

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610076440.0

[51] Int. Cl.

B01J 35/04 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月27日

[11] 公开号 CN 1883806A

[22] 申请日 2006.4.20

[21] 申请号 200610076440.0

[30] 优先权

[32] 2005.6.24 [33] JP [31] PCT/JP2005/011647

[71] 申请人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 大野一茂 国枝雅文 尾久和丈

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

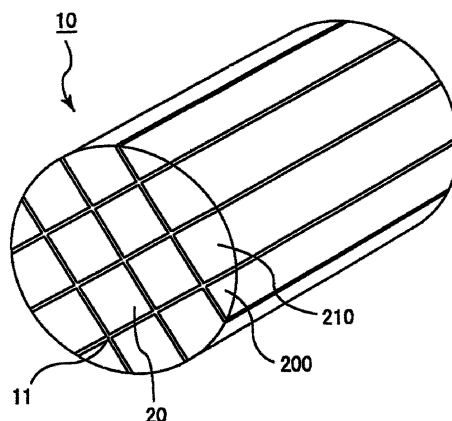
权利要求书 2 页 说明书 37 页 附图 9 页

[54] 发明名称

蜂窝结构体及废气净化装置

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种蜂窝结构体，其具有高强度，耐热冲击和振动，产生热应力也不会有裂纹，其外周面受到高压的情况下，也不易产生裂纹或被破坏，耐久性优异，并且能够高度分散催化剂成分。本发明的蜂窝结构体，在由蜂窝单元构成的柱状蜂窝构件外周设有密封材料，其特征在于，在所述蜂窝结构体以及所述蜂窝构件的外周面上形成有凹凸，所述蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶； $0.3\text{mm} \leq M1$ 且 $0.5\text{mm} \leq M2 \leq 7.0\text{mm}$ ；M1 为所述蜂窝结构体横截面轮廓上的点的最小二乘曲线的同心最小外接曲线与同心最大内接曲线的距离，M2 为所述蜂窝构件横截面轮廓上的点的最小二乘曲线的同心最小外接曲线与同心最大内接曲线的距离。



1、蜂窝结构体，在由蜂窝单元构成的柱状蜂窝构件的外周部设有密封材料，所述蜂窝单元中，隔着壁部于长度方向平行设置有大量贯通孔；
5 其特征在於，在所述蜂窝结构体以及所述蜂窝构件的外周面上形成有凹凸，所述蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶；基于构成所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的轮廓的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，将该最小二乘曲线的重心定义为 c_1 ，将以 c_1 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线与重心 c_1 的距离定义为 D_1 ，将以 c_1
10 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线与重心 c_1 的距离定义为 D_2 ，并定义 $M_1=D_1-D_2$ ，此时 $0.3\text{mm} \leq M_1$ ；并且，基于构成所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面的轮廓的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，将该最小二乘曲线的重心定义为 c_2 ，将以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线与重心 c_2 的距离定义为 D_3 ，将以 c_2 为
15 重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线与重心 c_2 的距离定义为 D_4 ，并定义 $M_2=D_3-D_4$ ，此时 $0.5\text{mm} \leq M_2 \leq 7.0\text{mm}$ 。

2、如权利要求 1 所述的蜂窝结构体，其中，所述 M_1 小于或等于 3.0mm 。

3、如权利要求 1 或 2 所述的蜂窝结构体，其中，重心 c_1 和重心 c_2
20 不一致。

4、如权利要求 3 所述的蜂窝结构体，其中，重心 c_1 和重心 c_2 之间的距离为 $0.1\text{mm} \sim 10.0\text{mm}$ 。

5、如权利要求 1~4 任一项所述的蜂窝结构体，其中，在所述蜂窝构件的长度方向上至少 3 处分别求出最小二乘曲线的重心 c_2 时，这些重心 c_2 不存在于与所述蜂窝构件的长度方向平行的一条直线上。
25

6、如权利要求 1~5 任一项所述的蜂窝结构体，其中，在所述蜂窝结构体的长度方向上至少 3 处分别求出最小二乘曲线的重心 c_1 时，这些重心 c_1 不存在于与所述蜂窝结构体的长度方向平行的一条直线上。

7、如权利要求 1~6 任一项所述的蜂窝结构体，其中，所述蜂窝构

件是通过结合多个蜂窝单元构成的。

8、如权利要求 1~7 任一项所述的蜂窝结构体，其中，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的面积为 $5\text{cm}^2\sim 50\text{cm}^2$ 。

9、如权利要求 8 所述的蜂窝结构体，其中，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面的面积总和大于或等于所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的面积的 85%。

10、如权利要求 1~9 任一项所述的蜂窝结构体，其中，所述无机颗粒为选自由氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈、莫来石和沸石组成的组中的至少 1 种物质。

11、如权利要求 1~10 任一项所述的蜂窝结构体，其中，所述无机纤维和/或须晶为选自由氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化硅氧化铝、玻璃、钛酸钾和硼酸铝组成的组中的至少 1 种物质。

12、如权利要求 1~11 任一项所述的蜂窝结构体，其中，使用含有所述无机颗粒、所述无机纤维和/或须晶以及无机粘合剂的混合物制造所述蜂窝单元，所述无机粘合剂为选自由氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻璃、海泡石和凹凸棒石组成的组中的至少 1 种物质。

13、如权利要求 1~12 任一项所述的蜂窝结构体，其中，所述蜂窝结构体负载有催化剂。

14、如权利要求 13 所述的蜂窝结构体，其中，所述催化剂为选自由贵金属、碱金属、碱土金属和氧化物组成的组中的至少 1 种物质。

15、废气净化装置，其特征在于，在与内燃机的排气通路连接的壳体内通过垫状保持密封材料设置了权利要求 1~14 任一项所述的蜂窝结构体。

16、如权利要求 15 所述的废气净化装置，其中，所述垫状保持密封材料是无膨胀性陶瓷纤维垫片。

蜂窝结构体及废气净化装置

5 技术领域

本发明涉及蜂窝结构体及废气净化装置。

背景技术

以往，通常用于汽车废气净化的蜂窝催化剂通过在一体结构且热膨胀性低的堇青石蜂窝结构体的表面上负载活性氧化铝等比表面积大的材料和铂等催化剂金属来制造。而且，为了像贫燃发动机及柴油发动机那样在氧气过剩的条件下处理 NO_x，还负载有作为 NO_x 吸附剂的 Ba 等碱土类金属。

然而，为了提高净化性能，有必要增加废气与催化剂贵金属及与 NO_x 吸附剂的接触概率。为此，有必要进一步加大载体的比表面积，减小贵金属颗粒的大小，并使其高度分散。然而，仅单纯增加活性氧化铝等比表面积大的材料的负载量，只会导致氧化铝层厚度的增加，不会提高接触概率并且还产生压力损失变得过大这样的不良情形，为此对孔形状、孔密度及壁厚等方面进行了改善（例如，参见特开平 10-263416 号公报）。

另一方面，作为由比表面积大的材料组成的蜂窝结构体，已知有与无机纤维及无机粘合剂一起挤出成型得到的蜂窝结构体（例如，参考特开平 5-213681 号公报）。此外，为了将此种蜂窝结构体大型化，已知可以借助粘合层将蜂窝单元粘合起来（例如，参见 DE4341159 号公报）。

然而，随着热老化，氧化铝等比表面积大的材料发生烧结，比表面积下降，而且，伴随着这种现象，负载的铂等催化剂金属凝集，粒径增加，比表面积减小。即，为使热老化后仍保持有较大的比表面积，有必要在初期阶段增大其比表面积。另外，如上所述，为了进一步提高净化性能，有必要增加废气与催化剂贵金属及与 NO_x 吸附剂的接触概率。也就是说，重要的是要进一步增加载体的比表面积，减小催化剂金属的颗

粒大小，并使其更高度地分散。在特开平 10-263416 号公报中，在堇青石蜂窝结构体的表面上，负载有活性氧化铝等比表面积大的材料和铂等催化剂金属，为了提高与废气的接触概率，虽然对孔形状、孔密度及壁厚等进行了改进，增大了催化剂载体的比表面积，但仍然不够大，因此催化剂金属未能充分高度分散，热老化之后的废气净化性能也不够。另外，所述热老化是指，由作为催化剂载体使用时由于热引起的热老化和通过加热进行加速试验时发生的热老化这两方面。

于是，为了弥补这个不足，想通过载负大量的催化剂金属或将催化剂载体自身大型化来解决。不过，铂等贵金属价格昂贵且资源有限。并且，安装在汽车上时安装空间有限，因此这两种都不能称为合适的方法。

此外，特开平 5-213681 号公报中将比表面积大的材料与无机纤维和无机粘合剂一起挤出成型得到的蜂窝结构体，该蜂窝结构体的基材本身由比表面积大的材料构成，载体的比表面积大，可以充分地高度分散催化剂金属，然而，为了保持比表面积，不能使基材的氧化铝等充分地烧结，基材的强度非常差。

另外，如前文所述，用于汽车时安装空间非常有限。因此，为了增加单位体积上载体的比表面积，采取使壁部变薄等措施，不过这样基材的强度就更差了。而且，氧化铝等的热膨胀率很大，烧制（试烧）时以及使用时，受热应力影响容易产生裂纹。考虑到这些，用于汽车时，由于受到使用时剧烈的温度变化引起的热应力或较大振动等外力，结构体易破损、不能保持蜂窝结构体的形状，存在无法起到催化剂载体的作用的问题。

另外，DE4341159 号公报中的汽车用催化剂载体中，由于其目的是将蜂窝结构体大型化，蜂窝单元的截面积大于等于 200cm^2 ，在受到由剧烈的温度变化引起的热应力以及大的振动的状态下使用时，如上所述，易破损、不能保持形状，存在无法起到催化剂载体的作用的问题。

并且，在废气净化装置中，蜂窝结构体通过垫状保持密封材料设置在与内燃机的排气通路连接的壳体内，由内燃机排出的废气将经过该蜂窝结构体的内部。

然而，在具有所述结构的废气净化装置中，蜂窝结构体通过垫状保持密封材料而设置在壳体内，通常该蜂窝结构体在外周面上形成有密封材料层，垂直于其长度方向的截面形状大致近似于正圆形。为此，当废气的流入量增多，蜂窝结构体的废气流入侧的端面所承受的压力变大时，或者壳体被加热至高温时由于膨胀程度大于蜂窝结构体，所述壳体内垫状保持密封材料对蜂窝结构体的夹持力下降时，这两种情况下会导致蜂窝结构体在壳体内发生位移。

若蜂窝结构体在壳体内发生上述位移，蜂窝结构体的长度方向不再与废气流通方向平行，导致蜂窝结构体和壳体接触，有时在蜂窝结构体中产生裂纹。此外，垫状保持密封材料可能会垂在蜂窝结构体的废气流入侧端面上而堵住在蜂窝结构体的废气流入侧端面露出的贯通孔，这还可能会导致废气的净化效率下降。

因此，为了防止蜂窝结构体在壳体内发生位移，在将蜂窝结构体通过垫状保持密封材料设置在壳体内时还考虑了如下的方法：在对该蜂窝结构体外周施加相当高的压力的情况下，将该蜂窝结构体设置在所述壳体内。不过，这样的方法存在如下问题，所述垫状保持密封材料产生的压力会使所述蜂窝结构体产生裂纹，或者使作业变得困难，促使生产性下降而导致经济上的不利。

针对这种情况，有专利公开了一种蜂窝结构体，其通过将其截面形状从正圆形改变为扁平状以调整正圆度来提高对蜂窝结构体的夹持力（例如，参照特开 2003-262118 号公报）。另外，还有专利公开了一种蜂窝结构体，其通过在外周形成凹凸对圆形度进行了调整（例如，参照特开 2001-329836 号公报）。这些蜂窝结构体作为废气净化装置通过垫状保持密封材料而设置在壳体内时，所述垫状保持密封材料以填充的方式勒进所述蜂窝结构体外周部分上的凹陷部分，由此提高了对所述蜂窝结构体在所述壳体内的夹持力，该夹持力可以使所述蜂窝结构体在该壳体内几乎不发生位移，提高了稳固蜂窝结构体的稳定性。

但是，对于在蜂窝构件上形成有密封材料层(涂布层)的蜂窝结构体，单纯地通过在外周形成凹凸层来调整外周部时，即使提高了夹持力，也

会因使用时的热应力等而产生裂纹。

针对这种情况，有专利公开了一种蜂窝结构体，其通过增加孔的倾斜部分的粘合层的厚度来提高等压强度（例如，参见特开 2003-260322 号公报）。

- 5 然而，特开 2003-260322 号公报中的蜂窝结构体在形成密封材料层（涂布层）之后，蜂窝结构体的外表面上没有凹凸。不过人们发现，在没有凹凸的情况下，裂纹的产生与位置无关，而是取决于密封材料层的厚度。

发明内容

10 发明解决的课题

- 本发明是为解决这些问题而提出的，其目的是提供一种蜂窝结构体及使用了该蜂窝结构体的废气净化装置，所述蜂窝结构体具有高强度，耐热冲击和振动，即使产生热应力也不会有裂纹，同时，即使在其外周面受到高压的情况下，也不易产生裂纹或被破坏，耐久性优异，并且能够高度分散催化剂成分。
- 15

解决课题的方法

- 本发明的蜂窝结构体，在由蜂窝单元构成的柱状蜂窝构件的外周部设有密封材料层（涂布层），所述蜂窝单元中，隔着孔壁在长度方向平行设置
- 20 置有大量贯通孔（cell）；其特征在于，在所述蜂窝结构体以及所述蜂窝构件的外周面上形成有凹凸，所述蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶；基于构成所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的轮廓的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，将该最小二乘曲线的重心定义为 c_1 ，将以 c_1 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线与重心 c_1 的
- 25 距离定义为 D_1 ，将以 c_1 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线与重心 c_1 的距离定义为 D_2 ，并定义 $M_1 = D_1 - D_2$ ，此时 $0.3\text{mm} \leq M_1$ ；并且，基于构成所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面的轮廓的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，将该最小二乘曲线的重心定义为 c_2 ，将以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线与重心 c_2 的距

离定义为 D_3 ，将以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线与重心 c_2 的距离定义为 D_4 ，并定义 $M_2=D_3-D_4$ ，此时 $0.5\text{mm} \leq M_2 \leq 7.0\text{mm}$ 。

所述蜂窝结构体中，优选所述 M_1 小于或等于 3.0mm 。

- 5 而且，所述蜂窝结构体中，优选重心 c_1 和重心 c_2 不一致，且优选重心 c_1 和重心 c_2 之间的距离为 $0.1\text{mm} \sim 10.0\text{mm}$ 。

- 所述蜂窝结构体中，在所述蜂窝构件的长度方向上至少 3 处分别求出最小二乘曲线的重心 c_2 时，优选这些重心 c_2 不存在于与所述蜂窝构件的长度方向平行的一条直线上。在所述蜂窝结构体的长度方向上至少 3
- 10 处分别求出最小二乘曲线的重心 c_1 时，优选这些重心 c_1 不存在于与所述蜂窝结构体的长度方向平行的一条直线上。

