

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 35/04

B01D 53/86 B28B 11/12

F01N 3/28 C04B 41/87

B01D 39/20 B01D 46/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03800080.6

[43] 公开日 2004年6月30日

[11] 公开号 CN 1509209A

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03800080.6

[30] 优先权

[32] 2002.6.17 [33] JP [31] 175372/2002

[32] 2002.6.17 [33] JP [31] 175374/2002

[32] 2002.9.6 [33] JP [31] 262088/2002

[32] 2002.11.11 [33] JP [31] 326852/2002

[32] 2002.12.6 [33] JP [31] 355022/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007686 2003.6.17

[87] 国际公布 WO2003/106028 日 2003.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.19

[71] 申请人 日立金属株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 諏访部博久 大坪靖彦 木村聪明

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

司

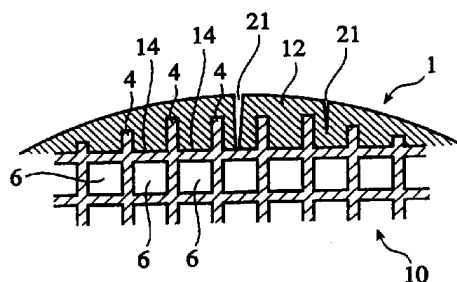
代理人 汪惠民

权利要求书3页 说明书33页 附图6页

[54] 发明名称 陶瓷蜂窝构造体及其制造方法、及其制造中所用的涂材

[57] 摘要

一种陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层；在所述外周壁层和/或所述外周壁层与所述凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部。优选外周壁层的热膨胀系数比蜂窝单元壁的径向热膨胀系数小。优选在除去陶瓷蜂窝成形体的外周壁而形成的陶瓷蜂窝主体的烧结前或烧结后，形成外周壁层。



ISSN 1008-4274

- 1.一种陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，在所述外周壁层和/或所述外周壁层与所述凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部。
- 2.根据权利要求1所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述应力释放部是向外面开口地形成于所述外周壁层上的空隙部。
- 3.根据权利要求2所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述空隙部的合计长度是所述陶瓷蜂窝构造体全长的1倍以上。
- 4.根据权利要求2或3所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，形成于所述外周壁层上的空隙部为狭缝状。
- 5.根据权利要求2~4中任一项所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，形成于所述外周壁层上的空隙部，由所述外周壁层的裂纹构成。
- 6.根据权利要求1所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述应力释放部，是在所述外周壁层与所述凹槽之间形成的空隙部。
- 7.根据权利要求6所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，具有形成于所述外周壁层与所述凹槽之间的所述空隙部的凹槽数为整个凹槽数的5%以上。
- 8.一种陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，所述外周壁层的热膨胀系数小于所述蜂窝单元壁的径向热膨胀系数。
- 9.根据权利要求8所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，在所述外周壁层和/或所述外周壁层与所述凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部。
- 10.根据权利要求9所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述应力释放部是向外面开口地形成于所述外周壁层上的空隙部。
- 11.根据权利要求10所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述空隙

部的合计长度是所述陶瓷蜂窝构造体全长的1倍以上。

12.根据权利要求10或11所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，形成于所述外周壁层上的空隙部为狭缝状。

13.根据权利要求10~12中任一项所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，形成于所述外周壁层上的空隙部，由所述外周壁层的裂纹构成。

14.根据权利要求9所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述应力释放部，是在所述外周壁层与所述凹槽之间形成的空隙部。

15 15.根据权利要求14所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，具有形成于所述外周壁层与所述凹槽之间的所述空隙部的凹槽数为整个凹槽数的5%以上。

16.一种陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，所述陶瓷蜂窝主体，在烧结前除去外周壁。

15 17.根据权利1~16中任一项所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，在所述陶瓷蜂窝主体的烧结前或烧结后形成所述外周壁层。

18.根据权利要求17所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，等压强度为1.5MPa以上。

20 19.根据权利要求1~18中任一项所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述蜂窝单元壁具有50~80%的气孔率和10~50 μm的平均气孔径。

20.一种陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，所述外周壁层由含有非晶质二氧化硅粒子和非晶质氧化物基质的混合物构成。

25 21.根据权利要求20所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述非晶质氧化物基质由胶态二氧化硅粒子和/或胶态氧化铝构成。

22.根据权利要求20或21所述的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，所述外周壁层的组成为：含有100质量份的非晶质二氧化硅粒子和2~35质量份的非晶质氧化物基质。

30 23.一种陶瓷蜂窝构造体的制造方法，所述陶瓷蜂窝构造体包括：具

有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，在通过陶瓷坯土的挤出成形以及干燥而制作陶瓷蜂窝成形体后，除去所述陶瓷蜂窝成形体的外周壁而制作陶瓷蜂窝主体，在所述陶瓷蜂窝主体的烧结前或烧结后，在所述陶瓷蜂窝主体上形成所述外周壁层。

24.根据权利要求23所述的陶瓷蜂窝构造体的制造方法，其特征在于，以一方开口端部对接地将所述陶瓷蜂窝成形体载置在烧结台上的状态，烧结所述成形体，然后切断与所述烧结台接近的成形体部分。

25.根据权利要求24所述的陶瓷蜂窝构造体的制造方法，其特征在于，根据由烧结而产生尺寸变化的预测值，除去与所述烧结台接近的成形体部分中的所述外周壁。

26.根据权利要求23~25中任一项所述的陶瓷蜂窝体的制造方法，其特征在于，在由堇青石形成所述陶瓷蜂窝主体的同时，由含有以固形成分为基准的100质量份的非晶质二氧化硅粒子以及2~35质量份的胶态二氧化硅和/或胶态氧化铝的涂材，形成所述外周壁层。

27.一种涂材，用于形成陶瓷蜂窝构造体的外周壁层，其特征在于，以固形成分为基准，含有100质量份的非晶质二氧化硅粒子以及2~35质量份的胶态二氧化硅和/或胶态氧化铝。

陶瓷蜂窝构造体及其制造方法、及其制造中所用的涂材

5

技术领域

本发明涉及可以防止从外周壁层的蜂窝主体上剥离或产生裂纹的陶瓷蜂窝构造体及其制造方法，特别是涉及即使用于在高温下容易受到热冲击的排气净化用催化转化器或吸收微粒子用过滤器中也不产生裂纹、并且即使对于振动等也不会发生破碎等具有足够机械强度的陶瓷蜂窝构造体及其制造方法。

背景技术

15 从保护地区乃至整个地球的环境来看，为了除去柴油机的排气中的石墨微粒子等的有害物质，目前使用基于陶瓷蜂窝构造体的排气净化用催化转化器或吸收微粒子用过滤器。如图 1 所示，蜂窝构造体 1 具有一体化的外周壁 3 和形成多个蜂窝单元 6 的蜂窝单元壁 4。蜂窝构造体 1，通过配置于金属制收纳容器（未图示）的内周面与蜂窝构造体 1 的外周壁 3 之间的夹持部件而被牢固地夹持。

20 蜂窝构造体 1，以往是通过以下的工序制备。将搅拌堇青石生成原料粉末、成形助剂、造孔剂以及水所得的陶瓷坯土挤出成形，得到具有外周壁 3 和蜂窝单元壁 4 一体化的蜂窝构造的成形体。干燥该成形体，进而通过加热除去成形体中的粘接剂等的成形助剂等后，通过
25 烧结使其具有规定的形状和强度，从而得到由具有微细气孔的外周壁 3 和蜂窝单元壁 4 一体化构成的蜂窝构造体 1。

但是，在制造例如外径为 150mm 以上、长度为 150mm 以上的柴油机用大型陶瓷蜂窝构造体或者制造蜂窝单元壁 4 的厚度在 0.2mm 以下的薄型蜂窝构造体时，由于成形体过重或强度不足，不能支撑自重，而存在外周壁 3 附近的蜂窝单元壁 4 歪曲或变形的问题。

30 作为解决该方法的问题，日本国专利第 2,604,876 号公开了以下形

成外周壁层的方法，即，将搅拌堇青石原料、成形助剂和/或造孔剂所得的陶瓷坯土挤出成形，干燥和烧结，在形成具有蜂窝构造的烧结体后，通过磨削加工除去具有该蜂窝构造的烧结体的外周壁 3 和其附近的蜂窝单元壁，在露出的蜂窝单元壁上涂布涂材后进行干燥和固化，

5 从而形成外周壁层。在该方法中，由于通过磨削加工除去具有该蜂窝构造的烧结体的外周壁 3 和其附近的蜂窝单元壁 4，因此可以除去外周壁 3 和其附近的变形蜂窝单元。具有蜂窝构造的烧结体的圆度即使很低，由于是在通过磨削加工、提高圆度后而形成外周壁层，因此也可以提高尺寸精度。若使用含有陶瓷纤维和无机粘合剂的涂材，还可以

10 形成高强度的外周壁层。

另外，作为改善外周壁层的耐剥离性后的陶瓷蜂窝构造体，日本国专利第 2,613,729 号中公开了外周壁层由堇青石粒子和/或陶瓷纤维、以及由胶态的二氧化硅或胶态的氧化铝构成的非晶质氧化物基质构成的陶瓷蜂窝构造体。

15 陶瓷蜂窝构造体 1 的一例构造如图 2 和图 3 所示。陶瓷蜂窝主体 10，具有被蜂窝单元壁 4 隔开的多个蜂窝单元 6 以及在陶瓷蜂窝主体 10 的最外周上形成的轴线方向凹槽 14，通过在凹槽 14 上涂敷涂材并设置外周壁层 12，可以防止在使用过程中外周壁层 12 剥离，同时还

20 能够抑制蜂窝构造体 1 的热冲击强度的降低。

但是，在使用日本国专利第 2,604,876 号以及日本国专利第 2,613,729 号中记载的陶瓷蜂窝构造体作为排气净化用的催化转化器以及吸收微粒子用过滤器时，已知存在以下问题。

在使用陶瓷蜂窝构造体作为催化剂载体以及吸收微粒子用过滤器时，陶瓷蜂窝构造体，在金属制容器内通过支撑部件被牢固夹持。由于在陶瓷蜂窝构造体的多个流通孔内流通高温排气，因此尤其在始动

25 时局部产生急剧的温度上升，由于陶瓷蜂窝主体中心部与外周壁层之间的温度差而使得在陶瓷蜂窝构造体中产生热应力，因此在外周壁层上产生裂纹。另外，在作为吸收微粒子用过滤器使用时，由于燃烧堆积在过滤器上的微粒子而进行再生处理中的热，尤其是在微粒子堆积

30 较多的陶瓷蜂窝构造体的中心部位附近产生局部温度升高，也有因热应力而使外周壁层上产生裂纹的问题。

若在外周壁层上产生裂纹并且该裂纹一直延伸到蜂窝单元壁上，则蜂窝单元壁脱落而使排气的净化性能降低，或者入口侧与出口侧连通而使微粒子的吸收率下降。

5 在制造外径为 150mm 以上、长度为 150mm 以上的大型蜂窝构造体或蜂窝单元壁厚度为 0.15mm 以下的薄壁蜂窝构造体时，则挤出成形体中，在外周壁附近的蜂窝单元上产生歪曲或变形的不良现象较多，其结果，具有伴随成形以及干燥的残留应力。若在具有这种不良现象的情况下直接进行烧结，则要从不良地方释放残留应力，从而产生裂纹，有可能扩延至整个烧结体。即使除去烧结体的外周壁及其附近
10 的蜂窝单元壁，也不能完全除去该裂纹，从而使制造成品率下降。

