0094] (2) 소성 수축률

[0095] 탈지 전 (압출 성형 후) 의 허니컴 형상의 세라믹스 성형체와, 탈지 및 소성 후의 세라믹스 성형체의 압출 단면 방향 (성형체에 있어서의 압출 방향과는 수직인 방향의 단면) 의 길이를 각각 2 점 측정하였다. 그것들의 값을 평균 냄으로써 얻어지는 압출 성형 후이면서 탈지 전의 평균 길이 및 소성 후의 평균 길이로부터, 하기 식에 기초하여 소성 수축률을 산출하였다.

[0096]
$$\text{소성 수축률 (\%)} = \{1 - (\text{소성 후의 평균 길이}) / (\text{소성 전의 평균 길이})\} \times 100$$

[0097] <실시예 1>

[0098] 원료 분말로서 이하의 것을 사용하였다.

[0099] (1) 알루미늄원 분말

[0100] 중심 입경 (D50) 이 29 μm 인 산화알루미늄 분말 (α -알루미나 분말)

[0101] 25.23 질량부

[0102] (2) 티타늄원 분말

[0103] D50 이 1.0 μm 인 산화티탄 분말 (루틸형 결정)

[0104] 43.00 질량부

[0105] (3) 마그네슘원 분말

[0106] D50 이 5.5 μm 인 마그네시아 스피넬 분말

[0107] 16.06 질량부

[0108] (4) 규소원 분말

[0109] D50 이 8.5 μm 인 유리 프리트 (타카라 스탠다드사 제조의 「CK0832」)

[0110] 3.51 질량부

[0111] (5) 조공제 (폴리에틸렌 분말)

12.20 질량부

[0112]

[0113]

상기 알루미늄원 분말, 티타늄원 분말, 마그네슘원 분말, 규소원 분말 및 조공제 (폴리에틸렌 분말) 로 이루어지는 혼합물에, 그 혼합물 100 질량부에 대하여, 결합제 (바인더) 로서 메틸셀룰로오스 5.49 질량부, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 2.35 질량부, 윤활제로서 글리세린 0.40 질량부 및 유니루브 4.64 질량부를 첨가하고, 추가로 분산매로서 물을 29.22 질량부 첨가한 후, 혼련기를 사용하여 혼련함으로써, 배토 (성형용 원료 혼합물) 를 조제하였다. 이어서, 이 배토를 압출 성형함으로써, 직경 160 mm, 높이 260 mm 의 원기둥상이고, 높이 방향으로 다수의 연통공을 갖는 허니컴 형상의 세라믹스 성형체 (셀 밀도 300 cpsi, 셀벽 두께 0.3 mm) 를 제조하였다. 각 원료 성분을 표 1 에 나타낸다. 또한, 산화티탄 (IV) 의 모드 직경은 약 1 μm 였다.

표 1

전구체 혼합물		중심 입경 (μm)	배합량 (질량부)
원료 분말	산화티탄 (IV)	1	43.00
	α알루미나 분말	29	25.23
	마그네시아 스피넬 분말	5.5	16.06
	유리 프릿	8.5	3.51
조공제	폴리에틸렌 분말	--	12.20
바인더	메틸셀룰로오스	--	5.49
	하이드록시프로필메틸셀룰로오스	--	2.35
윤활제	유니루브 (등록 상표)	--	4.64
	글리세린	--	0.40

[0114]

[0115]

표 1 에 있어서, 유니루브 (등록 상표) 는 니치유사 제조의 폴리옥시알킬렌계 화합물이다. 또, 표 1 에 있어서의 조공제, 바인더 및 윤활제는, 모두 소성에 의해 연소되는 성분 (유기물) 이다. 표 1 에 나타내는 원료 성분 중 상기 연소되는 성분 이외의 성분 (즉 원료 분말) 의 합계량 100 질량부에 대하여, 티타니아 환산의 티타늄원 분말의 배합량은 49.0 질량부, 알루미나 환산의 알루미늄원 분말의 배합량은 41.8 질량부, 마그네시아 환산의 마그네슘원 분말의 배합량은 5.2 질량부, 실리카 환산의 규소원 분말의 배합량은 4.0 질량부 (즉, 유리 프릿 중의 SiO₂ 성분은 100 질량%) 였다.

