



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0020547
(43) 공개일자 2009년02월26일

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006.01) *C04B 37/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7024212

(22) 출원일자 2008년10월02일

심사청구일자 2008년10월02일

번역문제출일자 2008년10월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/055457

국제출원일자 2007년03월16일

(87) 국제공개번호 WO 2007/119407

국제공개일자 2007년10월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-073817 2006년03월17일 일본(JP)

(71) 출원인

니뽀 가이시 가부시키키가이샤

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56

엔지케이 어드텍 가부시키키가이샤

일본 기후켄 가니쿤 미타케쵸 미사노 3040

(72) 발명자

마스카와 나오시

일본 아이치켄 기타나고야시 니시노호우 다테이시
128-1-503

와타나베 아츠시

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 니
뽀 가이시 가부시키키가이샤 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태홍, 신정건

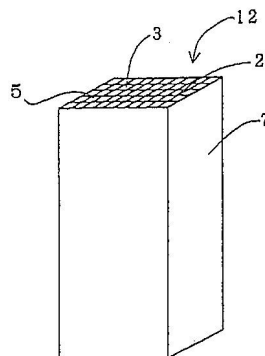
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 허니컴 구조체 및 그것에 이용하는 접합재

(57) 요약

다공질의 칸막이 벽(2)에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀(3)을 갖는 셀 구조체(5)와, 셀 구조체(5)의 외주에 배치된 다공질의 외벽(7)을 구비한 허니컴 세그먼트(12)의 복수개가, 이들 외벽(7)끼리 접합재로 접합됨으로써 일체화되는, 세라믹스로 이루어지는 허니컴 구조체(1)에 있어서, 상기 접합재가 생체 용해성 파이버를 포함하는 것이다. 본 발명의 허니컴 구조체(1)는 종래 사용되어 온 세라믹 파이버를 이용한 것과 동등한 성능을 갖고 있다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

이치카와 슈이치

일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다초 2-56 니
뿐 가이시 가부시킴가이샤 나이

야마카와 오사무

일본 기후켄 가니시 미타케초 미사노 3040 엔지케
이 어드렉 가부시킴가이샤 나이

혼조 데즈히로

일본 기후켄 가니시 미타케초 미사노 3040 엔지케
이 어드렉 가부시킴가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

다공질의 칸막이 벽에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀을 갖는 셀 구조체와, 이 셀 구조체의 외주에 배치된 다공질의 외벽을 구비한 복수개의 허니컴 세그먼트가, 이들 외벽끼리 접합재로 접합됨으로써 일체화되며, 세라믹스로 이루어지는 허니컴 구조체에서,

상기 접합재가 생체 용해성 파이버를 포함하는 것인 허니컴 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 생체 용해성 파이버는 1200℃ 이상의 온도에서 내열성을 갖는 것인 허니컴 구조체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 생체 용해성 파이버는 60 질량%~95 질량%의 SiO_2 를 포함하는 것인 허니컴 구조체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생체 용해성 파이버의 알칼리 금속 산화물의 함유량은 2 질량% 이하인 것인 허니컴 구조체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재는 무기입자와 콜로이드상 산화물 중 어느 하나 또는 양자를 더 포함하는 것인 허니컴 구조체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 접합재에 포함되는 상기 무기입자는 탄화규소인 것인 허니컴 구조체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재는 무기바인더를 더 포함하는 것인 허니컴 구조체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재는 유기바인더를 더 포함하는 것인 허니컴 구조체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생체 용해성 파이버의 평균 길이는 10 μm ~600 μm 이고, 그 평균 직경은 0.1 μm ~10 μm 인 것인 허니컴 구조체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재로서 이용되는 접합재 슬러리의 pH는 0.5~10인 것인 허니컴 구조체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 4점 굽힘 강도는 100 kPa~3000 kPa인 것인 허니컴 구조체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 압축 영률은 5 MPa~500 MPa인 것인 허니컴 구조체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 열전도율은 $0.1 \text{ W/mK} \sim 10 \text{ W/mK}$ 인 것인 허니컴 구조체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 열팽창 계수는 $1 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 인 것인 허니컴 구조체.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 열용량은 $400 \text{ Jm}^3/\text{K} \sim 4500 \text{ Jm}^3/\text{K}$ 인 것인 허니컴 구조체.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 기공률은 17%~70%인 것인 허니컴 구조체.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재의 밀도는 $0.5 \text{ g/cm}^3 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ 인 것인 허니컴 구조체.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접합재에 의해 형성되는 층의 두께는 $0.1 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ 인 것인 허니컴 구조체.

청구항 19

내열성이 1200°C 이상이고, SiO_2 가 60 질량%~95 질량% 포함되는 생체 용해성 파이버를 함유하는 세라믹 접합재.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 허니컴 구조체 및 그것에 이용하는 접합재에 관한 것이다. 더 자세히는, 생체 용해성 파이버를 포함함으로써, 환경 안전성이 개선된 허니컴 구조체에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 내연기관, 보일러, 화학반응기기, 및 연료 전지용 개질기 등의 촉매 작용을 이용하는 촉매용 담체, 또는 배출가스 내의 미립자, 특히 디젤 미립자의 포집 필터(디젤 파티큘레이트 필터: 이하, 「DPF」이라 함) 등에, 세라믹으로 이루어지는 허니컴 구조체가 이용되고 있다.
- <3> 이러한 목적으로 사용되는 허니컴 구조체는, 일반적으로 도 2a 및 도 2b에 도시하는 바와 같이, 다공질의 칸막이 벽(24)에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀(23)을 가지며, 단부면이 체크무늬형을 나타내도록, 인접하는 셀(23)이 서로 반대측이 되는 한쪽 단부에서 밀봉된 구조를 갖는다. 이러한 구조를 갖는 허니컴 구조체(21)에 있어서, 피처리 유체는 유입 구멍측 단부면(25)이 밀봉되어 있지 않은 셀(23), 즉 유출 구멍측 단부면(26)에서 단부가 밀봉되어 있는 셀(23)에 유입하고, 다공질의 칸막이 벽(24)을 통과하여 옆의 셀(23), 즉 유입 구멍측 단부면(25)에서 단부가 밀봉되며, 유출 구멍측 단부면(26)이 밀봉되어 있지 않은 셀(23)로부터 배출된다. 이 때, 칸막이 벽(24)이 필터가 되고, 예컨대 DPF로서 사용한 경우에는, 디젤 엔진으로부터 배출되는 그을음(Soot) 등의 입자상 물질(파티큘레이트·매터: 이하 「PM」이라함)이 칸막이 벽(24)에 포착되어 칸막이 벽(24) 위에 퇴적한다.
- <4> 이와 같이 사용되는 허니컴 구조체는, 배기가스의 급격한 온도 변화나 국소적인 발열에 의해 허니컴 구조 내의 온도 분포가 불균일해지고, 허니컴 구조체에 크랙을 발생시키는 등의 문제가 있었다. 특히 DPF로서 사용하는 경우에는, 저장된 그을음 등의 입자상 물질을 연소시켜 제거하여 재생하는 것이 필요하며, 이 때에 국소적인 고온화가 일어나고, 재생 온도의 불균일화에 의한 재생 효율의 저하 및 큰 열응력에 의한 크랙이 발생하기 쉽다고

