

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>F01N 3/28</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월21일 10-0626194 2006년09월13일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-7013918	(65) 공개번호	10-2004-0097150
(22) 출원일자 번역문 제출일자	2004년09월06일 2004년09월06일	(43) 공개일자	2004년11월17일
(86) 국제출원번호 국제출원일자	PCT/JP2003/002737 2003년03월07일	(87) 국제공개번호 국제공개일자	WO 2003/076774 2003년09월18일

(30) 우선권주장      JP-P-2002-00062798      2002년03월08일      일본(JP)

(73) 특허권자      니뿐 가이시 가부시킴가이사  
                         일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56

(72) 발명자      미와시니치  
                         일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 니뿐 가이시 가부시킴가  
                         이샤 나이

(74) 대리인      김두규  
                         김진환

심사관 : 한중섭

(54) 별집형 구조체 및 그것을 수납하여 이루어지는 캐닝 구조체

요약

본 발명의 별집형 구조체는, 격벽에 의해 구획된 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 지니고, 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지는 원통형의 별집형 구조체이며, 그 외주부의 진원도가 1.0~2.5 mm 범위내인 것을 특징으로 하며, 급속으로 이루어지는 용기 내에 안정적으로 파지한 상태로 수납되는 동시에, 파손·파괴 등의 문제점이 생기기 어려운 것이다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 별집형 구조체 및 그것을 수납하여 이루어지는 캐닝 구조체(canning structure)에 관한 것이다.

배경기술

최근의 배출 가스 규제 강화에 따라, 엔진 자체로부터의 하이드로카본류(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 등의 유해 물질의 배출량을 저감하는 개량이 이루어지고 있는 한편, 현재의 주류로 되어 있는 삼원 촉매 쪽의 개량도 진행되어, 양쪽의 효과로 유해 물질의 배출량은 저감되고 있다.

그러나, 이러한 배출 가스 규제 강화에 따른 개량이 진행됨에 따라서, 엔진 운전 주행 상태의 전반에 걸쳐 배출물이 저감하는 한편, 엔진의 시동 직후에 배출되는 유해 물질의 양이 클로우즈업되고 있다. 예컨대, 미국의 규제 주행 사이클인 FTP-75 사이클에서는, 엔진 시동 직후의 140초 동안의 Bag-1 모드에서 전체 주행 사이클에서 배출되는 총 배출량의 60~80%가 배출되고 있다. 이것은, 특히 엔진 시동 직후(Bag-1A)에는 배기 가스 온도가 낮기 때문에 촉매가 충분히 활성화하지 않아, 유해 물질이 정화되지 않고서 촉매를 통과해 버리기 때문이었다.

이 때문에, 엔진 시동 직후의 촉매의 온도를 빠르게 상승시키기 위해서, 촉매의 위치를 가능한 한 엔진에 가깝게 하여 배기 가스 온도가 높은 장소에 촉매를 두거나, 촉매 자체의 열 용량을 내리기 위해서, 셀 격벽을 얇게 하거나, 빠르게 배출 가스의 열을 흡수하고 또 촉매와 배출 가스의 접촉 면적을 늘리기 위해서 담체의 셀 밀도를 늘리거나 하는 연구가 이루어지고 있다.

한편, 촉매로서는, 셀 구조체의 하나인 세라믹제 벌집형 구조체의 셀 격벽 표면에 높은 표면적을 갖는 미세 구멍 구조의  $\gamma$ -알루미나를 담지하여, 그 알루미나에 촉매 성분인 백금, 팔라듐, 로듐 등의 귀금속을 담지한 것이 일반적으로 사용되고 있다. 더욱이 이들 귀금속에 산화세륨이나 지르코니아 등을 가하여 이용함으로써, 배기 가스 중의 산소를 저장·탈리하고 있다. 이들 귀금속이나 산소 저장 물질은, 담체의 다공질인 셀 격벽(리브) 표면에 담지되어 있는  $\gamma$ -알루미나층의 세공(細孔) 내에 분산되어 존재하고 있다.

벌집형 구조체는 통상, 스테인레스 등의 금속제의 용기 내에 파지한 상태로 수납(캐닝)되어 사용된다. 또한, 이 벌집형 구조체의 양 단면을 체크무늬형으로 되도록 교대로 눈막음을 한 벌집형 필터는 디젤 엔진 배기 가스와 같은 먼지를 포함하는 유체 중에 포함되는 입자형 물질을 포집 제거하기 위한 필터(이하, 「DPF」라 함)로서도 적합하게 이용되고 있으며, 촉매를 담지한 전술한 벌집형 구조체의 경우와 마찬가지로 캐닝한 후, 소정의 장소에 장착된다.

캐닝시에는, 피처리 유체가 벌집형 구조체를 구성하는 셀 내부를 통과하도록, 용기와 벌집형 구조체의 외주면과의 간극에 적당한 압축 탄성 재료가 배치되어, 적절한 압축 면압이 부여된다. 관련된 종래 기술로서는, 예컨대 바미큐라이트(vermiculite)를 포함한 가열 팽창성 재료의 매트로 벌집형 구조체를 파지하여 금속 용기 내에 수납하는 방법 등을 예로 들 수 있다(미국 특허 제5,207,989호 공보, 미국 특허 제5,385,873호 공보 참조).

그러나, 상기 미국 특허 제5,207,989호 공보, 미국 특허 제5,385,873호 공보에 기재된 방법의 경우, 가열 팽창에 의해 압축 면압이 급격히 증대되기 때문에, 벽 두께를 얇게 한 벌집형 구조체에서는 구조체 강도가 낮아, 급증한 압축 면압이 구조체 강도(등방 강도: isostatic strength)를 웃도는 사태가 일어나기 쉬워 벌집형 구조체가 파손될 가능성이 높아진다. 또, 가열 팽창성 매트는 약 800℃에서부터 급격히 압축 특성이 떨어지기 시작하기 때문에, 약 1000℃가 되면 압축 면압이 없어져, 벌집형 구조체를 파지할 수 없게 된다.