另外，由于陶瓷蜂窝烧结体硬且脆，因此，如图 4 所示，在构成凹槽 14 的最外周的蜂窝单元壁 4 上容易产生残缺 4a，容易形成蜂窝单元壁 4 的一部分残缺的不完全凹槽 14a。由于外周的凹槽 14 与蜂窝单元壁 4 的接触面积小，因此蜂窝构造体 1 的等压强度降低或容易引起外周壁层 12 的剥离。若作为催化转化器或吸收微粒子用过滤器，
15 使用这种蜂窝构造体，则由于发动机振动或路面振动，外周壁层从蜂窝构造体上剥离，在储存容器内不能确保适宜的夹持力，因此蜂窝构造体在储存容器内移动，从而可能产生蜂窝构造体的破损。

在日本国专利第 2,604,876 号中，为了除去陶瓷蜂窝烧结体的外周壁，使用以圆周速度为 750~2100m/分高速旋转的砂轮，以 0.7~0.9mm/分的加工速度进行磨削加工。但是，在磨削加工蜂窝构造体的蜂窝单元壁时，由于是加工工具断续冲突的断续加工，因此不得不较少地控制进给或切入等的加工量，这样加工时间就变长。另外由于烧结体硬且脆，因此作为磨削砂轮有必要使用象金刚石砂轮那样的高价砂轮。
20

另外，在上述以往技术中，由于在由堇青石构成的蜂窝主体的外周面上涂布由堇青石粒子以及无机粘接剂构成的涂材而形成外周壁层，因此外周壁层的热膨胀系数要比蜂窝主体的大，在外周壁层的干燥以及烧结后，会在外周壁层上残留拉伸应力，在蜂窝单元壁上残留压缩应力。外周壁层的热膨胀系数变得比蜂窝主体大的理由，是由于
25 原料中的陶土粒子（六角板状结晶）通过挤出成形用口模的狭窄狭缝而取向于狭缝面内（壁内），对于通过烧结而形成的陶土粒子的取向
30

方向，六角柱状的堇青石结晶取向为直角，所以相对于蜂窝单元壁的热膨胀系数小而外周壁层由无规取向的堇青石粒子以及热膨胀系数大的无机粘接剂构成。

5 为了收纳在容器内，在夹持蜂窝构造体时，有时也在外周壁层产生拉伸应力。若以拉伸应力作用于外周壁层的状态使蜂窝构造体的中心部的温度急剧上升，则因蜂窝单元壁于外周壁层的温度差，外周壁层内的拉伸应力会增大，在外周壁层上也容易产生裂纹。

10 发明内容

因此，本发明的目的是提供在蜂窝单元壁上很难延伸基于热冲击而产生的裂纹、具有优良的耐热冲击性以及可靠性的陶瓷蜂窝构造体。

本发明的另一目的是提供在作为排气净化用催化转化器或吸收微粒子用过滤器使用时，不易产生伴随热应力的裂纹陶瓷蜂窝构造体。

15 本发明的又一目的是提供外周壁层与蜂窝主体难以剥离、具有优良的等压强度并且能够高效地进行制造的陶瓷蜂窝构造体。

本发明的另一目的是提供制造该陶瓷蜂窝构造体的制造方法。

20 本发明的第一陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，在所述外周壁层和/或所述外周壁层与所述凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部。

所述应力释放部，优选是在外面开口地形成于所述外周壁层上的空隙部或是形成于所述外周壁层与所述凹槽之间的空隙部。当是形成于外周壁层上的空隙部时，空隙部的合计长度优选为陶瓷蜂窝构造体全长的1倍以上，另外，空隙部优选为狭缝状，更优选由外周壁层的裂纹构成。
25 另一方面，当是形成于外周壁层与所述凹槽之间的空隙部时，具有所述空隙部的凹槽数优选为整个凹槽数的5%以上。

30 本发明的第二陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，所述外周壁层的热膨胀系数比所

述蜂窝单元壁的径方向的热膨胀系数小。第二陶瓷蜂窝构造体，也可以兼具第一陶瓷蜂窝构造体的特征。

在第一以及第二陶瓷蜂窝构造体中，所述陶瓷蜂窝主体，是通过陶瓷坯土的挤出成形、干燥以及烧结而形成，其外周壁优选在烧结前或烧结后除去。

本发明的第三陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，所述陶瓷蜂窝主体，在烧结前除去外周壁。

10 本发明的第四陶瓷蜂窝构造体，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层；外周壁层由含有非晶质二氧化硅粒子以及非晶质氧化物基质的混合物构成。

非晶质氧化物基质优选由胶态的二氧化硅和/或胶态的氧化铝构成。
15 外周壁层更优选具有含100质量份的非晶质二氧化硅粒子以及2~35质量份的非晶质氧化物基质的组成。

优选在所述陶瓷蜂窝主体的烧结前或烧结后形成所述外周壁层。当在烧结前形成外周壁层时，优选外周壁层与陶瓷蜂窝主体的组成相同或非常相近。

20 在本发明的优选实施方式中，陶瓷蜂窝构造体具有1.5MPa以上的等压强度。陶瓷蜂窝构造体的蜂窝单元壁，优选具有50~80%的气孔率以及10~50 μm 的平均气孔径。

本发明的制造该陶瓷蜂窝构造体的方法，所述陶瓷蜂窝构造体包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，其特征在于，在通过陶瓷坯土的挤出成形以及干燥而制作陶瓷蜂窝成形体后，除去所述陶瓷蜂窝成形体的外周壁而制作出陶瓷蜂窝主体，在所述陶瓷蜂窝主体的烧结前或烧结后，在所述陶瓷蜂窝主体上形成所述外周壁层。

30 优选以一方开口端部接触地将所述陶瓷蜂窝成形体载置在烧结台上的状态，对所述成形体进行烧结，然后，切断与所述烧结台接近的成形

体部分。也可以根据基于烧结的尺寸变化的预测值，除去与所述烧结台接近的成形体部分中的所述外周壁。

本发明的用于形成陶瓷蜂窝构造体的外周壁层的涂材，其特征在于，以固形成分为基准，含有100质量份的非晶质二氧化硅粒子以及2~35质量份的胶态二氧化硅和/或胶态氧化铝。该涂材，优选涂敷在烧结后的陶瓷蜂窝主体上，再次进行烧结而形成外周壁层。

附图说明

10 图1(a)是表示以往的陶瓷蜂窝构造体的立体图，图1(b)是表示本发明的陶瓷蜂窝构造体的局部剖视的立体图。

图2是表示本发明中所用的陶瓷蜂窝主体的一例局部剖视图。

图3是表示具有外周壁层无孔隙地覆盖图2的陶瓷蜂窝主体凹槽的结构陶瓷蜂窝构造体的局部剖视图。

15 图4是表示以往的在除去外周壁后蜂窝单元壁的一部分缺欠的陶瓷蜂窝主体的局部剖视图。

图5是表示在覆盖图2的陶瓷蜂窝主体的凹槽的外周壁层上具有空隙部状态的局部剖视图。

20 图6是表示在本发明的陶瓷蜂窝构造体的外周壁层表面上显示裂纹状空隙部的扫描型显微镜照片。

图7(a)是表示在本发明的陶瓷蜂窝构造体的外周壁层上、沿轴线方向延伸的空隙部一例的立体图，

图7(b)是表示在本发明的陶瓷蜂窝构造体的外周壁层上、沿轴线方向延伸的空隙部另一例的立体图，

25 图7(c)是表示在本发明的陶瓷蜂窝构造体的外周壁层上、沿轴线方向延伸的空隙部又一例的立体图，

图7(d)是表示在本发明的陶瓷蜂窝构造体的外周壁层上、沿轴线方向以及圆周方向延伸的空隙部又一例的立体图，

30 图7(e)是表示沿本发明陶瓷蜂窝构造体的轴线方向以及圆周方向延伸的空隙部又一例的立体图，

图7(f)是表示在本发明陶瓷蜂窝构造体上呈龟甲状延伸的空隙部又一例的立体图。

图8是表示在外周壁层与凹槽之间具有空隙部的陶瓷蜂窝构造体的局部剖视图。

5 图9是表示图8空隙部的局部放大剖视图。

图10(a)是表示将除去外周壁后的蜂窝成形体载置在烧结台上状态的立体图，

图10(b)是表示对图10(a)的蜂窝成形体进行烧结后状态的立体图，

10 图10(c)是表示从图10(b)的蜂窝烧结体上切除与烧结台对接的大径部分状态的立体图。

图11(a)是表示将与烧结台对接部分缩径后的蜂窝成形体载置在烧结台上状态的立体图，

图11(b)是表示由图11(a)的蜂窝成形体所得的烧结体的立体图。

15 图12(a)是表示为了在蜂窝主体上形成外周壁层而在蜂窝主体的两端固定夹持部件的状态的侧视图，

图12(b)是表示在图12(a)的蜂窝主体上形成外周壁层的状态的局部剖视的侧视图。

图13(a)是表示本发明的陶瓷蜂窝构造体的一例制造方法的图。

图13(b)是表示本发明的陶瓷蜂窝构造体的另一例制造方法的图。

20

具体实施方式

[1]实施方式1

25 基于实施方式1的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，包括：具有沿外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，在外周壁层和/或外周壁层与凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部。由于具有应力释放部，可以大幅度提高蜂窝构造体的耐热冲击性。即，陶瓷蜂窝构造体在由排气而被急剧加热时，外周壁层受到的热冲击通过应力释放部释放，不仅不容易
30 易在外周壁层上产生裂纹，而且即使产生裂纹也不会延伸至蜂窝单元壁

上。其结果，可以防止蜂窝单元壁脱落，而排气的净化性能或微粒子的吸收率不会下降。若外周壁层以及外周壁层与凹槽之间的两方具有应力释放部，则释放热冲击应力的效果就会变大。

形成于外周壁层上的应力释放部的一个例子，如图5所示，是以在外面上开口的方式形成于外周壁层12上的空隙部21。空隙部21最好为狭缝状，例如为图7所示的裂纹状。细长狭缝状空隙部21的形状，例如优选开口宽度为 $2\mu\text{m}$ 以上、长度为 $100\mu\text{m}$ 以上。空隙部21的底部，可以在外周壁层12的内部，也可以直至凹槽14的底部。一旦通过排气被急剧加热，空隙部21的开口部就会扩大，作用于外周壁层12上的热冲击应力被释放。空隙部21在大小上区别于外周壁层12的气孔。图6是表示在外周壁层12的表面上观察到的裂纹状的空隙部21的扫描型电子显微镜照片。

空隙部21的形状不作限定，例如可以举出图7(a)~(f)所示的形状。图7(a)~(c)表示空隙部21沿轴线方向延伸的情况，图7(d)以及(e)表示空隙部21沿轴线和圆周方向延伸的情况，图7(f)表示空隙部21为龟甲状的情况。