[0116]

얻어진 허니컴 형상의 세라믹스 성형체를, 샘플의 중량에 맞춰 1 W/1 g 정도가 되도록 출력을 설정하고, 10 분간 마이크로파 건조를 실시하였다. 이 때 건조에 의해 성형체의 사이즈는 직경 150 mm 정도로 수축되었다. 건조 후의 세라믹스 성형체를 높이 215 mm 로 절단하였다. 중량은 2970 g 이었다.

[0117]

(탈지 공정)

[0118]

다음으로 세라믹스 성형체에 함유되는 유기물을 제거 (탈지) 하기 위한 탈지 공정의 처리를 실시하였다. 먼저, 미소성의 세라믹스 성형체를 산소 농도 0.1 체적% 이하의 질소 분위기에 있어서 110 °C 까지 승온시켜 4 시간 키핑한 후, 7 °C/시간의 승온 속도로 170 °C 까지 승온시켜 4 시간 키핑하였다. 그 후, 7 ? 20 °C /시간의 승온 속도로 900 °C 까지 승온시켜 4 시간 키핑하였다. 그 후, 100 °C/시간으로 20 °C 까지 강온시켰다. 이와 같은 탈지 공정을 거쳐, 유기물의 미연소물 (탄화물) 이 유자 (有姿) 중량 (즉, 탈지 공정 후의 세라믹스 성형체의 총 중량) 에 대하여 약 0.5 질량% 정도 잔존한 (즉, 원료 혼합물에 함유되는 유기 성분의 약 98.2 질량% 가 소실) 흑색의 세라믹스 성형체를 얻었다. 얻어진 흑색의 세라믹스 성형체는, 제조된 전체 수 (5 개) 에 있어서 균열은 발생하지 않았다. 또한, 탈지 공정 후의 허니컴 형상의 세라믹스 성형체 (직경 25.4 mm, 셀 밀도 300 cpsi, 셀벽 두께 0.3 mm) 의 압괴 강도를 측정된 결과, 1 N (뉴턴) 이었다.

[0119]

(소성 공정)

[0120]

다음으로 전술한 미연소 유기물이 약 0.5 질량% 잔존한 흑색의 세라믹스 성형체를 산소 농도 2 체적% 의 분위기 중에 있어서 50 °C/시간의 승온 속도로 900 °C 까지 승온시켜 5 시간 키핑하였다. 그 후, 20 °C/시간의 승온 속도로 대략 1300 °C 까지 승온시키고 나서, 산소 농도를 21 체적% 로 전환시키고, 계속해서 20 °C/시간의 승온 속도로 1500 °C 까지 승온시켜 5 시간 키핑하였다. 그 후, 100 °C/시간으로 강온시켜, 티

탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 1 개 얻었다.