이에 대하여, 바미큐라이트를 포함하지 않는 비가열 팽창성 재료의 매트를 이용하는 경우(미국 특허 제5,580,532호 공보, 미국 특허 제2,798,871호 공보 참조), 온도 상승에 따른 면압 변동이 매우 작아, 1000℃라도 면압이 거의 저하되지 않아, 벌집형 구조체를 파지하는 것이 가능하다.

종래에는 가열 팽창성 매트 대신에 비가열 팽창성 매트를 이용함으로써, 벽 두께를 얇게 한 벌집형 구조체 등을 파지하고 있었지만, 파지재인 매트를 벌집형 구조체의 주위에 감고 나서, 금속 용기 내에 캐닝한 경우, 매트의 맞춤부에서 어긋남이 발생하기 쉬워 면압이 높아지기 쉽다. 또, 매트를 감은 벌집형 구조체를 금속 용기 내에 압입할 때는 매트가 압입 방향으로 뒤로 밀리기 때문에, 매트에 주름이 모이기 쉽고, 그 부위에서 역시 면압이 높아지기 쉽다. 이 때문에, 벌집형 구조체 외주면에 작용하는 압축 면압 분포가 불균일하게 된다. 부분적으로 높아진 압축 면압이 벌집형 구조체의 등방 강도를 웃들면 셀 구조체가 파손되어 버린다. 또한, 면압 분포가 불균일하기 때문에, 실제 사용중에 있어서의 엔진 진동이나 배출 가스 압력 등에 의해 셀 구조체가 틀어지기 쉽게 된다.

한편, 벌집형 구조체의 「등방 강도」란, 일본의 사단법인자동차기술회 발행의 자동차 규격 JASO 규격 M505-87에서 규정되어 있는 「등방 파괴 강도 시험」으로 측정하는 값을 말한다. 구체적으로는, 고무의 통 형상 용기에 셀 구조체인 담체를 넣어 알루미늄제 판으로 뚜껑을 덮어, 수중에서 등방 가압 압축을 행하는 시험이며, 컨버터의 캔(can)체에 담체가 외주

면 파괴되는 경우의 압축 부하 가중을 모의한 것이다. 등방 강도는 담체가 파괴되었을 때의 가압 압력치로 나타내어지며, 자동차 배기 가스 정화용 촉매 컨버터는 통상, 담체의 외주면 파괴에 의한 캐닝 구조를 채용하고 있다. 당연한 일이지만 담체의 등방 강도는 캐닝의 형편상, 높은 쪽이 바람직하다.

캐닝 설계시에 설정한 설계 면압보다도 높은 면압이 실제의 캐닝에서 발생한 경우에, 벌집형 구조체의 등방 강도를 넘을 것 같으면, 그 부위에서 구조체가 파손되어 버릴 위험이 있다. 벌집형 구조체의 셀 격벽 두께가 얇아져 구조체 강도 레벨이 낮아짐에 따라, 설계 면압을 내릴 필요가 있는데, 실제의 캐닝 면압의 이상 상승을 억제하여, 면압의 변동을 가능한 한 작게 할 필요가 생긴다. 설계 면압과 실제의 면압이 같으면 목적으로 하는 바 그대로의 캐닝 설계가 가능하여 이상적이다.

더욱이, 벌집형 구조체의 외형 정밀도에 기인하여 벌집형 구조체와 금속 용기 사이의 갭이 일정하지 않거나, 벌집형 구조체를 금속 용기 내에 수납할 때의 파괴재의 어긋남이 원인이 되어 벌집형 구조체의 외주부에 작용하는 압축 압력이 균일하지 않게 되어, 부분적으로 큰 파괴 면압이 작용함으로써 벌집형 구조체를 파손할 가능성이 있다. 벌집형 구조체의 격벽 두께가 얇아짐에 따라서, 벌집형 구조체의 등방 강도 레벨이 저하되기 때문에, 벌집형 구조체를 파괴하는 압축 면압도, 벌집형 구조체 파괴에 필요한 최저 면압을 유지하면서 가능한 한 낮게 해야 하며, 압축 면압의 레벨이 낮아짐에 따라서, 면압의 변동을 작게, 즉 보다 균일한 면압 분포로 할 필요가 있다.

본 발명은, 이러한 종래 기술이 갖는 문제점에 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적으로 하는 바는, 금속으로 이루어지는 용기 내에 안정적으로 파괴한 상태에서 수납되는 동시에, 파손·파괴 등의 문제점이 생기기 어려운 벌집형 구조체 및 이 벌집형 구조체를 금속으로 이루어지는 용기 내에 수납하여 이루어지는, 특히 고온 조건하에 있어서의 내진동성이 우수한 캐닝 구조체를 제공하는 데에 있다.

#### 발명의 상세한 설명

즉, 본 발명에 따르면, 격벽에 의해 구획된 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 지니고, 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지는 원통형의 벌집형 구조체로서, 그 외주부의 진원도가 1.0~2.5 mm의 범위내인 것을 특징으로 하는 벌집형 구조체가 제공된다.

또한, 본 발명에 따르면, 마찬가지로 격벽에 의해 구획된 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 지니고, 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지는 원통형의 벌집형 구조체로서, 그 외주부의 원통도가 1.0~3.0 mm의 범위내인 것을 특징으로 하는 벌집형 구조체가 제공된다.

본 발명에 있어서는, 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료의 제2상이, 금속규소(Si), 금속산화물, 금속질화물, 금속붕화물 및 금속탄화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하며, 또한, 금속산화물은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 MgO로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

본 발명의 벌집형 구조체는 자동차 배기 가스 정화용으로서 이용되는 것이 바람직하며, 또한 디젤 미립자 포집용 필터로서 이용되는 것이 바람직하다. 또, 본 발명에 의하면, 벌집형 구조체를 금속으로 이루어지는 용기 내에 수납하여 이루어지는 캐닝 구조체로서, 전술한 어느 한 벌집형 구조체의 외주부와 상기 용기와 사이에 내열성 및 쿠션성을 갖는 압축 탄성 재료를 압축 상태로 배치함으로써, 상기 벌집형 구조체를 상기 용기 내에 파괴한 상태로 수납하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 캐닝 구조체가 제공된다.