所述蜂窝结构体中，优选所述蜂窝构件是通过结合多个蜂窝单元构成的。

- 此时，优选所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面积为 $5\text{cm}^2 \sim 50\text{cm}^2$ 。
- 15 而且，优选所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面积总和大于等于所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面积的 85% 。

所述蜂窝结构体中，优选所述无机颗粒为选自氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈、莫来石和沸石组成的组中的至少 1 种物质。

- 所述蜂窝结构体中，优选所述无机纤维和/或须晶为选自氧化铝、
- 20 氧化硅、碳化硅、氧化硅氧化铝、玻璃、钛酸钾和硼酸铝组成的组中的至少 1 种物质。

- 所述蜂窝结构体中，优选使用含有所述无机颗粒、所述无机纤维和/或须晶以及无机粘合剂的混合物制造所述蜂窝单元，并且所述无机粘合剂为选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻璃、海泡石和
- 25 凹凸棒石(硅镁土)组成的组中的至少 1 种物质。

优选所述蜂窝结构体负载有催化剂，优选所述催化剂为选自贵金属、碱金属、碱土金属和氧化物组成的组中的至少 1 种物质。

本发明的废气净化装置的特征在于，在与内燃机的排气通路连接的壳体内通过垫状保持密封材料设置了本发明的蜂窝结构体。在所述的废

气净化装置中, 优选所述垫状保持密封材料是无膨胀陶瓷纤维质垫状物。

发明效果

本发明的蜂窝结构体耐热冲击的强度大(耐久性强), 即使在其外周面
5 受到高压时, 也不易产生裂纹或被破坏, 耐久性优异。

而且, 由于蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶而构成, 无机颗粒能提高比表面积, 无机纤维和/或须晶能提高蜂窝单元的强度, 本发明的蜂窝结构体能够很好地应用于催化转化器。

而且, 重心 c_1 和重心 c_2 不一致的蜂窝结构体(以下称作重心不一致
10 型蜂窝结构体)的冲压强度大, 作为废气净化装置通过垫状保持密封材料等将其安装在壳体内时, 即使在作为催化转化器或蜂窝过滤器长时间使用的情况下(受到热冲击的情况下), 也不会出现晃动, 耐久性优异。

此外, 在所述蜂窝构件的长度方向上至少 3 处分别求出最小二乘曲线的重心 c_2 时, 这些重心 c_2 不在平行于所述蜂窝构件长度方向的一条
15 直线上; 或者在所述蜂窝结构体的长度方向上至少 3 处分别求出最小二乘曲线的重心 c_1 时, 这些重心 c_1 不在平行于所述蜂窝结构体的长度方向的一条直线上; 这样的蜂窝结构体(下文中称为微小弯曲型蜂窝结构体)的冲压强度和耐久性优异。

由于本发明的废气净化装置使用了本发明的蜂窝结构体, 因此具有
20 本发明蜂窝结构体的优点, 同时, 即使长期使用, 也不会出现蜂窝结构体晃动的情况, 耐热冲击的强度优异。

附图说明

图 1 是示意说明本发明蜂窝结构体的一个实例的立体图。

25 图 2(a)~图 2(c)是示意说明构成本发明蜂窝结构体的蜂窝单元的一个实例的立体图。

图 3 是示意说明本发明的蜂窝结构体的另一实例的立体图。

图 4(a)是说明将所述蜂窝构件的截面的轮廓上的点的位置数据标示在二维坐标中而描绘出的曲线的一个实例的图; 图 4(b)是说明使用图 4(a)

中所示的位置数据根据最小二乘法绘出的最小二乘曲线的实例以及基于 JIS B 0621 对该最小二乘曲线求取正圆度时用于生成最小区域的两个圆的实例。

图 5(a)是示意说明本发明蜂窝结构体的集合体型蜂窝结构体的另一个实例的正视图；图 5(b)是示意说明本发明蜂窝结构体的一体型蜂窝结构体的另一个实例的正视图。

图 6(a)是示意说明本发明的蜂窝结构体的另一实例的立体图；图 6(b)是示意说明根据在图 6(a)所示的蜂窝结构体的 A、B 以及 C 处截取的垂直于蜂窝构件长度方向的截面轮廓而描绘出的截面曲线的立体图。

图 7 是示意说明本发明的废气净化装置的一个实例的截面图。

图 8(a)是示意说明图 7 所示的废气净化装置中缠有垫状保持密封材料的蜂窝结构体的实例的立体图；图 8(b)是图 8(a)所示的蜂窝结构体的局部放大截面图。

图 9 是实施例 1 涉及的蜂窝单元的孔壁的电子显微镜(SEM)照片。

15

符号说明

10、30、50、60、500 蜂窝结构体

11、61 密封材料层(粘合剂层)

20、200、210、65 蜂窝单元

20 21、31、201、211 贯通孔

22、32、202、212 孔壁

具体实施方式

下面参照附图对本发明的蜂窝结构体及废气净化装置进行说明。

25 首先，对本发明的蜂窝结构体进行说明。

本发明的蜂窝结构体，在由蜂窝单元构成的柱状蜂窝构件的外周部设有密封材料层(涂布层)，所述蜂窝单元中，隔着孔壁在长度方向平行设置有大量的孔；其特征在于，在所述蜂窝结构体以及所述蜂窝构件的外周面上形成有凹凸，所述蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶；

基于构成所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的轮廓的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，将该最小二乘曲线的重心定义为 c_1 ，将以 c_1 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线与重心 c_1 的距离定义为 D_1 ，将以 c_1 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线与重心 c_1 的距离定义为 D_2 ，并定义 $M_1=D_1-D_2$ ，此时 $0.3\text{mm} \leq M_1$ ；并且，
5 基于构成所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面的轮廓的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，将该最小二乘曲线的重心定义为 c_2 ，将以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线与重心 c_2 的距离定义为 D_3 ，将以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线与重心 c_2
10 的距离定义为 D_4 ，并定义 $M_2=D_3-D_4$ ，此时 $0.5\text{mm} \leq M_2 \leq 7.0\text{mm}$ 。

本发明的蜂窝结构体中具有柱状的蜂窝构件，该蜂窝构件含有隔着孔壁在长度方向平行设置有大量的孔的蜂窝单元，并且，所述蜂窝构件既可以通过密封材料层（粘合剂层）将多个其中隔着孔壁在长度方向平行设置有大量的孔的柱状蜂窝单元结合在一起而构成[下文也将包含具有
15 所述结构的蜂窝构件的蜂窝结构体(构件)称作集合体型蜂窝结构体(构件)]，也可以由以一体化烧结形成的陶瓷部件构成[下文也将包含具有所述结构的蜂窝构件的蜂窝结构体(构件)称作一体型蜂窝结构体(构件)]。

本发明的蜂窝结构体中，蜂窝构件是所述集合体型蜂窝构件时，孔壁由隔开蜂窝单元中孔的孔壁、蜂窝单元的外壁以及蜂窝单元之间的密封材料层(优选具有粘合剂功能)构成，另一方面，所述蜂窝构件是所述一体型蜂窝构件时，孔壁只由孔壁一种构成。
20

图 1 是示意说明本发明的蜂窝结构体中使用的集合体型蜂窝构件的一个实例的立体图；图 2(a)~图 2(c) 是示意说明构成图 1 所示蜂窝构件的蜂窝单元的一个实例的立体图。

25 如图 1 所示，本发明的蜂窝结构体 10 中，形状各异的由多个多孔陶瓷构成的蜂窝单元 20、200、210 分别通过密封材料层 11 结合在一起构成近似圆柱状的蜂窝构件，虽然图 1 中未指出，但在所述蜂窝构件的外周面形成有凹凸。

如图 2(a)所示，构成这种蜂窝结构体 10 的蜂窝单元 20 是大量的贯

通孔(cell)21 隔着孔壁 22 在长度方向上平行设置且截面近似于正方形的棱柱体。

而且，如图 2(b)所示，蜂窝单元 200 是大量的贯通孔 201 隔着孔壁 202 在长度方向上平行设置且外周被部分切除使截面近似于扇形的柱状体，所述外周被切除的部分处露出了贯通孔 201 的一部分。即，在蜂窝单元 200 外周面的一部分上，由所述露出的贯通孔 201 形成了沟状的凹凸。

而且，如图 2(c)所示，蜂窝单元 210 是大量的贯通孔 211 隔着孔壁 212 在长度方向上平行设置且外周的一个棱角部分附近被切除的柱状体，所述外周被切除的部分处露出了贯通孔 211 的一部分。即，在蜂窝单元 210 外周面的一部分上，由所述露出的贯通孔 211 形成沟状的凹凸。

具有所述结构的蜂窝单元 20、200 以及 210 通过密封材料层 11 组合在一起，由此构成了蜂窝结构体中的蜂窝构件 10，外周面没有形成凹凸的棱柱状蜂窝单元 20 位于所述蜂窝构件的中心附近，外周面形成有沟状凹凸的蜂窝单元 200 以及蜂窝单元 210 位于所述蜂窝构件的外周附近。

即，蜂窝结构体 10 中，在所述蜂窝构件的外周面上形成的沟状凹凸是通过将构成蜂窝单元 200 以及蜂窝单元 210 的贯通孔的一部分削除后剩余部分在外周面露出而形成的。

图 3 是示意说明本发明蜂窝结构体中所用的一体型蜂窝构件的一个实例的立体图。

该蜂窝构件是由大量的贯通孔 31 隔着孔壁 32 在长度方向上平行设置的一个蜂窝单元构成的近圆柱状蜂窝构件，该蜂窝构件的外周面上形成有凹凸 33。

在这种结构的蜂窝结构体 30 中，形成在所述蜂窝构件外周面的凹凸 33 与图 1 以及图 2 所示的蜂窝结构体 10 的情况相同，是通过将构成蜂窝单元的贯通孔 31 的一部分削除后剩下的部分在外周面露出而形成的。

这样，本发明的蜂窝结构体无论是集合体型蜂窝结构体或者是一体型蜂窝结构体，在蜂窝构件外周面均形成有凹凸。

据本发明人的研究发现，以往，通过在这种蜂窝结构体上设置密封

材料层，使整个外周均匀，消除圆柱侧面上的沟状凹凸使其平坦，但是进行蜂窝结构体的热冲击试验等时，在蜂窝结构体的外周面残留有凹凸(优选能够对长度方向上的全部截面有效果的沟状凹凸)的情况下，如果蜂窝构件上的凹凸状态均衡性变差，则蜂窝结构体的耐热冲击性变差。其原因尚不明确，据推测如下。

即，蜂窝结构体从中心向外周部均匀地释放热量，当表面有凹凸时，由于表面的表面积变大而产生了冷却效果，容易产生急剧的温度冲击。另外，从微观上看，与凹部的谷底部分相比，凸部的顶点更容易受到热冲击。

另外，据认为，此时蜂窝单元与密封材料层(涂布层)由于材料不同或密度等不同，两者不会显示完全相同的物理性能值，所以在该部分也会产生热应力。

由此考虑到，通过改变所述两处凹凸的状况，有可能缓和因各种的热应力而产生的内部应变。

下面，对在本发明的蜂窝结构体和蜂窝构件的外周面形成的凹凸进行说明。

在蜂窝结构体中，在蜂窝构件上形成密封材料层(涂布层)之后，可以进行与蜂窝构件同样的测定，所以以下仅对蜂窝构件的测定进行说明。当然，蜂窝构件的测定可以在蜂窝结构体的制造工序中进行，但如果是在制造后进行测定，则可通过加工、研磨等除去密封材料层(涂布层)之后对蜂窝构件部分进行同样的测定。

对于本发明的蜂窝结构体中使用的蜂窝构件，为了求出形成于所述蜂窝构件的外周面的凹凸大小，首先在所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面(以下也简单称作蜂窝构件的截面)的轮廓上测定10处或10处以上的点，将如此得到的所述轮廓上的点的位置数据标示在二维坐标中。

图4(a)是说明在二维坐标中标示所述蜂窝构件的截面的轮廓上的点的位置数据而描绘出的曲线的一个实例的图。

如图4(a)所示，将对所述轮廓上的点进行测定得到的位置数据标示在二维坐标中后，绘出曲线40，曲线40具有与所述蜂窝构件的截面形状

相近似的弯曲部。

此外，图 4(a)所示的曲线 40 是将有关图 1 所示的蜂窝结构体 10 中蜂窝构件的截面的轮廓上的点的位置数据标示在二维坐标中而描绘出的图，并且省略了二维坐标轴。

- 5 在本发明的蜂窝结构体中，对于所述轮廓上的点，测定 10 处或 10 处以上的位置数据。测定的位置数据的数量少于 10 处时，在所述二维坐标中描绘的曲线的形状与所述蜂窝构件的截面形状相差甚远，无法精确地求出在所述蜂窝构件的外周面形成的凹凸的偏差。

10 对于测定的位置数据的数量没有特殊限制，只要在 10 处或 10 处以上即可，优选测定 100 处或 100 处以上。因为这样在所述二维坐标中描绘的曲线的形状与蜂窝构件的实际截面形状相近。

另外，优选测定的所述轮廓上的点在所述轮廓上是等间隔的。因为这样能更精确地测定蜂窝构件外周面的凹凸的偏差。

15 将所述轮廓上的点的位置数据标示在二维坐标中时，可以使用市售的三维测定机。

对于所述三维测定机没有特别限制，例如可以举出 Mitsutoyo 社生产的“LEGEX 系列”、“FALCIO-APEX 系列”、“Bright-Apex 系列”、“MACH 系列”、“CHN 系列”、“BH-V 系列”等。

20 接着，采用所述轮廓上的点的位置数据，根据最小二乘法在所述二维坐标中绘出最小二乘曲线，并求出该最小二乘曲线的重心 c_2 。

接着，求出以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最小外接曲线和以 c_2 为重心且与所述最小二乘曲线同心的最大内接曲线。

25 同心最小外接曲线、同心最大内接曲线不一定是圆，可以是椭圆形，也可以是其他曲线。另外，同心最小外接曲线和同心最大内接曲线是共有重心 c_2 的相似形。

此外，如果是圆的话，可参照 JIS B 0621 中测定圆形度的方法进行测定。

图 4(b)表示的是采用图 4(a)所示的位置数据并根据最小二乘法绘出的最小二乘曲线、同心最小外接曲线、同心最大内接曲线和重心 c_2 的实

例的图，其中省略了二维坐标轴。

如图 4(b)所示，与图 4(a)所示的曲线 40 相比，最小二乘曲线 41 具有较平滑的凹凸，并构成在距离重心 c_2 较远的同心最小外接曲线 42 和距离重心 c_2 较近的同心最大内接曲线 43 之间。

