

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5469337号
(P5469337)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月7日(2014.2.7)

(51) Int.Cl.	F I		
C O 4 B 41/85 (2006.01)	C O 4 B 41/85	Z A B D	
B 2 8 B 11/04 (2006.01)	B 2 8 B 11/04		
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04	3 O 1 J	
B O 1 D 53/86 (2006.01)	B O 1 J 35/04	3 O 1 K	
B O 1 J 32/00 (2006.01)	B O 1 D 53/36	C	
請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2008-513093 (P2008-513093)
 (86) (22) 出願日 平成19年2月15日(2007.2.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/052787
 (87) 国際公開番号 W02007/125667
 (87) 国際公開日 平成19年11月8日(2007.11.8)
 審査請求日 平成21年11月19日(2009.11.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-94267 (P2006-94267)
 (32) 優先日 平成18年3月30日(2006.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (72) 発明者 渡辺 篤
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 榎川 直
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 市川 周一
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの複数個が、これらの前記外壁どうしが接合材で接合されることにより一体化されてなる、セラミックスからなるハニカム構造体において、

前記ハニカム構造体の外周壁を構成する外周コーティング材は、気孔率が10～60%、熱伝導率が0.01～0.5 W/mKであり、かつ、平均粒径0.1～30 μmであるとともにシリカ、アルミナ、ジルコニア、アルミニウムチタネート、ムライトのいずれかを含む酸化物粒子を含み、

前記ハニカム構造体を構成する基材の熱伝導率が0.1～1.0 W/mKであるハニカム構造体。

【請求項2】

前記ハニカム構造体の外周壁を構成する外周コーティング材の厚みが0.01～1 mmである請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】

前記外周コーティング材が、酸化物繊維、コロイド状酸化物、板状粒子、有機バインダー、有機あるいは無機の中空粒状フィラーのいずれかをさらに含む請求項1または2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】

前記外周コーティング材が、有機及び/又は無機の中空粒状フィラーを含む請求項3に記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム構造体に関する。詳しくは、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に好適に用いることができるハニカム構造体に関し、例えば大型でありながらも、複数個のハニカムセグメントどうしの接合が確実になされているハニカム構造体に関する。更に詳しくは、多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの複数個が、これらの前記外壁どうしが接合材で接合されることにより一体化されてなる、セラミックスからなるハニカム構造体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

内燃機関、ボイラー、化学反応機器、及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体、又は排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター（以下、DPFという）等に、セラミックスからなるハニカム構造体が用いられている。

【0003】

フィルターの一種としてのDPFは、ディーゼルエンジン等からの排ガスに含まれているパーティキュレートを捕捉して除去するため、ディーゼルエンジンの排気系に組み込まれている。このDPFを始めとする捕集フィルターの形成材料として、セラミックスや金属、あるいは合金等がある。セラミックスからなる、フィルターの代表例として、コーゼライトや炭化珪素、窒化珪素、アルミニウムチタネート製のハニカムフィルターが知られている。特に、炭化珪素や窒化珪素焼結体製の多孔質ハニカムセグメントからなるハニカム構造体フィルターには、耐熱性や強度、熱伝導率が高いという利点がある一方で、熱衝撃に弱いという問題があった。そのため、大型化するほどフィルターにクラックが生じやすくなる。よって、クラックによる破損を避ける手段として、複数の多孔質ハニカムセグメントを一体化して1つの大きなセラミックス構造体を製造する技術が近年提案されている（例えば、特許文献1参照）。

20

30

【0004】

このハニカム構造体は、炭化珪素等からなる多孔質のハニカムセグメントが接合材によって複数接合され、円形断面等の所定の形状に加工された後、周囲がコーティング材により被覆された構造となっている。それぞれのハニカムセグメントは多孔質の隔壁によって仕切られた状態で軸方向に貫通する多数の流通孔を有している。隣接している流通孔においては、一端部が交互に目封じされるものであり、一の流通孔においては、一の側の端部が開口している一方、他の側の端部が目封じされており、これと隣接する他の流通孔においては、他の側の端部が目封じされるが、一の側の端部が開口されている。

このような構造とすることにより、開口している端部から排ガスが流通孔に流入すると、排ガスは多孔質の隔壁を通過して他の流通孔から流出し、隔壁を通過する際に排ガス中のパーティキュレートが隔壁に捕捉されるため、排ガスの浄化を行うことができる。