본 발명에 있어서는, 금속의 열팽창 계수가  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하며, 또, 금속이 페라이트계 스테인리스강 및/또는 저열팽창 특수 금속인 것도 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 압축 탄성 재료가 세라믹 섬유제 매트인 것이 바람직하며, 나아가서는 세라믹 섬유제 매트가 무팽창성 매트인 것이 바람직하다.

또, 본 발명에서는 용기 내의 벌집형 구조체의 수납 및 압축 탄성 재료를 통해 벌집형 구조체에 압축 면압을 부여하는 수단은, 압입(stuffing), 감아조이기(tourniquet), 크램셸(clamshell), 스웨징(swaging) 및 회전단조 중 임의의 것인 것이 바람직하다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 금속 용기 내의 벌집형 구조체의 압입 방법의 일례를 도시하는 일부 절단 설명도이다.

도 2는 금속 용기 내에 벌집형 구조체를 수납하기 위한 감아조이기 방법의 일례를 도시하는 사시도이다.

도 3은 금속 용기 내에 벌집형 구조체를 수납하기 위한 크램셸 방법의 일례를 도시하는 사시도이다.

도 4는 금속 용기 내에 벌집형 구조체를 수납하기 위한 스웨징 방법의 일례를 도시하는 유통 구멍 방향에 대한 평행 단면도이다.

도 5는 금속 용기 내에 벌집형 구조체를 수납하기 위한 회전단조 방법의 일례를 도시하는 유통 구멍 방향에 대한 평행 단면도이다.

도 6은 고온 가스 발생 장치 및 이것에 접속한 진동 발생 장치를 도시한 개략도이다.

### 실시에

이하, 본 발명의 실시형태에 관해서 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여, 적절하게, 설계의 변경, 개량 등이 가해진다는 것을 이해하길 바란다.

본 발명의 제1 양태는, 격벽에 의해 구획된 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 지니고, 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지는 원통형의 벌집형 구조체이며, 그 외주부의 진원도가 1.0~2.5 mm의 범위내인 것을 특징으로 하는 것이다. 이하, 그 구체적인 사항에 관해서 설명한다.

이미 전술한 바와 같이, 벌집형 구조체를 자동차 배기 가스 정화용으로서 사용하기 위해서는, 통상 스테인리스 등의 금속제의 용기 내에 파지한 상태로 수납(캐닝)하여, 캐닝 구조체로 하는 것이 일반적이다. 본 발명에 따른 벌집형 구조체는, 그 외주부의 진원도가 1.0~2.5 mm의 범위내이며, 즉, 원통형이지만 유통 구멍 방향에 대하여 수직의 단면 형상이 진원형이 아니라, 약간의 왜곡을 갖는 구조이다. 따라서, 캐닝 구조체로서 사용하는 경우, 캐닝시의 압축 면압을 벌집형 구조체의 외주면 전체가 아니라, 부분적으로 지지하는 구조로 되어 있다. 여기서, 본 발명의 벌집형 구조체는 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료에 의해 구성되어 있으며, 예컨대 코디에라이트에 비해 열팽창 계수가 크고(탄화규소:  $4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 코디에라이트:  $0.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 1.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ), 용기를 구성하는 금속의 열팽창 계수(스테인리스:  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )에 보다 근사하고 있다.

이 때문에, 본 발명의 벌집형 구조체는 캐닝시에 있어서의 압축 면압을 코디에라이트인 경우에 비해 낮게 설정하는 것이 가능하다. 따라서, 압축 면압을 외주면 전체가 아니라 부분으로 지지하는 구조인 것이, 오히려 캐닝 구조체가 설치되는 장소의 온도차에 기인하여 발생하는 용기와의 어긋남이나 벌집형 구조체의 탈락 방지 및 높은 압축 면압에 의한 벌집형 구조체의 파손 등의 억제에 매우 효과적인 동시에, 고온 조건하에 있어서의 높은 내진동성을 갖는다.

더욱이, 어긋남, 탈락 및 파손 등의 방지 효과를 한층 더 발휘하기 위해서는 외주부의 진원도가 1.5~2.5 mm인 것이 바람직하며, 1.5~2.0 mm인 것이 특히 바람직하다. 한편, 본 발명에서 말하는 「진원도」란, 원통형인 벌집형 구조체의 측정 단면에 있어서의 직경의 차로 나타내어지는 값이며, 진원인지 아닌지의 정도를 나타내는 값이다. 그 측정은 레이저 측정기 또는 디지털 캘리퍼스 등을 이용하여 자동 계측에 의해 실시한다.

또, 본 발명의 제2 양태는, 격벽에 의해 구획된 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 지니고, 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지는 원통형의 벌집형 구조체이며, 그 외주부의 진원도가 1.0~3.0 mm의 범위내인 것을 특징으로 하는 것이다. 이하, 그 구체적인 사항에 관해 설명한다.

본 발명에 따른 벌집형 구조체는, 그 외주부의 진원도가 1.0~3.0 mm의 범위내로 규정되어 있다. 즉, 원통형이지만 유통 구멍 방향에 대하여 평행한 단면 형상이 정확한 장방형이 아니라, 약간의 왜곡을 갖는 구조이다. 따라서, 본 발명의 제1 양태, 즉, 외주부의 진원도가 소정의 수치 범위 내로 규정되어 있는 벌집형 구조체와 마찬가지로, 캐닝 구조체로서 사용하는 경우에 있어서 캐닝시의 압축 면압을 벌집형 구조체의 외주면 전체가 아니라, 부분적으로 지지하는 구조로 되어 있다.