- [0121] 또한, 본 실시예의 탈지 공정 및 소성 공정에서는, 각각의 멀라이트제 깔판 상에 직경 0.3 mm 의 ZrO₂ 비드를 30 ? 50 g 정도 깔고, 허니컴상 성형체를 얹고, 탈지 및 소성을 실시하였다. 멀라이트제 깔판 상에 직경 0.3 mm 의 ZrO₂ 비드를 30 ? 50 g 정도 깔고 성형체를 미끄러뜨렸을 때의 마찰 계수는, 성형체 1 g 에 대하여 약 1×10^{-3} N 이었다.
- [0122] <실시예 2>
- [0123] 탈지 공정에서의 승온 프로파일을 하기와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 얻었다.
- [0124] (탈지 공정)
- [0125] 먼저, 미소성의 세라믹스 성형체를 산소 농도 0.1 체적% 이하의 질소 분위기에 있어서 50 °C/시간의 승온 속도로 170 °C 까지 승온시킨 후, 30 °C/시간의 승온 속도로 600 °C 까지 승온시키고, 계속해서 50 °C/시간의 승온 속도로 1000 °C 까지 승온시켜 4 시간 키핑하였다. 그 후, 100 °C/시간으로 20 °C 까지 강온시켰다. 또한, 탈지 공정 후의 허니컴 형상의 세라믹스 성형체 (직경 25.4 mm, 셀 밀도 300 cpsi, 셀벽 두께 0.3 mm) 의 압괴 강도를 측정된 결과, 1 N (뉴턴) 이었다.
- [0126] 실시예 1 및 2 에서 얻어진 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 막자사발에 의해 해쇄하고, 분말 X 선 회절법에 의해 얻어진 분말의 회절 스펙트럼을 측정된 결과, 어느 분말도 티탄산알루미늄마그네슘의 결정 피크를 나타냈다. 또, 원료 혼합물을 성형한 세라믹 성형체에 대한 소성 수축률은 9 % 였다. 실시예 1 및 2 에서 얻어진 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체를 조성식 : Al_{2(1-x)}Mg_xTi_(1+x)O₅ 로 나타냈을 때의 x 의 값은, 모두 0.12 였다.
- [0127] <비교예 1>
- [0128] 실시예 1 과 동일한 방법으로 허니컴 형상의 세라믹스 성형체를 제조하고, 승온 프로파일을 하기와 같이 하여 탈지 공정을 실시하였다. 또한, 탈지 공정의 종료 후에 세라믹스 성형체가 전체 수 (4 개) 균열되었기 때문에, 그 후의 소성 공정은 실시하지 않았다.
- [0129] (탈지 공정)
- [0130] 먼저, 미소성의 세라믹스 성형체를 산소 농도 1 % 의 질소 분위기에 있어서 110 °C 까지 승온시켜 4 시간 키핑한 후, 10 °C/시간의 승온 속도로 170 °C 까지 승온시켜 4 시간 키핑하였다. 그 후, 7 ? 20 °C/시간의 승온 속도로 550 °C 까지 승온시켜 12 시간 키핑하였다. 그 후, 30 ? 100 °C/시간으로 20 °C 까지 강온시켰다.
- [0131] <비교예 2>
- [0132] 탈지 공정의 산소 농도를 1 체적% 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 허니컴 형상의 세라믹스 성형체를 제조하고, 실시예 2 와 동일한 탈지 공정을 실시하였다. 또한, 탈지 공정의 종료 후에 세라믹스 성형체가 전체 수 (5 개) 균열되었기 때문에, 그 후의 소성 공정은 실시하지 않았다.
- [0133] <비교예 3>
- [0134] 탈지 공정의 산소 농도를 2 체적% 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 허니컴 형상의 세라믹스 성형체를 제조하고, 실시예 2 와 동일한 탈지 공정을 실시하였다. 또한, 탈지 공정의 종료 후에 세라믹스 성형체가 전체 수 (5 개) 균열되었기 때문에, 그 후의 소성 공정은 실시하지 않았다.
- [0135] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 ? 3 의 결과를 표 2 에 정리하였다.

표 2

	탈지 공정의 조건			균열 상황
	최고 온도	최고 온도에서의 키핑 시간	산소 농도	
실시에 1	900°C	4시간	0.1% 이하	균열 없음
실시에 2	1000°C	4시간	0.1% 이하	균열 없음
비교예 1	550°C	12시간	1%	균열 있음
비교예 2	1000°C	4시간	1%	균열 있음
비교예 3	1000°C	4시간	2%	균열 있음

[0136]

[0137] 비교예 1 ? 3 에서는, 탈지 공정의 종료 후에 세라믹스 성형체가 전부 균열된 반면, 실시예에서는, 탈지 공정의 종료 후에 세라믹스 성형체가 전부 균열되지 않았다.

[0138] 이번에 개시된 실시형태 및 실시예는 모든 점에서 예시로서 제한적인 것으로 생각되어서는 안된다. 본 발명의 범위는 상기한 설명이 아니라 특허청구의 범위에 의해 나타내며, 특허청구의 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것을 의도한다.

[0139] 산업상 이용가능성

[0140] 본 발명에 의해 얻어지는 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 예를 들어, 도가니, 세터, 토깍, 노재 (爐材) 등의 소성로용 지그 ; 디젤 엔진, 가솔린 엔진 등의 내연 기관의 배기 가스 정화에 사용되는 배기 가스 필터 나, 축매 담체, 맥주 등의 음식물의 여과에 사용하는 여과 필터, 석유 정제시에 발생하는 가스 성분, 예를 들어 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 산소 등을 선택적으로 투과시키기 위한 선택 투과 필터 등의 세라믹스 필터 ; 기관, 콘덴서 등의 전자 부품 등에 바람직하게 적용할 수 있다. 그 중에서도, 세라믹스 필터 등으로서 사용하는 경우, 본 발명의 티탄산알루미늄계 세라믹스 소성체는, 높은 세공 용적 및 개기공률을 갖는 점에 서, 양호한 필터 성능을 장기에 걸쳐 유지할 수 있다.