40

【0005】

このハニカム構造体では、堆積したスートを燃焼させ、ガス化することにより、フィルター内を再生し、再び排ガス中のパーティキュレートの捕捉をすることができる。

【0006】

しかしながら、セラミックス構造体をフィルターとして使用したとき、フィルター内にトラップされた微粒子が完全に焼失せず、部分的に燃え残りが生じやすいという問題があった。従って、従来のセラミックス構造体では、排気ガスを処理する効率が悪かった。

【0007】

このような問題が起こる原因として、フィルター間の熱伝導が阻害され、セラミックス

50

構造体内に温度差を生じさせることにあるとして、フィルター間の熱伝導が阻害されにくい均熱性に優れたセラミックスフィルター集合体が提案されている。

【0008】

例えば、接合材の熱伝導率を規定することで内側セグメントと外側セグメント間の最高温度差を小さくすることが提案されているが、外側セグメント内の中心部と外周コーティング材近傍の温度差を小さくすることは難しい（例えば、特許文献2）。そのため、外側セグメントのコーティング材近傍の温度が上がりやすく、その部分のスートが完全に燃焼しにくいという問題が未解決であった。

【0009】

特に、高気孔率（低熱伝導率）のハニカムセグメントでは、高熱伝導率ハニカムセグメントに比べ、外側のハニカムセグメントの外周コーティング材近傍の温度がより上がりづらいという問題が未解決であった。

10

【0010】

一方、接合材の熱伝導率に対するコーティング材の熱伝導率の比を0.1～0.8と規定することで、内側セグメントと外側セグメント間の最高温度差を小さくするとともに、ハニカム構造体の断熱性を向上させることが提案されているが、コーティング材の気孔率を増加させることによって、コーティング材の熱伝導率を低下させているため、コーティング材の強度が低下し、コーティング材にクラックが発生する問題が未解決であった（例えば、特許文献3）。

【0011】

【特許文献1】特開2000-7455号公報

【特許文献2】特開2001-162119号公報

【特許文献3】特開2002-273137号公報

【発明の開示】

【0012】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、高気孔率セグメント（低熱伝導率セグメント）の外側セグメントの中心部とコーティング材近傍の温度差を小さくして、外側セグメントの外周コーティング材近傍に堆積したスートの燃焼を促進させることにより再生効率を向上させること、およびハニカム構造体のクラック発生を防止することを目的（課題）とする。

20

30

【0013】

すなわち、本発明によれば、以下のハニカム構造体が提供される。

[1] 多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの複数個が、これらの前記外壁どうしが接合材で接合されることにより一体化されてなる、セラミックスからなるハニカム構造体において、前記ハニカム構造体の外周壁を構成する外周コーティング材は、気孔率が10～60%、熱伝導率が0.01～0.5W/mKであり、かつ、平均粒径0.1～30μmであるとともにシリカ、アルミナ、ジルコニア、アルミニウムチタネート、ムライトのいずれかを含む酸化物粒子を含み、前記ハニカム構造体を構成する基材の熱伝導率が0.1～10W/mKであるハニカム構造体。

40

【0015】

[2] 前記ハニカム構造体の外周壁を構成する外周コーティング材の厚みが0.01～1mmである前記[1]に記載のハニカム構造体。

【0016】

[3] 前記外周コーティング材が、酸化物繊維、コロイド状酸化物、板状粒子、有機バインダー、無機バインダー、有機あるいは無機の中空粒状フィラーのいずれかをさらに含む前記[1]または[2]に記載のハニカム構造体。

【0019】

[4] 前記外周コーティング材が、有機及び/又は無機の中空粒状フィラーを含む前記[3]に記載のハニカム構造体。

50

【 0 0 2 1 】

本発明の八ニカム構造体によれば、八ニカム構造体のクラックの発生を抑制すること、スート再生効率を上昇させることが達成される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 (a) 】本発明の八ニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、八ニカムセグメントの斜視図を示す。

【 図 1 (b) 】本発明の八ニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、八ニカム構造体の斜視図を示す。

【 図 1 (c) 】本発明の八ニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、八ニカム構造体の上面図を示す。

10

【 図 2 (a) 】本発明の八ニカム構造体の製造方法の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【 図 2 (b) 】本発明の八ニカム構造体の製造方法の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【 図 2 (c) 】本発明の八ニカム構造体の製造方法の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 2 3 】