하는 문제가 있었다.

- <5> 그런데, 복수의 관통된 셀을 설치한 세라믹제의 허니컴 구조체는, 디젤 기관으로부터 배출되는 입자상 물질(PM)을 포집하는 디젤 퍼티큘레이트 필터(DPF) 등의 고온, 부식성 가스 분위기 하에서 사용되는 집진용 필터로서 이용한 경우, PM의 이상 연소에 수반하는 국부적인 발열, 배기가스의 급격한 온도 변화가 부여하는 열 충격 등에 의해, 구조체 내부에 불균일한 온도 분포가 발생하고, 열 응력이 작용한다. 그 결과, 상기 세라믹제의 허니컴 구조체는 크랙의 발생이나 용손(溶損)을 초래할 가능성이 있다.
- <6> 이 때문에, 허니컴 구조체를 복수로 분할한 세그먼트를 접합체에 의해 접합하는 방법이 제안되어 있다. 구체적으로는, 다수의 허니컴체(세그먼트)를 불연속적인 접합체로 접합하는 허니컴 구조체의 제조 방법이 개시되어 있다(예컨대 특허문헌 1 참조).
- <7> 또한, 세라믹스 재료로 이루어지는 허니컴 구조의 매트릭스 세그먼트를 압출 성형하고, 소성 후 그 외주부를 가공하여 평활하게 한 후, 그 접합부에 소성 후의 광물 조성이 매트릭스 세그먼트와 실질적으로 동일하며, 열팽창율의 차가 800℃에서 0.1% 이하가 되는 세라믹스 접합체를 도포하고, 소성하는 내열 충격성 회전 축열식 세라믹 열 교환체의 제조법이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 2 참조).
- <8> 또한, 코디어라이트의 허니컴 세그먼트를, 동일하게 코디어라이트 시멘트로 접합한 세라믹스 허니컴 구조체가 개시되어 있다(예컨대 비특허문헌 1 참조).
- <9> 이러한 허니컴 세그먼트를 접합체를 이용하여 일체화하는 허니컴 구조체에 있어서, 허니컴 세그먼트끼리의 접합 강도를 확보하는 것은 중요한 과제이지만, 접합층과 허니컴 세그먼트와의 열팽창율이나 소성에 의한 수축률의 차등에 기인하여 접합층에 금이 가거나, 접합층 자체가 박리되는 등의 접합 결함이 생기는 경우가 있었다. 특히 대형, 구체적으로는, 그 유로(셀) 길이가 50 mm 이상의 허니컴 구조체의 경우, 접합층과 허니컴 세그먼트와의 열팽창량이나 소성에 의한 수축량 등의 차가 현저히 증대하기 때문에, 대형이면서도, 그 접합층(접합부)에 아무런 접합 결함이 생기지 않는 허니컴 구조체를 얻는 것은 어렵다고 하는 문제가 있었다.
- <10> 이러한 문제를 해결하기 위해, 복수개의 허니컴 세그먼트끼리가, 이들 접합부에서 크랙이나 박리 등의 접합 문제점을 발생시키지 않고 확실하게 접합되는 허니컴 구조체, 및 이러한 특성을 갖는 허니컴 구조체의 제조 방법, 및 접합부에서 크랙이나 박리 등의 접합 문제점을 발생시키지 않는 피접합체를 접합하는 것이 가능한 접합체로서, 다공질의 칸막이 벽에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀을 갖는 셀 구조체와, 상기 셀 구조체의 외주에 배치된 다공질의 외벽을 구비한 허니컴 세그먼트의 복수개가, 이들 상기 외벽끼리 접합체로 접합되는 것에 의해 일체화되는, 세라믹스로 이루어지는 허니컴 구조체로서, 상기 접합체가 콜로이드알실리카 등을 포함하고, 건조하여 상기 외벽에 접합층을 형성하며, 상기 외벽끼리 상기 접합층을 통해 접합되는 허니컴 구조체가 제안되어 있다(특허문헌 3 참조).
- <11> 더 나아가서는, 긴 길이 방향을 따라 병렬하는 복수의 관통 구멍을 가지며, 이들 관통 구멍의 각 단부면은, 각각 체크무늬형으로 밀봉되어 있고, 가스의 입구측과 출구측에서는 개폐가 역 관계이며, 그리고 이들 관통 구멍의 인접하는 것끼리는, 다공질인 칸막이 벽을 통하여 서로 통기 가능하게 한 세라믹 부재를, 복수개 겹쳐서 집합체로 한 세라믹 구조체에서, 상기 각 세라믹 부재의 상호간에, 적어도 무기섬유, 무기바인더, 유기바인더 및 무기입자로 이루어지는 것을 충전하고, 건조하며, 경화하여, 상기 무기섬유와, 무기입자와, 무기바인더의 가열소성에 의해 생성하는 세라믹스가, 3차원적으로 교차하는 구조의 탄성질 시일재를 만들고, 그 시일재를 통해 상기 각 세라믹 부재가 일체로 접착되어 있으며, 특히 상기 무기입자로서, 탄화규소, 질화규소, 및 질화붕소로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 무기분말 또는 위스커를 이용하는 것을 특징으로 하는 세라믹 구조체가 제안되어 있고, 무기섬유로서는 실리카-알루미나, 멸라이트, 알루미나 및 실리카로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 세라믹 파이버가 제안되어 있다(특허문헌 4 참조).
- <12> 종래의 세라믹 파이버에서는, 입자 직경이나 조성이나 존재 형태가 어느 일정값 이내의 조건을 만족시켰을 때에 인체에 영향을 미칠 가능성이 있는 것을 고려해야 했다. 따라서 건강을 배려한 허니컴 구조체의 제조에 대해서, 상기 종래 기술과는 전혀 새로운 접근법이 요구되고 있다.
- <13> 이러한 것으로부터, 생체 용해성 파이버를 이용한 허니컴 구조체로서, 생체 용해성 파이버를 이용한 부직포로 형성되는 것이 제안되어 있고, 이 허니컴 구조체는 평판 형상의 부직포와 파형상의 부직포를 교대로 적층하여 형성한 것이며, 부직포는 생체 용해성 파이버와 바인더를 초조(抄造)한 것이다(특허문헌 5 참조). 따라서 이 특허문헌 5의 허니컴 구조체에는 바인더의 존재가 불가결하고, 종래부터 사용되어 온 허니컴 구조체, 및 그 접합체에 이용할 수는 없었다. 또한 그 내열성에 대해서도, 800℃ 이상이기 때문에, 내연기관, 보일러, 화학반응