5 此处，同心最小外接曲线 42 和同心最大内接曲线 43 如上所述是共有重心 c_2 的同心曲线。具体地说，同心最小外接曲线 42 是最小二乘曲线 41 的凸部的至少一部分存在于其线上、最小二乘曲线 41 的其他部分存在于该同心最小外接曲线之内、且距离重心 c_2 最近的曲线；同心最大内接曲线 43 是最小二乘曲线 41 的凹部的至少一部分存在于其线上、最
10 小二乘曲线 41 的其他部分存在于该同心最大内接曲线之外、且距离重心 c_2 最远的曲线。

本发明中，测定所述最小二乘曲线的同心最小外接曲线与重心 c_2 之间的距离 D_3 （参照图中的 A）、以及测定所述最小二乘曲线的同心最大内接曲线与重心 c_2 之间的距离 D_4 （参照图中的 B），同时计算 $D_3-D_4=M_2$ 。

15 对于本发明的蜂窝结构体中的蜂窝构件， M_2 可以表示在所述蜂窝构件外表面上形成的凹凸的大小。

另外，本发明中，对于蜂窝结构体也完全相同，基于构成所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面的轮廓上的点，通过最小二乘法求出最小二乘曲线，并将其重心定义为 c_1 。然后，求出以 c_1 为重心的所述最小二
20 乘曲线的同心最小外接曲线，将该同心最小外接曲线与重心 c_1 之间的距离定义为 D_1 。并且，求出以 c_1 为重心的所述最小二乘曲线的同心最大内接曲线，将该同心最大内接曲线与重心 c_1 的距离定为 D_2 ，同时计算 $D_1-D_2=M_1$ 。

对于本发明的蜂窝结构体， M_1 大于等于 0.3mm。

25 M_1 小于 0.3mm 时，所述蜂窝结构体外周面上几乎没有形成凹凸，这样的蜂窝结构体中不会产生所述那样的热应力问题。

优选 M_1 小于或等于 3.0mm。 M_1 大于 3.0mm 时，所述结构体外周面形成的凹凸较大，如上所述，对于这样的蜂窝结构体，所述蜂窝构件外周面的凸部容易出现由热应力导致的裂纹或缺损。

另外,对于本发明的蜂窝结构体中所用的蜂窝构件, $0.5\text{mm} \leq M2 \leq 7.0\text{mm}$ 。

M2 小于 0.5mm 时,所述蜂窝构件外周面几乎没有形成凹凸,据认为,这样的蜂窝构件和密封材料层(涂布层)之间会产生热应力并由此产生
5 裂纹。

另一方面, M2 大于 7.0mm 时,所述蜂窝构件外周面形成的凹凸较大。据认为这样的蜂窝结构体中所述的蜂窝构件和密封材料层(涂布层)之间会产生热应力并由此产生裂纹。

这样,本发明的蜂窝结构体在蜂窝构件外周面形成有规定大小的凹
10 凸。在所述蜂窝构件外周面形成的凹凸可以如图 1~图 3 所示的蜂窝结构体那样,通过将构成蜂窝构件的贯通孔的一部分削除以使残留的部分暴露在外周面而形成,也可以是如图 5(a)以及图 5(b)所示的蜂窝结构体 50
以及蜂窝结构体 500 那样,在蜂窝构件外周面上形成阶梯状凹凸。

此外,图 5(a)是示意说明集合体型蜂窝构件 50 的另一实例的正视图,
15 图 5(b)是示意说明一体型蜂窝构件 500 的另一实例的正视图。

图 5(a)以及图 5(b)所示的蜂窝构件 50 以及蜂窝构件 500 中,包括在蜂窝构件外周面附近形成的贯通孔在内的全部贯通孔的截面形状均近似于正方形,在所述蜂窝构件外周面上形成的凹凸沿着所述蜂窝构件外周面附近的贯通孔的截面形状呈阶梯状地形成。

除在蜂窝构件外周面形成的凹凸的形状不同之外,这种蜂窝构件 50
20 以及 500 的结构与图 1 所示的蜂窝结构体 10 以及图 3 所示的蜂窝结构体 30 的结构相近。

构成本发明的蜂窝结构体的蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶。

对于所述无机颗粒,优选以氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化铈、莫来石和沸石等构成的颗粒。这些既可以单独使用,也可以至少 2
25 种合用。其中特别优选以氧化铝构成的颗粒。

对于所述无机纤维和/或须晶,优选以氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化硅氧化铝、玻璃、钛酸钾和硼酸铝等构成的无机纤维和/或须晶。这些

既可以单独使用，也可以至少 2 种合用。

所述无机纤维或所述须晶的长宽比（长度/直径）优选的下限为 2，更优选的下限为 5，进一步优选的下限为 10；优选的上限为 1000，更优选的上限为 800，进一步优选的上限为 500。

- 5 对于所述蜂窝单元中含有的所述无机颗粒的量，优选的下限为 30 重量%，更优选的下限为 40 重量%，进一步优选的下限为 50 重量%。

另一方面，优选的上限为 97 重量%，更优选的上限为 90 重量%，进一步优选的上限为 80 重量%，特别优选的上限为 75 重量%。

- 10 若无机颗粒的含量小于 30 重量%，由于有助于提高比表面积的无机颗粒的量相对减少，蜂窝结构体的比表面积变小，负载催化剂成分时会无法高度分散催化剂成分。另一方面，若含量超过 97 重量%，则由于有助于增加强度的无机纤维和/或须晶的量相对减少，蜂窝结构体的强度会降低。

- 15 对于所述蜂窝单元中含有的所述无机纤维和/或须晶的总量，优选的下限为 3 重量%，更优选的下限为 5 重量%，进一步优选的下限为 8 重量%；优选的上限为 70 重量%，更优选的上限为 50 重量%，进一步优选的上限为 40 重量%，特别优选的上限为 30 重量%。

- 20 若所述无机纤维和/或须晶的总量小于 3 重量%，蜂窝结构体的强度会降低，若超过 50 重量%，由于有助于提高比表面积的无机颗粒的量相对减少，蜂窝结构体的比表面积变小，负载催化剂成分时会无法高度分散催化剂成分。

并且，优选使用含有所述无机颗粒、所述无机纤维和/或须晶以及无机粘合剂的混合物制造所述蜂窝单元。

- 25 通过使用这样含有无机粘合剂的混合物，即使降低烧制粗成型体的温度，也会得到具有足够强度的蜂窝单元。

对于所述无机粘合剂可以使用无机溶胶或粘土类粘合剂等。对于所述无机溶胶的具体例子，可以举出例如氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶和水玻璃等。而且，对于粘土类粘合剂，可以举出例如陶土、高岭土、蒙脱土、海泡石和凹凸棒石等多链结构型粘土等。

其中，优选使用选自氧化铝溶胶、氧化硅溶胶、氧化钛溶胶、水玻璃、海泡石和凹凸棒石组成的组中的至少 1 种物质。

对于所述无机粘合剂的量，以后述的制造工序中制备的原料糊料的固体成分计算，优选的下限为 5 重量%，更优选的下限为 10 重量%，进一步优选的下限为 15 重量%；优选的上限为 50 重量%，更优选的上限为 40 重量%，进一步优选的上限为 35 重量%。

若所述无机粘合剂的含量超过 50 重量%，则成型性变差。

而且，本发明的蜂窝结构体是图 1 所示的集合体型蜂窝结构体时，多个蜂窝单元通过具有粘合剂功能的密封材料层结合在一起，但对于构成该密封材料层(粘合剂层)的材料没有特别限定，例如可以举出含有无机粘合剂、无机纤维和/或无机颗粒等的物质。而且，还可以根据需要使用混合有有机粘合剂的材料。

此外，如上所述，构成本发明蜂窝结构体中蜂窝构件外周面上的密封材料层(涂布层)的材料既可以是与所述密封材料层(粘合剂层)相同的材料，也可以是不同的材料。此外，所述密封材料层(粘合剂层)与密封材料层(涂布层)由相同材料组成时，这些材料的混合比可以相同也可以不同。

对于所述无机粘合剂，可以例举出氧化硅溶胶、氧化铝溶胶等。这些既可以单独使用，也可合用 2 种或 2 种以上。所述无机粘合剂中，优选氧化硅溶胶。

对于所述有机粘合剂，可以例举出聚乙烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等。这些既可以单独使用，也可合用 2 种或 2 种以上。所述有机粘合剂中，优选羧甲基纤维素。

对于所述无机纤维，可以例举出氧化硅-氧化铝、莫来石、氧化铝、氧化硅等的陶瓷纤维等。这些既可以单独使用，也可合用 2 种或 2 种以上。所述无机纤维中，优选氧化铝纤维、氧化硅-氧化铝纤维。优选所述无机纤维的纤维长度的下限值为 $5\mu\text{m}$ 。另外，优选所述无机纤维的纤维长度的上限值为 100mm ，更优选为 $100\mu\text{m}$ 。如果小于 $5\mu\text{m}$ ，则有时不能提高密封材料层的弹性，另一方面，如果超过 100mm ，则无机纤维容易形成毛球，所以与无机颗粒的分散变差。另外，超过 $100\mu\text{m}$ ，则有时难

以减薄密封材料层的厚度。

作为所述无机颗粒，可以例举出碳化物、氮化物等，具体可以举出含有碳化硅、氮化硅、氮化硼等的无机粉末等。这些既可以单独使用，也可合用2种或2种以上。所述无机颗粒中，优选热传导性出色的碳化

5 硅。

而且，当本发明的蜂窝结构体为所述集合体型蜂窝结构体时，即，蜂窝构件通过结合多个蜂窝单元而构成时，对于所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面积，优选的下限为 5cm^2 ，更优选的下限为 6cm^2 ，进一步优选的下限为 8cm^2 ；优选的上限为 50cm^2 ，更优选的上限为 40cm^2 ，进一步

10 优选的上限为 30cm^2 。

若该截面积小于 5cm^2 ，由于结合多个蜂窝单元的密封材料层的截面积变大，能够负载催化剂的比表面积相对变小，同时压力损失相对增加；若截面积超过 50cm^2 ，蜂窝单元的尺寸过大，有时无法充分抑制每个蜂窝单元中产生的热应力。

另一方面，若蜂窝单元的截面积为 $5\text{cm}^2\sim 50\text{cm}^2$ ，可以调整蜂窝结构体中密封材料层所占的比例。由此能够较大地保持蜂窝结构体中单位体积上的比表面积，能够高度分散催化剂成分，同时，即使在受到热冲击或振动等外力的情况下也能够保持蜂窝结构体的形状。并且，考虑到减小压力损失，也优选截面积大于等于 5cm^2 。

15

在本说明书中，当蜂窝结构体含有多个所述截面积不同的蜂窝单元时，所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面积是指，作为构成蜂窝结构体的基本单位的蜂窝单元垂直于长度方向的截面上的面积，通常是指所述截面积最大的蜂窝单元垂直于长度方向的截面上的面积。

20

而且，由于集合体型蜂窝结构体的结构是通过密封材料层(粘合剂层)结合多个蜂窝单元的结构，可以进一步提高对热冲击或振动的抵抗力。

25

据推测，其理由如下：即使剧烈的温度变化使蜂窝结构体中存在温度差异时，也能减小每个蜂窝单元上的温度差。或者是因为密封材料层能够缓和热冲击或振动。并且，据认为，即使在蜂窝单元上由于热应力等产生了裂纹，该密封材料层也能够防止裂纹延伸至整个蜂窝结构体，

另外密封材料层也起到蜂窝结构体的框架作用，能够保持蜂窝结构体的形状，使其不丧失作为催化剂载体的功能。

并且，在所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面积中，优选所述蜂窝单元垂直于长度方向的截面积总和所占比例大于或等于 85%，更优选其大于或等于 90%。

若所占比例小于 85%，密封材料层的截面积所占比例增加，蜂窝单元的总截面积减小，所以不仅负载催化剂的比表面积相对减小，压力损失也会相对增大。

而且，若所占比例大于 90%，能够进一步降低压力损失。

10 本发明的蜂窝结构体的气孔中可以负载能够净化废气中的 CO、HC（烃）以及 NO_x 等的催化剂。

通过所负载的这样的催化剂，本发明的蜂窝结构体具有净化废气中含有的 CO、HC 以及 NO_x 等的催化转化器的功能。

15 对于所述催化剂没有特别限定，例如可以举出铂、钯、铑等贵金属、碱金属、碱土金属和氧化物等。

这些既可以单独使用，也可以合用 2 种或 2 种以上。

由该贵金属制成的催化剂就是所谓的三元催化剂，负载有这样的三元催化剂的本发明蜂窝结构体与以往人们周知的催化转化器的功能相同。因此，此处省略了本发明的蜂窝结构体作为催化转化器发挥作用时的详细说明。

20 但是，本发明的蜂窝结构体能够负载的催化剂不仅限于所述贵金属，可以负载任意的催化剂，只要该催化剂能净化废气中的 CO、HC 以及 NO_x 等即可。

25 如上述说明的那样，本发明的蜂窝结构体因在蜂窝构件外周面上形成调整为规定大小的凹凸，所以耐热冲击性强。即使在其外周面受到高压时，也不易产生裂纹或被破坏，因此耐久性优异。

而且，由于构成蜂窝结构体的蜂窝单元含有无机颗粒、无机纤维和/或须晶，通过无机颗粒提高比表面积，通过无机纤维和/或须晶提高蜂窝单元的强度。

这种本发明的蜂窝结构体能很好地用于催化转化器等。

本发明的蜂窝结构体中，优选重心 c_1 和重心 c_2 不一致。如上所述，这种蜂窝结构体被称作重心不一致型蜂窝结构体。

采用该重心不一致型蜂窝结构体时，较容易制得微小弯曲型蜂窝结构体，即如下的蜂窝结构体：其中，在所述蜂窝构件的长度方向至少 3 处分别求出蜂窝构件的最小二乘曲线的重心 c_2 时，这些重心 c_2 不在平行于所述蜂窝构件的长度方向的一条直线上；或者，在所述蜂窝结构体的长度方向至少 3 处分别求出蜂窝结构体的最小二乘曲线的重心 c_1 时，这些重心 c_1 不在平行于所述蜂窝结构体的长度方向的一条直线上。

另外，该重心不一致型蜂窝结构体用作废气净化装置时，其保持耐久性增加。其机理尚不清楚，但是据认为，重心不一致型蜂窝结构体从过滤器的中央部分向周边部分传热时，局部上存在传热好的位置和传热差的位置。因此，传热好的位置的保持垫片因热而导致疲劳、腐蚀、结晶等，保持力变差，而与之相反的方向上则相对维持了保持力。所以认为压缩力施加在承受热疲劳之处，由此防止了冲压负荷的减少。

此外，优选 c_1 - c_2 的距离为 0.1mm~10.0mm。小于 0.1mm 时，由于曲线是同心状，冲压强度不大。另一方面， c_1 - c_2 的距离大于 10.0mm 时，由于温度分布呈逆向，保持力发生逆转。