1 : 八ニカム構造体、 2 : 隔壁、 3 : セル、 5 : セル構造体、 7 : 外壁、 8 : 接合材、 12 : 八ニカムセグメント、 36 : 接合体、 42 : ダイヤモンドツール、 43 : コーティング材、 44 : 均し板、 45 : シャフト、 46 : ハンドル、 47 : 押当て治具、 48 : 外周コート機、 50 : 外周壁。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれることが理解されるべきである。

図 1 に本発明の八ニカム構造体の一実施形態を示す。図 1 (a) は八ニカムセグメントの斜視図である。図 1 (b) は八ニカム構造体の斜視図である。図 1 (c) は八ニカム構造体の上面図を示す。本実施形態の八ニカム構造体 1 は、多孔質の隔壁 2 によって区画された流体の流路となる複数のセル 3 を有するセル構造体 5 と、セル構造体 5 の外周に配設された多孔質の外壁 7 とを備えた八ニカムセグメント 12 の複数個が、これらの外壁 7 どうしが接合材 8 で接合されることにより一体化されてなるものである。

30

【 0 0 2 5 】

熱伝導率とは、一般には、物質内にある温度差によっておこる熱移動のおこりやすさを表す係数と理解されていて、単位長さ（厚み）あたり 1 の温度差があるとき、単位時間に単位面積を移動する熱量で示される。すなわち、体積 1 m^3 の立方体において、面 A (T_A) と面 B (T_B) の温度差が 1 ($T_A > T_B$) の時、1 秒間に 1 m 移動する (A B) 熱量が熱伝導率とされる。その単位は、一般には、 W / K で表される。熱伝導率の値が大きいほど移動する熱量が大きく、熱が伝わりやすいことになる。

40

【 0 0 2 6 】

本発明の基材熱伝導率とは、八ニカム構造体の八ニカムセグメントの熱伝導率を意味し、その測定は、例えば、レーザーフラッシュ法にて行われる。

【 0 0 2 7 】

レーザーフラッシュ法は、レーザー発振器からレーザー光を発射し試料の表面に直接当て、試料の裏面から出てくる熱量とその時間を測定し、比熱 (C_p) と熱拡散率 () を導き出して、「熱伝導率 = $\cdot C_p \cdot$ 」、によって熱伝導率 () を算出する方法である。例えば、直径 $8 \sim 10 \text{ mm}$ 、厚さ $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ の円盤状試料にレーザー光を照射

50

し、裏面の温度履歴曲線を解析することにより、熱伝導率が求められる。レーザーフラッシュ法は、金属やセラミックスのような熱伝導のよい物質の測定に適している。熱伝導率の測定法には、そのほかに、熱線法、平板熱流計法、温度傾斜法等がある。

【0028】

本発明の基材熱伝導率は、 $0.1 \sim 20 \text{ W/mK}$ であることが好ましく、更に好ましくは、 $0.1 \sim 15 \text{ W/mK}$ であり、特に好ましくは、 $0.1 \sim 10 \text{ W/mK}$ である。かかる範囲の基材熱伝導率のハニカムセグメントを使用することで、スート再生効率が良くなるという効果がある。

【0029】

外周コーティング材とは、ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を製造する工程においてハニカムセグメントの外周にコーティングされる接合材を意味する。当該接合材は、セラミックス粉末、無機バインダー、セラミックス質ファイバー、有機バインダーを含む。

10

【0030】

本発明に用いられるセラミックス粉末として、例えば、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(SiNx)、コージェライト、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、またはFe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属、もしくは金属珪素(Si)-炭化珪素(SiC)複合材等が挙げられる。本発明では、珪素、シリカ、アルミナ、ジルコニア、アルミニウムチタネート、ムライト、コージェライトが特に好ましい。

20

【0031】

本発明に用いられる無機バインダーとして、例えば、シリカゾル、アルミナゾル、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】

本発明に用いられるセラミックス質ファイバーとしては、ムライト、アルミノシリケート、アルミナ、マグネシウムシリケート、マグネシウムカルシウムシリケート等の酸化物繊維が挙げられる。