기기, 및 연료 전지용 개질기 등의 촉매 작용을 이용하는 촉매용 담체, 또는 배출 가스 내의 PM을 포집하는 DPF 등으로서 이용되는 세라믹스로 이루어지는 허니컴 구조체에 요구되는 1200℃ 이상의 사용에도 견딘다고 하는 점에서 충분하지 않았다.

- <14> 특허문헌 1: 미국 특허 제4335783호 공보
- <15> 특허문헌 2: 일본 특허 공고 소61-51240호 공보
- <16> 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2005-154202호 공보
- <17> 특허문헌 4: 일본 특허 제3121497호 공보
- <18> 특허문헌 5: 일본 특허 공개 제2003-105662호 공보
- <19> 비특허문헌 1: SAE 논문 860008(1986년)

발명의 상세한 설명

- <20> 본 발명은, 이러한 종래 기술이 갖는 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 인체의 건강에의 영향을 고려할 필요는 없고, 종래 일반적으로 사용되어 온 세라믹 파이버를 접합재에 포함하는 허니컴 구조체와 동등한 성능을 갖는 허니컴 구조체를 제공한다. 더 나아가서는 허니컴 구조체의 접합재로서, 인체의 건강에의 영향을 고려할 필요가 없는 파이버를 사용한 접합재를 제안하는 것에 있다.
- <21> 상기 과제 해결을 위해, 발명자는 예의 연구를 계속한 결과, 이하의 발명에 도달하였다. 즉, 본 발명에 의하면 이하의 허니컴 구조체, 및 그 제조에 이용하는 접합재가 제공된다.
- <22> [1] 다공질의 칸막이 벽에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀을 갖는 셀 구조체와, 이 셀 구조체의 외주에 배치된 다공질의 외벽을 구비한 복수개의 허니컴 세그먼트가, 이들 외벽끼리 접합재로 접합됨으로써 일체화되며, 세라믹스로 이루어지는 허니컴 구조체에서,
- <23> 상기 접합재가 생체 용해성 파이버를 포함하는 허니컴 구조체.
- <24> [2] 상기 생체 용해성 파이버는 1200℃ 이상의 온도에서도 내열성을 갖는 [1]에 기재한 허니컴 구조체.
- <25> [3] 상기 생체 용해성 파이버는 60 질량%~95 질량%의 SiO₂를 포함하는 것인 상기 [1] 또는 [2] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <26> [4] 상기 생체 용해성 파이버의 알칼리 금속 산화물의 함유량은 2 질량% 이하인 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <27> [5] 상기 접합재는 무기입자와 콜로이드상 산화물 중 어느 하나 또는 양자를 더 포함하는 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <28> [6] 상기 접합재에 포함되는 상기 무기입자는 탄화규소인 상기 [5] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <29> [7] 상기 접합재는 무기바인더를 더 포함하는 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <30> [8] 상기 접합재는 유기바인더를 더 포함하는 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <31> [9] 상기 생체 용해성 파이버의 평균 길이는 10 μm~600 μm이고, 그 평균 직경은 0.1 μm~10 μm인 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <32> [10] 상기 접합재로서 이용되는 접합재 슬러리의 pH는 0.5~10인 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <33> [11] 상기 접합재의 4점 굽힘 강도는 100 kPa~3000 kPa인 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <34> [12] 상기 접합재의 압축 영률은 5 MPa~500 MPa인 상기 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <35> [13] 상기 접합재의 열전도율은 0.1 W/mK~10 W/mK인 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <36> [14] 상기 접합재의 열팽창 계수는 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 인 상기 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.

- <37> [15] 상기 접합재의 열용량은 $400 \text{ Jm}^3/\text{K} \sim 4500 \text{ Jm}^3/\text{K}$ 인 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <38> [16] 상기 접합재의 기공률은 17%~70%인 상기 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <39> [17] 상기 접합재의 밀도는 $0.5 \text{ g/cm}^3 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ 인 상기 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <40> [18] 상기 접합재에 의해 형성되는 층의 두께는 $0.1 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ 인 상기 [1]~[17] 중 어느 하나에 기재한 허니컴 구조체.
- <41> [19] 내열성이 1200°C 이상이고, SiO_2 가 60 질량%~95 질량% 포함되는 생체 용해성 파이버를 함유하는 세라믹 접합재.
- <42> 본 발명의 허니컴 구조체는, 인체 건강에의 영향을 고려할 필요가 없는 성분에 의한 접합재를 건조하여 접합층을 형성하고, 이 접합층을 통해 외벽끼리를 접합한 것이기 때문에, 환경 안전성이 개선되어 있다. 또한 본 발명의 허니컴 구조체는, 허니컴 세그먼트끼리 접합부에서 크랙이나 박리 등의 접합 문제점을 발생시키지 않고 확실하게 접합되는 효과를 나타낸다.