图 6(a)是示意说明微小弯曲型蜂窝结构体中所用的蜂窝构件的一个实例的立体图，图 6(b)是示意说明根据在图 6(a)所示的蜂窝结构体的 A、B 以及 C 处截取的垂直于蜂窝构件长度方向的截面轮廓而描绘出的截面曲线的立体图。

如图 6(a)所示，微小弯曲型蜂窝结构体 60 包括通过密封材料层(粘合剂层) 61 将多个隔着孔壁在长度方向平行设置有贯通孔的蜂窝单元 65 结合在一起而形成的柱状蜂窝构件。即，微小弯曲型蜂窝结构体 60 与图 1 所示的蜂窝结构体 10 大致相同，是集合体型蜂窝结构体。

微小弯曲型蜂窝结构体中，在蜂窝构件外周面形成有凹凸。

本发明的蜂窝结构体中，正如以上使用图 2(a)~图 2(c)和图 5(a)、图 5(b)说明的那样，在所述蜂窝构件外周面形成的凹凸可以通过将构成所述

蜂窝构件的贯通孔的一部分削除以使残留的部分暴露在外周面而形成，也可以以阶梯状形成。

另外，对于在所述蜂窝构件外周面形成的凹凸，优选将其调整至与本发明的蜂窝结构体相同的大小。因为这样会使蜂窝结构体的等压强度
5 优异。

如上所述，微小弯曲型蜂窝结构体中，在所述蜂窝构件的长度方向上至少 3 处分别求出蜂窝构件的最小二乘曲线(以下也称截面曲线)的重心 c_2 时，这些重心 c_2 不在平行于所述蜂窝构件的长度方向的一条直线上，或者在所述蜂窝结构体的长度方向至少 3 处分别求出蜂窝结构体的
10 最小二乘曲线的重心 c_1 时，这些重心 c_1 不在平行于所述蜂窝结构体的长度方向的一条直线上。

即，如图 6(b)所示，基于蜂窝结构体 60 中构成蜂窝构件垂直于长度方向的截面的轮廓上的点，根据最小二乘法求出的最小二乘曲线的重心 c_{2-1} 、 c_{2-2} 以及 c_{2-3} 不在平行于所述蜂窝构件的长度方向的直线 L 上。

15 据本发明人的研究，蜂窝结构体的冲压强度与蜂窝结构体中根据蜂窝构件垂直于长度方向的截面轮廓而描绘出的截面曲线的重心位置有很大关系，并且已知所述蜂窝构件中的一个截面曲线的重心 c_2 和另一个的截面曲线的重心 c_2 相对平行于所述蜂窝构件的长度方向的直线的偏差在规定范围内时，所述蜂窝结构体的冲压强度优异。

20 在此，所谓“蜂窝结构体的冲压强度”是指，用规定部件夹持蜂窝构件的整个外周面以使其处于被夹持固定的状态时，该状态下的蜂窝结构体能够抵抗从其一侧的端面施加的压力等外力而不移动的极限强度。

其原因尚不明确，可以考虑如下。

25 即，利用规定部件夹持蜂窝结构体的整个外周面以此使其处于被夹持固定的状态，再对其一侧的端面施加压力等外力时，该蜂窝结构体内自所述蜂窝构件的一侧的端面向另一侧的端面产生由所述外力引起的应力。

此时，如果所述蜂窝构件的一个截面曲线的重心和其他截面曲线的重心处于平行于所述蜂窝构件的长度方向的直线上，在所述蜂窝构件中

产生的应力径直从所述蜂窝构件的一侧的端面向另一侧的端面传递，所以使得作用在蜂窝结构体和夹持该蜂窝结构体的部件之间的力变大，结果使蜂窝结构体的冲压强度变低。

另一方面，如果所述蜂窝构件中一个截面曲线的重心 c_2 和另一截面曲线的重心 c_2 不在平行于所述蜂窝构件的长度方向的直线上，在所述蜂窝构件中产生的应力在从蜂窝构件的一侧的端面向另一侧的端面传递时被分散，使得作用在蜂窝结构体和夹持该蜂窝结构体的部件之间的力变小，结果蜂窝结构体的冲压强度变大。

为了像所述那样增大微小弯曲型蜂窝结构体的冲压强度，必须将所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面曲线的重心之间的偏差控制在规定的范围内。

下面，使用图 6(a)以及图 6(b)所示的蜂窝结构体 60 等对所述截面曲线的重心之间的偏差进行详细说明。

即，为了求出微小弯曲型蜂窝结构体中蜂窝构件垂直于长度方向的截面曲线的重心 c_2 之间的偏差，首先分别求出微小弯曲型蜂窝结构体 60 的截面曲线 A 中的重心 c_{2-1} 的位置数据、截面曲线 B 中的重心 c_{2-2} 的位置数据和截面曲线 C 中的重心 c_{2-3} 的位置数据，绘出根据这些重心 c_{2-1} 、 c_{2-2} 以及 c_{2-3} 的位置数据求出的最小二乘直线，图中没有给出该最小二乘直线。

对于求出所述截面曲线的重心 c_2 的位置数据的方法没有特别限定，例如可以通过所述的三维测定机测定。

而且，对于求得的截面曲线的重心 c_2 的位置数据的数量没有特别限定，大于或等于 3 处即可。因为如果测定的截面曲线的重心 c_2 的数据少于 3 处，绘出的最小二乘直线不能表现出所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面曲线的近似中心。

此外，对于测定的截面曲线的近似中心的位置数据的数量没有特别限定，大于或等于 3 处即可，优选大于或等于 5 处，并且优选在所述蜂窝构件的长度方向上等间隔地求出这些相似中心的位置数据。因为这样能更准确地求得蜂窝构件垂直于长度方向的截面曲线的重心之间的偏

差。

接着,分别求出截面曲线 A 中的重心 c2-1 与所述最小二乘直线之间的距离 r_1 、截面曲线 B 中的重心 c2-2 与所述最小二乘直线之间的距离 r_2 以及截面曲线 C 中的重心 c2-3 与所述最小二乘直线之间的距离 r_3 。这些
5 $r_1 \sim r_3$ 是根据从各重心 c2-1~c2-3 向所述最小二乘直线引出的垂线的长度确定的。

接着,分别求出从截面曲线 A 中的重心 c2-1 到截面曲线 A 的最远点的距离 D3-1、从截面曲线 B 中的重心 c2-2 到截面曲线 B 的最远点的距离 D3-2、以及从截面曲线 C 中的重心 c2-3 到截面曲线 C 的最远点的距
10 离 D3-3。

在所述蜂窝结构体中,优选基于所述重心的位置数据通过最小二乘法绘出的最小二乘直线距所述重心的距离与各个重心距所述截面曲线的最远点的距离之间的比为 0.1%~3%。

即,蜂窝结构体 60 中,优选 r_1 比 D3-1、 r_2 比 D3-2 以及 r_3 比 D3-3
15 均为 0.1%~0.3%。如果小于 0.1%,蜂窝构件垂直于长度方向的截面曲线的重心几乎没有偏差,蜂窝结构体冲压强度低;另一方面,如果大于 3%,蜂窝构件的表面厚度的不均匀性等增大,例如为了将所述蜂窝结构体作为废气净化装置使用而通过垫状保持密封材料将其安装在壳体内时,它在使用过程中产生晃动,冲压强度反而降低,耐久性差。此外,将其安
20 装在壳体内本身也是困难的。

对于所述微小弯曲型蜂窝结构体的其他构成和构成该蜂窝结构体的材料等,可以举出与所述本发明的蜂窝结构体中以集合体型蜂窝结构体为例说明时相同的情况,在此省略了对其的说明。

此外,与所述本发明的蜂窝结构体相同,重心不一致型蜂窝结构体
25 和微小弯曲型蜂窝结构体也可以作为废气净化用蜂窝过滤器和催化转化器发挥功能。

如上所述,微小弯曲型蜂窝结构体在蜂窝构件外周面形成有凹凸,该蜂窝构件垂直于长度方向的截面轮廓的截面曲线的重心和所述蜂窝构件中其他垂直于长度方向的截面轮廓的截面曲线的重心不在平行于所述

蜂窝构件长度方向的直线上，其偏差也被控制在规定的范围，所以冲压强度和耐久性优异。

所以，例如将微小弯曲型蜂窝结构体作为废气净化装置通过垫状保持密封材料等设置在壳体内时，即使蜂窝结构体的一侧的端面侧受到废气等施加的压力，所述蜂窝结构体也几乎不会在所述壳体内移动。

这种微小弯曲型蜂窝结构体也可很好地用作催化转化器等。

下面对本发明的蜂窝结构体的制造方法进行说明。

本发明的蜂窝结构体可以按照如下的制造方法（第一方案制造方法）进行制造。

10 所述第一方案制造方法的特征在于包括以下工序：将含有构成所述蜂窝单元陶瓷材料的陶瓷成型体干燥，对通过所述干燥得到的陶瓷干燥体进行外周加工，从而制得形状各异的多种陶瓷干燥体。

15 第一方案制造方法中，首先进行陶瓷成型体的制作工序，即，调制含有构成所述蜂窝单元的陶瓷材料的混合组合物，使用该混合组合物进行挤出成型，从而制作棱柱状的陶瓷成型体。

所述混合物合物中必须含有所述无机颗粒及所述无机纤维和/或所述须晶，此外，还可以适当添加所述无机粘合剂、有机粘合剂、分散剂、成型辅助剂等。

20 对于所述有机粘合剂可以例举出甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚树脂、环氧树脂等。这些既可以单独使用，也可以合用2种或2种以上。

相对于100重量份的所述无机颗粒、所述无机纤维、所述须晶和所述无机粘合剂的总和，优选所述有机粘合剂的混合量为1重量份~10重量份。

25 对于所述分散剂没有特别限定，可以例举出水、苯等有机溶剂、甲醇等醇等。混合适量的分散剂，使所述混合物合物的粘度达到一定范围。

对于所述成型辅助剂没有特殊限制，可以例举出乙二醇、糊精、脂肪酸、脂肪酸皂和聚醇等。

在所述蜂窝结构体的制造方法中，使用磨碎机等混合这些原料，再

用捏合机进行充分捏合，由此调制混合组合物。

而且，对于所述混合组合物，优选制造后的蜂窝结构体的气孔率为20%~80%左右。

使用所述混合组合物进行挤出成型，制成棱柱形状的多个柱状成型体，柱状成型体中隔着孔壁在长度方向上平行设置了多个贯通孔，将各成型体切割成规定的长度，由此制成了形状与图 2(a)所示的蜂窝单元 20 的形状相近的棱柱状陶瓷成型体。

接着使用微波干燥机、热风干燥机、介电干燥机、减压干燥机、真空干燥机或冻结干燥机等来干燥所述陶瓷成型体，制成陶瓷干燥体。

接着，进行外周加工工序，即对所述陶瓷干燥体进行外周加工，制作形状各异的多种陶瓷干燥体。具体地说，制作形状与图 2(b)以及图 2(c)所示的蜂窝单元 200 或 210 形状相近的陶瓷干燥体，其中将形成贯通孔部分的一部分削除，以使残留的部分暴露在外周面上而形成凹凸。

经后述的烧制工序制作形状各异的多种蜂窝单元，然后进行构件制作工序，该工序中将这些形状各异的多种蜂窝单元组合粘接，制成其外周面有凹凸的近似圆柱状的蜂窝构件。

所述陶瓷干燥体的外周加工方法中，对于制作形状各异的多种陶瓷干燥体的方法没有特别限定，例如可以举出特开 2000-001718 号公报公开的方法，其中，使用圆筒形状的切削部件，其一端部形成有磨石、内径与蜂窝构件的外径大小大致相同，以圆筒的中心作为旋转轴旋转的同时，从棱柱状的陶瓷干燥体一侧的端面侧起在长度方向上移动，削除其外周的一部分；还有特开 2000-001719 号公报公开的方法，其中，使用在包括圆板状基体金属部的外周部在内的部分设有磨石的圆板状切削部件，使该部件以基体金属部的中心为旋转轴旋转的同时，接触棱柱状陶瓷干燥体的外周，并在陶瓷干燥体的长度方向上移动该切削部件，以此切削外周的一部分。

在所述外周加工工序中，根据目标蜂窝结构体的大小适当决定在所述陶瓷干燥体外周面的一部分上所形成的凹凸的大小，对于在经过后述的蜂窝构件制作工序制作的蜂窝构件外周面上形成的凹凸，调整其大小

使其与所述本发明蜂窝结构体中的蜂窝构件外周面上形成的凹凸的大小相同。

此外，进行后述的涂布层形成工序时，对于在蜂窝构件制作工序中制作的蜂窝构件的外周面上形成的凹凸的大小，在所述陶瓷干燥体的外周面形成的凹凸可以比在本发明蜂窝结构体中的蜂窝构件外周面上形成的凹凸更大，然后在所述的涂布层形成工序中，可以通过在所述蜂窝构件外周面形成涂布层来调整所述外周面上形成的凹凸的大小。

接着，加热所述形状各异的多种陶瓷干燥体，除去所述陶瓷干燥体中含有的粘合剂，实施脱脂处理，以形成陶瓷脱脂体。

通常，将陶瓷干燥体装载在脱脂用夹具上后，移入脱脂炉，于 400℃进行加热 2 小时左右，以此进行所述陶瓷干燥体的脱脂工序。由此所述粘合剂等中的大部分在挥散的同时，分解消失。

然后，于 600℃~1200℃加热所述陶瓷脱脂体，以进行烧制，将陶瓷粉末烧结制成蜂窝单元，以此进行烧制工序。

选择这样的烧制温度是因为，若烧制温度小于 600℃，陶瓷颗粒无法烧结，蜂窝结构体的强度降低；若大于 1200℃，陶瓷颗粒过分烧结，单位体积上的比表面积变小，负载催化剂时，有时无法充分高度分散催化剂成分。

另外，更优选的烧制温度为 600℃~1000℃。

此外，从脱脂工序到烧制工序的一系列工序中，优选在烧制用夹具上放置所述陶瓷干燥体直接进行脱脂工序及烧制工序。因为这样能有效地进行脱脂工序及烧制工序，并且，能防止陶瓷干燥体在装载更换等过程中被损伤。

接着，进行蜂窝构件制作工序，其中，将前面制造的形状各异的多种蜂窝单元通过密封材料(粘合剂)糊料组合在一起，制成近似圆柱状的蜂窝构件。

在该蜂窝构件制作工序中，使用例如刷子、橡皮刮板或辊等，在蜂窝单元的 2 个侧面上基本全面地涂布密封材料(粘合剂)糊料，形成规定厚度的密封材料(粘合剂)糊料层。

然后,在形成该密封材料(粘合剂)糊料层后,重复粘合其他蜂窝单元的工序,制成具有规定大小且像图1所示蜂窝构造体10那样的圆柱状陶瓷层积体。

在此,根据目标蜂窝构件的形状、大小等适当决定通过所述密封材料(粘合剂)糊料层粘合的蜂窝单元的数量。

此外,优选在所述陶瓷层积体的外周附近,使用具有如图2(b)以及图2(c)所示形状的蜂窝单元;在除所述陶瓷层积体外周附近以外的部分,使用具有如图2(a)所示形状的蜂窝单元。这样,可制得圆柱状蜂窝构件。这种陶瓷层积体的外周面上的贯通孔的一部分被切除,残留的部分暴露在外周面上而形成凹凸。

