

新開発チタン酸アルミニウム系酸化物製 ディーゼル・パティキュレート・フィルター

コーニング・インターナショナル株式会社
サイエンス&テクノロジー

岡田 明

Aluminum Titanate Based Oxide for Diesel Particulate Filter Application

Okada Akira

Corning International K. K.
Science and Technology

まえがき

コーニングは1970年代初期に押し成形によるハニカムセラミックスの製法を開発し、今日に至るまで自動車用の触媒担体やディーゼルエンジン車用のディーゼル・パティキュレート・フィルター (DPF) 等の製品として提供している。近年ディーゼルエンジン搭載車から排出される粒子状物質は、環境汚染健康被害などの観点から各国にて厳しく規制されている。この排気ガス規制に対応する為に、バス、トラック等のディーゼル車用として、コージエライト製のウォールフロー型のDPFが広く用いられており、コーニングからは、DuraTrap(r)として製品化されている。ディーゼルエンジン搭載の乗用車が普及しているヨーロッパに於いては、乗用車のディーゼルエンジンの運転条件に適した信頼性の高いフィルターが求められてきた。現在用いられている素材は、炭化珪素もしくはコージエライトである。コージエライトは低熱膨張であり熱衝撃にも耐えるなどの長所がある

が、熱容量が小さく高温において排気中の灰成分と反応する等の問題があった。他方、炭化珪素では耐熱衝撃性が低く、セグメント化された構造を必要とする。このセグメント化で、機械的強度が低下する恐れも指摘されている。コーニングはディーゼル乗用車向けとして新開発の素材であるチタン酸アルミニウム系複合酸化物セラミックスを用いたDPF, DuraTrap(r)ATを従来のコージエライト製品に加えて製品化した。本稿では新開発のチタン酸アルミニウム系複合酸化物セラミックスを用いたDPFについて、その組成と特性などを、米国自動車技術会 (SAE) での発表論文¹⁾を元に簡単に紹介する。

AT系複合酸化物セラミックス

コージエライトや炭化珪素の欠点を持たないDPF用素材として、新規のチタン酸アルミニウム系の複合酸化物セラミックスが考えられる。この物質は融点が1500℃以上と、耐火性に優れており、熱容量が大きいのでDPFの再生時の温度が低くて済む等の利点がある。純粋なチタン酸アルミニウムの熱膨張係数は $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とかなり大きい。以下で紹介する複合酸化物組成のチタン酸アルミニウムでは析出する第二相とチタン酸アルミニウム相のマイクロクラック

〒107-0052

東京都港区赤坂一丁目11番44号 赤坂インターシティ6階

TEL 03-3586-1051

FAX 03-3582-5150

E-mail: OkadaA@Corning.com

クによる効果で、優れた耐熱衝撃性を示す。このマイクロクラックの導入は、セラミックスの靱性と耐熱衝撃性を向上する事が Sakai 等²⁾により示されており、コーゼライト製の触媒担体ハニカムにも従来から利用されている。

純粋なチタン酸アルミニウムセラミックスの強度は、結晶の持つ熱膨張の異方性に起因する無数の亀裂により制約される。従って熱膨張係数、強度と耐久性を最適化するためには複合材料とする必要がある。ここで紹介する新素材は、チタン酸アルミニウムに、酸化ストロンチウム及び酸化カルシウム等を加えた複合酸化物である。チタン酸アルミニウム系の複合酸化物(以下 AT 系複合酸化物と略す。)の素材を用いる魅力は、工程が容易であり、標準的な原材料が使える事にある。この素材で DPF を作る際の焼成温度は約 1400℃ と低く、且つ大気中で焼成できる。更に、通常の押し成形により一体で成形できる。以上の点は、押し成形したセグメントを張り合わせ、且つ雰囲気制御をした上で高温にて焼成される炭化珪素に対し、大きな利点である。また、炭化珪素製フィルターでは、張り合わせ部分の為に開口率が低下する。