실시예

- <50> 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여, 적절하게 설계의 변경, 개량 등이 가해지는 것이 이해되어야 한다.
- <51> 도 1a~도 1c는, 본 발명의 허니컴 구조체의 일 실시형태를 설명하는 도면이고, 도 1a는 허니컴 세그먼트의 사시도, 도 1b는 허니컴 구조체의 사시도, 도 1c는 허니컴 구조체의 평면도를 도시한다. 본 실시형태의 허니컴 구조체(1)는 다공질의 칸막이 벽(2)에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀(3)을 갖는 셀 구조체(5)와, 셀 구조체(5)의 외주에 배치된 다공질의 외벽(7)을 구비한 허니컴 세그먼트(12)의 복수개가, 이들 외벽(7)끼리 접합재로 접합됨으로써 일체화되는 것이고, 접합재는 생체 용해성 파이버를 포함하고 있다. 본 실시형태의 허니컴 구조체(1)는, 이 접합재가 건조되어 외벽(7)에 접합층(8)을 형성하고, 외벽(7)끼리 접합층(8)을 통해 접합되는 것이다.
- <52> 「생체 용해성 파이버」란, 생리학적 액체 내에서 비내구성을 가지며, 발암 분류의 규제 대상 외가 되는 것을 말한다. 생리학적 액체란, 예컨대 생리식염수(0.9% 염화나트륨 용액), 완충용액, 유사체액, 혈청을 들 수 있다. 유사체액은 사람의 혈장 성분과 거의 같게 한 수용액이다.
- <53> 「파이버」란, 폭보다 큰 길이를 갖는 재료를 의미한다. 구체적인 실시형태에서, 파이버의 길이가 직경의 적어도 5배인 것, 적어도 10배인 것, 또는 적어도 100배인 것 등, 목적에 따라서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.
- <54> 일반적으로, 생체 용해성 파이버는 약 1년 이내에 생리학적 액체에 용해 또는 실질적으로 용해되는 것이다. 「실질적으로 용해된다」란, 적어도 약 75 질량%가 용해되는 것을 의미한다.
- <55> 본 실시형태에 이용되는 생체 용해성 파이버는, 일반적으로 예컨대 Na_2O , K_2O , CaO , MgO , P_2O_5 , Li_2O 및 BaO , 또는 이들과 실리카의 조합과 같은 무기산화물을 포함하고 있다. 그 외의 금속 산화물 또는 그 외의 세라믹 성분을 생체 용해성 파이버에 포함시킬 수 있다. 단, 이들 성분 자신에게는 원하는 용해성은 없고, 전체로서 파이버가 생리학적 액체 내에서 분해 가능해지는 충분히 적은 양으로 존재하고 있다. 이러한 금속 산화물로서는, 예컨대 Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 및 산화철을 들 수 있다. 또한, 생체 용해성 파이버는 파이버가 생리학적 액체 내에서 분해될 수 있는 양으로 금속 성분을 포함할 수도 있다.
- <56> 본 실시형태에 이용되는 생체 용해성 파이버는, SiO_2 의 함유량이 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 특히 65 질량% 내지 95 질량%인 것이 바람직하다. 이러한 조성의 생체 용해성 파이버는 접합재 내에 무기바인더를 이용했을 때에 파이버를 고정화하기 때문에 바람직하고, 충분한 강도를 발휘하기 때문에 바람직하며, 더 나아가서는 내열성을 갖게 하기 때문에 특히 바람직하다.
- <57> 또한, 본 실시형태에 이용되는 생체 용해성 파이버는, 알칼리 금속 산화물의 함유량이 2 질량% 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 알칼리 금속 산화물로서는, 예컨대 Na_2O , K_2O 를 들 수 있다. 알칼리 금속 산화물의 함유량

이 2 질량% 이하이면 고온, 예컨대 1200℃ 이상의 고온으로 사용할 때의 접합재의 강도의 저하를 막을 수 있다.