본 발명의 벌집형 구조체는 탄화규소(SiC) 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료에 의해 구성되어 있는 것이기 때문에, 캐닝시에 있어서의 압축 면압을 코디에라이트인 경우에 비해 낮게 설정하는 것이 가능하다. 따라서, 압축 면압을 외주면 전체가 아니라 부분으로 지지하는 구조인 것이, 오히려 캐닝 구조체가 설치되는 장소의 온도차에 기인하여 발생하는 용기와의 어긋남이나 벌집형 구조체의 탈락의 방지 및 높은 압축 면압에 의한 벌집형 구조체의 파손 등의 억제에 매우 효과적인 동시에, 고온 조건하에 있어서의 높은 내진동성을 갖는다.

더욱이, 어긋남, 탈락 및 파손 등의 방지 효과를 한층 더 발휘하기 위해서는, 외주부의 원통도가 1.5~2.5 mm인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명에서 말하는 「원통도」란, 동축의 기하학적 원통(표준 원통)에 벌집형 구조체를 끼웠을 때, 사이에 끼인 간극이 가장 작아지는 경우의 직경의 차로 나타내어지는 값이며, 기하학적 원통체인지 아닌지의 정도를 나타내는 값이다. 그 측정은 진원도의 경우와 마찬가지로 레이저 측정기 또는 디지털 캘리퍼스 등을 이용하여 자동 측정에 의해 실시한다.

또, 본 발명의 벌집형 구조체를 구성하는, 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료의 제2상으로서, 금속규소(Si), 금속산화물, 금속질화물, 금속붕화물 및 금속탄화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이, 저열팽창, 내열성 및 내산화성 등의 관점에서 적합하게 이용된다. 더욱이, 상기 금속 산화물의 구체적인 예로서는, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgO로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 실용성의 면에서 적합하게 채용된다. 한편, 본 발명에 있어서는 전술한 주결정상, 제2상 외에, 제조상 불가피하게 혼재되는 미량의 상을 포함하더라도 좋다.

지금까지 설명한 것과 같이, 본 발명의 벌집형 구조체는 고온 조건하에 있어서의 높은 내진동성 등의 제반 특성을 살려, 자동차 배기 가스 정화용, 나아가서는 디젤 미립자 포집용 필터로서 적합하게 채용된다.

다음에, 본 발명에 따른 벌집형 구조체의 한층 더 구체적인 사항에 관해서, 그 제조 방법을 예로 들어 설명한다. 벌집형 구조체를 제조하는 데에 있어서, 우선 탄화규소(SiC)를 준비한다. 이 탄화규소(SiC)에는 Fe, Al, Ca 등의 미량의 불순물을 함유하는 경우가 있는데, 그대로 사용하더라도 좋고, 약품 세정 등의 화학적인 처리를 실시하여 정제된 것을 이용하더라도 좋다. 또, 이 탄화규소(SiC)에 제2상을 형성하는 원료로서 금속규소(Si) 등, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO를 비롯한 금속산화물 등, 비산화물인 금속질화물, 금속붕화물 또는 금속탄화물 등 중 적어도 1종류를 첨가하더라도 좋다.

배토를 벌집형 형상으로 손조롭게 압출 성형하기 위해서, 성형 조제로서, 1종 이상의 적당한 유기 바인더를 적당량 첨가하는 것이 바람직하며, 또한 물 등을 첨가하여 혼합 및 반죽하여, 성형용의 배토를 얻는다.

벌집형 구조체의 셀을 구성하는 격벽(셀 격벽)을 필터로서 사용하는 경우에는, 기공율을 높일 목적으로, 배토의 조합시에 조공제(造孔劑)를 첨가한다. 이 경우, 조공제의 평균 입자 지름은, 그것이 연소하여 빠진 흔적에 기공이 형성되기 때문에, 소성 후에 얻고자 하는 평균 세공 직경에 대해, 100~150%의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 원료를 통상의 방법에 의해 혼합 및 반죽하여 얻어진 배토를, 압출 성형법 등에 의해 원하는 셀 형상을 갖는 벌집형 구조체로 성형한다. 셀 형상은, 예컨대 DPF로서 이용되는 벌집형 구조체의 셀 형상은 정방형인 것이 일반적이지만, 본 발명의 벌집형 구조체에서는 정방형에 한정되는 것은 아니며, 장방형, 삼각형, 육각형, 환형 등의 셀 형상으로 하여도 좋다.

셀 격벽 두께는, 자동차 배기 가스 정화용의 촉매 담체, 또는 DPF로서 사용하는 경우, 0.11~0.17 mm, 셀 밀도를 300~1200 cpsi로 하면 되며, 더욱 격벽을 얇게 한 것으로, 0.02~0.10 mm로 하더라도 좋다. 또, 열교환기 용도로서 1200 cpsi 이상의 높은 셀 밀도 구조로 하여도 좋다. 한편, 셀 구조는 셀 격벽 두께와 셀 밀도에 의해 규정되는데, 셀 밀도는 통상 cpsi로 표시된다. 예컨대, 셀 밀도 400 cpsi란 1평방 인치당 400개의 셀이 존재하는 것을 의미하고 있고, cpsi는 cells per square inch의 약칭이다. 셀 격벽 두께는 리브 두께라고도 불리며, 종래에는 mil 단위로 나타내어지고 있었다. 1 mil는 1000분의 1 인치로 약 0.025 mm이다.

얻어진 성형체를 예비 소결하여 성형체 내에 포함되는 유기 바인더를 제거(탈지)한 후, 본소성을 실시한다. 예비 소결은 금속규소가 용융되는 온도보다 낮은 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 150~700℃ 정도의 소성의 온도에서 일단 유지하더라도 좋으며, 또한, 소성 온도 영역에서 승온 속도를 50℃/hr 이하로 느리게 하여 예비 소결하더라도 좋다.