【0033】

本発明の外周コーティング材は、好ましくは、酸化物粒子、酸化物繊維、コロイド状酸化物、板状粒子、有機バインダー、有機あるいは無機の中空粒状フィラーが含まれる。

30

【0034】

外周コーティング材の気孔率は、 $10 \sim 60\%$ であることが好ましく、更に好ましくは、 $20 \sim 55\%$ である。かかる範囲の外周コーティング材を使用することで、ハニカム構造体のクラックの発生を抑制し、スート再生効率を上昇させる効果がある。

【0035】

外周コーティング材の熱伝導率は、 $0.01 \sim 0.5 \text{ W/mK}$ であることが好ましい。かかる範囲の外周コーティング材を使用することで、ハニカム構造体のクラックの発生を抑制し、スート再生効率を上昇させるという効果がある。

40

【0036】

酸化物粒子の粒径は $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、粒径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であると更に好ましく、特に好ましくは、 $1 \sim 27 \mu\text{m}$ である。この粒径の酸化物粒子を含むコーティング材を使用することで、ハニカム構造体のクラックの発生を抑制し、スート再生効率を上昇させるという効果がある。

【0037】

本発明で、酸化物粒子の粒径というときは、酸化物粒子の平均粒径を意味する。平均粒径は、粒度分布測定装置によって測定された粒度分布曲線のピーク値を意味する。酸化物粒子の平均粒径を測定する方法としては、例えば、粒子サイズの違いに起因するブラウン運動の違いに基づく光散乱法、半導体レーザーを使用して散乱とフランホーファの回折原

50

理を用いて粒度分布を測定するレーザー回折散乱法、粉体比表面積測定法、重力沈降法、遠心分離法等を挙げることができる。

【0038】

外周コーティング材はその厚みが0.01～1mmであることが好ましい。かかる厚さの外周コーティング材を使用することで、ハニカム構造体のクラックの発生を抑制し、シート再生効率を上昇させるという効果がある。

【0039】

有機およびまたは無機の中空粒状フィラーには以下のものを例示することができる。有機中空粒状フィラーとしては、例えば、アクリル系中空粒子、発泡粒子、発泡樹脂、スポンジ状発泡体等である。無機の中空粒状フィラーとしては、例えば、中空酸化チタン粒子、中空酸化鉄等の中空金属酸化物微粒子である。

10

【0040】

本発明のハニカム構造体は、基材熱伝導率が0.1～20W/mKであるハニカムセグメントを接合材で接合することによって製造される。ハニカムセグメントは、原料として、例えば、炭化珪素(SiC)、窒化珪素(SiNx)、コーゼライト、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、またはFe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属、もしくは金属珪素(Si)-炭化珪素(SiC)複合材等が挙げられる。本発明では、炭化珪素、窒化珪素、金属珪素-炭化珪素複合材、アルミナチタネート、もしくはコーゼライトが特に好ましい。本発明では、さらに、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤、水等を添加し、これを混練して可塑性の坏土を形成する。次に、得られた坏土を成形工程において押出成形することにより、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するハニカム形状の成形体を成形する。押出成形にはプランジャ型の押出機や二軸スクリー型の連続押出機などを用いることができる。二軸スクリー型の連続押出機を用いると、坏土化工程と成形工程を連続的に行うことができる。得られたハニカム成形体を、例えばマイクロ波、誘電及び/又は熱風等で乾燥した後、焼成することで、ハニカム焼成体を得ることができる。

20

【0041】

得られたハニカム焼成体を、所定形状のハニカムセグメントとなるように、必要に応じて形状加工する。バンドソー、メタルソー等の手段を用いて加工することにより、接合面を有する四角柱状のハニカムセグメントを得ることができる。このハニカムセグメントを接合材により接合することで、ハニカム構造体を得ることができる。接合材をハニカムセグメントに塗布する方法に特に制限はなく、例えばスプレー法、ハケや筆等により塗布する方法、ディッピング法等を採用することができる。

30

【0042】

本発明にいう、コーティング材および接合材を「乾燥する」とは、コーティング材および接合材に含まれる成分が溶融等することのない温度、即ち、実質的に焼成しない温度で液体成分を蒸発させて固化させることを意味する。即ち、本実施形態のハニカム構造体は、コーティング材および接合材が焼成されることなく、乾燥するのみで接合層が形成されてハニカムセグメントの外壁どうしが接合されるため、接合層とハニカムセグメントとの熱膨張率や収縮率の差等に起因して接合層にヒビが入ったり、接合層自体が剥離したりする等の接合欠陥が生じ難いものである。