- <58> 본 실시형태에 이용되는 생체 용해성 파이버로서는, 예컨대 실리카, 마그네슘, 또는 실리카, 마그네슘 및 칼슘의 산화물을 포함하고 있는 것을 들 수 있다. 이러한 파이버는, 일반적으로 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘마그네슘 실리케이트 파이버라고 부르고 있다.
- <59> 생체 용해성 파이버는, 예컨대 신닛카 서멀세라믹스 주식회사에서 수퍼 울의 상품명으로 판매되고 있다. 예컨대 수퍼 울 607은 60 질량%~70 질량%의 SiO_2 , 25 질량%~35 질량%의 CaO , 4 질량%~7 질량%의 MgO 및 미량의 Al_2O_3 를 함유하고 있다. 수퍼 울 607 맥스는 60 질량%~70 질량%의 SiO_2 , 16 질량%~22 질량%의 CaO , 12 질량%~19 질량%의 MgO , 및 미량의 Al_2O_3 를 함유하고 있다.
- <60> 본 실시형태에 이용되는 생체 용해성 파이버는 여러 가지 평균 직경 및 평균 길이를 가질 수 있다. 예컨대 시판되는 것은, 약 0.05 μm ~약 15 μm 의 범위의 평균 파이버 직경을 갖고 있다. 특히 생체 용해성 파이버로서는 0.1 μm ~10 μm 의 범위의 평균 파이버 직경을 갖고 있는 것을 적합하게 이용할 수 있다. 장축 방향의 평균 길이는 10 μm ~600 μm 인 것이 바람직하고, 50 μm ~400 μm 인 것이 더 바람직하다. 장축 방향의 평균 길이가 10 μm 미만이고, 접합재로 이루어지는 접합층에 탄력성을 부여할 수 없는 경우가 있으며, 600 μm 를 초과하면, 도포성이 저하되는 경우가 있다.
- <61> 본 실시형태에 이용되는 접합재에는, 생체 용해성 파이버가 함유되지만, 이것 외에, 예컨대 무기바인더, 유기바인더, 무기입자, 발포입자 등이 함유되는 것이 바람직하다.
- <62> 상기한 무기바인더로서는, 예컨대 실리카졸, 알루미늄나졸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- <63> 상기한 유기바인더로서는, 예컨대 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스(MC) 등을 들 수 있다. 접합재와 세그먼트의 계면의 밀착성을 향상시키는 것에 효과가 있다. 무기입자로서는, 예컨대 탄화규소, 질화규소, 코디어라이트, 알루미늄나, 멀라이트 등의 세라믹스를 들 수 있다.
- <64> 또한, 본 실시형태의 허니컴 구조체를 제조할 때에 이용되는 접합재의 슬러리는, 그 pH가 0.5~10의 범위인 것이 바람직하고, 2~8의 범위인 것이 더 바람직하다. pH가 0.5 미만, 또는 10 이상이면, 슬러리의 안정성이 저하되고, 도포성이 저하되는 경우가 있다. 또한 실리카졸, 알루미늄나졸 등의 무기바인더끼리의 결합이 저해되고, 접합재에 크랙이 생기기 쉬워지는 경우가 있다.
- <65> 본 실시형태의 허니컴 구조체에서는, 접합재(접합층)의 4점 굽힘 강도는 100 kPa~3000 kPa의 범위인 것이 바람직하다. 접합재의 4점 굽힘 강도가 100 kPa 미만이면, 복수의 허니컴 세그먼트가 접합재로 일체화되어 있는 허니컴 구조체에서, 접합 부분에서의 강도를 확보할 수 없고, DPF에서의 재생시에 생기는 급격한 열응력에 의해 접합 부분이 파단되는 경우가 있다. 한편 3000 MPa보다 커지면, 응력을 완화시킬 수 없고, DPF에서의 재생시에 생기는 급격한 열응력에 의해 허니컴 세그먼트에 크랙이 생겨 파손되는 경우가 있다. 더 바람직한 4점 굽힘 강도는 500 kPa~2000 kPa의 범위이다. 또한, 본 명세서에 말하는 4점 굽힘 강도는 JIS R 1601의 [파인세라믹스의 굽힘 강도 시험 방법]에 준거하여 측정된 값이다.
- <66> 본 실시형태에 이용되는 접합재(접합층)의 Z축 방향의 압축 영률은 5 MPa~500 MPa의 범위인 것이 바람직하다. 접합재의 Z축 방향의 압축 영률이 5 MPa 미만이면, 허니컴 세그먼트 내에 온도 분포를 가졌을 때에, 허니컴 세그먼트 자체의 변형이 커져 크랙이 발생하는 경우가 있다. 한편 500 MPa보다 커지면, 허니컴 세그먼트의 길이에 상관없이, 복수의 허니컴 세그먼트가 접합재로 일체화된 허니컴 구조체에서, 응력을 완화시킬 수 없고, DPF에서의 재생시에 생기는 급격한 열응력에 의해 외주부가 파손되는 경우가 있다. 더 바람직한 압축 영률은 5 MPa~100 MPa의 범위이다. 또한, 본 명세서에 언급되는 접합재의 Z축 방향의 압축 영률은 하중과 변위 곡선으로부터 산출한 값이다.
- <67> 본 실시형태에 이용되는 접합재(접합층)의 기공률은 17%~70%인 것이 바람직하고, 22%~54%인 것이 더 바람직하다. 기공률이 17% 미만이면, 영률이 커져 응력 완화 기능을 충분히 발휘할 수 없는 경우가 있고, 70%를 초과하면, 허니컴 세그먼트와 접합재와의 접합 강도가 저감되는 경우가 있다. 또한 기공률은 수은 포로시미터(porosimeter) 또는 아르키메데스법에 의해 측정할 수 있다. 상기한 기공률의 값은 아르키메데스법에 의해 측정된 값이다.
- <68> 본 실시형태에 이용되는 접합재(접합층)의 부피 밀도는 0.5 g/cm³~3 g/cm³인 것이 바람직하고, 0.8 g/cm³~2

g/cm^3 인 것이 더 바람직하다. 부피 밀도가 3 g/cm^3 를 초과하면, 영률이 커져 응력 완화 기능을 충분히 발휘할 수 없는 경우가 있고, 0.5 g/cm^3 미만에서는 허니컴 세그먼트와 접합재와의 접합 강도가 저감하는 경우가 있다. 또한, 본 명세서에서 언급되는 부피 밀도는, 아르키메데스법에 의해 측정된 값이다.

<69> 본 실시형태에 이용되는 접합재(접합층)의 열전도율은 $0.1 \text{ W/mK} \sim 10 \text{ W/mK}$ 인 것이 바람직하고, $0.3 \text{ W/mK} \sim 5 \text{ W/mK}$ 인 것이 더 바람직하다. 열전도율이 0.1 W/mK 미만에서는 재생시의 최고 온도가 높아지고, 열전도율이 10 W/mK 를 초과하면, 세그먼트 내의 온도 경사가 커지며, 재생시에 크랙이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 또한 본 명세서에서 언급되는 열전도율은 접합층 부분을 잘라내어 레이저 플래시법에 의해 측정된 값이다.

<70> 본 실시형태에 이용되는 접합재(접합층)의 열팽창 계수는 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 인 것이 바람직하고, $3 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 인 것이 더 바람직하다. 접합재의 열팽창 계수가 $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 미만에서는, 세그먼트 재료와 접합재의 열팽창 계수의 미스 매치로부터 재생시에 접합재와 허니컴 세그먼트와의 계면에서 크랙이 발생하기 쉬워지는 경우가 있고, 접합재의 열팽창 계수가 $8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 를 초과하면 재생시에 접합재에 크랙이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 또한, 상기한 열팽창 계수는 실온 $\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서의 값이다.