소정의 온도에서 일단 유지하는 수법은, 사용한 유기 바인더의 종류와 양에 따라, 한 온도 수준만의 유지라도 복수 온도 수준에서의 유지라도 좋으며, 또한 복수 온도 수준으로 유지하는 경우에는, 서로 유지 시간을 같게 하더라도 다르게 하더라도 좋다. 또한, 승온 속도를 느리게 하는 수법도 마찬가지로, 어떤 한 온도 구역 사이만 느리게 하더라도 복수 구간에서 느리게 하더라도 좋으며, 또한 복수 구간의 경우에는 서로 속도를 같게 하더라도 다르게 하더라도 좋다.

예비 소결의 분위기는, 산화 분위기라도 좋지만, 성형체 내에 유기 바인더가 많이 포함되는 경우에는, 예비 소결 중에 그들이 산소에 의해 심하게 연소하여 성형체 온도를 급격히 상승시키는 경우가 있기 때문에, N<sub>2</sub>, Ar 등의 불활성 분위기에서 행함으로써, 성형체의 이상 승온을 억제하는 것도 바람직한 수법이다.

예비 소결과 그것에 이어지는 본소성은, 동일한 또는 별개의 로(爐)에서, 별개 공정으로 하여 행하더라도 좋고, 또, 동일 로에서의 연속 공정으로 하더라도 좋다. 예비 소결과 본소성을 다른 분위기에서 실시하는 경우에는 전자도 바람직한 수법이지만, 총 소성 시간, 로의 운전 비용 등의 견지에서는 후자의 수법도 바람직하다.

본소성시의 최적의 소성 온도는 미세 구조나 특성치로부터 결정되는데, 대강 1400~1800℃가 적당하다. 본소성의 분위기는 탄화규소(SiC)의 고온에서의 산화가 걱정되기 때문에, 적어도 산화가 시작되는 온도 이상의 온도 영역에 있어서는, N<sub>2</sub>, Ar 등의 비산화 분위기로 하는 것이 바람직하다.

이상의 각 공정에 의해, 본 발명에 따른 벌집형 구조체를 제조할 수 있다. 한편, 본 발명의 벌집형 구조체를, 촉매 담체로서 내연기관, 보일러, 화학 반응 기기, 연료전지용 개질기 등에 이용하는 경우, 벌집형 세그먼트에 촉매능을 갖는 금속을 담지하도록 한다. 촉매능을 갖는 대표적인 것으로서는 Pt, Pd, Rh, K, Na, Li 등을 들 수 있으며, 이들 중의 적어도 1종을 벌집형 세그먼트에 담지하면 된다.

한편, 본 발명의 벌집형 구조체를 배기 가스 중에 포함되는 입자형 물질을 포집 제거하기 위한 필터, 예컨대 DPF로서 이용하고자 하는 경우에는, 벌집형 구조체의 셀을 체크무늬형이 되도록 교대로 눈막음하여, 셀 격벽을 필터로 하는 구조로 한다. 이러한, 벌집형 세그먼트로 구성되는 벌집형 구조체의 일단면에서부터 입자형 물질을 포함한 배기 가스를 통과시키면, 배기 가스는 이 일단면 측의 셀이 봉해져 있지 않은 유통 구멍에서 벌집형 구조체의 내부로 유입되어, 여과능을 갖는 다공질의 셀 격벽을 통과하고, 타단면 측의 봉해져 있지 않은 구멍으로부터 배출된다. 이 격벽을 통과할 때에 입자형 물질이 셀 격벽에 포착된다.

한편, 포착된 입자형 물질이 셀 격벽 상에 퇴적하게 되면 압력 손실이 급격히 상승하여 엔진에 부하가 걸려, 연비, 구동성이 저하되기 때문에, 정기적으로 히터 등의 가열 수단에 의해 입자형 물질을 연소 제거하여 필터 기능을 재생시키도록 한다. 이 연소 재생시, 연소를 촉진시키기 위해서 벌집형 구조체에 상기한 것 같은 촉매능을 갖는 금속을 담지시키더라도 좋다.

이어서, 본 발명의 제3 양태에 관해서 설명한다. 본 발명의 제3 양태는, 벌집형 구조체를 금속으로 이루어지는 용기 내에 수납하여 이루어지는 캐닝 구조체이며, 전술한 어느 한 벌집형 구조체의 외주부와 용기와의 사이에 내열성 및 쿠션성을 갖는 압축 탄성 재료를 압축 상태로 배치함으로써, 벌집형 구조체를 용기 내에 파지한 상태로 수납하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다. 이하, 그 구체적인 사항에 관해서 설명한다.

이미 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 벌집형 구조체의 외주부는 소정의 진원도 또는 원통도를 갖기 때문에, 이것을 이용하여 얻어지는 본 발명에 따른 캐닝 구조체는 이 벌집형 구조체의 외주부와 금속으로 이루어지는 용기와의 사이에 압축 단열 재료를 배치하여 캐닝할 때 가해지는 압축 면압을, 벌집형 구조체의 외주면의 전체에서 균일하게 받는 일없이 부분적으로 지지하고 있다. 여기서, 용기에 수납되는 벌집형 구조체는 탄화규소(SiC)에 의해 구성되고 있기 때문에, 코디에라이트에 비해 열팽창 계수가 크고(탄화규소:  $4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 코디에라이트:  $0.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 1.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ), 용기를 구성하는 금속의 열팽창 계수(스테인레스: 약  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )에 보다 근사하고 있다.

이 때문에, 본 발명에 따른 캐닝 구조체는, 캐닝시에 있어서의 압축 면압을, 벌집형 구조체가 코디에라이트로 이루어지는 경우에 비해 낮게 설정하는 것이 가능하다. 따라서, 압축 면압을 외주면 전체가 아니라 부분에서 지지하는 것이, 오히려 캐닝 구조체가 설치되는 장소의 온도차에 기인하여 발생하는 용기와의 어긋남이나 벌집형 구조체의 탈락의 방지 및 높은 압축 면압에 의한 벌집형 구조체의 파손 등의 억제에 매우 효과적인 동시에, 고온 조건하에 있어서의 높은 내진동성을 갖는다.