一个蜂窝构造体1中的空隙部21的合计长度优选为陶瓷蜂窝构造体1的全长的1倍以上。若存在多个空隙部21，则释放热冲击应力的效果大，但是若空隙部21的合计长度若为陶瓷蜂窝构造体全长的至少1倍，就可以将陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12上产生的热冲击应力的圆周方向的部分、在整个蜂窝构造体的长度上释放。例如，在图7(a)的例子中，空隙部21的合计长度大致是陶瓷蜂窝构造体1的全长的1倍，在图7(c)的例子中，多个空隙部21的合计长度比陶瓷蜂窝构造体1的全长的1倍稍大。若空隙部21的合计长度是蜂窝构造体1的全长的3倍以上，则释放热冲击应力的效果进一步变大。

作为形成于外周壁层12与凹槽14之间的应力释放部，可以举出例如如图8和图9所示的外周壁层12与凹槽14之间的空隙部22。如图8所示，空隙部22是在凹槽14的角上不充填外周壁层12而形成的空间。与图3所示的无空隙部而直至凹槽的角上也填充外周壁层12的蜂窝构造体相比，在外周壁层12与凹槽14之间形成空隙部22的蜂窝构造体，不仅容易缓和在被排气急剧加热时在外周壁层12内产生的热冲击应力，而且即使在外周壁12

上产生裂纹，也很难延伸至蜂窝单元壁4上。另外，由于因空隙部22的存在而使外周壁层12与蜂窝单元壁4的接触面积变小，因此可以降低由于两者的热膨胀系数的差异而产生的残留热应力，从而难以产生基于热冲击的裂纹。

- 5 由于具有空隙部22的凹槽14的数目越多就越能够容易释放热冲击应力，因此具有空隙部22的凹槽14的数目优选为整个凹槽14数的5%以上，更优选20~90%以上。

10 如图9所示，形成空隙部22的凹槽14，是指外周壁层12与凹槽14接触的部分的合计长度 $T_1+T_4+T_6$ 、相对于凹槽14的长度 $T_1+T_2+T_3+T_4+T_5+T_6+T_7$ 为95%以下的凹槽14。若在外周壁层12与凹槽14之间形成的空隙部22、沿着蜂窝构造体1的轴线方向连续形成时，由于可以释放在整个蜂窝构造体1中产生的热冲击应力，因此是理想的。但是，空隙部22没有必要在整个轴线方向上都均匀。

15 在外径为150mm以上、全长为150mm以上的大型蜂构造体1的情况下，由于中心部与表层部之间的温度差较大，因此基于热冲击的裂纹容易延伸至蜂窝单元壁4上。因此，通过设置应力释放部，可以显著改善陶瓷蜂窝构造体的耐热冲击性。

20 作为在外周壁层12上具有空隙部21的陶瓷蜂窝构造体的制造方法的一个例子，由以下工序构成，即，在除去陶瓷蜂窝成形体或烧结体的外周壁3及其附近的蜂窝单元壁4后，用由陶瓷骨材以及无机粘接剂构成的涂材覆盖露出的轴线方向凹槽，放入干燥炉（例如70℃以上）中，对涂材进行快速干燥。通过快速蒸发涂材中的水分，可以形成开口于外周壁层12表面的裂纹状空隙部21。之所以产生空隙部21，是因为通过快速干燥，在涂材的表面与内部产生水分量的差异，从而在表面与内部的干燥收缩量上产生差异。对于涂材，可以适当选择与构成上述外周壁层12的材料相同的材料，通过适当调整涂材中的陶瓷骨材、无机粘接剂或有机粘接剂的种类或添加量、水分量或干燥炉的温度等，可以改变空隙部21的比例、开口宽度以及形状。若增加无机粘接剂的添加量或水分量，则变得容易产生空隙部21。根据需要，可以在涂材干燥后进行涂材的烧结。

30 在外周壁层12与凹槽14之间具有空隙部22的陶瓷蜂窝构造体1的制造

中，可以在除去陶瓷蜂窝构造的成形体或烧结体的外周壁3和其附近的蜂窝单元壁4后，用具有20000cP以上粘度的涂材覆盖露出的轴线方向的凹槽14，然后使其干燥。也可以根据需要，在涂材的涂敷前或后进行烧结。如日本国专利第2,604,876号中公开的方法那样，若涂敷具有10000~
5 20000cP粘度的涂材，则如图3所示，涂材容易涂敷至凹槽14的角上，但是若使涂材的粘度超过20000cP以上，则如图8和图9所示，由于涂材难以涂敷至凹槽14的角上，因此可以得到在外周壁层12与凹槽14之间设置空隙部22的陶瓷蜂窝构造体1。通过调整骨材、无机粘接剂或有机粘接剂的种类或添加量、水分量等，可以将涂材的粘度设为20000cP以上。也可以
10 根据需要，在涂材干燥后对涂材进行烧结。

[2]实施方式2

实施方式2的陶瓷蜂窝构造体，其特征在于，包括：具有外周的轴线方向凹槽以及在所述凹槽内侧形成多个流通孔的蜂窝单元壁的陶瓷蜂窝主体，和覆盖所述凹槽的外周壁层，并且外周壁层的热膨胀系数比蜂窝
15 单元壁的径方向的热膨胀系数小。在将由热膨胀系数比蜂窝单元壁的热膨胀系数小的涂材形成的外周壁层干燥或烧结后，若返回室温，则由于蜂窝单元壁与外周壁层的热膨胀系数之差，在外周壁层上残留压缩应力，而在蜂窝单元壁上残留拉伸应力。因此，尤其在始动时，即使陶瓷蜂窝构造体的中心部的温度比外周壁层高，但由于在外周壁层上具有压缩应力，因此可以防止在外周壁层上产生裂纹。
20

外周壁层的热膨胀系数优选比蜂窝单元壁径方向的热膨胀系数小 $0.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上。在堇青石蜂窝构造体的情况下，由于蜂窝单元壁径方向的热膨胀系数大致为 $10.1 \sim 20.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，因此若外周壁层的热膨胀系数大致为 $1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下时，可以防止由于基于通常使用时产生的蜂窝构造体的外周壁层与中心部之间的温度差的热膨胀量的不同、而引起的外周壁层的裂纹。外周壁层的热膨胀系数更优选比蜂窝单元壁径方向的热膨胀系数小 $1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $9.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下，特别优选小 $2.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $8.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下。
25

若使用含有热膨胀系数在 $10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下的极低的非晶质二氧化硅
30 粒子以及与非晶质二氧化硅粒子接合性优良的高强度非晶质氧化物基质

的涂材，则可以获得热膨胀系数小于蜂窝单元壁的外周壁层。另外，由非晶质二氧化硅粒子构成的骨材，由于硬度比日本国专利第2,604,876号以及日本国专利第2,613,729号公开的堇青石骨材的高，因此可以提高外周壁层的硬度。

5 外周壁层的陶瓷粒子（骨材）无需全部为非晶质二氧化硅粒子，只要50%以上为非晶质二氧化硅粒子就可以获得低热膨胀系数的外周壁层。另外，若非晶质二氧化硅粒子的平均粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，则可以获得强度和耐热冲击性均优良的外周壁层。若非晶质二氧化硅粒子的平均粒径低于 $1\mu\text{m}$ ，则由于需要大量用于接合非晶质二氧化硅粒子的非晶质氧化物基质，因此外周壁层的耐热冲击性过低。另外，若非晶质二氧化硅粒子的平均粒径超过 $100\mu\text{m}$ ，则外周壁层的强度下降。更优选的二氧化硅粒子的平均粒径为 $5\sim 40\mu\text{m}$ 。

非晶质二氧化硅粒子的形状越接近球形则越理想。例如，若非晶质二氧化硅粒子的长宽比（长径/短径的比）在20以下，则由于非晶质二氧化硅粒子的表面积小，因此可以减少用于结合非晶质二氧化硅粒子的非晶质氧化物基质的量，从而可以获得耐热冲击性优良的外周壁层。非晶质二氧化硅粒子的长宽比优选在10以下，更优选在5以下。

在制造由堇青石构成的蜂窝构造体的情况下，将堇青石生成原料的陶瓷坯土进行挤出成形，在得到蜂窝单元壁与外周壁一体化的蜂窝构造体的成形体后进行烧结。但是，在外周壁层与蜂窝单元壁一体化的挤出成形体中，外周壁层的厚度比蜂窝单元壁厚，并且外周壁中的堇青石结晶的取向度比蜂窝单元壁低，因此外周壁层的热膨胀系数比蜂窝单元壁的热膨胀系数大。所以，在通过机械加工将与蜂窝单元壁一体化的外周壁完全除去后，能够形成热膨胀系数比蜂窝单元壁小的外周壁层，因此是理想的。

通过在蜂窝主体的外侧面上露出的轴线方向凹槽上涂布涂材并形成外周壁层，不仅可以牢固地接合蜂窝主体与外周壁层，而且还可以通过除去外周壁的变形的蜂窝单元壁而提高蜂窝构造体的机械强度。另外，即使在烧结后的整个蜂窝构造体的整体圆度低的情况下，由于是在通过外周壁的磨削加工而提高圆度后形成外周壁层，因此可提高尺寸精度。

外周壁的除去，可以以蜂窝成形体的状态也可以以烧结体的状态进行，但是从降低加工成本的观点来看，优选对干燥后的蜂窝形体进行，从确保尺寸精度的观点来看，优选对烧结体进行。在含有非晶质二氧化硅粒子以及非晶质陶瓷基质的涂材的情况下，由于熔点比构成陶瓷蜂窝主体的陶瓷（堇青石等）低，因此优选在对除去外周壁的蜂窝主体进行
5 烧结后涂敷涂材并进行干燥以及烧结。由此，可以形成牢固地固接在凹槽上的、由于热膨胀系数比蜂窝单元壁的小而耐热冲击性优良的外周壁层。

外周壁层用涂材，相对于非晶质二氧化硅粒子100质量份，优选含有
10 2~35质量份的非晶质氧化物基质。若非晶质氧化物基质低于2质量份，则不能牢固地结合非晶质二氧化硅粒子。另外，若非晶质氧化物基质超过35质量份，则在干燥或烧结时或者由于热冲击，容易在外周壁层上产生裂纹。由胶态的二氧化硅和/或胶态的氧化铝构成的氧化物胶质，由于涂敷性的提高效果很大，因此适合于非晶质陶瓷基质。外周壁层用涂材，
15 可以含有陶瓷纤维、水泥等，也可以进一步含有有机粘接剂等。

通过由非晶质二氧化硅粒子与胶态的二氧化硅和/或胶态的氧化铝构成的非晶质氧化物基质形成的外周壁层，优选含有70质量%以上的 SiO_2 ，也可以含有适量的 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等。优选的 SiO_2 含量在80质量%以上，更优选的 SiO_2 含量在90质量%以上。

20 在通过机械加工除去堇青石蜂窝形体或烧结体的外周壁后，通过形成由含有100质量份的非晶质二氧化硅粒子以及2~35质量份（以固形成分为基准）的非晶质氧化物基质（优选胶态的二氧化硅和/或胶态的氧化铝）的涂材构成的外周壁层，可以获得这样的陶瓷蜂窝构造体，即，即使用于施加较大热冲击的排气净化用催化转化器或吸收微粒子用的过
25 滤器中，也不容易在外周壁层上产生裂纹，在操作时也不容易在外周壁层上产生裂纹。涂材，除上述基本成分外，还可以含有陶瓷纤维、水泥等，也可以进一步含有有机粘接剂。另外，也可以在形成外周壁层后，再外周壁层的表面上涂敷胶态二氧化硅和/或胶态氧化铝等的氧化物胶质。