<71> 본 실시형태에 이용되는 접합재(접합층)의 열용량은 $250 \text{ Jm}^3/\text{K} \sim 4500 \text{ Jm}^3/\text{K}$ 인 것이 바람직하고, $500 \text{ Jm}^3/\text{K} \sim 3000 \text{ Jm}^3/\text{K}$ 인 것이 더 바람직하다. 접합재의 열용량이 $250 \text{ Jm}^3/\text{K}$ 미만에서는 재생시의 최고 온도가 높아져 크랙이 발생하기 쉬워지는 경우가 있고, 접합재의 열용량이 $4500 \text{ Jm}^3/\text{K}$ 를 초과하면 재생시의 온도가 오르지 않게 되며, 승온 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 본 명세서에서 언급되는 열용량은 레이저 플래시법 또는 시차열 유량계에 의해 구한 비열과 밀도를 곱하여 산출한 값이다.

<72> 본 실시형태에서는, 접합재(접합층)의 두께에 특별히 제한은 없지만, 너무 두꺼우면 배기가스 통과시의 압력 손실이 너무 커지고, 너무 얇으면 접합재가 충분한 접합능을 발휘할 수 없게 되기 때문에 바람직하지 않다. 접합재(접합층)의 두께는 $0.1 \text{ mm} \sim 5.0 \text{ mm}$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \text{ mm} \sim 3.0 \text{ mm}$ 인 것이 더 바람직하다.

<73> 본 발명에 있어서, 허니컴 세그먼트의 셀 밀도(유로와 직교하는 단위 단면적당 셀의 수)는, 특별히 제한은 없지만, 셀 밀도가 너무 작으면, 기하학적 표면적이 부족하고, 너무 크면 압력 손실이 너무 커져 바람직하지 않다. 셀 밀도는 $0.9 \text{ 셀/cm}^2 \sim 310 \text{ 셀/cm}^2$ ($6 \sim 2000 \text{ 셀/평방 인치}$)인 것이 바람직하다. 또한 셀의 단면(유로와 직교하는 단면) 형상에도 특별히 제한은 없고, 삼각형, 사각형, 및 육각형 등의 다각형, 원형, 타원형, 팔각형과 사각형과의 조합, 또는 콜게이트 등의 모든 형상으로 할 수 있지만, 제작상의 관점에서, 삼각형, 사각형, 팔각형과 사각형과의 조합, 또는 육각형인 것이 바람직하다. 또한 칸막이 벽의 두께에도 특별히 제한은 없지만, 칸막이 벽의 두께가 너무 얇으면 허니컴 세그먼트로서의 강도가 부족하고, 너무 두꺼우면 압력 손실이 너무 커져 바람직하지 않다. 칸막이 벽의 두께는 $50 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.

<74> 또한, 허니컴 세그먼트의 형상에도 특별히 제한은 없고, 모든 형상으로 할 수 있다. 예컨대 도 1a에 도시하는 바와 같은 사각 기둥을 기본 형상으로 하여, 이것을 도 1b에 도시하는 바와 같이 접합 일체화시키고, 허니컴 구조체(1)의 최외주면을 구성하는 허니컴 세그먼트(12)의 형상을, 허니컴 구조체(1)의 외주 형상에 맞추는 것이 바람직하다. 또한 각 허니컴 세그먼트의, 유로와 직교하는 단면의 형상을 부채 형상으로 할 수도 있다.

<75> 또한, 허니컴 구조체의 유로와 직교하는 단면의 형상에 특별히 제한은 없고, 진원(眞圓)형, 타원형, 장원(長圓)형 등의 원형이나, 삼각형, 사각형, 오각형 등의 다각형, 또는 무정형 등의 모든 형상으로 할 수 있다. 또한 본 실시형태의 허니컴 구조체를, 내연기관, 보일러, 화학반응기기, 연료 전지용 개질기 등에 내장되는 촉매 담체로서 이용하는 경우에는, 허니컴 구조체에 촉매능을 갖는 금속을 담지하는 것도 바람직하다. 촉매능을 갖는 금속의 대표적인 것으로서는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rd) 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 이상을 허니컴 구조체에 담지하는 것이 바람직하다.

<76> 한편, 본 발명의 허니컴 구조체를, DPF 등의 배기가스 내에 포함되는 입자상 물질(그을음)을 포집 제거하기 위한 필터로서 이용하는 경우, 소정 셀의 개구부가 하나의 단부면에서 밀봉되고, 잔여 셀의 개구부가 다른 단부면에서 밀봉되어 있으며, 단부면이 체크무늬형을 나타내도록, 인접하는 셀이 서로 반대측이 되는 한쪽 단부에서 밀봉되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같이 밀봉되어 있는 것에 의해, 예컨대 허니컴 구조체의 하나의 단부면측에서 유입된, 그을음을 포함하는 배기가스는 칸막이 벽을 통과하여 다른 단부면측으로부터 유출되지만, 배기가스가 칸막이 벽을 통과할 때에 다공질의 칸막이 벽이 필터의 역할을 다하여, 그을음을 포집할 수 있다. 또한

포집된 그을음이 칸막이 벽 위에 퇴적되면 압력 손실이 상승하기 때문에 엔진에 부담이 가고, 연비, 구동성이 저하되기 때문에, 정기적으로 히터 등의 가열 수단에 의해 그을음을 연소 제거하며, 필터 기능을 재생시키도록 한다. 이 재생시에서의 연소를 촉진시키기 위해, 허니컴 구조체에, 촉매능을 갖는 전술의 금속을 담지하여도 좋다.

<77> 또한, 본 발명에서 이용하는 허니컴 세그먼트의 재료로서는, 코디어라이트, 멀라이트, 알루미늄, 스피넬, 탄화규소, 금속규소, 규소-탄화규소계 복합재료, 탄화규소-코디어라이트계 복합재료, 질화규소, 리튬알루미늄 실리케이트, 및 Fe-Cr-Al계 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 복수종을 조합시킨 재료를 사용할 수 있다.