この素材の作成法は Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SrO 、及び CaO 等の微粉末から成る混合物に、気孔を形成する為の添加物とバインダーを混合し、ハニカム構造に押し成形する。これを乾燥の後焼成し、ハニカム構造のチャンネル部分を交互に封止して、ウォールフロー型の DPF を作る。
DPF の特性：

ウォールフロー型のフィルターを作る場合、気孔率を制御する事は重要な要素である。酸化カルシウムを添加しない場合、原材料の粒度を最適化する事で、通常は 40 ないし 42% 程度の気孔率が得られる。また、析出相の熱膨張の違いから無数のマイクロクラックが発生し、全体として熱膨張が少なく、弾性常数の小さい、耐熱衝撃性に優れた複合材料が出来る。これに加え、前述の添加物及び原材料の粒度の最適化な

どにより、51% の気孔率を持ち、且つ相互に良く繋がった微細構造を有する DPF を作製した。走査電子顕微鏡で観察したマイクロクラックと析出した結晶相の状態の一例を図 1 に示す。

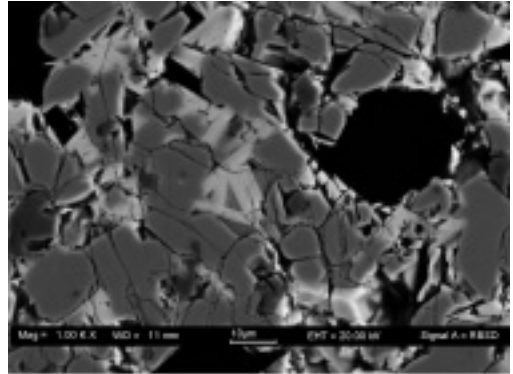


図1 マイクロクラックと析出した結晶相の走査電子顕微鏡像

この様にして作製した典型的な DPF の物性等を表 I に示す。焼成温度 1450℃ にて作製したフィルターは、平均気孔サイズ 15 ミクロン、気孔率 51%、1000℃ での熱膨張係数 $9 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であった。また、DPF の研磨断面の走査電子顕微鏡像を図 2 に示す。白く見える部分がセラミックスの隔壁で、その中に均一な大きさの気孔が連続して分布している事が見られる。

表 I 作製した DPF の物性等

気孔率 (%)	51
気孔径 (μm)	15
線熱膨張率 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$; 1000°C)	9
曲げ強度 (MPa)	1.47
弾性常数 (GPa)	1.45
焼成温度 (°C)	1450

作製した AT 系複合酸化物製 DPF の諸特性を、市販の炭化珪素製品と比較した。最大の違いは、当然ながら熱膨張係数である。作成した DPF の熱膨張係数は炭化珪素製品凡そ 1/5 である。炭化珪素製品の機械的強度は凡そ 8.2 MPa であり、AT 系複合酸化物製 DPF の機械的強度 1.5 MPa の 5 倍以上あるが、後者の耐熱衝撃性の指標 TSP は、炭化珪素に比較して一桁近く優れている。この AT 系複合酸化物

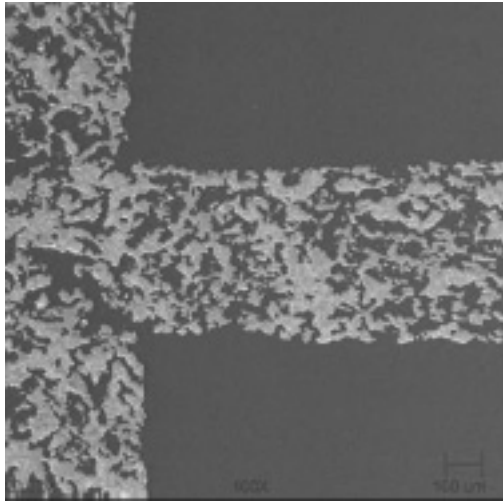


図2 DPFの研磨断面の走査電子顕微鏡像

製DPFは耐熱衝撃性に優れており、且つ押し出し法で一体成形出来る。また機械的強度を弾性率で除する事で示される許容歪に関しても、その値は 1×10^{-3} で炭化珪素の 0.6×10^{-3} に比べて大きい。市販の代表的な炭化珪素製DPFとの比較を表IIに示す。