더욱이, 본 발명에 있어서는 벌집형 구조체를 수납하기 위한 용기를 구성하는 금속의 열팽창 계수가  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하며,  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하다. 벌집형 구조체를 구성하는 탄화규소(SiC)의 열팽창 계수  $4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 진원도 및 원통도의 관계로부터, 상기 수치 범위의 열팽창 계수인 금속을 캐닝 구조체의 용기로 하는 것이, 고온 조건하에 있어서의 보다 우수한 내진동성 등의 특성을 보이게 된다.

또, 본 발명에 있어서는 벌집형 구조체를 수납하기 위한 용기를 구성하는 금속이 페라이트계 스테인리스강 및/또는 저팽창 특수 합금인 것이 바람직하다. 이들 금속의 열팽창 계수는 벌집형 구조체를 구성하는 탄화규소(SiC)의 열팽창 계수 및 이 벌집형 구조체의 외주부의 진원도, 원통도와 관계로부터, 고온 조건하에 있어서의 보다 우수한 내진동성 등의 특성을 보이는 캐닝 구조체의 용기를 구성하기 위해서 적합하다.

본 발명에 있어서는, 압축 탄성 재료가 세라믹 섬유재 매트인 것이 바람직하다. 세라믹 섬유재 매트란 그 입수나 가공이 용이한 동시에, 충분한 내열성 및 쿠션성을 갖기 때문이다. 세라믹 섬유재 매트로서는, 바미큐라이트(vermiculite)를 실질상 포함하지 않는 무팽창성 매트, 또는 소량의 바미큐라이트를 포함하는 저팽창성 매트 등이며, 알루미늄, 고알루미늄, 멀라이트, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 복합물로 이루어지는 세라믹 섬유를 주성분으로 하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 바미큐라이트를 실질상 포함하지 않고 알루미늄 또는 멀라이트를 주성분으로 하는 무팽창성 매트가 더욱 바람직하다.

다음에, 본 발명에 따른 캐닝 구조체의 한층 더 구체적인 사항에 관해서, 그 제조방법을 예로 들어 설명한다. 이미 전술한 제조 방법에 의해서 얻어진 본 발명에 따른 벌집형 구조체를, 금속제의 용기 내에 수납함으로써, 캐닝 구조체를 얻을 수 있는데, 본 발명에서는 용기 내의 벌집형 구조체의 수납 및 압축 탄성 재료를 통해 벌집형 구조체에 압축 면압을 부여하는 수단이, 이하에 나타내는 수단인 것이 바람직하다.

즉, 도 1에 도시하는 가이드(17)를 이용한 압입 방법, 도 2에 도시하는 금속판(11c)을 감아 잡아당김으로써 면압을 부여하고, 금속판(11c)의 맞춤부를 용접하여 고정하는 감아조이기 방법, 또는 도 3에 도시하는 2분할된 금속 용기(11a, 11b)에 부하를 부여하면서 끼워 넣어, 2개의 금속 용기(11a, 11b)의 맞춤면(플랜지)(16a, 16b) 부위를 용접함으로써 일체화 용기로 하는 크래플 방법이 적합하다. 또, 이 밖에 도 4에 도시한 바와 같은, 금속 소성 가공 기술을 응용한, 금속 용기(11)를 외부에서 탭(가압 틀)(12)을 통해 압축 압력을 가해 금속 용기(11)의 외경 치수를 작게 하는 스웨징 방법도 적합하다. 나아가서는, 도 5에 도시한 바와 같이, 소성 가공을 응용한 방법으로 금속 용기(11)를 회전시키면서 가공 지그(18)를 이용하여 외주면을 소성 가공에 의해 조여 들어가는 회전단조 방법에 의해 금속 용기의 외경을 작게 하여, 면압을 부여하는 것도 바람직하다. 한편, 도 1에서, 부호 1은 벌집형 구조체, 부호 5는 압축 탄성체 B, 부호 11은 금속 용기를 나타내며, 다른 도면에 있어서도 동일한 부호는 동일 부분을 나타내는 것으로 한다.

이하, 본 발명의 구체적인 실시 결과를 설명한다.

(실시예 1~33, 비교예 1~14)

원료인 탄화규소 분말을 준비하여, 이것에 메틸셀룰로오스, 히드록시프로폭실메틸셀룰로오스, 계면활성제 및 물을 첨가하여, 가소성의 배토를 제작했다. 이 배토를 벌집형 형상으로 압출 성형하여, 건조한 후, 단부면을 교대로 체크무늬형으로 벌집형 구조체와 동일 재질의 밀봉재에 의해 눈막음했다. 계속해서,  $\text{N}_2$  분위기 속에서 가열 탈지한 후에 Ar 분위기 속에서 소성함으로써, 직경 5.66 인치, 길이 6 인치, 15 mil/300셀의 원통형의 벌집형 구조체를 제작했다. 한편, 각 벌집형 구조체에 대해서, 수은 포로시미터(porosimeter)를 이용하여 기공율과 평균 세공 직경을, 또, 이미 전술한 방법에 의해 진원도와 원통도를 측정했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

제작한 각 벌집형 구조체의 외주부에, 두께 6.8 mm의 세라믹제 무팽창성 매트를 감아, SUS409계의 캐닝용 캔(can)체에 압입하여 캐닝 구조체를 얻었다. 한편, 압입후의 세라믹제 무팽창성 매트 두께는 4 mm이었다.