接着,将如此制作得到的陶瓷层积体在例如 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的条件下加热1小时,使密封材料(粘合剂)糊料层干燥、固化,形成密封材料层(粘合剂层),通过密封材料层(粘合剂层)将多个蜂窝单元结合在一起制成蜂窝构件,从而制得集合体型蜂窝结构体。

对于构成所述密封材料(粘合剂)糊料的材料,可以举出与构成第一方案的本发明蜂窝结构体中说明的密封材料层(粘合剂层)相同的材料。

另外,由所述密封材料(粘合剂)糊料形成的密封材料层(粘合剂层)中,还可含有少量的水分或溶剂等,这样的水分或溶剂等通常在涂布密封材料(粘合剂)糊料后通过加热几乎全部飞散。

该制造方法中,制作所述蜂窝构件之后,可以进行密封材料层(涂布层)形成工序,在该蜂窝构件外周面上形成密封材料层(涂布层)。而且,形成密封材料层(涂布层)之后,通过对外周部分进行加工来调节在蜂窝结构体外周面上形成的凹凸的大小。

对于构成所述密封材料层(涂布层)的材料没有特别限定,优选使用含有无机纤维、无机粘合剂等耐热性材料的材料。所述密封材料层(涂布层)可以由与所述的密封材料层(粘合剂层)相同的材料构成。

对于形成所述密封材料层(涂布层)的方法没有特别限定,可以使用如下所述的方法:使用具有转动单元的支持部件,在其旋转轴方向上枢轴支撑所述蜂窝构件,并使所述蜂窝构件绕该轴旋转,将有待成为所述密

封材料层(涂布层)的密封材料(涂布)糊料块附着在旋转中的蜂窝构件的外周部。然后,使用板状部件等,铺展密封材料(涂布材料)糊料,形成密封材料(涂布材料)糊料层之后,在例如大于等于 120℃ 的温度下进行干燥,使水分蒸发,以此在蜂窝构件外周部上形成密封材料层(涂布层)。

- 5 如所述说明,根据第一方案制造方法,没有对本身是脆性材料的陶瓷实施切削加工,所以可以制得包括具有以下结构蜂窝构件的蜂窝结构体:该蜂窝构件在其外周面形成有凹凸且该外周面没有出现缺损,而且该蜂窝构件中,多个蜂窝单元通过密封材料层(粘合剂层)结合在一起。

而且,根据第一方案制造方法,在外周加工工序中,调整在陶瓷干燥体外周面的一部分上形成的凹凸的大小,或者在密封材料层(涂布层)形成工序中,调整在蜂窝构件外周面上形成的密封材料层(涂布层)的厚度,由此可以制造将形成于蜂窝构件外周面上的凹凸大小控制在范围内的本发明的蜂窝结构体。

此外,第一方案制造方法中,在所述外周加工工序中预先制作形状各异的多种陶瓷干燥体,使用这样的陶瓷干燥体进行脱脂工序以及烧制工序时,所制造的蜂窝单元中多少会产生一些弯曲。所以,在通过调整密封材料层(粘合剂层)的厚度等来控制所述蜂窝单元的弯曲方向和弯曲大小下制造的蜂窝结构体中,由蜂窝构件垂直于长度方向的截面轮廓形成的截面曲线的重心、和由所述蜂窝构件垂直于长度方向的截面轮廓形成的其他截面曲线的重心不在平行于所述蜂窝构件的长度方向的同一直线上。即,根据第一方案制造方法可以制造重心不一致型蜂窝结构体。

并且,本发明的蜂窝结构体也可以使用以下说明的制造方法(第二方案制造方法)进行制造。

第二方案制造方法的特征是包括通过挤出成型法来制作多种具有不同截面形状的陶瓷成型体的工序。

第二方案制造方法中,首先,进行陶瓷成型体的制作工序,其中,调制含有构成所述蜂窝单元的陶瓷材料的混合组合物,使用该混合物制作具有多种截面形状的陶瓷成型体。

即,第二方案制造方法中,通过将所述混合物挤出成型制成棱

柱状陶瓷成型体，并制造在其外周面的一部分上形成有凹凸的陶瓷成型体。

在此，对于外周面的一部分上形成有凹凸的陶瓷成型体的所述凹凸，如图 2(a)~图 2(c)所示的蜂窝单元 20、200、210 那样，其可通过将贯通孔的一部分切除而使残留部分暴露在外周面上而形成；或者，如同构成图 5(a)所示的蜂窝结构体 50 的外周附近的蜂窝单元那样，所述凹凸也可以以阶梯状形成。

根据目标蜂窝结构体的大小适当决定在所述陶瓷成型体外周面的一部分上形成的凹凸的大小，在本制造方法中，优选将所述凹凸调整为与在陶瓷干燥体外周面的一部分上形成的凹凸相同的大小。这是因为通过第二方案制造方法可以制造等压强度优异的本发明的蜂窝结构体。

之后，使用制成的具有所述多种截面形状的陶瓷成型体，进行与第一方案制造方法相同的干燥工序、脱脂工序、烧制工序及蜂窝构件制作工序，并根据需要进行密封材料层(涂布层)形成工序，由此能够制造在蜂窝构件的外周面上形成有凹凸的蜂窝结构体。

如所述说明那样，根据第二方案制造方法，由于没有对本身是脆性材料的陶瓷进行切削加工，所以可以制得包括具有以下结构的蜂窝构件的蜂窝结构体：该蜂窝构件在其外周面形成有凹凸且该外周面没有出现缺损，而且该蜂窝构件中，多个蜂窝单元通过密封材料层(粘合剂层)结合在一起。

而且，根据第二方案制造方法，在陶瓷成型体制作工序中，通过对在陶瓷成型体外周面的一部分上形成的凹凸大小进行调整，或者在密封材料层(涂布层)形成工序中，通过对在蜂窝构件外周面上形成的密封材料层(涂布层)的厚度进行调整，可以将所制造的本发明的蜂窝结构体在蜂窝构件外周面上形成的凹凸的大小控制在规定范围内。

此外，第二方案制造方法中，在所述陶瓷成型体制作工序中预先制作形状各异的多种陶瓷成型体，使用这样的陶瓷成型体进行干燥工序、脱脂工序以及烧制工序时，所制造的蜂窝单元中多少会产生一些弯曲。所以，在通过调整密封材料层(粘合剂层)的厚度等对所述蜂窝单元的弯曲

方向和大小进行控制下制造的蜂窝结构体中，由蜂窝构件垂直于长度方向的截面轮廓形成的截面曲线的重心、和由所述蜂窝构件垂直于垂直长度方向的截面轮廓形成的其他截面曲线的重心不在平行于所述蜂窝构件的长度方向的直线上。即，通过第二方案制造方法可以很好地制造微小弯曲型蜂窝结构体。

到此为止说明的蜂窝结构体制造方法虽为集合体型蜂窝结构体的制造方法，如上所述，本发明的蜂窝结构体也可以是一体型蜂窝结构体，此时可以以如下方法制造：在上述制造方法中，调制含有陶瓷材料的混合组合物之后，通过挤出成型使其成为规定形状，再通过干燥、脱脂和烧制制成一体型蜂窝构件，然后在其外周形成规定的密封材料层（涂布层）。

下面对本发明的废气净化装置进行说明。

本发明的废气净化装置的特征是所述本发明的蜂窝结构体通过垫状保持密封材料设置在与内燃机的排气通路连接的壳体内。

图7是示意说明本发明的废气净化装置的一个实例的截面图，图8(a)是示意说明图7所示的废气净化装置中缠有垫状保持密封材料的蜂窝结构体的实例的立体图；图8(b)是图8(a)所示的蜂窝结构体的局部放大截面图。

如图7所示，本发明的废气净化装置70主要由蜂窝结构体80、覆盖蜂窝结构体80外面的壳体71以及布置在蜂窝结构体80和壳体71之间的垫状保持密封材料72构成，壳体71的废气导入侧的端部连接与发动机等内燃机连在一起的导入管74，壳体71的另一端部连接与外部连通的排出管75。此外，图7中，箭头表示废气流动方向。

此外，在本发明的废气净化装置70中，蜂窝结构体80可以是如图1、图3以及图5所示的本发明的蜂窝结构体，也可以是如图6所示的第二方案的本发明蜂窝结构体。

在本发明的废气净化装置70中，蜂窝结构体80具有所谓催化转化器功能而通过其孔壁来净化废气中的CO、HC以及NO_x等时，蜂窝结构体80的孔壁的表面或气孔中负载有能够净化所述废气中的CO、HC以及

NO_x 等的催化剂。

对于所述催化剂，可以例举出铂、钯、铑等贵金属、碱金属、碱土金属、氧化物等。这些既可以单独使用，也可以合用 2 种或 2 种以上。

即，这种情况下，废气净化装置 70 中，从发动机等内燃机排出的废气经过导入管 74 导入壳体 71 内，通过蜂窝结构体 80(催化转化器)的贯通孔时，所述废气中的 CO、HC 以及 NO_x 等与催化剂接触，废气被净化后，经排出管 75 排出到外部。

如图 8(b)所示，在本发明的废气净化装置 70 中，在蜂窝结构体 80(蜂窝构件)的外周面上形成的凹凸部分中形成有密封材料层(涂布材料层)701，该密封材料层(涂布材料层)701 的外周面也设有凹凸，蜂窝结构体 80(蜂窝构件)通过垫状保持密封材料 72 安装在壳体 71 内。

蜂窝结构体 80 由垫状保持密封材料 72 保持在所述状态，由此在蜂窝结构体 80 和垫状保持密封材料 72 之间能获得所谓锚定效果，从而使得使用期间蜂窝结构体和垫状保持密封材料之间难以发生位移，由此提高本发明的废气净化装置的耐久性，同时也能防止废气从蜂窝结构体 80 的外周部泄漏。

特别是，在本发明的废气净化装置中的蜂窝结构体是重心不一致型蜂窝结构体或微小弯曲型蜂窝结构体的情况下，如上所述，重心不一致型蜂窝结构体和微小弯曲型蜂窝结构体的冲压强度非常优异，所以即使从导入管流入壳体内的废气对蜂窝结构体的一侧的端面施加了很大的压力，该蜂窝结构体也不会废气流通方向上发生移动，本发明的废气净化装置具有非常优秀的耐久性。

此外，在图 8(b)中，尽管蜂窝结构体 80 的蜂窝构件外周面上形成的凹凸是像图 5(a)所示的蜂窝结构体 50 那样的阶梯状，但所述蜂窝构件外周面上形成的凹凸当然也可以像图 2 或者图 3 所示那样，是构成蜂窝构件的贯通孔的一部分被削除而使残留部分暴露在外周面上的形式。

垫状保持密封材料 72 将蜂窝结构体 80 保持并固定在壳体 71 内，同时也具有可在使用中对蜂窝结构体 80 进行保温的隔热材料的功能。

对于构成这种垫状保持密封材料 72 的材料没有特别限定，例如可以

举出结晶质氧化铝纤维、氧化铝-氧化硅纤维、莫来石、氧化硅纤维等无机纤维或含有这些无机纤维中不少于一种的纤维等。

另外，还可举出实质上不包括蛭石的无膨胀性垫片、包括少量蛭石的低膨胀性垫片，两者中优选实质上不含蛭石的无膨胀性垫片。

5 对于所述垫状保持密封材料，特别优选无膨胀性陶瓷纤维垫片。

另外，优选垫状保持密封材料 72 中含有氧化铝和/或氧化硅。因为这样垫状保持密封材料 72 的耐热性和耐久性优异。特别优选垫状保持密封材料 72 含有大于或等于 50 重量%的氧化铝。因为即使在 900℃~950℃的高温下，其弹性力也高，并能提高保持蜂窝结构体 80 的能力。

10 另外，优选对垫状保持密封材料 72 进行针刺处理。因为这样构成保持密封材料 72 的纤维之间交缠，弹性力变高，提高了保持蜂窝结构体 80 的能力。

优选如图 8(a)所示，将由这样的材料组成的垫状保持密封材料 72 包缠覆盖蜂窝结构体 80 的几乎整个外周面。因为这样能均匀地夹持蜂窝结构体 80，蜂窝结构体 80 的稳固稳定性优异。

如上所述，本发明的废气净化装置中，本发明的蜂窝结构体被组装在壳体内，处于垫状保持密封材料填充在本发明的蜂窝结构体的蜂窝构件外周面的凹部的状态，所以所述蜂窝构件和垫状保持密封材料之间产生所谓锚定效果，稳固所述蜂窝结构体的稳定性优异。

20 因此，本发明的废气净化装置的耐久性优异，使用期间不会出现由于流入壳体内的废气的压力或蜂窝结构体的温度上升等而使垫状保持密封材料对蜂窝结构体的夹持力降低的情况，或者出现蜂窝结构体的位置发生移动的情况。

25 实施例

以下举出实施例对本发明进行更详细的说明，但本发明不仅限于这些实施例。

(实施例 1)

(1)混合 40 重量%的 γ -氧化铝颗粒(平均粒径 2 μ m)、10 重量%的氧化

硅-氧化铝纤维(平均纤维直径 $10\mu\text{m}$, 平均纤维长度 $100\mu\text{m}$, 长宽比 10) 和 50 重量%的氧化硅溶胶(固体浓度 30 重量%), 相对于 100 重量份的所得混合物, 作为有机粘合剂添加 6 重量份的甲基纤维素、少量增塑剂和少量润滑剂后进一步进行混合、捏合, 得到混合组合物。然后使用挤出成型机对此混合组合物进行挤出成型, 制作粗成型体。该粗成型体为棱柱状 ($34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 300\text{mm}$), 贯通孔的密度为 $31\text{个}/\text{cm}^2$, 孔壁厚度为 0.35mm 。

(2) 接着用微波干燥机和热风干燥机对所述粗成型体进行充分干燥使其成为陶瓷干燥体后, 使用在包括圆板状基体金属部的外周部在内的部分设有磨石的圆板状切削部件对陶瓷干燥体进行外周加工, 以切削其外周的一部分, 制成如图 2(b)及图 2(c)所示的陶瓷干燥体, 其中棱柱的一部分被切除, 贯通孔的一部分在该被切部位露出。