表II 市販の代表的な炭化珪素製DPFとの比較

	AT系複合酸化物	SiC系
気孔率 (%)	51	58
気孔径 (μm)	15	17
曲げ強度 (MPa)	1.47	8.17
弾性常数 (GPa)	1.45	13.0
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	9	44
許容歪 (曲げ強度/弾性常数)	1.01×10^{-3}	6.27×10^{-4}
セル密度 (Cells/in ²)	320	320
隔壁の厚さ (mil)	12	13
かさ密度 (g/cm ³)	0.74	0.71
TSP ⁻¹	1127	142

TSP: 曲げ強度 / (熱膨張係数 × 弾性常数)

DPFとしての大切な特性の一つは、煤が堆積した時の圧力損失である。一定条件下で煤を堆積し、その前後での圧力損失を典型的な炭化珪素製品と比較評価した。図3に煤を模した炭素粉体を、一定条件で凡そ5g/l程度堆積した時の煤の堆積量と圧力損失の関係を、4種類の異なったフィルタについて示した。図中ATとあるものは、異なったセル密度、隔壁厚みを持つAT系複合酸化物製DPF、SiCは炭化珪素製DPFを示す。

試験に用いたDPFの大きさは、全て直径144mm、長さ150mmである。この結果から、

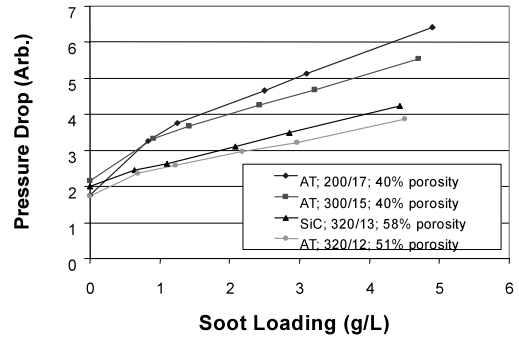


図3 スート量と圧力損失の関係

圧力損失はセルの密度と壁の厚さの組み合わせに大きく依存する事が判る。この例では、本素材製の気孔率40%のフィルタ同士の比較では、セル密度が1平方インチ当たり200セルで隔壁の厚さが17ミルのDPF(以下200/17と略記)は、セル密度、隔壁厚300/15のDPFより圧力損失が大きい。また、気孔率51%で320/12の本素材製DPFでは、圧力損失が大きく改善され、58%の気孔率を持つ炭化珪素製の320/13より小さい圧力損失を示している。

耐熱衝撃性に優れ、圧力損失が少ない事はDPFとして重要な特性ではあるが、それだけではDPFの評価として不十分である。DPF用の素材は、排気ガス中に含まれる成分と高温で反応し、劣化しない事が重要である。この為、鉄、カルシウム、りん、亜鉛等を含むエンジンからの灰分や、排気系で一般に見受けられる鉄や鉄の酸化物に関する反応性、エンジンの運転状況で変わる酸化・還元雰囲気での高温での安定性、そして酸に対する耐性等の試験を行った。試験条件は意図的に極端な条件としたが、実際の利用環境はこの試験ほど苛酷ではない。

エンジンの灰分に対する耐性試験は、湿度10%で、温度1100℃、1200℃、そして1300℃で夫々8時間行った。実際にエンジンより捕集した灰分を、曲げ強度試験片に付着させ、上記条件で試験した後、灰分を付着させた面を引張り応力側として曲げ強度を測定した。結果として、上記の処理を施していない試験片との比較で、強度の低下や特徴的な破損モードは見られ

なかった。処理温度 1200℃ までは、試料の断面観察で表面からの灰成分のマイグレーションは見られなかった。処理温度 1300℃ 以上ではカルシウムとりんのマイグレーションがあり、変色も見られた。