<78> 본 발명의 허니컴 구조체는, 허니컴 세그먼트를 접합재로써 접합하는 것에 의해 제조된다. 허니컴 세그먼트는 원료로서, 예컨대 상기한 바와 같은 원료에, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스 등의 바인더, 계면활성제, 물 등을 첨가하고, 이것을 혼련하여 가소성의 배토를 형성한다. 다음에, 얻어진 배토를 성형 공정에서 압출 성형함으로써, 칸막이 벽에 의해 구획된 유체의 유로가 되는 복수의 셀을 갖는 허니컴 형상의 성형체를 성형한다. 압출 성형에는 플린저형의 압출기나 2축 스크류형의 연속 압출기 등을 이용할 수 있다. 2축 스크류형의 연속 압출기를 이용하면, 배토화 공정과 성형 공정을 연속적으로 행할 수 있다. 얻어진 허니컴 성형체를, 예컨대 마이크로파, 유전 및/또는 열풍 등으로 건조한 후, 소성하여, 허니컴 소성체를 얻을 수 있다.

<79> 얻어진 허니컴 소성체를, 소정 형상의 허니컴 세그먼트가 되도록, 필요에 따라서, 밴드톱(band saw), 메탈톱(metal saw) 등의 수단을 이용하여 형상 가공한다. 이와 같이 하여, 접합면(외벽)을 갖는 사각 기둥형의 허니컴 세그먼트를 얻을 수 있다. 이 허니컴 세그먼트를, 지금까지 설명한 생체 용해성 파이버를 포함하는 접합재에 의해 접합함으로써, 허니컴 구조체를 얻을 수 있다. 접합재를 허니컴 세그먼트에 도포하는 방법에 특별히 제한은 없고, 예컨대 스프레이법, 솔이나 붓 등에 의해 도포하는 방법, 디핑법 등을 채용할 수 있다.

<80> 또한, 허니컴 세그먼트를 접합하여 형성한 허니컴 구조체(접합체)의 외주 중 일부 또는 전부를, 필요에 따라서 제거하여도 좋다. 구체적으로는, 예컨대 최외주로부터 2셀분 이상의 셀을 제거하는 것이 바람직하고, 2~4셀분의 셀을 제거하는 것이 더 바람직하다. 여기서 셀을 제거한다는 것은, 그 셀을 형성하는 칸막이 벽의 일부 또는 전부를 제거하고, 칸막이 벽에 의해 사방이 완전히 둘러싸여 있지 않은 상태로 하는 것을 의미한다.

<81> 전술의 접합체의 외주의 일부 또는 전부를 제거한 경우에는, 그 부분에 코팅재를 도포하여, 허니컴 구조체의 외주벽을 형성한다. 코팅재는 콜로이드실리카, 콜로이드알루미나, 세라믹스섬유, 세라믹스입자, 유기바인더, 무기바인더 및 중공 형상 입자 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 세라믹스 입자로서는, 예컨대 탄화규소, 코디어라이트, 실리카, 알루미늄, 지르코니아 등을 들 수 있다.

<82> 다음에, 본 발명의 세라믹 접합체의 하나의 실시형태를 설명한다. 본 실시형태의 세라믹 접합체는 내열성이 1200℃ 이상이고, SiO₂가 60 질량%~95 질량% 포함되는 생체 용해성 파이버를 함유하는 세라믹 접합체이다. 이 세라믹 접합체는, 전술한 본 발명의 허니컴 구조체에서, 허니컴 세그먼트를 접합할 때의 접합재로서 적합하게 이용할 수 있다. 본 실시형태의 세라믹 접합체는 허니컴 세그먼트끼리를, 접합부에서 크랙이나 박리 등의 접합 문제점을 발생시키지 않고 확실하게 접합시킬 수 있다. 또한 인체의 건강에의 영향을 고려할 필요가 없는 성분을 이용하고 있기 때문에, 환경 안전성이 개선되어 있다.

<83> 본 실시형태의 세라믹 접합체에 포함되는 생체 용해성 파이버는, 전술한 본 발명의 허니컴 구조체의 접합재에 이용되는 생체 용해성 파이버와 같이 구성된 것을 적합하게 이용할 수 있다.

<84> 실시예

<85> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

<86> 1. 허니컴 세그먼트의 제조:

<87> 허니컴 세그먼트 원료로서, SiC 분말 및 금속 Si 분말을 80:20의 질량 비율로 혼합하고, 이것에 조공제로서 진분, 발포 수지를 가하며, 메틸셀룰로오스 및 히드록시프로폭실 메틸셀룰로오스, 계면활성제 및 물을 더 첨가하여, 가소성의 배토를 제작하였다. 이 배토를 압출 성형하고, 마이크로파 및 열풍으로 건조하여 칸막이 벽의 두께가 310 μm, 셀 밀도가 약 46.5 셀/cm²(300 셀/평방 인치), 단면이 한 변 35 mm의 정사각형, 길이가 152 mm의 허니컴 세그먼트 성형체를 얻었다. 이 허니컴 세그먼트 성형체를 단부면이 체크무늬형을 나타내도록, 셀의 양 단부면을 밀봉하였다. 즉, 인접하는 셀이 서로 반대측의 단부에서 막히도록 밀봉하였다. 밀봉재로서는 허니컴 세그먼트 원료와 유사한 재료를 이용하였다. 셀의 양 단부면을 밀봉하고, 건조시킨 후, 대기 분위기중 약 400

℃에서 탈지하며, 그 후, Ar 불활성 분위기에서 약 1450℃로 소성하여, SiC 결정립자를 Si로 결합시킨 다공질 구조를 갖는 허니컴 세그먼트를 얻었다.