(3)于 400°C 保持 2 小时进行脱脂。之后于 800°C 保持 2 小时进行烧制, 得到形状各异的多种蜂窝单元。

此时, 用固定用夹具保持并固定陶瓷干燥体的外周部分, 该固定用夹具具有与陶瓷干燥体的外形相近的保持部, 以使制得的多孔陶瓷部件中不产生翘曲。然后慢慢升温。

另外, 图 9 表示了该蜂窝单元孔壁的电子显微镜 (SEM) 照片。

可以看出, 此蜂窝单元的氧化硅-氧化铝纤维沿着糊料的挤出方向取向。

(4)接着, 混合 29 重量%的 γ -氧化铝颗粒(平均粒径 $2\mu\text{m}$)、7 重量%的氧化硅-氧化铝纤维(平均纤维直径 $10\mu\text{m}$, 平均纤维长度 $100\mu\text{m}$)、34 重量%的氧化硅溶胶 (固体浓度 30 重量%)、5 重量%的羧甲基纤维素和 25 重量%的水, 制成耐热性的密封材料糊料。用此密封材料糊料结合多个所述多种蜂窝单元, 然后干燥所述密封材料(粘合剂)糊料, 由此制成圆柱状的蜂窝构件。

对于如此制成的蜂窝构件, 使用三维测定机(Mitsutoyo 公司生产的 BH-V507), 按照在所述实施方式中描述本发明的蜂窝结构体时所述的方法, 求出 M2, 结果为 0.0mm 。

此处, 对所述蜂窝构件的外周面进行磨削加工, 使 $M2=0.5\text{mm}$ 。

(5) 接着, 在所述蜂窝构件的外周面上形成密封材料层(涂布层), 该密封材料层(涂布层)的形状是沿着在该蜂窝构件外周面上形成的凹凸的形状, 且该密封材料层(涂布层)的组成与所述密封材料(粘合剂)糊料的组成相同, 由此制成蜂窝结构体, 其中含有蜂窝构件, 蜂窝构件中通过所述密封材料层(粘合剂层)将由碳化硅制成的多个蜂窝单元结合在一起, 并且该蜂窝构件外周面上形成有凹凸。

对于如此制成的蜂窝结构体, 同样使用三维测定机, 按与所述蜂窝构件相同的方法, 求出 $M1$, 结果发现没有凹凸, $M1=0.0\text{mm}$ 。

然后, 对密封材料层(涂布层)进行加工, 以便在蜂窝结构体上设置凹凸, 使 $M1=0.3\text{mm}$ 。

另外, 有关本实施例中制造的蜂窝结构体, 蜂窝单元垂直于长度方向的截面面积为 11.8cm^2 , 在所述蜂窝结构体垂直于长度方向的截面面积中, 垂直与所述蜂窝结构体长度方向的截面上的蜂窝单元的面积总和占 93.5%。

(实施例 2~11, 参考例 1~4 及比较例 1~12)

与实施例 1 相同, 通过对得到的蜂窝构件和蜂窝结构体进行加工并调整表面的凹凸, 分别制成具有表 1 记载的 $M1$ 、 $M2$ 值的蜂窝结构体(蜂窝构件)。

此外, 实施例 10~11 中, 作为密封材料(粘合剂)糊料, 使用的是含有 30 重量%的纤维长度为 $20\mu\text{m}$ 的氧化铝纤维、21 重量%的平均粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 的碳化硅颗粒、15 重量%的氧化硅溶胶、5.6 重量%的羧甲基纤维素以及 28.4 重量%的耐水性密封材料(粘合剂)糊料, 除此以外, 用与实施例 1 相同的方法制作加工蜂窝构件, 然后制造加工蜂窝结构体。

并且, 比较例 1 中, 除了不对得到的蜂窝构件、蜂窝结构体进行加工外, 用与实施例 1 相同的方法制造蜂窝结构体。

[评价试验 1-热冲击试验]

将实施例 1~11、参考例 1~4 和比较例 1~12 涉及各蜂窝结构体放进电炉中, 以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温至目标温度, 在 600°C 或者 800°C

保持 1 小时之后，空气冷却到常温。以肉眼确认此时有无裂纹。其结果见表 1。

[评价试验 2-冲压强度的测定]

在实施例 1~11、参考例 1~4 和比较例 1~12 涉及的各蜂窝结构体的周围，缠上厚 7mm 的无膨胀性氧化铝纤维垫片(三菱化学生产的 MAFTEC)，插入金属制的圆筒壳体中后，用英斯特朗(Instron)试验机施加冲压负荷，测定蜂窝结构体被推动时的强度。其结果见表 1。

表 1

	M1(mm)	M2(mm)	热冲击试验 (600℃)	热冲击试验 (800℃)	冲压强度 (kg)
实施例 1	0.3	0.5	无裂纹	无裂纹	15.0
实施例 2	0.3	3.5	无裂纹	无裂纹	15.0
实施例 3	0.3	7.0	无裂纹	无裂纹	17.0
实施例 4	1.5	0.5	无裂纹	无裂纹	17.0
实施例 5	1.5	3.5	无裂纹	无裂纹	17.0
实施例 6	1.5	7.0	无裂纹	无裂纹	17.0
实施例 7	3.0	0.5	无裂纹	无裂纹	15.0
实施例 8	3.0	3.5	无裂纹	无裂纹	15.0
实施例 9	3.0	7.0	无裂纹	无裂纹	15.0
实施例 10	0.3	0.5	无裂纹	无裂纹	15.0
实施例 11	1.5	7.0	无裂纹	无裂纹	17.0
参考例 1	3.5	0.5	无裂纹	有裂纹	10.0
参考例 2	3.5	3.5	无裂纹	有裂纹	10.0
参考例 3	3.5	7.0	无裂纹	有裂纹	10.0
参考例 4	3.5	8.0	无裂纹	有裂纹	10.0
比较例 1	0.0	0.0	有裂纹	有裂纹	7.0
比较例 2	0.0	0.5	有裂纹	有裂纹	7.0
比较例 3	0.0	3.5	有裂纹	有裂纹	7.0
比较例 4	0.0	7.0	有裂纹	有裂纹	7.0
比较例 5	0.0	8.0	有裂纹	有裂纹	7.0
比较例 6	0.3	0.0	有裂纹	有裂纹	15.0
比较例 7	0.3	8.0	有裂纹	有裂纹	15.0
比较例 8	1.5	0.0	有裂纹	有裂纹	17.0
比较例 9	1.5	8.0	有裂纹	有裂纹	17.0
比较例 10	3.0	0.0	有裂纹	有裂纹	15.0
比较例 11	3.0	8.0	有裂纹	有裂纹	15.0
比较例 12	3.5	0.0	有裂纹	有裂纹	10.0

由表 1 所示结果可知，实施例 1~11 涉及的蜂窝结构体的冲压负荷

大，均大于 15kg，即使在施加热冲击时，实施例 1~11 涉及的蜂窝结构体也没有在蜂窝结构体外周面附近产生一点裂纹等。

另一方面，比较例 1~12 的蜂窝结构体，有的冲压负荷小，有的冲压负荷大，但均不耐热冲击。

5 (实施例 12)

接着制造蜂窝构件的重心 c2 和蜂窝结构体的重心 c1 的位置有偏差的蜂窝结构体。

具体地说，用与实施例 1 相同的方法制造 M2=0.5mm 的蜂窝结构体，然后改变密封材料层(涂布层)的厚度平衡，制作 M2=0.5mm 的蜂窝结构体。

10 (实施例 13~19 以及参考例 5~6)

与实施例 12 的情况相同，通过改变密封材料层(涂布层)的厚度，制造具有表 2 记载的 M1、M2、c1-c2 值的蜂窝构件、蜂窝结构体。此外，实施例 18~19 中，使用与实施例 10~11 中相同的密封材料(粘合剂)糊料，

15 制造具有表 2 记载的 M1、M2、c1-c2 值的蜂窝构件、蜂窝结构体。
用与实施例 1~11 等相同的方法，用氧化铝垫片将实施例 12~19 及参考例 5~6 涉及的蜂窝结构体卷起并插入金属壳体后，施加冲压负荷。

而且，将得到的蜂窝结构体用电炉在 600℃热处理 30 小时，然后同样地测定冲压强度。表 2 所示的热处理后的强度减少率是以百分率表示

20 表 2

	M1 (mm)	M2 (mm)	偏差 (mm)	初期冲压强度 (kg)	600℃热处理 30 小时后的 冲压强度(kg)	强度减少 率(%)
实施例 12	0.5	0.5	0.1	17	12.0	71
实施例 13	0.5	0.5	1.0	17	13.0	76
实施例 14	0.5	0.5	3.0	17	15.0	88
实施例 15	0.5	0.5	5.0	17	15.5	91
实施例 16	0.5	0.5	7.0	17	15.1	89
实施例 17	0.5	0.5	10.0	17	13.5	79
实施例 18	0.5	0.5	3.0	17	15.0	88
实施例 19	0.5	0.5	7.0	17	15.1	89
参考例 5	0.5	0.5	0.0	17	6.0	35
参考例 6	0.5	0.5	11.0	17	10.0	59

如表 2 所示, 在实施例 12~19 中, 强度减少率大于等于 60%, 即热处理后也具有大于等于 60% 的冲压强度, 而在参考例 5~6 中, 强度减少率低于 60%。

此外, 制造实施例 1~19、参考例 1~6 以及比较例 1~12 涉及的蜂窝结构体时, 在蜂窝构件外周面没有出现缺损和裂纹等。

(实施例 20)

(1) 混合 40 重量%的 γ -氧化铝颗粒 (平均粒径 $2\mu\text{m}$)、10 重量%的氧化硅-氧化铝纤维 (平均纤维直径 $10\mu\text{m}$, 平均纤维长度 $100\mu\text{m}$, 长宽比 10) 和 50 重量%的氧化硅溶胶 (固体浓度 30 重量%), 相对于 100 重量份的所得混合组合物, 作为有机粘合剂添加 6 重量份的甲基纤维素、少量增塑剂和少量润滑剂后进一步进行混合、捏合, 得到混合组合物。然后使用挤出成型机对此混合组合物进行挤出成型, 得到粗成型体。

该成型体中的一个是与图 2(a)所示的蜂窝单元 20 基本相同的棱柱, 其大小是 $35\text{mm}\times 35\text{mm}\times 300\text{mm}$, 贯通孔的密度是 $31\text{个}/\text{cm}^2$, 孔壁的厚度是 0.35mm 。

另外还使用所述混合组合物制成与图 2(b)及图 2(c)所示的蜂窝单元 200、210 的形状大致相同的陶瓷成型体, 其中棱柱的一部分被切除, 贯通孔在该被切部位露出。

(2) 然后用微波干燥机和热风干燥机充分干燥所述粗成型体, 于 400°C 保持 2 小时进行脱脂。之后于 800°C 保持 2 小时进行烧制, 得到形状各异的多种蜂窝单元。

在使用所述陶瓷干燥体制造蜂窝单元的工序中, 特别用呈弯曲状态的固定用夹具保持并固定该陶瓷成型体, 从而使所得的多孔陶瓷中产生弯曲。

(3) 接着, 混合 29 重量%的 γ -氧化铝颗粒 (平均粒径 $2\mu\text{m}$)、7 重量%的氧化硅-氧化铝纤维 (平均纤维直径 $10\mu\text{m}$, 平均纤维长度 $100\mu\text{m}$)、34 重量%的氧化硅溶胶 (固体浓度 30 重量%)、5 重量%的羧甲基纤维素和 25 重量%的水, 制成耐热性的密封材料糊料。用此密封材料糊料结合多个所述多种蜂窝单元, 然后干燥所述密封材料(粘合剂)糊料, 由

此制成圆柱状的蜂窝构件。

(4) 接着, 在所述蜂窝构件的外周面上形成密封材料层(涂布层), 该密封材料层(涂布层)的形状是沿着在该蜂窝构件外周面上形成的凹凸的形状, 且该密封材料层(涂布层)的组成与所述密封材料(粘合剂)糊料的组成相同, 由此制成蜂窝结构体, 其中含有蜂窝构件, 蜂窝构件中通过所述密封材料层(粘合剂层)将由碳化硅制成的多个蜂窝单元结合在一起, 并且该蜂窝构件外周面上形成有凹凸。

(实施例 21~27 以及参考例 7~8)

与实施例 20 的情况相同, 通过在蜂窝单元中产生弯曲制造离最小二乘直线的偏差如表 3 所述的蜂窝结构体。此外, 实施例 26~27 中, 作为密封材料(粘合剂)糊料, 使用的是含有 30 重量%的纤维长度为 20 μm 的氧化铝纤维、21 重量%的平均粒径为 0.6 μm 的碳化硅颗粒、15 重量%的硅溶胶、5.6 重量%的羧甲基纤维素以及 28.4 重量%的水的耐热性密封材料(粘合剂)糊料, 除此以外, 用与实施例 20 相同的方法制作离最小二乘直线的偏差如表 3 所述的蜂窝结构体。

对于如此制成的实施例 20~27 以及参考例 7、8 涉及的蜂窝结构体, 使用三维测定机(Mitsutoyo 公司生产的 BH-V507), 按照在所述实施方式中描述本发明的蜂窝结构体时所述的方法, 在平行于所述蜂窝构件的长度方向上等间隔的 5 个位置, 求出蜂窝构件垂直于长度方向的截面曲线的重心距最小二乘曲线的距离与所述重心距该截面曲线的最远点的距离之间的比, 结果为 0.1。

同样地用氧化铝垫片将实施例 20~27 以及参考例 7~8 涉及的蜂窝结构体卷起并插入金属壳体后, 对其施加冲压负荷。

然后, 将其装入电炉在 600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 小时后, 同样地测定冲压强度。

表 3

	M1 (mm)	M2 (mm)	离最小二乘 直线的偏差 (mm)	初期冲压 强度(kg)	600℃热处理 30 小 时的冲压强度 (kg)	强度减少 率(%)
实施例 20	0.5	0.5	0.1	17.0	11.8	69.0
实施例 21	0.5	0.5	1.0	17.0	13.2	78.0
实施例 22	0.5	0.5	3.0	17.0	14.9	88.0
实施例 23	0.5	0.5	5.0	17.0	15.3	90.0
实施例 24	0.5	0.5	7.0	17.0	14.9	88.0
实施例 25	0.5	0.5	10.0	17.0	13.3	78.0
实施例 26	0.5	0.5	1.0	17.0	13.2	78.0
实施例 27	0.5	0.5	7.0	17.0	14.9	88.0
参考例 7	0.5	0.5	0.0	17.0	5.8	34.0
参考例 8	0.5	0.5	11.0	17.0	9.8	58.0