30 [3]实施方式3

在实施方式3中，是在烧结前除去蜂窝成形体的外周壁及其附近的蜂窝单元壁。在烧结后，由于外周壁以及蜂窝单元壁的硬度高，因此要通过切削除去外周壁及其附近的蜂窝单元壁，则不仅容易在蜂窝单元壁上产生缺欠，而且切削加工需要花费时间。与此相反，若在烧结前，由于外周壁以及蜂窝单元壁的硬度低而容易进行切削加工，因此可以以很短的时间通过切削加工除去外周壁及其附近的蜂窝单元壁并且不会产生蜂窝单元壁的缺欠。

在由具有蜂窝构造的进行了干燥成形体上除去外周壁3的情况下，在除去烧结体的外周壁3时不容易产生蜂窝单元壁4的缺欠4a的问题，可以充分地确保蜂窝单元壁4与外周壁层12的接触面积。另外，若在干燥成形体的阶段除去外周壁3，则由于能够进行切削加工，因此可以缩短加工时间。另外，由于可以不用使用金刚石砂轮，而使用超硬刀具等的切削工具，因此可以降低加工成本。

在除去干燥后的陶瓷蜂窝成形体的外周壁3后，若在烧结前或后，在凹槽14上涂敷涂材[参照图13(a)及(b)]并进行干燥和烧结，则可以形成与凹槽14一体化的外周壁层12。该外周壁层12，由于难以从蜂窝主体10上剥离，因此蜂窝构造体具有优良的等压强度。

另外，在本说明书中单称“外周壁”时，若没有特别限定，可以理解为不仅含有蜂窝成形体或烧结体的外周壁，而且还含有其附近蜂窝单元壁的外周壁。在也除去外周壁12附近的蜂窝单元壁4的情况下，优选至少从外周除去2蜂窝单元份以上，更优选除去3至4个蜂窝单元份。

也可以在除去干燥陶瓷蜂窝成形体的外周壁后进行烧结，然后对露出的外周面进行最终加工，从而形成外周壁层12。另外，也可以在除去陶瓷蜂窝成形体的外周壁3后形成外周壁层12，进而根据用途加工外周壁层12的外周面。

若在凹槽14上涂敷涂材后进行烧结，则使伴随烧结的两者的尺寸变化一致，不仅可以防止因烧结产生的裂纹，还可以使两者一体化，由于可以使蜂窝单元壁4与外周壁层12的粘接强度变大，因此特别优选。

如图10所示，在烧结陶瓷蜂窝成形体41时，若将陶瓷蜂窝成形体41的轴线方向的一端以接触的方式载置在烧结台40上，并在烧结后切除与

烧结台40连接的陶瓷蜂窝主体42的大径部44时，可以得到外径均匀的蜂窝主体43，并且可以使蜂窝构造体的外周壁层厚度均匀化。

一般，在陶瓷烧结反应进行的过程中引起尺寸减少。若在整个蜂窝构造体上的尺寸减少一致，则没有问题，但是在柴油机的排气净化用的大型陶瓷蜂窝构造体（例如外径为150mm以上、长度为150mm以上）的情况下，虽然也依赖于材质，但是，在陶瓷蜂窝构造体的各处尺寸减少的程度不同。例如，与烧结台对接的蜂窝成形体的开口端部，由于被烧结台限定，因此尺寸减少的小。

如图10(a)所示，虽然干燥成形体41具有均匀的外径，但是如图10(b)所示，与烧结台40对接的开口端部44，受到烧结台41的限定，基于烧结的缩径比其它部分小，圆度变差。另外，如图12(a)所示，通过具有目标外径的一对圆盘51、51夹持外径不均匀的陶瓷蜂窝烧结体的两端，并在陶瓷蜂窝烧结体的外周凹槽14上涂敷涂材，一旦形成外径与圆盘51、51相同的外周壁层12，则外周壁层12的厚度就变得不均匀，在外周壁层12的厚的部分上容易产生基于热冲击的龟裂。因此，优选如图10(c)所示的、除去外径大的开口端部44而使陶瓷蜂窝烧结体43的外径均匀化。

另外，根据烧结引起缩径的预测值，通过除去外周壁，可以使蜂窝构造体的外周壁层的厚度均匀化。例如，在由图10(a)所示的成形体获得图10(b)所示烧结体时，计算蜂窝构造体的各部分的尺寸变化率，并根据该变化率将成形体45加工成图11(a)所示形状（与烧结台40的对接部分47发生缩径），则如图11(b)所示，可以获得尺寸精度优良的烧结体46。若使用该烧结体，则可以使用图12所示圆盘51、51形成具有均匀厚度的外周壁层12。

即使蜂窝构造体的剖面形状在长度方向上不同，例如当剖面圆形状的成形体为大致剖面椭圆状的烧结体时，可以根据三维测定器测定的由成形体成为烧结体时的尺寸变化率，决定陶瓷成形体的外周壁的切削程度，并由此通过三维加工机床加工成形体。

在上述第一～第三的任一陶瓷蜂窝构造体中，优选蜂窝单元壁4的气孔率为50～80%。若蜂窝单元壁4的气孔率在50%以上，则构成外周壁层12的材料容易进入蜂窝单元壁4中的气孔中，所谓的锚定效果大。根据锚定

效果，将外周壁层12与凹槽14一体化，使蜂窝构造体1的机械强度变大。但是若气孔率超过80%，则会使蜂窝单元壁4的强度（从而蜂窝构造体1的等压强度等的机械强度）过低。如果降低等压强度等机械强度，则在作为催化剂载体或吸收微粒子过滤器使用时，会因发动机的振动等的机械应力而损坏蜂窝构造体1。

优选蜂窝单元壁4的平均气孔径为10~50% μm 。若平均气孔径为10% μm 以上，则构成外周壁层12的材料容易进入蜂窝单元壁4中的气孔中，所谓的锚定效果大。但是，若平均气孔径超过50 μm ，则由于蜂窝单元壁4的强度降低，因此是不理想的。

若蜂窝单元壁4满足气孔率以及平均气孔径的上述条件，则由于外周壁层12与凹槽14被牢固地固接，因此在日本国专利第2,604,876号以及日本国专利第2,613,729号中公开的陶瓷蜂窝构造体中，耐热冲击性低，但是在具有应力释放部的陶瓷蜂窝构造体1中，耐热冲击性的降低被抑制。为了防止蜂窝构造体1的蜂窝单元壁4的机械强度降低，优选在调整气孔率和平均气孔径的同时，为了减少向粗大的气孔的应力集中而将蜂窝单元壁4的气孔设为大致剖面呈圆形状。

由于本发明的陶瓷蜂窝构造体主要是作为汽车发动机的排气净化用催化剂的载体、或用于除去柴油机的排气中的微粒子的过滤器使用，因此至少在陶瓷蜂窝主体上使用耐热性优良的陶瓷材料，特别优选使用至少选自堇青石、氧化铝、孔雀石、氮化硅、碳化硅以及LAS构成一组中的一种陶瓷材料。其中，堇青石，由于廉价并且耐热性以及耐化学性优良、热膨胀率低，因此最优选。

在具有应力释放部的陶瓷蜂窝构造体的情况下，由于改善了耐热冲击性，因此没有必要必须使凹槽14与外周壁层12的热膨胀系数一致。此时，例如，也可以通过在堇青石、二氧化硅、氧化铝、孔雀石、碳化硅、氮化硅等的耐热性陶瓷骨材中添加无机粘接剂以及根据需要添加陶瓷纤维、有机粘接剂、水泥等的涂材形成外周壁层12。

陶瓷蜂窝构造体1的蜂窝单元壁4的厚度优选为0.1~0.5mm。尤其是在外径超过150mm的大型蜂窝构造体的情况下，若蜂窝单元壁4的厚度低于0.1mm，则蜂窝单元壁4的强度不足。另一方面，若蜂窝单元壁4的厚

度超过0.5mm，则蜂窝单元壁4的排气通过阻力（压力损失）变大。因此蜂窝单元壁4的更优选厚度为0.2~0.4mm。

- 蜂窝单元壁4的间距优选1.3mm以上。若间距低于1.3mm时，由于蜂窝构造体1的蜂窝单元壁开口面积过小，因此蜂窝构造体1的压力损失大，
- 5 导致发动机的输出减小。

另外，若陶瓷蜂窝主体10的等压强度为1.0MPa以上，则外周壁层12与蜂窝主体10不易剥离，在收纳容器（未图示）内确保适当的夹持力，蜂窝构造体1就很少在收纳容器内移动而破损。陶瓷蜂窝主体10的等压强度更优选在1.5MPa以上。

- 10 通过以下的例子进一步对本发明进行详细说明，但本发明并不限于此。在以下的实施例和比较例中所用材料的化学组成如表1所示。

表1

成分	化学组成（质量%）							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
非晶质二氧化硅粒子A	≥99.5	0.08	—	0.003	0.002	—	0.001	—
非晶质二氧化硅粒子B	≥99.5	0.002	—	0.004	0.002	—	0.002	—
石英	99.6	0.1	0.05	0.05	0.03	0.02	0.03	0.02
堇青石粒子A ⁽¹⁾	50.3	33.1	13.7	0.4	—	0.1	0.8	0.2
堇青石粒子B ⁽²⁾	50.1	33.2	13.8	0.4	—	0.1	0.9	0.2
胶态二氧化硅 ⁽³⁾	98	≤0.1	≤0.1	0.5	—	≤0.1	—	—
胶态氧化铝 ⁽⁴⁾	≤0.1	99	≤0.1	0.3	—	≤0.1	—	—

- 注：（1）气孔率35%。
（2）气孔率65%。
（3）固形成分50质量%。
（4）固形成分30质量%。

5

在各实施例和比较例中，陶瓷蜂窝主体的气孔率以及平均气孔径，是通过水银压入法对切出的试验片进行了测定。另外，各陶瓷蜂窝构造体的热膨胀系数是室温至800℃的热膨胀系数的平均值。

耐热冲击温度的测定方法，是由以下工序构成，即，在温度设定为（室温+400℃）的电炉中放入各陶瓷蜂窝构造体并保持30分钟，在速冷至室温后，目视观察在陶瓷蜂窝构造体的轴线方向两端面的蜂窝单元壁上是否产生了裂纹，在蜂窝单元壁上未产生裂纹时，使电炉温度每次升高25℃，并反复进行测定直至产生裂纹。耐热冲击温度是开始产生裂纹的温度与室温的差。

等压强度的测定方法，是由以下工序构成，即，根据社团法人汽车技术会的汽车规格（JASO）M505-87，在各陶瓷蜂窝构造体的轴线方向两端面上对接厚度为20mm的铝板并将两端面密闭，同时在外周壁层表面上密接厚度为2mm的橡胶后，放入压力容器中，在压力容器内引入水并在各陶瓷蜂窝构造体上施加静水压。等压强度，是使各陶瓷蜂窝构造体破坏时的压力（MPa）。