40

【0043】

また、本実施形態のハニカム構造体は、コーティング材および接合材が焼成されることなく、乾燥するのみで接合層が形成されてハニカムセグメントの外壁どうしが接合されるため、特に大型のハニカム構造体である場合に、接合欠陥が生じ難いといった効果が顕著に発揮される。

【0044】

なお、ハニカムセグメントを接合して形成したハニカム構造体(接合体)の外周の少な

50

くとも一部を、必要に応じて除去してもよい。具体的には図2(a)に示すように、例えば最外周から2セル分以上のセル3を除去することが好ましく、2~4セル分のセル3を除去することが更に好ましい。ここで、セルを除去するとは、そのセルを形成する隔壁の少なくとも一部を除去して、隔壁により四方が完全に囲繞されていない状態とすることを意味する。除去は、例えば接合体36をその外周から、ダイヤモンドツール42等の研削手段を用いて研削し、複数のセル3を含む除去部41を取り除くことにより行うことができる。

【0045】

前述の接合体36の外周の少なくとも一部を除去した場合には、図2(b)、図2(c)に示すように、その部分にコーティング材43を塗布して、八ニカム構造体1の外周壁50を形成する。コーティング材43は、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、セラミックス繊維、セラミックス粒子、有機バインダー、無機バインダー及び中空粒子の中の少なくとも一種を含むものであることが好ましい。セラミックス粒子としては、例えば、シリカやアルミナ、ジルコニア等の粒子を挙げることができる。

10

【0046】

コーティング材の塗布に際しては、図2(b)に示すような外周コート機48を使用することにより、均一な壁厚を有する外周壁を形成することができる。具体的には、外周の一部を除去した接合体36の両端面を、ナイロン、塩化ビニル等からなる押当て治具47でマスクングするとともに、その一端に回転用のハンドル46が取り付けられたシャフト45で接合体36を保持・固定する。次いで、ハンドル46を回転させるとともに、接合体36の外周に、均し板44で均一にコーティング材43を塗布することができる。なお、形成される外周壁の厚みは、接合体36のサイズに対する押当て部材47のサイズを適宜調整することにより設定することができる。

20

【0047】

また、本発明のコーティング材および接合材は、焼成することなく、乾燥するのみで接合層が形成されて被接合体どうしを接合することができるため、特に被接合体が大型(接合材の塗布面積が大きい)である場合に、接合欠陥が生じ難いといった効果が顕著に発揮される。

【実施例】

【0048】

以下、本発明について実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

30

【0049】

1. 八ニカムセグメントの製造と熱伝導率の測定

SiC原料粉末と金属Si粉末を、表1に示す質量割合でそれぞれ配合し、これに増孔材として澱粉、発泡樹脂を加え、さらにメチルセルロースおよびヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤および水を添加して、可塑性の坯土を作製した。この坯土を押出成形し、マイクロ波および熱風で乾燥して隔壁の厚さが310 μ m、セル密度が約46.5セル/cm²(300セル/平方インチ)、断面が一辺35mmの正方形、長さが152mmの八ニカムセグメントを得た。この八ニカムセグメントに対し、端面が市松模様状を呈するように、隣接するセルが互いに反対側となる一方の端部で八ニカムセグメント2の製造に用いた材料と同様の材料を用いて目封じし、乾燥させた後、大気雰囲気中約400 $^{\circ}$ Cで脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気中で約1450 $^{\circ}$ C焼成して、Si-SiCの八ニカムセグメントを得た。それぞれの八ニカムセグメントの熱伝導率をレーザーフラッシュ法にて測定し、その結果を表1に示した。

40

【0050】

【表 1】

基材No	SiC粉末の配合量	金属Si粉末の配合量	熱伝導率
	%	%	W (mK) ⁻¹
1	80	20	19
2	90	10	15
3	93	7	9
4	97	3	3
5	65	35	25

10

【0051】

2. コーティング材の調製

本発明のコーティング材 A ~ F は、酸化物粒子としてアルミナ、シリカ、あるいはジルコニアを 35 質量%、酸化物繊維としてアルミノシリケート繊維を 22 質量%、無機バインダーとしてシリカゾル 40 質量%、水溶液を 19.5 質量%、粘土を 1 質量%、有機バインダーとしてメチルセルロースを 0.1 質量% 混合し、水を加え、ミキサーを用いて 30 分混練して得た。その組成は表 2 に示す。また、比較例として、G ~ J のコーティング材の組成も同様に表 2 に示す。