如表 3 所示，在实施例 20~27 中，强度减少率大于等于 60%，而在
5 参考例 7~8 中，强度减少率低于 60%。

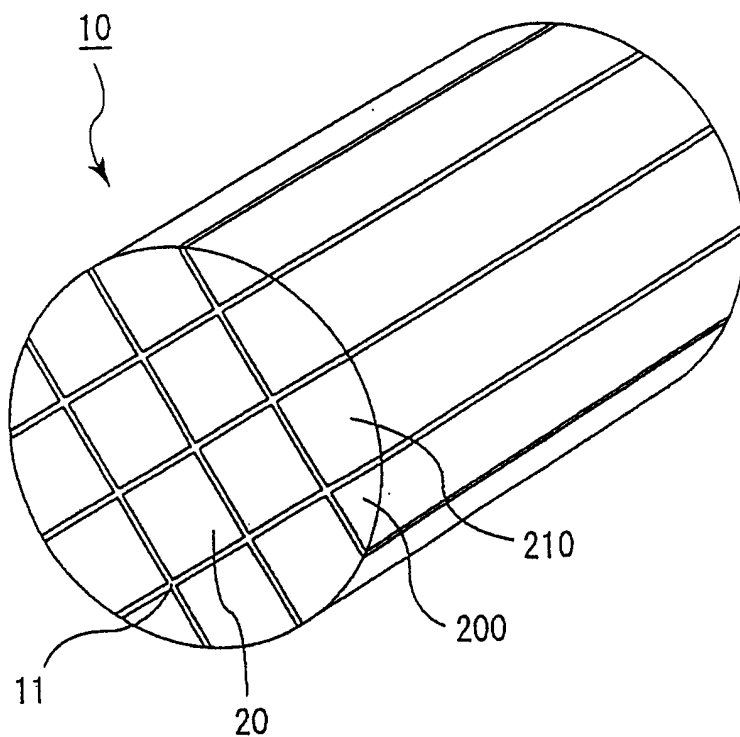


图 1

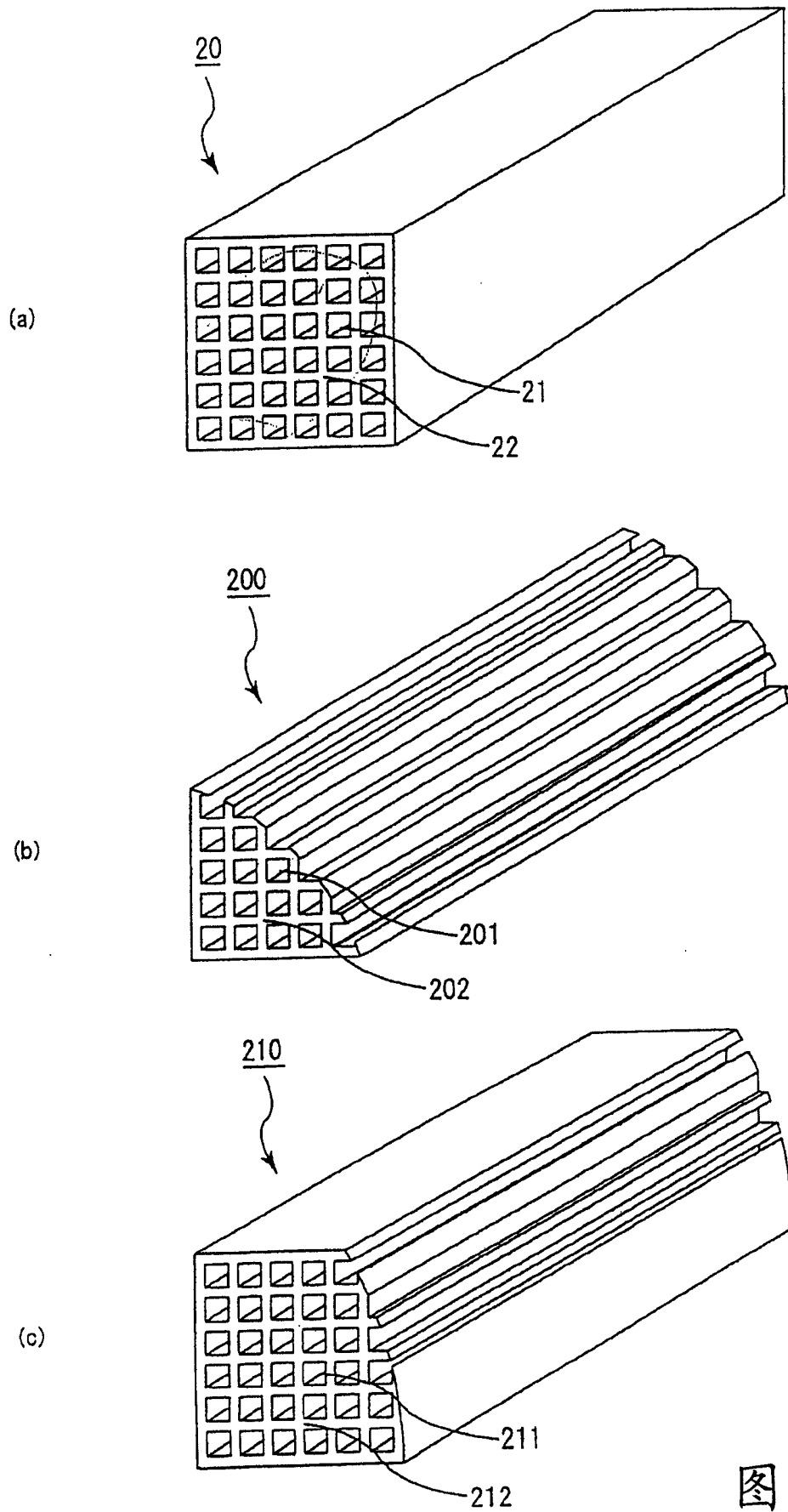


图 2

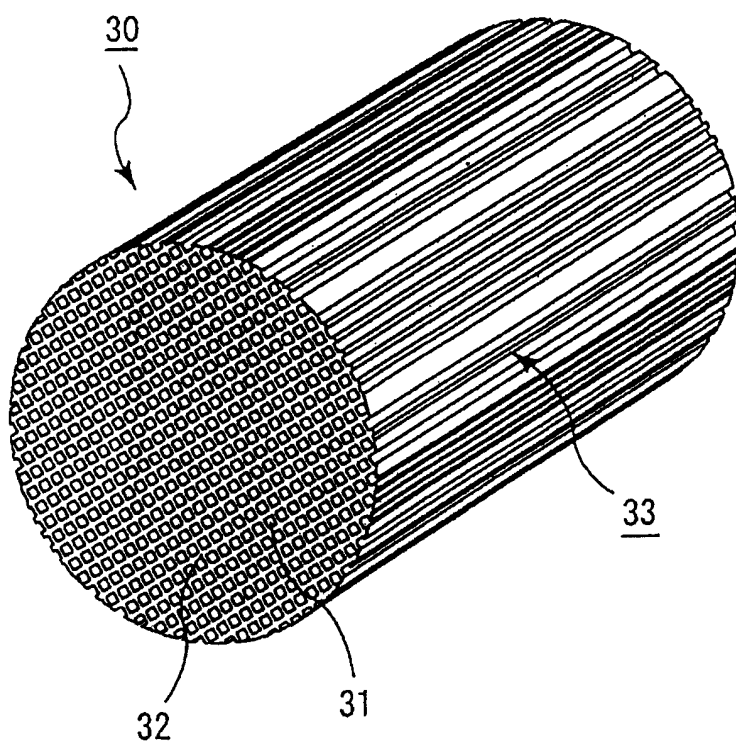


图 3

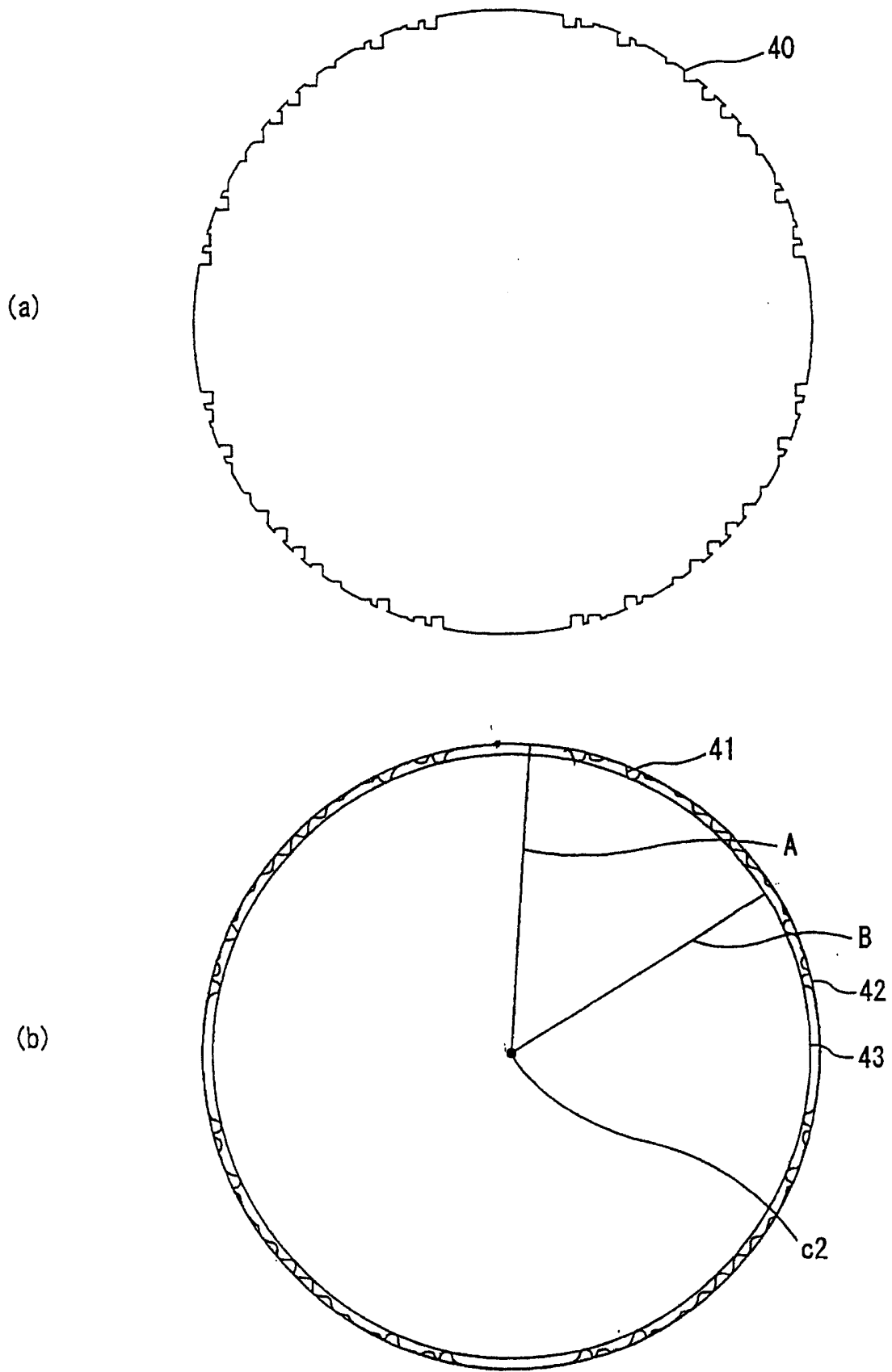