(내구성의 평가)

도 6에 도시하는 고온 가스 발생 장치(23) 및 이것에 접속한 진동 발생 장치(21)를 사용하여, 캐닝 구조체의 내구성을 평가했다. 캐닝 구조체(20)를 진동 발생 장치(21)의 진동부(22)에 설치한 후, 고온 가스 발생 장치(23)로부터 발생한 고온 가스를 벌집형 구조체의 하단면(배출 가스 유입 단부면)으로부터 유입시켜, 상단면(배출 가스 유출 단부면)으로부터 유출시키



는 동시에, 진동 발생 장치(21)를 작동시켜 상하방향의 진동을 발생시켰다. 한편, 내구 시간은 100 시간, 고온 가스의 온도는 700℃, 가한 진동은 100 Hz, 60 G이었다. 내구 시간 경과후, 캐닝 구조체를 빼내어, 벌집형 구조체의 상태를 평가했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다. 한편, 내구성의 평가 기준은, 시험 중에 벌집형 구조체의 빠짐 및 파손이 생긴 경우를 ×, 벌집형 구조체의 파손이 생긴 경우를 △, 벌집형 구조체의 빠짐이 생겼지만 경미한 경우(1 mm 이하의 틀어짐)를 ○, 문제점이 발생하지 않고 양호한 경우를 ◎로 했다. 한편, 도 6에서, 부호 30은 배기 구멍, 부호 31은 유량계, 부호 32는 버너를 나타낸다.

[표 1]

	기공율(%)	평균 세공 직경(μm)	진원도(mm)	내구성
실시예 1	38	10	2	◎
실시예 2	44	14	2	◎
실시예 3	47	20	2	◎
실시예 4	38	11	1.5	◎
실시예 5	44	15	1.5	◎
실시예 6	47	20	1.5	◎
실시예 7	38	11	2.5	○
실시예 8	44	14	2.5	◎
실시예 9	47	20	2.5	◎
실시예 10	38	9	1	○
실시예 11	47	20	1	◎
실시예 12	44	16	1	◎
실시예 13	58	25	2.5	○
실시예 14	58	26	2	◎
실시예 15	58	25	1.5	◎
실시예 16	58	24	1	◎
비교예 1	38	10	0.5	×
비교예 2	44	16	0.5	×
비교예 3	47	21	0.5	△
비교예 4	38	10	3	△
비교예 5	44	16	3	×
비교예 6	47	19	3	×

[표 2]

	기공율(%)	평균 세공 직경(μm)	원통도(mm)	내구성
실시예 17	38	10	2	◎
실시예 18	44	16	2	◎
실시예 19	47	19	2	◎
실시예 20	38	11	1.5	◎
실시예 21	44	16	1.5	◎
실시예 22	47	21	1.5	◎
실시예 23	38	11	2.5	◎
실시예 24	44	15	2.5	◎
실시예 25	47	20	2.5	◎
실시예 26	58	26	2.5	◎
실시예 27	58	25	1	○
실시예 28	58	25	1.5	◎
실시예 29	58	24	2	◎
실시예 30	58	24	3	◎
실시예 31	38	11	3	○
실시예 32	47	19	3	◎



실시에 33	44	16	3	◎
비교예 7	38	11	0.5	×
비교예 8	44	16	0.5	×
비교예 9	47	20	0.5	×
비교예 10	38	9	3.5	△
비교예 11	44	15	3.5	△
비교예 12	47	21	3.5	△
비교예 13	58	26	0.5	△
비교예 14	58	25	3.5	×

표 1, 2에 나타내는 결과로부터 분명한 바와 같이, 진원도가 1.0~2.5 mm 범위내인 실시예 1~16 및 원통도가 1.0~3.0 mm 범위내인 실시예 17~33의 캐닝 구조체는, 벌집형 구조체의 빠짐이나 파손 등의 문제점이 발생하지 않고, 동등한 압축 면압에 의해 캐닝한 비교예 1~14의 캐닝 구조체에 비하여 우수한 고온 내진동성을 보이는 것이 분명하게 되었다.

**산업상 이용 가능성**

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 벌집형 구조체는 그 외주부가 소정의 진원도 및 원통도이기 때문에, 금속으로 이루어지는 용기 내에 안정적으로 파지한 상태로 수납되는 동시에, 파손·파괴 등의 문제점이 일어나기 어렵다고 하는 특성을 보인다. 또, 본 발명의 캐닝 구조체는, 상기 벌집형 구조체를 금속으로 이루어지는 용기 내에 소정 방법에 의해 수납하고 있기 때문에, 특히 고온 조건하에 있어서의 내진동성이 우수하다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

격벽과, 이 격벽에 의해 서로 구획되어 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 포함하며, 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지는 원통형의 벌집형 구조체로서,

상기 벌집형 구조체의 외주부의 진원도가 1.0~2.5 mm 범위내이거나, 그 외주부의 원통도가 1.0~3.0 mm 범위내인 것인 벌집형 구조체.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 상기 복합 재료의 제2상은, 금속규소(Si), 금속산화물, 금속질화물, 금속붕화물 및 금속탄화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것인 벌집형 구조체.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 상기 금속 산화물은, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgO로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것인 벌집형 구조체.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 자동차 배기 가스 정화용으로서 이용되는 것인 벌집형 구조체.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 디젤 미립자 포집용 필터로서 이용되는 것인 벌집형 구조체.

#### 청구항 6.

벌집형 구조체와, 이 벌집형 구조체를 수납하는 금속 용기를 포함하는 캐닝 구조체로서,

상기 벌집형 구조체는 벌집형 구조체의 외주부와 상기 용기 사이에 내열성 및 쿠션성을 갖는 압축 탄성 재료를 압축 상태로 배치함으로써, 상기 용기 내에 파지 상태로 수납되며,

상기 벌집형 구조체는, 격벽과, 이 격벽에 의해 서로 구획되어 축 방향으로 관통되는 다수의 유통 구멍을 포함하며,

상기 벌집형 구조체는 탄화규소(SiC), 또는 탄화규소(SiC)를 주결정상으로 하는 복합 재료로 이루어지며,

상기 벌집형 구조체의 외주부의 진원도가 1.0~2.5 mm 범위내이거나, 그 외주부의 원통도가 1.0~3.0 mm 범위내인 것인 캐닝 구조체.

#### 청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 금속의 열팽창 계수는  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것인 캐닝 구조체.