【0052】

20

【表 2】

コーティング材No	酸化物粒子	酸化物粒子 平均粒径	発泡樹脂	熱伝導率
		μm		%
A	シリカ	1	3	0.2
B	アルミナ	1	3	0.2
C	ジルコニア	1	3	0.2
D	シリカ	1	0	0.4
E	シリカ	1	5	0.1
F	シリカ	25	3	0.3
G	シリカ	35	3	0.6
H	シリカ	1	8	0.03
I	炭化珪素	1	3	0.8
J	炭化珪素	1	8	0.4

30

【0053】

40

3. コーティングと乾燥、ハニカム構造体の製造

表 1 に示した焼成ハニカムセグメントを 16 本接合して得られた接合体の外周を研削した後、その外周部に対して、表 2 に示した本発明のコーティング材 A ~ F と比較例のコーティング材 G ~ J をそれぞれ個別に塗布し、200 で 2 時間乾燥して、ハニカム構造体を得た。

【0054】

4. スート試験法

表 3、4、および 5 に示す組み合わせのハニカム構造体をディーゼルエンジン排気管に取り付け、ハニカム構造体内へスートを 5 g / l 堆積し、排気ガス流量 2 m³ / min でスート再生を行った。再生後のハニカム構造体を電気炉にて 700、10 時間熱処理を

50

行い、その前後の重量差をスート残り量とした。

【 0 0 5 5 】

5 . 強度測定と気孔率測定、クラック発生観察

各コーティング材の所定の強度用サンプルを10個ずつ切り出し、J I S R 1 6 0 1に従って3点曲げ強度の測定を行い、さらに各コーティング材の気孔率をアルキメデス法にて求め、また、外周コーティング材表面のクラック発生有無を観察した結果を表4、および6に示す。

【 0 0 5 6 】

6 . スート試験の評価

表3に示すように、基材熱伝導率が20 W / m K以下で、コーティング材の熱伝導率が0 . 5 W / m Kを上回った場合、スート残り量が増加し、スート再生効率が悪化した。

【 0 0 5 7 】

【表3】

	基材No	コーティング材No	基材熱伝導率	コーティング材熱伝導率	スート残り量
			W (mK) ⁻¹	W (mK) ⁻¹	g L ⁻¹
実施例1	4	A	3	0.2	0.1
参考例1	1	A	19	0.2	0
参考例2	5	A	25	0.2	0
実施例2	3	D	9	0.4	0.2
比較例1	4	I	3	0.8	2
比較例2	1	I	19	0.8	0.6
比較例3	5	I	25	0.8	0.1
比較例4	3	G	9	0.6	0.7

【 0 0 5 8 】

また、表4の実施例3~5の結果からわかるように、熱伝導率が低い酸化物粒子を利用することでコーティング材の熱伝導率を低くすることを可能とし、スート残り量が増えることが防ぐことが可能である。比較例5,6のように炭化珪素のような熱伝導率が高い粒子を利用すると、コーティング材の熱伝導率を0 . 0 1 ~ 0 . 5 W / m Kの範囲に入れること、もしくはクラック発生を抑制することが困難になり、スート再生効率が悪化、あるいはクラックが発生する。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

【表 4】

	基材No	コーティング材No	コーティング材 熱伝導率		スート残り量 g L ⁻¹	気孔率 %	クラック有無	コーティング材 強度	
			W (mK) ⁻¹					MP a	
実施例 3	3	A	0.2		0	41	なし	2.1	
実施例 4	3	B	0.2		0	43	なし	2.2	
実施例 5	3	C	0.2		0	42	なし	2.1	
比較例 5	3	I	0.8		1.6	42	なし	2.3	
比較例 6	3	J	0.4		0.1	66	あり	0.3	

10

20

30

40

【0060】

さらに表 5 の参考例 3、4、比較例 7 に示すように、酸化物粒子の平均粒径が 0.1 ~ 30 μm の範囲を外れると、コーティング材の熱伝導率が増加し、スート再生効率が悪化する。

【0061】

【表 5】

	基材No	コーティング材No	酸化物粒子		基材熱伝導率 W (mK) ⁻¹	コーティング材 熱伝導率 W (mK) ⁻¹	スタート残り量 g L ⁻¹
			平均粒径 μm				
参考例 3	2	A	1		19	0.2	0
参考例 4	2	F	25		19	0.3	0
比較例 7	2	G	35		19	0.6	0.4