图 4

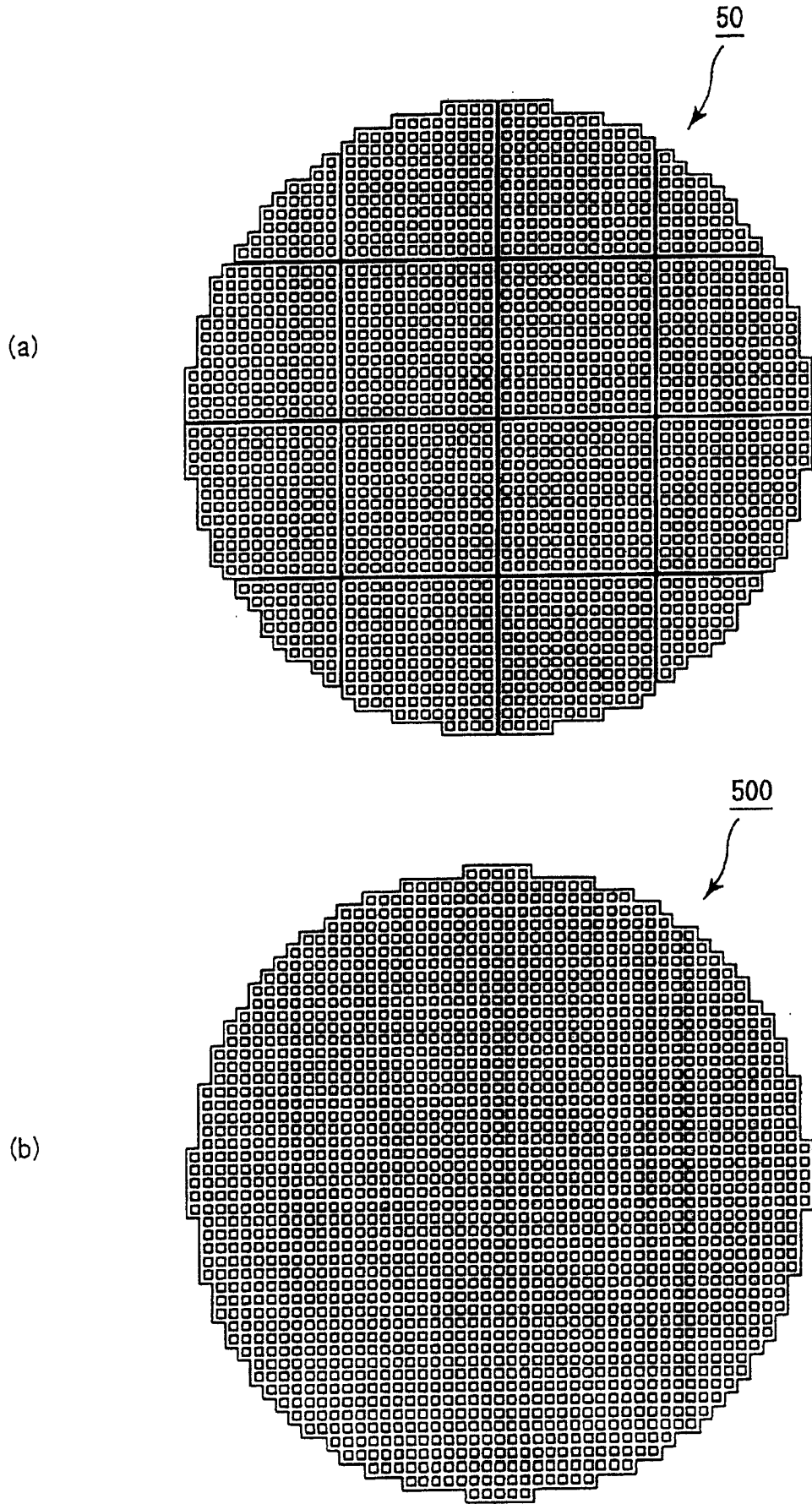


图 5

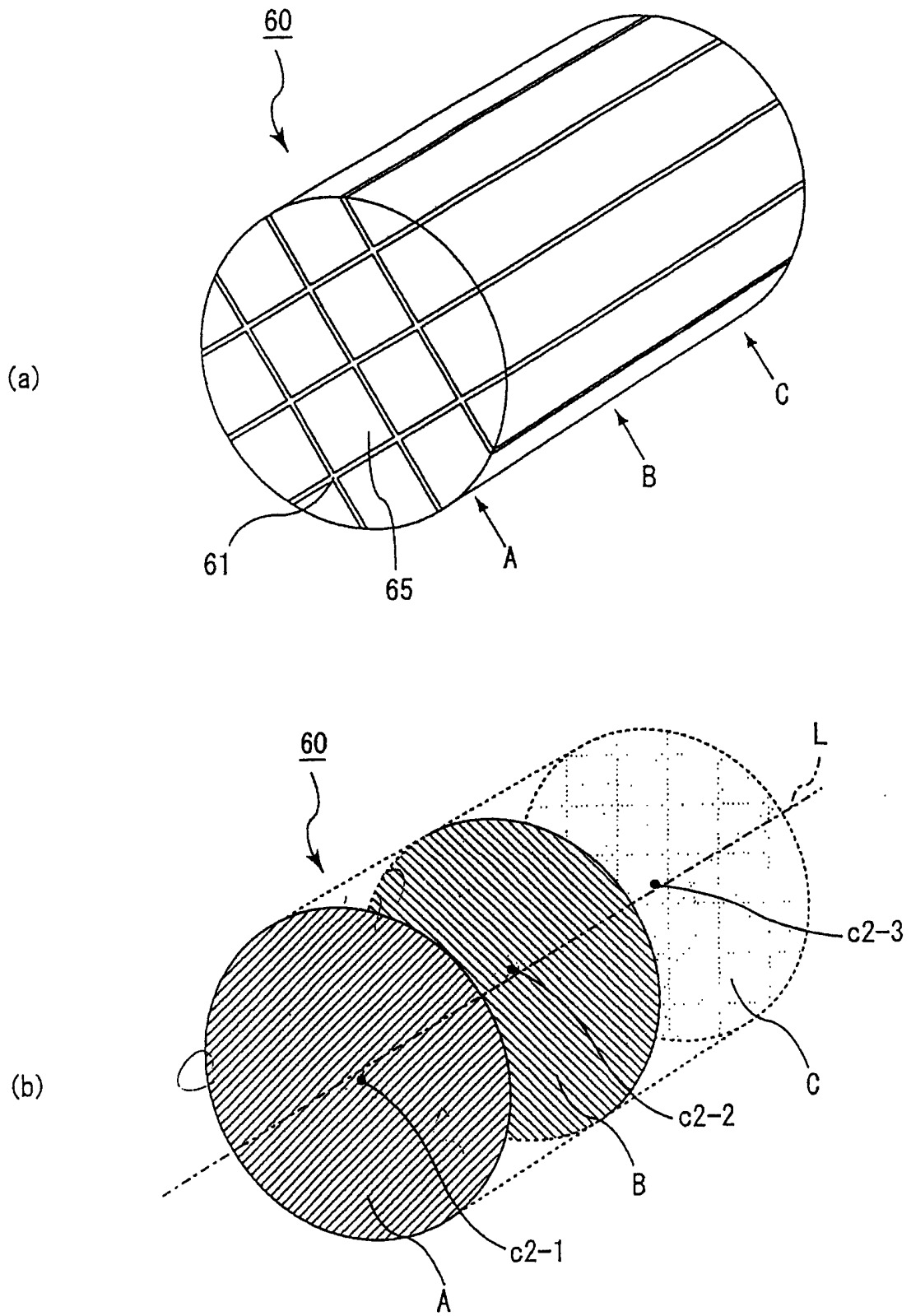


图 6

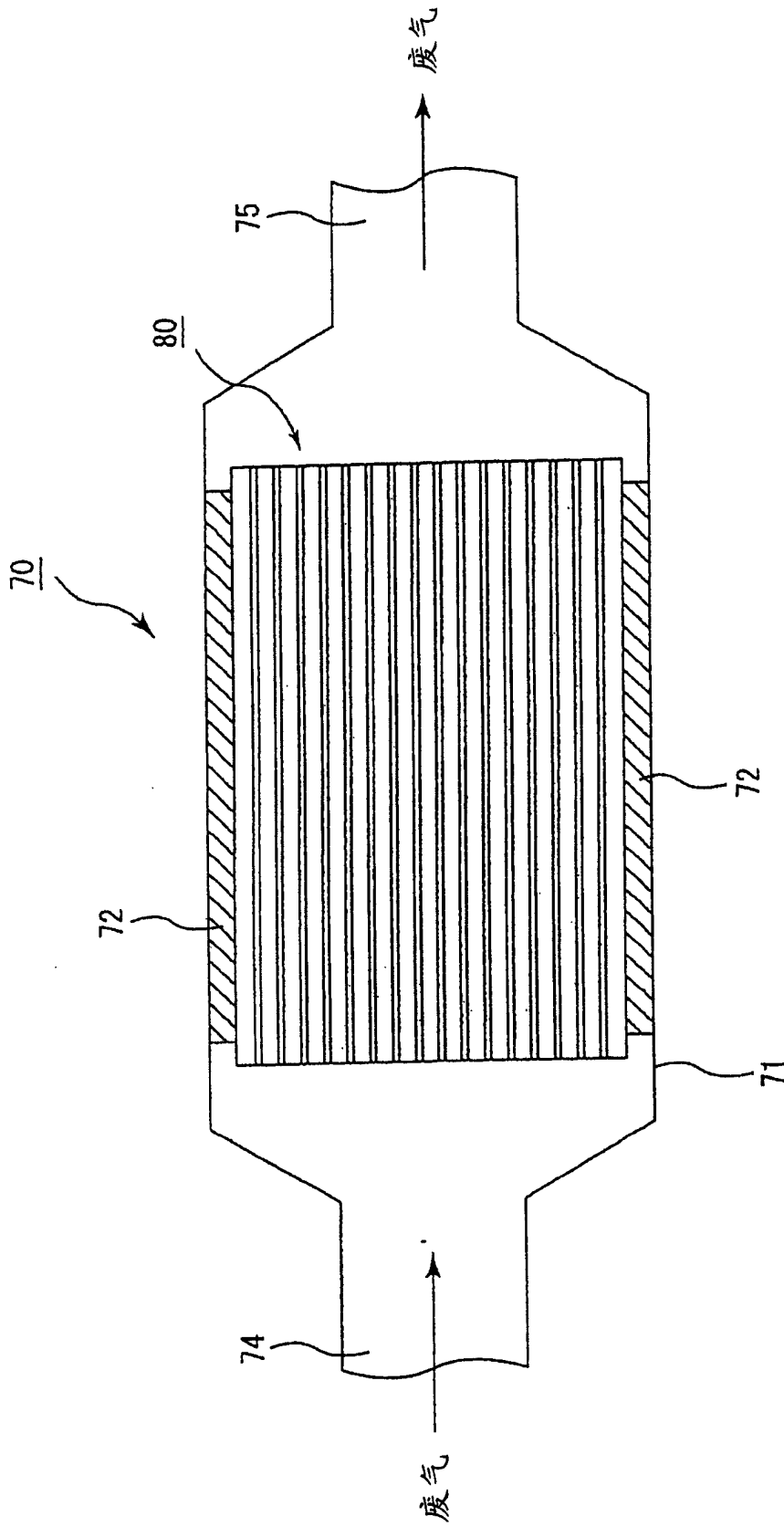


图7

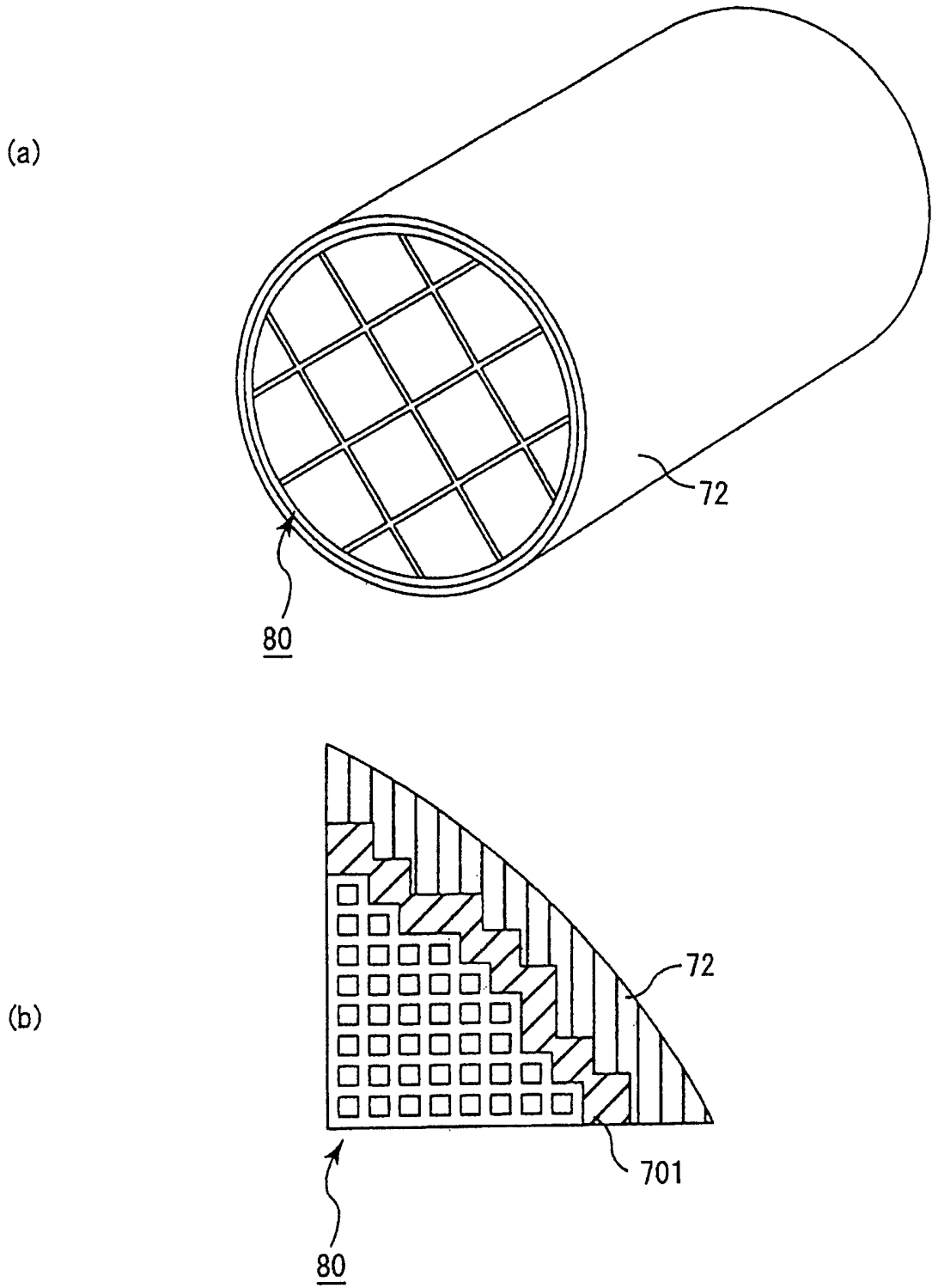


图 8

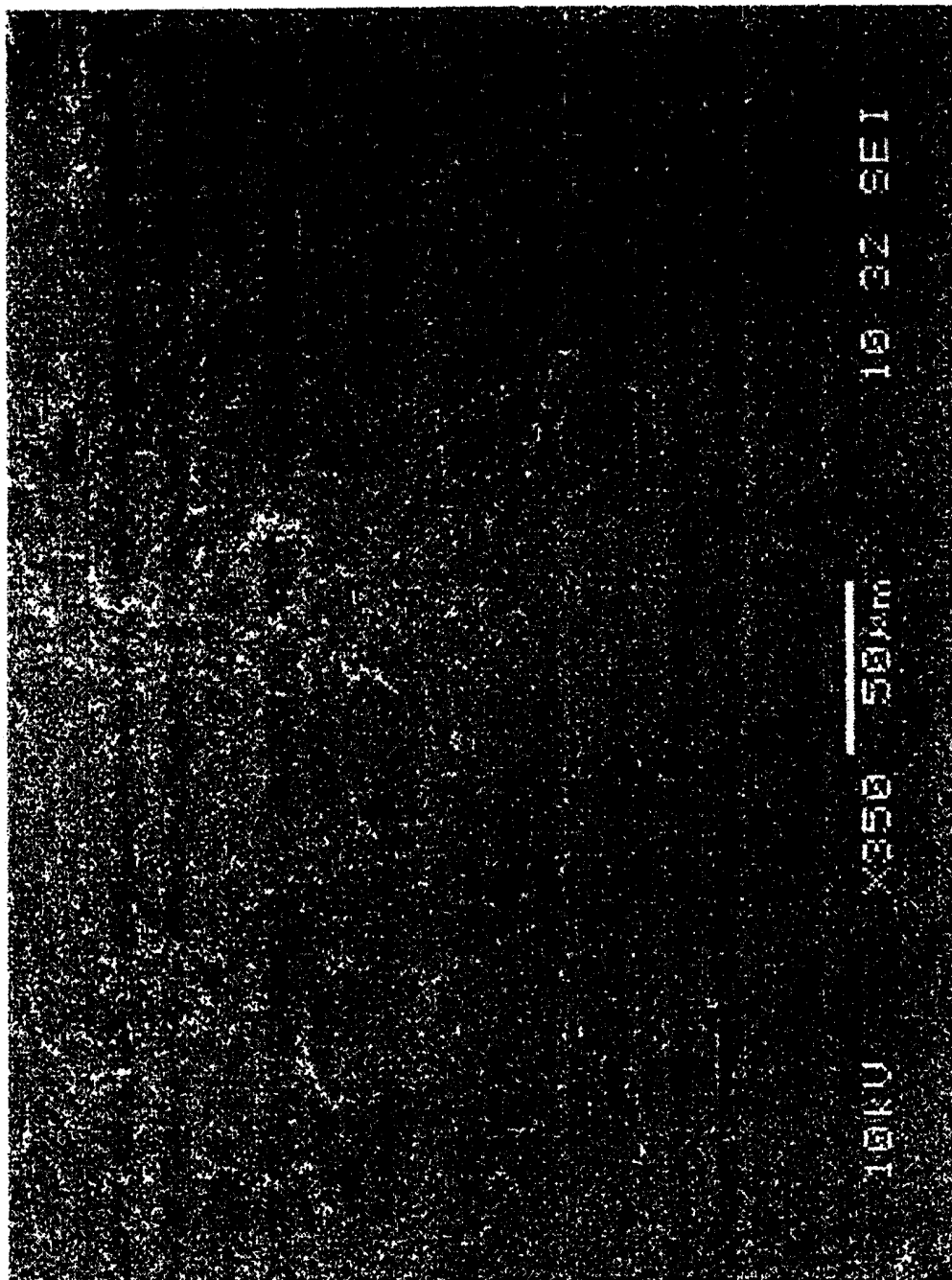


图 9