20
25
30

实施例1~6

调制以陶土粉末、滑石粉末、二氧化硅粉末以及氧化铝粉末为主成分的堇青石生成原料粉末。原料粉末以48~52质量%的SiO₂、33~37质量%的Al₂O₃以及12~15质量%的MgO为主成分，并且含有甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素等的粘接剂、润滑剂、石墨（造孔剂）。将堇青石生成原料粉末进行充分的干式混合后，添加规定量的水，进行充分的搅拌制作可塑的陶瓷坯土。

由陶瓷坯土制作具有外周壁3与蜂窝单元壁4一体化的蜂窝构造体的挤出成形体，进行干燥和烧结，得到外径为280mm以及全长为300mm的堇青石蜂窝烧结体。各烧结体的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、20 μm的

平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距、以及 $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。通过利用圆筒磨床除去各堇青石蜂窝烧结体的外周壁，制作轴线方向露出凹槽的陶瓷蜂窝主体10(外径为265.7mm、全长为300mm)。

5 以固形成分为基准，相对于100质量份的堇青石粉末A(平均粒径为 $10 \mu\text{m}$)，配合10~15质量份的胶态二氧化硅，进而相对于堇青石粉末A与胶态二氧化硅的合计100质量份、添加1.2质量份的甲基纤维素，与水一起搅拌，制作粘度为15000~19000cP的涂材。

10 在蜂窝主体10的外周凹槽14上涂敷上述涂材后，在表2所示各温度的干燥炉内进行热风干燥。之后，加热至 450°C ，分解除去甲基纤维素，得到凹槽14与外周壁层12一体化的外径为266.7mm以及全长为300mm的陶瓷蜂窝构造体。将涂材粘度调整为15000~19000cP后，填充外周壁层12直至凹槽14的角部分，由于是在填充涂材后立即在 70°C ~ 120°C 的干燥炉内对各陶瓷蜂窝构造体进行加热，因此在外周壁层12上产生弯曲的裂纹状空隙部21。

15 目视观察各陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12的空隙部21，将各空隙部21近似为直线并计算其长度，算出一个陶瓷蜂窝构造体1中存在的空隙部21的合计长度。由此计算空隙部21的合计长度/蜂窝构造体1的全长。另外，测定各陶瓷蜂窝构造体1的耐热冲击温度以及等压强度。结果如表2所示。

表2

序号	涂材			干燥条件	
	骨材 (100 质量份)	无机粘接剂			粘度 (cP)
		种类	添加量(质 量份)		
实施例1	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	15000	70℃ 12小时
实施例2	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	15000	80℃ 12小时
实施例3	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	15000	100℃ 12小时
实施例4	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	15000	110℃ 12小时
实施例5	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	15000	120℃ 12小时
实施例6	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	15	19000	120℃ 12小时

表2 (续)

序号	外周壁层的空隙部		耐热冲击 温度 (℃)	等压强度 (MPa)
	形态 (图7)	空隙部的合计 长度/蜂窝构造 体的全长		
实施例1	(c)	0.7	500	2.2
实施例2	(a)	1.8	550	2.1
实施例3	(b)	3.9	575	1.9
实施例4	(c)	4.2	575	2.0
实施例5	(d)	6.2	600	1.7
实施例6	(f)	21.8	625	1.4

5

由于各陶瓷蜂窝构造体1在外周壁层12上具有空隙部21, 因此热冲

击应力被释放，可以防止基于热冲击的裂纹向蜂窝单元壁4上延伸。因此，在各实施例中，耐热冲击温度为550~625℃。另外，由于外周壁层12被填充在轴线方向凹槽14内，因此等压强度为实用上没有问题的1MPa以上。另外，可知空隙部21的合计长度/蜂窝构造体1的全长的比较大的，耐热冲击温度高。若空隙部21的合计长度是蜂窝构造体1的全长的1倍以上，则也可以确认耐热冲击温度的提高。

比较例1以及比较例2

使通过与实施例1相同的方式制作的外径为265.7mm以及全长为300mm的堇青石蜂窝烧结体不形成外周壁层，而直接作为比较例1的陶瓷蜂窝构造体。另外，从比较例1的陶瓷蜂窝烧结体上除去外周壁后，在其外周面上涂敷粘度为15000cP的涂材，所述涂材，以固形成分为基准，相对于100质量份的堇青石粉末A（平均粒径为10 μ m）配合了10质量份的胶态二氧化硅，进而相对于堇青石粉末A与胶态二氧化硅粉末的合计100质量份配合了1.2质量份的甲基纤维素。之后，立即在40℃的干燥炉内干燥24小时，然后，在70℃的干燥炉内干燥12小时，进而加热至450℃，得到凹槽14与外周壁层12一体化的比较例2的陶瓷蜂窝构造体。对于各陶瓷蜂窝构造体，通过与实施例1相同的方式进行耐热冲击温度以及等压强度的测定。结果如表3所示。

20

表3

序号	比较例1	比较例2
涂材		
骨材	—	胶态堇青石粒子A100 质量份
无机粘接剂	—	胶态二氧化硅10质量份
粘度 (cP)	—	15000
干燥条件	—	40℃24小时 70℃12小时
外周壁层的空隙部	—	无
耐热冲击温度 (℃)	650	400
等压强度 (MPa)	—	2.5

在没有形成外周壁层的比较例1的陶瓷蜂窝构造体1中，虽然没有蜂窝单元壁4与外周壁层12之间的热膨胀差的问题，但是由于大型，因此一旦施加超过650℃的热冲击，则由于中心部与表面的温度差而引起的热应力，在蜂窝单元壁4上产生了裂纹。在比较例1的陶瓷蜂窝构造体1中，由于没有外周壁层，因此不能密接橡胶，没有计算出等压强度。另外，没有形成外周壁层的蜂窝构造体，由于实质上不能通过夹持部件保持在金属容器内，因此不能作为催化剂载体或吸收微粒子用过滤器使用。

在比较例2中，由于涂敷了粘度为15000cP的涂材，因此填充了外周壁层12直至凹槽14的角部分。但是，由于涂材的干燥温度最初为40℃，温度较低，因此在外周壁层12中没有产生空隙部。另外，比较例2的陶瓷蜂窝构造体1，由于蜂窝单元壁4与外周壁层12被牢固地一体化，因此显示的等压强度比实施例1的陶瓷蜂窝构造体高，但是由于没有热应力释放部，因此耐热冲击温度为400℃，较低。

15 实施例7~11

通过与实施例1相同的方式制作外周具有凹槽的外径为265.7mm以及全长为300mm的陶瓷蜂窝主体10。各陶瓷蜂窝主体10的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、20 μm的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 的径向热膨胀系数。

20 另外，以固形成分为基准，相对于100质量份的堇青石粉末B（平均粒径为20 μm）配合10质量份的胶态二氧化硅，进而添加适量的甲基纤维素和水进行搅拌，从而制成粘度为25000~67000cP的涂材。在蜂窝主体10的外周上涂敷涂材，以40℃干燥24小时后，再以70℃干燥12小时。由于最初的干燥温度低，因此在外周壁层12上不产空隙部21。之后，加热至450℃而分解除去甲基纤维素，制作出凹槽14与外周壁层12一体化的外径为266.7mm以及全长为300mm的陶瓷蜂窝构造体。

测定了各陶瓷蜂窝构造体1的耐热冲击温度以及等压强度。另外，在蜂窝构造体1的轴线方向剖切截面上观察填充在凹槽14内的外周壁层12，数出在全部凹槽14中与外周壁层12之间具有空隙部22的凹槽14的个数。结果如表4所示。

表4

序号	涂材		粘度 (cP)
	骨材 (100质量份)	无机粘接剂 (100质量份)	
实施例7	堇青石粒子B	胶态二氧化硅	25000
实施例8	堇青石粒子B	胶态二氧化硅	28000
实施例9	堇青石粒子B	胶态二氧化硅	50000
实施例10	堇青石粒子B	胶态二氧化硅	62000
实施例11	堇青石粒子B	胶态二氧化硅	67000

表4(续)

序号	干燥条件	具有空隙部 的凹槽数 (%)	耐热冲击温 度(°C)	等压强度 (MPa)
实施例7	40°C 24小时 70°C 12小时	2	475	2.5
实施例8	40°C 24小时 70°C 12小时	7	525	2.5
实施例9	40°C 24小时 70°C 12小时	49	575	2.3
实施例10	40°C 24小时 70°C 12小时	90	600	1.8
实施例11	40°C 24小时 70°C 12小时	97	600	1.5

5

如表4所示，实施例7~11的陶瓷蜂窝构造体，由于在外周壁层12与凹槽14之间具有空隙部22，因此即使在外周壁层12中产生基于热冲击应力的裂纹，也可以通过空隙部22释放应力，从而可以防止裂纹向蜂窝单元壁4延伸。因此，与外周壁层12直至填充到凹槽14的角的比较例2的陶

瓷蜂窝构造体1相比，基于热冲击的裂纹难以延伸至蜂窝单元壁4上，耐热冲击温度高。另外，无论在外周壁层12与凹槽14之间是否有空隙部22，等压强度均为实用上没有问题的1MPa以上。

由此可知，具有空隙部22的凹槽14的比例越大，则耐热冲击温度也
5 变得越高，若具有空隙部22的凹槽14的比率在5%以上，则提高耐热冲击温度的效果变大。

实施例12~15

通过与实施例1相同的方式制作外周具有凹槽的外径为265.7mm以及
10 全长为300mm的蜂窝主体10。各蜂窝主体10的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、 $20\mu\text{m}$ 的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。在各构造体10的外周壁上涂敷除粘度为52000cP以外、其余的与比较例2所用相同的涂材，如表5所示，在70℃或100℃的干燥炉内通过热风进行快速干燥。之后加热至450℃而分解除去甲基纤维素，得到凹槽13与外周壁层12一体化的外径为266.7mm、全长为300mm
15 的实施例12以及实施例13的陶瓷蜂窝构造体。

除了使用通过以下方式制作的涂材外，其余的通过与实施例12和13同样的方式得到实施例14和15的陶瓷蜂窝构造体，即所述涂材，以固形成分为基准，相对于100质量份的非晶质二氧化硅粉末A（平均粒径为15
20 μm ），配合7质量份的胶态二氧化硅，进而相对于非晶质二氧化硅粉末A与胶态二氧化硅的合计100质量份，配合1.2质量份的甲基纤维素，然后添加适量的水进行搅拌，从而得到粘度为45000cP的涂材。

对于实施例12~15的陶瓷蜂窝构造体1，通过与实施例1相同的方式测定了耐热冲击温度以及等压强度。结果如表5所示。和陶瓷蜂窝构造体
25 1的空隙部21的形态、空隙部21的合计长度/蜂窝构造体的全长、在全部凹槽中外周壁层12与凹槽14之间具有空隙部22的凹槽个数的比例，如表5所示。

表5

序号	涂材				干燥条件
	骨材 (100 质量份)	无机粘接剂		粘度 (cP)	
		种类	添加量(质 量份)		
实施例12	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	52000	70℃ 12小时
实施例13	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	10	52000	100℃ 12小时
实施例14	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	7	45000	70℃ 12小时
实施例15	堇青石粒 子A	胶态二氧 化硅	7	45000	100℃ 12小时

表5 (续)

序号	空隙部		具有空隙 部的凹槽 的比例 (%)	耐热冲 击温度 (℃)	等压强度 (MPa)
	形态 (图 7)	空隙部的合计 长度/蜂窝构造 体的全长			
实施例12	(a)	1.9	50	650	1.8
实施例13	(b)	4.8	50	650	1.9
实施例14	(a)	1.7	42	625	2.0
实施例15	(b)	4.2	42	625	2.2