10

20

30

40

【0062】

7. クラック評価

表 6 に示すように、気孔率を増加させることで、コーティング材の熱伝導率を低下させることに効果がある。コーティング材の気孔率が 10 ~ 60 %、特に、20 ~ 55 % ではクラックの発生は全くなかった。一方、気孔率が 65 % になると、強度も低下し、クラックが発生した。

【0063】

【表6】

	コーティング材No	酸化物粒子	酸化物粒子 平均粒径 μm	発泡樹脂 %	気孔率 %	コーティング材 熱伝導率 W (mK) ⁻¹	コーティング材		クラック有無
							強度 MPa		
実施例6、	A	シリカ	1	3	41	0.2	2.1		なし
実施例7、	B	アルミナ	1	3	43	0.2	2.2		なし
実施例8、	C	ジルコニア	1	3	42	0.2	2.1		なし
実施例9、	D	シリカ	1	0	20	0.3	5.3		なし
実施例10、	E	シリカ	1	6	55	0.1	1.2		なし
比較例8、	H	シリカ	1	10	65	0.03	0.2		あり

10

20

30

40

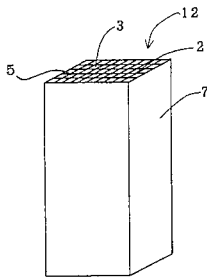
上記のとおり、本発明のハニカム構造体においては、基材の熱伝導率が 20 W/mK 以下の場合に、コーティング材の熱伝導率を低下させ、断熱効果を高めることでスート再生時の効率上昇を達成した。コーティング材の気孔率を規定することで低熱伝導率かつ高強度なコーティング材を提供し、クラックの発生を抑制とスート再生効率の上昇を両立させた。

【産業上の利用可能性】

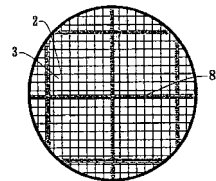
【0065】

本発明のハニカム構造体は、排ガス用の捕集フィルターとして、例えばディーゼルエンジン等からの排ガスに含まれている粒子状物質（パーティキュレート）を捕捉して除去するためのディーゼルパーティキュレートフィルター（DPF）として有用である。

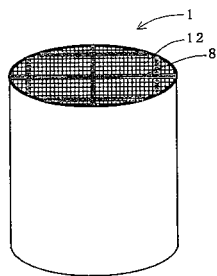
【図1(a)】



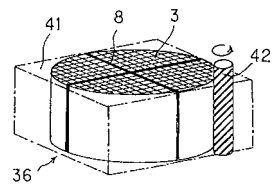
【図1(c)】



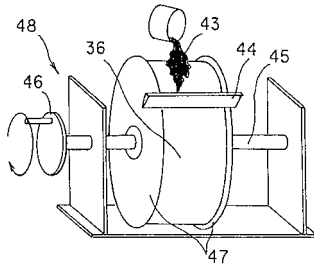
【図1(b)】



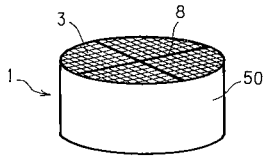
【図2(a)】



【図 2 (b)】



【図 2 (c)】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 D 53/94	(2006.01)	B 0 1 J	32/00	
B 0 1 D 39/20	(2006.01)	B 0 1 D	53/36	1 0 3 C
F 0 1 N 3/021	(2006.01)	B 0 1 D	39/20	D
C 0 4 B 37/00	(2006.01)	F 0 1 N	3/02	3 0 1 B
		C 0 4 B	37/00	A

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開2002-273137(JP,A)
 国際公開第2006/001509(WO,A1)
 特開2005-324092(JP,A)
 特開平05-269388(JP,A)
 特開2004-051384(JP,A)
 特開2005-199179(JP,A)
 国際公開第2005/089901(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B	4 1 / 8 0 - 4 1 / 9 1
C 0 4 B	3 8 / 0 0 - 3 8 / 1 0
B 0 1 D	3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4
B 0 1 D	4 6 / 0 0 - 4 6 / 5 4
B 0 1 D	5 3 / 8 6
B 0 1 J	2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
F 0 1 N	3 / 0 2 - 3 / 0 2 7