#### 청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 금속은 페라이트계 스테인리스강 및 저열팽창 특수 합금 중 적어도 1종의 금속인 캐닝 구조체.

#### 청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 압축 탄성 재료는 세라믹 섬유제 매트인 것인 캐닝 구조체.

#### 청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 세라믹 섬유제 매트는 무팽창성 매트인 것인 캐닝 구조체.

#### 청구항 11.

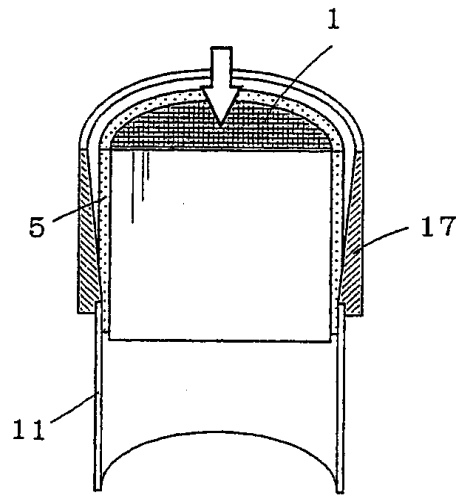
제6항에 있어서, 상기 벌집형 구조체는 압입, 감아조이기, 크램셀, 스웨징 및 회전단조 중 임의의 것에 의해 수납되는 것인 캐닝 구조체.

#### 청구항 12.

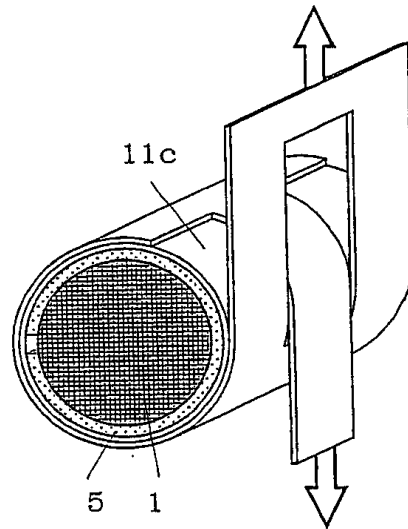
삭제

도면

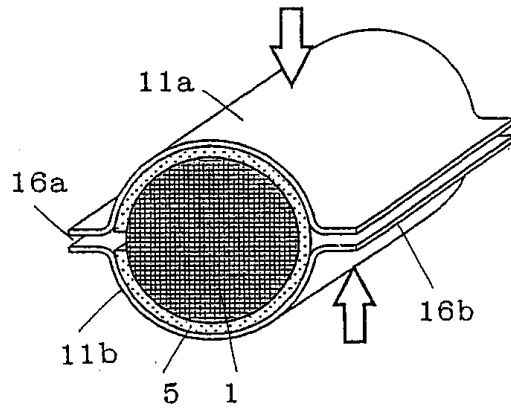
도면1



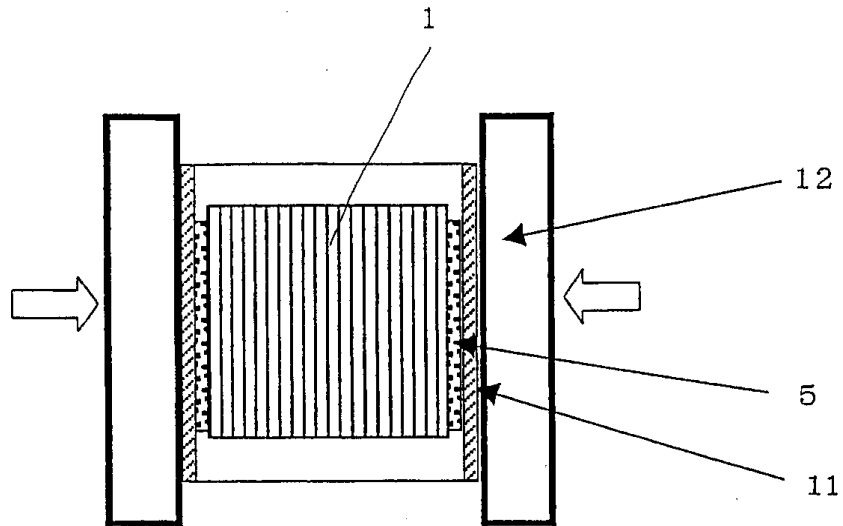
도면2



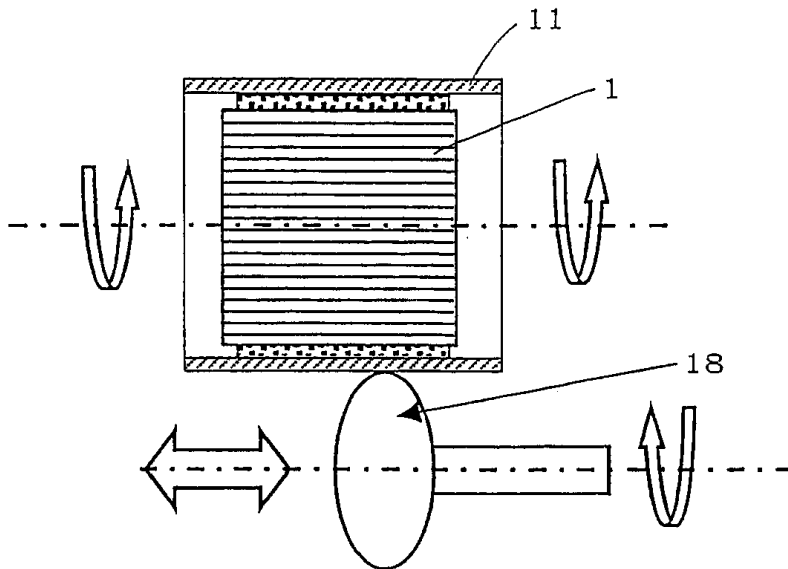
도면3



도면4



도면5



도면6