5

如表5所示, 实施例12~15的陶瓷蜂窝构造体1, 由于在外周壁层12上具有空隙部21, 并且在外周壁层12与凹槽14之间具有空隙部22, 因此这些空隙部21、22释放热冲击应力, 从而可以防止基于热冲击的裂纹延伸至蜂窝单元壁4上。因此实施例12~15的陶瓷蜂窝构造体1的耐热冲击

温度比比较例2的陶瓷蜂窝构造体的高。而且，在外周壁层12内以及外周壁层12与凹槽14之间分别具有两种空隙部（应力释放部）21、22，因此实施例12~15的陶瓷蜂窝构造体的耐热冲击温度比实施例1~6以及7~11的蜂窝构造体的高。由于具有在轴线方向上凹槽14涂敷涂材而形成的外周壁层12，所以等压强度均为实用上没有问题的1MPa以上。

实施例16~19

利用圆筒磨床除去通过与实施例1相同的方式制作的堇青石蜂窝烧体（蜂窝单元壁具有65%的气孔率、 $20\mu\text{m}$ 的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 的径向热膨胀系数）的外周壁，制作外周具有凹槽的外径为264.7mm以及全长为300mm的蜂窝主体A。在各蜂窝主体A的外周面上涂敷表6所示配合比的能够涂敷的糊状涂材（加入有机粘接剂和水进行搅拌），使干燥后的厚度大致为1mm，干燥后得到外径为266.7mm、全长为300mm的陶瓷蜂窝构造体1。

使George Fischer社制的Core Hardness Tester型PHK旋转两周，在陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12上产生刮伤，刮伤深度通过非接触的三维测定器quickvision（株式会社MITUTOYO制）进行测定，测定各陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12的刮损深度（表面硬度的标准）。另外，对于各例的3个陶瓷蜂窝构造体1测定耐热冲击温度。另外，从外周壁层12切出试验片并测定 40°C 至 800°C 的平均热膨胀系数。其结果如表6所示。

各陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12，由于由非晶质二氧化硅粒子A和胶态的二氧化硅构成，因此外周壁层12的刮伤深度是实用上没有问题的0.45mm以下，另外，由于外周壁层12的热膨胀系数比蜂窝单元壁4的径向热膨胀系数（ $10.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）小，因此耐热冲击温度为实用上没有问题的 550°C 以上。

实施例20~23

与实施例16~19相同，在蜂窝主体A的外周面上，涂敷除了表6所示配合比外、其余的通过与实施例16~19相同的方式所得的涂材，使干燥的厚度大致为1mm，进行干燥，进而在 850°C 烧结2小时，得到外径为

266.7mm以及全长为300mm的陶瓷蜂窝构造体1。

对于各陶瓷蜂窝构造体1，与实施例16相同，测定外周壁层12的刮伤深度、热膨胀系数以及耐热冲击温度。结果如表6所示。由于实施例20~23中的任一外周壁层12是由非晶质二氧化硅粒子B以及胶态的二氧化硅构成，因此表面硬度（刮伤深度）为实用上没有问题的0.45mm以下，另外，由于外周壁层12的热膨胀系数比蜂窝单元壁4的径向热膨胀系数（ $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）小，因此耐热冲击温度是实用上没有问题的550℃以上。

实施例24~27

对通过与实施例16相同的方式获得的外径为290mm、全长为320mm的蜂窝成形体进行干燥后，用车床除去外周壁以及两端部后进行烧结，由此制备在外周上具有凹槽的外径为264.7、全长为300mm的蜂窝主体B。在各蜂窝主体B上与实施例16~19相同地涂敷涂材，得到陶瓷蜂窝构造体1。

对于各陶瓷蜂窝构造体1，与实施例16相同，测定外周壁层12的刮伤深度、热膨胀系数以及耐热冲击温度。结果如表6所示。实施例24~27，除了是在烧结前除去外周壁3外，其余的与实施例16~19相同，其陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12的刮伤深度为实用上没有问题的0.45mm以下。另外，由于实施例24~27的陶瓷蜂窝构造体1的外周壁层12的热膨胀系数比蜂窝单元壁4的径向热膨胀系数（ $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）小，因此耐热冲击温度为实用上没有问题的550℃以上。

实施例28和29

与实施例16相同，制作外径为264.7mm、全长为300mm的蜂窝主体A。在各蜂窝主体A上，除了涂敷表6所示配合比的涂材外，其余的通过与实施例16~19相同的方式获得外径为266.7mm、全长为300mm的陶瓷蜂窝构造体1。

对于各陶瓷蜂窝构造体1，与实施例16相同，测定外周壁层12的刮伤深度、热膨胀系数以及耐热冲击温度。结果如表6所示。实施例28的涂材，由90质量%非晶质二氧化硅粒子A与10质量%石英的混合粒子100质量

份、和胶态二氧化硅7质量份构成，实施例29的涂材，由100质量份的非晶质粒子A与7质量份的胶态氧化铝构成。因此对于任一陶瓷构造体1，外周壁层12的刮伤深度均为实用上没有问题的0.45mm以下，另外，由于外周壁层12的热膨胀系数比蜂窝单元壁4的径向热膨胀系数 $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 小，因此耐热冲击温度为实用上没有问题的550 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

比较例3

与实施例16相同，在获得外周壁3与蜂窝单元壁4一体化的蜂窝构造体后，不除去外周壁而直接进行干燥和烧结，得到外径为280mm、全长为300mm的蜂窝主体C。该陶瓷蜂窝主体C的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、20 μm 的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。对于该陶瓷蜂窝主体C，与实施例16相同，测定外周壁3的刮伤深度、热膨胀系数以及耐热冲击温度。结果如表6所示。由于该陶瓷蜂窝构造体的外周壁3与蜂窝单元壁4一体化，因此外周壁3的刮伤深度为实用上没有问题的0.45mm以下。但是，由于外周壁3的热膨胀系数比蜂窝单元壁4的径向热膨胀系数（ $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）大，因此耐热冲击温度低于550 $^{\circ}\text{C}$ 。

表6

序号	涂材的配合比 (质量基准)						
	非晶质 二氧化 硅A ⁽¹⁾	非晶质 二氧化 硅B ⁽²⁾	石英 (³)	堇青石 A ⁽⁴⁾	堇青石 B ⁽⁵⁾	胶态二 氧化硅 (⁶)	胶态氧 化铝 ⁽⁶⁾
实施例16	100	—	—	—	—	2.5	—
实施例17	100	—	—	—	—	7	—
实施例18	100	—	—	—	—	14	—
实施例19	100	—	—	—	—	30	—
实施例20	—	100	—	—	—	2.5	—
实施例21	—	100	—	—	—	7	—
实施例22	—	100	—	—	—	14	—
实施例23	—	100	—	—	—	30	—
实施例24	100	—	—	—	—	2.5	—
实施例25	100	—	—	—	—	7	—
实施例26	100	—	—	—	—	14	—
实施例27	100	—	—	—	—	30	—
实施例28	90	—	10	—	—	7	—
实施例29	100	—	—	—	—	—	7
比较例3	—	—	—	—	—	—	—

注：(1) 具有表1所示的化学组成，平均粒径为14.1 μm。

(2) 具有表1所示的化学组成，平均粒径为30.1 μm。

(3) 具有表1所示的化学组成，平均粒径为15.1 μm。

5 (4) 具有表1所示的化学组成，平均粒径为15 μm。

(5) 具有表1所示的化学组成，平均粒径为12 μm。

(6) 以固形成分为基准的配合比。

表6(续)

序号	蜂窝主体	外周壁层或外周壁的物性		蜂窝构造体的耐热冲击温度(°C)
		刮伤深度(mm)	热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	
实施例16	A	0.44	4.0	650
实施例17	A	0.11	4.1	600
实施例18	A	0.02	5.1	575
实施例19	A	0.01	6.1	575
实施例20	A	0.39	4.0	625
实施例21	A	0.10	4.5	600
实施例22	A	0.02	5.3	575
实施例23	A	0.01	6.3	575
实施例24	B	0.43	4.0	650
实施例25	B	0.12	4.2	600
实施例26	B	0.03	5.2	575
实施例27	B	0.01	6.2	575
实施例28	A	0.10	5.5	575
实施例29	A	0.12	5.8	575
比较例3	C	0.11	12.0	475

实施例30

与实施例1相同，得到具有外周壁3与蜂窝单元壁4一体化的蜂窝构造的成形体。使该成形体在介质干燥炉内干燥。通过车床上的加工工具夹持干燥后的成形体并使其以260rpm旋转，用超硬刀具并以切入5mm以及进给1.0mm/秒的条件除去外周壁的变形部分（3蜂窝单元份的深度），制作外周露出凹槽的蜂窝主体10。

使该蜂窝主体10的一方开口端对接在蜂窝构造的烧结台上并放入烧结炉内，以5°C/小时的升温速度从室温升温至500°C，以20°C/小时的升温速度从500°C升温至1425°C，在最高温度下保持10小时。在烧结后慢慢冷

却，得到外径为264.7~265.7mm、全长为300mm的蜂窝烧结体。该蜂窝烧结体的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、20 μ m的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。

通过图12所示的一对夹持部件51、51夹持该蜂窝烧结体10，在蜂窝烧结体10的外周面上涂敷糊状涂材（在100质量份的堇青石粒子（平均粒径10 μ m）以及以固形成分为基准的7质量份的胶态二氧化硅中配合有机粘接剂和水）使外径为266.7mm，然后在120℃干燥2小时，再在850℃下烧结2小时。所得蜂窝构造体的外周壁层12的厚度为0.5~1.5mm（参照图13(a））。

与实施例1相同，测定了蜂窝构造体1的等压强度。将等压强度在1.0MPa以上并低于1.5MPa时设为○、在1.5MPa以上时设为◎、低于1.0MPa时设为×。另外，等压强度在1.0MPa以上时为合格，低于1.0MPa时为不合格。另外，与实施例1相同，测定陶瓷蜂窝构造体1的耐热冲击温度。耐热冲击温度差在500℃以上设为○、在550℃以上时设为◎、低于500℃时设为×。另外耐热冲击温度为500℃以上时为合格，低于500℃时为不合格。结果如表7所示。

实施例31

与实施例30相同，制作除去外周壁的蜂窝主体10。在与蜂窝主体相同的堇青石生成原料粉末100质量份中添加0.5质量份的甲基纤维素，进而添加分散剂和水，得到可以涂敷的糊状涂材。用图12所示的一对夹持部件51、51夹持该蜂窝主体10，使烧结后的厚度约为1.6mm地涂敷涂材，形成外周壁层12。

使一方开口端部对接地将形成外周壁层12的蜂窝主体10载置在蜂窝构造的烧结台上，将蜂窝主体10放入烧结炉内，以与实施例30相同的条件进行烧结，得到外径为266.7~267.7mm、全长为300mm的蜂窝烧结体。由于烧结时的尺寸变化，外径范围为266.7~267.7mm，因此除去外径大的地方使外径为266.7mm。外周壁层10的厚度为0.6~1.6mm（参照图13(b)的工序图）。所得蜂窝构造体1的等压强度以及耐热冲击温度通过与实施例30相同的方式测定。结果如表7所示。