酸化鉄についての試験も、エンジン排出の灰分と同様の条件で試験した。ヘマタイトと鉄の荒い削り粉末を、夫々試験片上に付着させ、大気中で 900℃ から 1500℃ まで、各温度で 1 時間保持しながら 100℃ 刻みで昇温した。これらの試験条件下では、特性を劣化させるような変化は見られなかった。1500℃ の試験でも、鉄は材料中にマイグレーションしなかった。

この複合酸化物の劣化条件を調べる目的で、高温の酸化または還元雰囲気暴露する試験を行った。マイクロクラックを導入する為不可欠な、熱膨張の異方性を提供するチタン酸アルミニウム相は準安定相である。この相は 1250℃ 以下で経時的に酸化チタンと酸化アルミニウムに分解し、その結果材料の熱膨張が増加する事が知られているが、この分解反応は安定化剤の存在に大きく依存する。この AT 系複合酸化物素材の DPF への適合性を極端な条件で評価試験する為に、10 g/l の煤を堆積した試料をアルゴン雰囲気下で、各種の温度・時間に曝した。この試験条件は、実際の排気ガス中よりはるかに還元的と考えられる。その結果、還元雰囲気下 1200℃ で 25 分、1000℃ で 600 分の試験後、及び酸化雰囲気下、1200℃ で 3000 分、1000℃ で 6000 分の試験後、熱膨張係数に変化は見られなかった。

耐酸性の評価として、80℃ に加熱した pH1 から 7 の硫酸溶液中にこの複合酸化物を 5 時間浸し、車両での使用条件や触媒を担持する時の条件への適合性を曲げ強度試験で調べた。図 4 に示す様に、この試験の範囲では強度の低下は見られなかった。図中 MOR は曲げ強度である。

むすび

以上に述べた様に、コーニングは DPF への

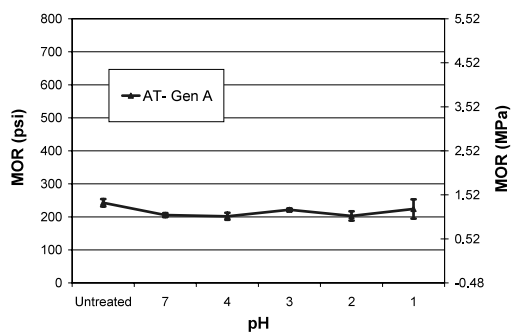


図 4 酸性溶液の pH と曲げ強度

利用に適した新規のチタン酸アルミニウム系複合酸化物を開発した。この素材で作られた DPF はマイクロクラックを導入した構造による低い熱膨張率により、炭化珪素より優れた耐熱衝撃性を有し、また 1200℃ 以上で長時間にわたり酸化鉄やエンジンからの排出灰成分に曝された場合でも、化学的に耐性を持つ。更に、この素材はフィルター使用中に考えられる酸性の環境にも十分耐えると考えられる。そして、気孔率 58% から 60% の炭化珪素製 DPF と比較して、ここで述べた AT 系複合酸化物製の DPF は、大きな熱容量を維持し、且つ気孔率 51% でも圧力損失が少ない。

謝辞

本紹介記事にあたり、原著論文その他の資料を提供頂いたコーニング・インコーポレーテッド、サイエンスアンドテクノロジー、サリバンパーク研究所の C.J. Warren 博士、また助言協力頂いた同研究所の Bardhan 博士他の方々、及び環境製品事業部の K.Horn, L. Manfredo 両博士の諸氏に、感謝いたします。

参考文献

1. S.B. Ogunwumi, P.D. Tapesch, T. Chapman, C.J. Warren, I.M. Melscoet-Chauvel and D.L. Tennent, "Aluminum Titanate Compositions for Diesel Particulate Filters," SAE, 2005-01-0583
2. Sakai, M., Bradt, R.C., "Fracture Toughness Testing of Brittle Materials", Int. Mat. Rev. (1993) 38, 2, 53-78.