实施例32

与实施例30相同制作具有蜂窝构造的成形体。在成形体的外周3上具有由于成形体的自重而变形的部分。在介质干燥炉内干燥后，使一方开口端对接地将成形体载置在蜂窝构造的烧结台上并放入烧结炉内，以与实施例30相同的条件进行烧结，得到外径为274.7mm、全长为300mm的蜂窝烧结体。由于外周壁3的变形的影响而产生裂纹的蜂窝烧结体较多。该蜂窝烧结体的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、 $20\mu\text{m}$ 的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。

将在烧结工序中没有发生裂纹的蜂窝烧结体安装在外周磨床上，将外周壁3与其附近的蜂窝单元壁4磨削至大约4.5mm（3蜂窝单元分）的深度，得到外周具有凹槽的外径为265.7mm的蜂窝主体10。磨削中使用的金刚石砂轮的圆周速度为2000m/分、进给速度为0.5mm/分。在除去外周壁3时在蜂窝单元壁4的一部分上产生缺欠。在除去外周壁3的蜂窝主体10的外周面上涂敷与实施例30相同的涂材，使其厚度为0.8~1.2mm，然后，在 120°C 下干燥2小时，接着在 850°C 下烧结2小时。所得蜂窝构造体1的等压强度和耐热冲击温度、通过与实施例30相同的方式进行测定。结果如表7所示。

实施例33

除了在烧结时使长度变为50mm以外，其余的与实施例30相同，制作了除去外周壁的蜂窝成形体。使一方开口端对接地将该蜂窝成形体载置在蜂窝构造的烧结台上并放入烧结炉内，以与实施例30相同的条件进行烧结。由始于烧结台的对接面50mm的位置将所得的外径为264.7~265.7mm、长度为350mm的蜂窝烧结体切断，得到外径为265.5~265.9mm、长度为300mm的蜂窝主体10。该蜂窝主体10的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、 $20\mu\text{m}$ 的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。

在该蜂窝主体10的外周面上，涂敷与实施例30相同的涂材，使其外径为266.7mm，然后以 120°C 干燥2小时，接着在 850°C 下烧结2小时。所

得外周壁层12的厚度为0.8~1.2mm。对所得蜂窝构造体1的等压强度以及耐热冲击温度、通过与实施例30相同的方式进行测定。结果如表7所示。

5 实施例34

如图11(a)所示,除了是根据基于烧结的尺寸变化来决定干燥成形体的外径外,其余的与实施例30相同,制作除去外周壁的蜂窝主体45。使一方开口端对接地将蜂窝主体45载置在蜂窝构造的烧结台40上并放入烧结炉内,以与实施例30相同的条件进行烧结,得到外径为265.4~
10 265.9mm、长度为300mm的蜂窝主体10。该蜂窝主体10的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、20 μ m的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。

在蜂窝主体10的外周面上,涂敷除了含有100质量份的堇青石粒子以及5质量份的胶态二氧化硅以外、其余与实施例30相同的涂材,使外径为
15 266.7mm,然后,以120℃干燥2小时,接着以850℃烧结2小时。所得外周壁层12的厚度为0.8~1.2mm。所得蜂窝构造体1的等压强度以及耐热冲击温度,通过与实施例30相同的方式进行测定。结果如表7所示。

实施例35

20 与实施例30相同地获得除去外周壁的蜂窝构造体,然后通过与实施例30相同的方式对具有该蜂窝构造体的干燥体进行烧结,得到外径为264.7~265.7mm、长度为300mm的蜂窝烧结体。该蜂窝烧结体的蜂窝单元壁具有65%的气孔率、20 μ m的平均气孔径、0.3mm的厚度、1.5mm的间距以及 $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的径向热膨胀系数。

25 在以一对夹持部件51、51夹持的蜂窝主体10的外周面上,涂敷除了含有100质量份的非晶质二氧化硅骨材(平均粒径为14 μ m)以及7质量份的胶态二氧化硅外、其余的与实施例30相同的涂材,使外径为266.7mm,然后以120℃干燥2小时,接着以850℃烧结2小时。所得外周壁层12的厚度为0.5~15mm。对所得蜂窝构造体1的等压强度以及耐热冲击温度、通
30 过与实施例30相同的方式进行测定。结果如表7所示。

表7

序号	外周壁层的厚度 (mm)	等压强度	耐热冲击温度
实施例30	0.5~1.5	○	○
实施例31	0.6~1.6	◎	○
实施例32	0.8~1.2	×	○
实施例33	0.8~1.2	○	◎
实施例34	0.8~1.2	○	◎
实施例35	0.5~1.5	○	○

由表7可知，根据本发明的方法可以得到等压强度以及耐热冲击性优良的蜂窝构造体。另外，外周壁层的厚度不均匀小的实施例33以及34的蜂窝构造体，耐热冲击性尤其优良。

以上对本发明的实施方式进行了详细的说明，但是只要没有特殊限定，各实施方式的特征也可适用于其它实施方式。所以，例如无论是否在外周壁层和/或外周壁层与所述凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部，以及外周壁层的热膨胀系数是否比陶瓷蜂窝主体的蜂窝单元壁的径向热膨胀系数小，都不仅可以在烧结陶瓷蜂窝成形体后进行外周壁的除去，也可以在烧结前进行外周壁的除去。

在外周壁层覆盖陶瓷蜂窝主体轴线方向凹槽的陶瓷蜂窝构造体中，通过在外周壁层和/或外周壁层与所述凹槽之间的至少一部分上具有应力释放部，可在应力释放部上释放热冲击应力，裂纹就不会延伸至蜂窝单元壁。因此，可以防止由于蜂窝单元壁的脱落而引起的排气净化以及微粒子吸收性能的降低。

另外，通过由非晶质二氧化硅粒子与非晶质氧化物基质构成陶瓷蜂窝构造体的外周壁层，可以使外周壁层的热膨胀系数小于蜂窝单元壁的径向热膨胀系数，因此，可以提高耐热冲击性。具有这种特征的陶瓷蜂窝构造体，适用于排气净化用的催化转化器或吸收微粒子用过滤器。尤其不容易产生伴随热冲击的裂纹，因此最适用于排气净化用的催化转化器。

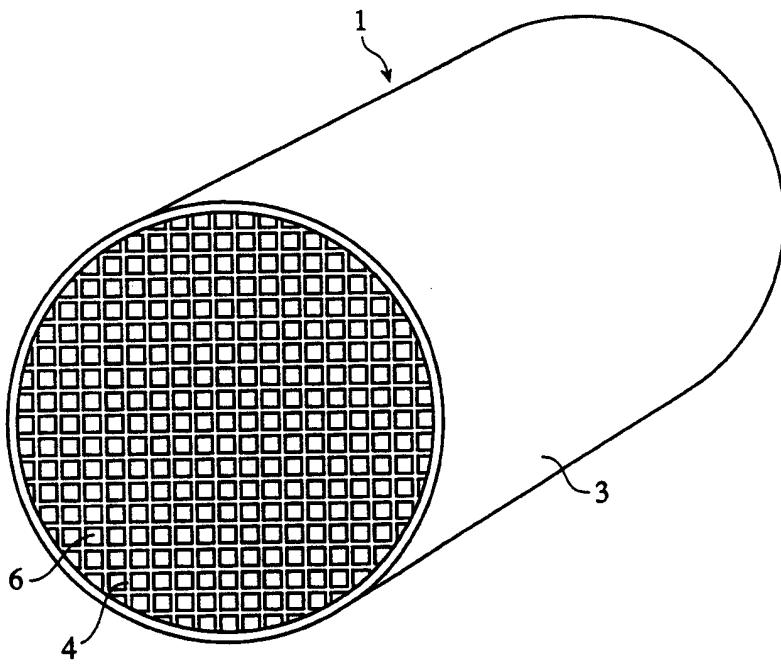


图 1(a)

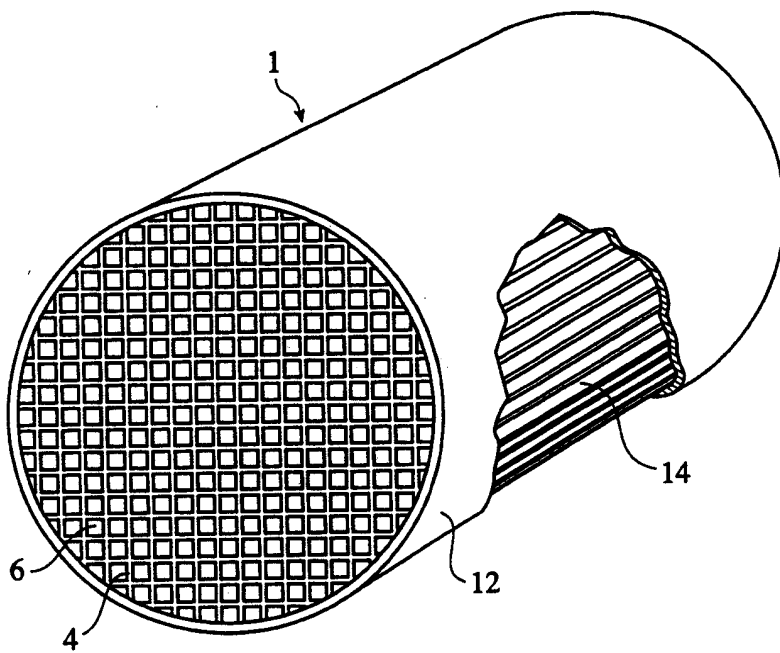


图 1(b)

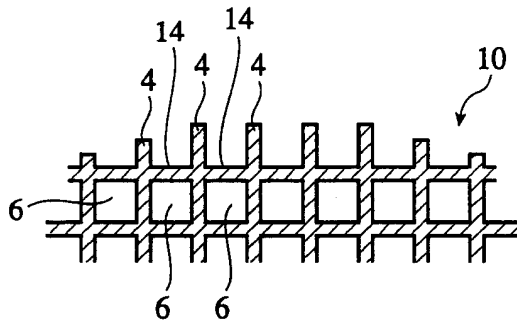


图 2

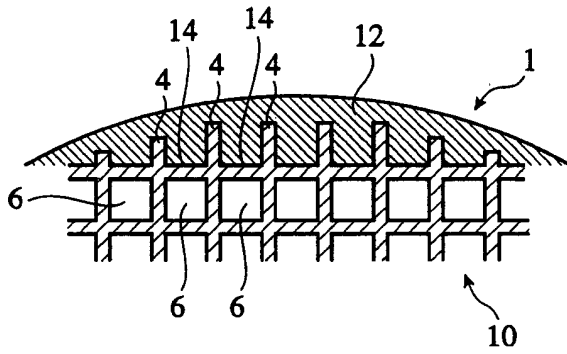


图 3

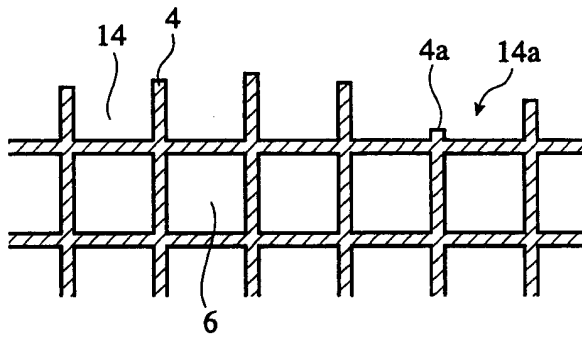


图 4

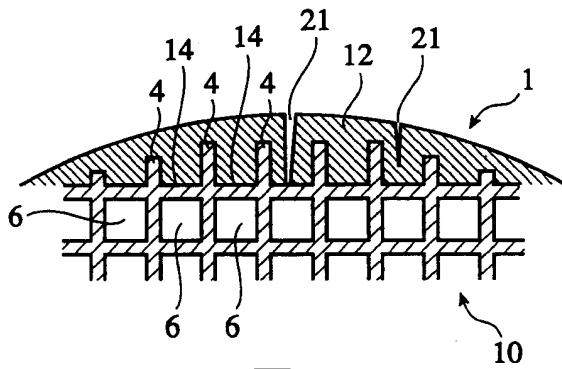


图 5

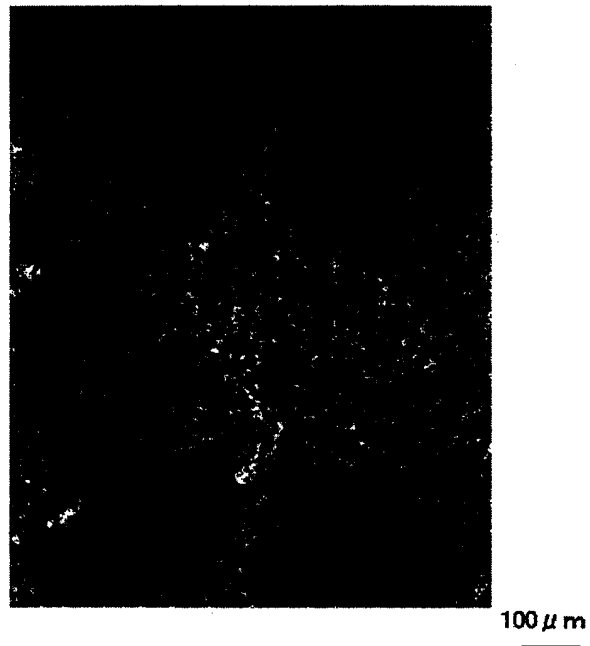


图 6

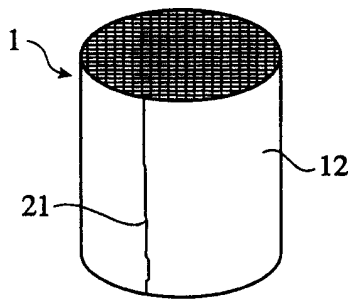


图 7(a)

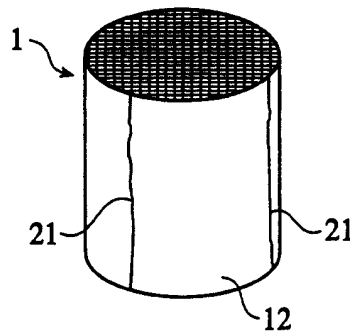


图 7(b)

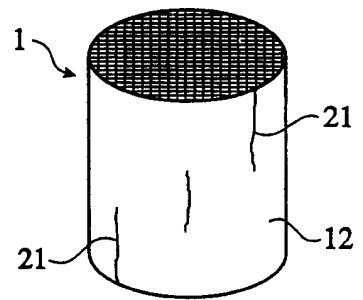


图 7(c)

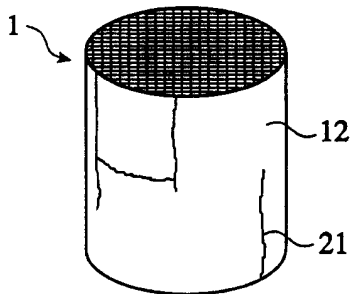


图 7(d)

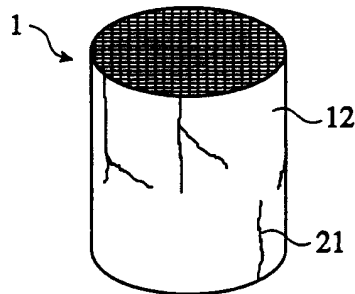


图 7(e)

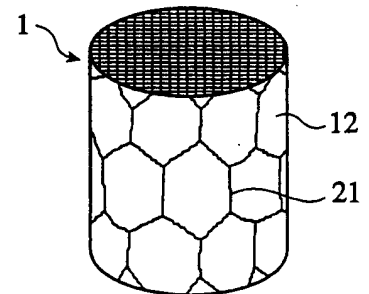


图 7(f)

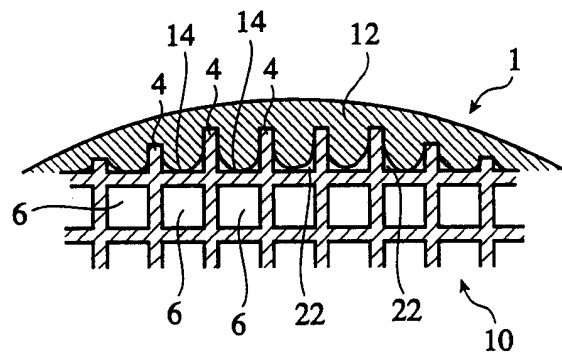


图 8

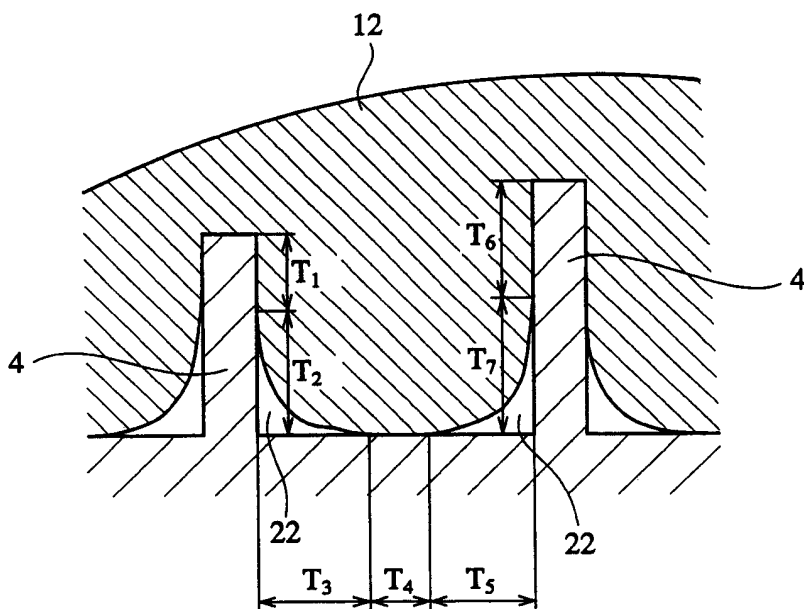


图 9

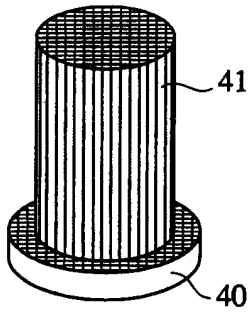


图 10(a)

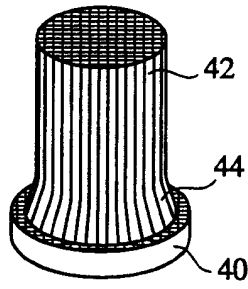


图 10(b)

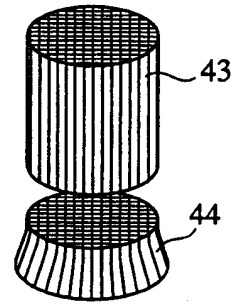


图 10(c)

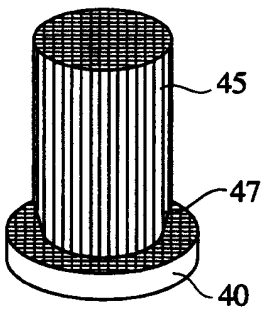


图 11(a)

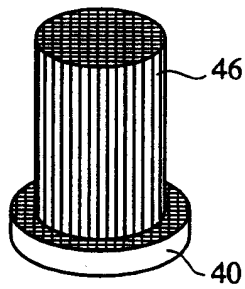


图 11(b)

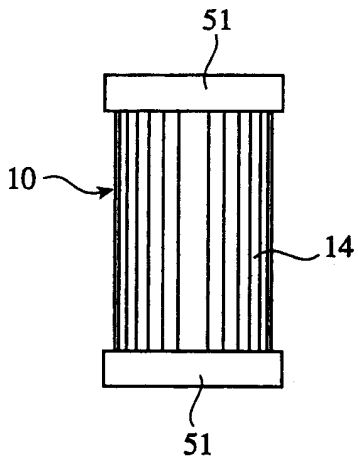


图 12(a)

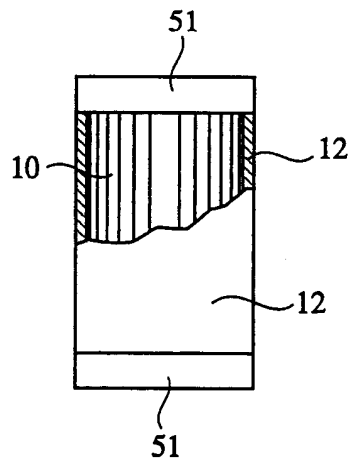


图 12(b)

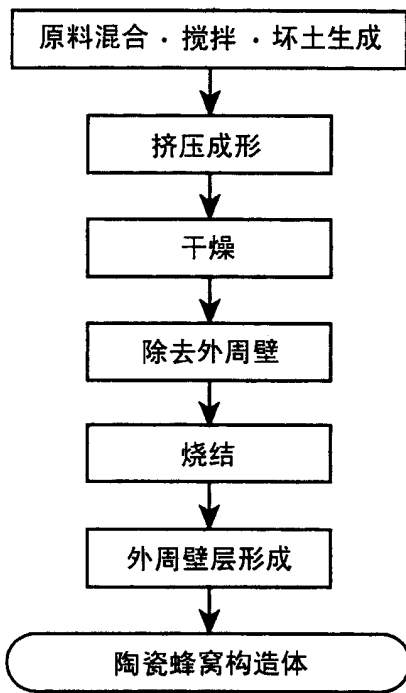


图 13(a)

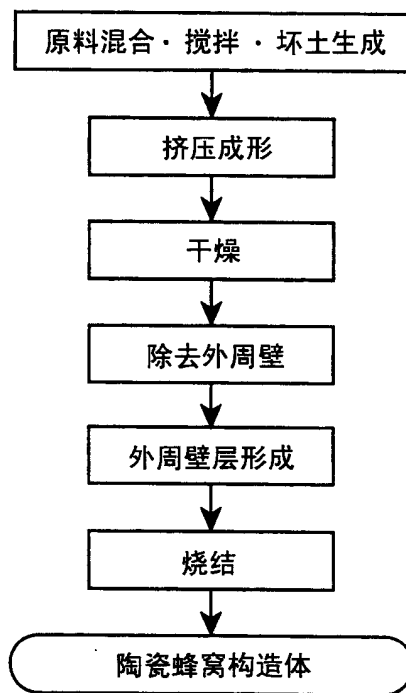


图 13(b)