<88> 2. 접합재의 조정(접합재 A~H):

<89> 무기입자로서 평균 직경 2 μm의 SiC 분말 40 질량%, 무기바인더로서 실리카겔 40 질량%, 수용액을 30 질량%, 점토를 1 질량%, 생체 용해성 파이버로서 표 2에 나타내는 특성을 갖는 것을 29 질량% 혼합하였다. 얻어진 혼합물에 물을 가하고 믹서를 이용하여 30분간 혼련을 행하고, 표 1에 나타내는 조성, 특성의 접합재 A~F를 얻었다. 또한 동일한 양비로써, 생체 용해성 파이버 대신에, 종래의 허니컴 구조체의 제조에 이용되는 알루미늄 실리케이트질 파이버를 혼합한 접합재 G와, 알루미늄질 파이버를 혼합한 접합재 H를 얻었다. 이들 파이버의 평균 직경은 5μm, 평균 길이는 50μm였다.

<90> [표 1]

접합재	생체 용해성 파이버의 특성				
	내열성 (℃)	SiO ₂ 량 (질량%)	MgO량 (질량%)	CaO량 (질량%)	알칼리 금속 산화물량 (질량%)
A	1260	70	29.5	—	0.5
B	1260	65	34	—	1.0
C	1000	60	—	—	1.2
D	1000	50	—	—	1.5
E	1260	60	37	—	3.0
F	700	40	—	—	10.0

<91>
<92> 3. 허니컴 구조체의 제조(실시에 1~6, 및 비교예 1, 2):

<93> 다음에, 표 1에 나타내는 접합재(접합재 A~H)를 이용하여 허니컴 세그먼트를 16개 접합하고, 200℃에서, 2시간 건조한 후에, 외주부를 원통형으로 연삭하며, 그곳에 코팅재를 실시하여 500℃에서 2시간 열처리함으로써, 허니컴 구조체(실시에 1~6, 및 비교예 1, 2)를 얻었다.

<94> 4. 평가와 그 결과(실시에 1~6, 및 비교예 1, 2):

<95> 이들 허니컴 구조체(실시에 1~6, 및 비교예 1, 2)를 디젤엔진의 배기관에 부착하고, 그을음을 8 g/L 모아, 허니컴 구조체의 중심부가 1200℃가 되는 그을음을 재생하였다. 시험 후의 허니컴 구조체에 대하여, 허니컴 세그먼트 및 접합층의 외관을 광학 현미경으로써 관찰하고, 접합층의 일부를 잘라내며, SEM으로써 파이버의 형상을 확인하였다. 또한 소정의 강도 시험용 샘플을 10개씩 잘라내고, JIS R 1601에 따라서 3점 굽힘 접합 강도를 측정하였다. 그 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

<96> [표 2]

	사용한 접합제	파이버 형상	허니콤 세그먼트	접합층	접합 강도 [MPa]
실시에 1	A	변화 없음	크랙 없음	크랙 없음	3.8
실시에 2	B	변화 없음	크랙 없음	크랙 없음	3.5
실시에 3	C	일부 손상	크랙 있음	크랙 있음	2.9
실시에 4	D	일부 손상	크랙 있음	크랙 있음	1.5
실시에 5	E	변화 없음	크랙 있음	크랙 있음	1.2
실시에 6	F	일부 손상	크랙 있음	크랙 있음	0.6
비교예 1	G	변화 없음	크랙 없음	크랙 없음	3.5
비교예 2	H	변화 없음	크랙 없음	크랙 없음	3.2

<97>

<98> 5. 접합제의 조정(접합제 A-1~A-18)

<99> 실시예 1에 이용한 접합제 A와 동일한 조성이고, 표 3 및 표 4에 나타내는 바와 같은 형상의 생체 용해성 파이버에, 표 3 및 표 4에 나타내는 배합이 되도록, 유기바인더, 발포수지, 분산제 등을 가하여, 접합제 A-1~A-18을 조제하였다. 표 3 및 표 4에 접합제 A-1~A-18의 배합 처방을 나타낸다. 이 접합제 A-1~A-18에 의해 형성된 접합층으로부터 잘라낸 샘플을 이용하여, 접합층의 기공률(%)과 부피 밀도(g/cm^3)를 측정하였다. 또한 접합층의 기공률과 부피 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

점함제	무기 섬유		유기 바인더 [질량%]	분산제 [질량%]	점함제 슬러리의 pH	기공률 [%]	부피 밀도 [g/cm ³]	그 외
	평균 길이 [μm]	단면의 평균 직경 [μm]						
A-1	50	5	-	0.3	6.0	45	1.6	분산제 : 0.3 질량% 발포 수지 : 1.0 질량%
A-2	300	5	-	0.5	6.0	50	1.4	분산제 : 0.5 질량% 발포 수지 : 1.0 질량%
A-3	500	5	-	0.7	6.0	65	1.0	분산제 : 0.7 질량% 발포 수지 : 1.0 질량%
A-4	300	5	CMC 0.1	0.3	5.0	60	1.1	분산제 : 0.3 질량% 발포 수지 : 1.0 질량%
A-5	300	5	CMC 0.4	0.3	5.0	60	1.1	분산제 : 0.3 질량% 발포 수지 : 1.0 질량%
A-6	300	5	CMC 0.8	0.3	5.0	60	1.1	분산제 : 0.3 질량% 발포 수지 : 1.0 질량%
A-7	200	5	PVA 1.0	-	1.0	60	1.1	발포 수지 : 1.0 질량% HCl로 pH 조정
A-8	300	5	PVA 1.0	-	8.0	60	1.1	발포 수지 : 1.0 질량% NaOH로 pH 조정
A-9	200	5	-	-	4.8	50	1.6	SiC분말의 입자 직경 : 50 μm

* 1 CMC는 카르복시 메틸 셀룰로오스
* 2 PVA는 폴리비닐알코올

[표 4]

접합재	무기 섬유		유기 바인더 [질량%]	접합재 슬러리의 pH	기공률 [%]	부피 밀도 [g/cm ³]	그 외
	평균 길이 [μm]	단면의 평균 직경 [μm]					
A-10	200	5	-	4.8	47	1.8	SiC분말의 입자 직경 : 100 μm
A-11	200	5	-	4.7	42	2.0	SiC분말의 입자 직경 : 100 μm SiC분말의 양: 60질량%
A-12	5	0.05	-	6.0	45	1.6	발포 수지: 1.0 질량%
A-13	800	15	-	6.0	72	0.8	발포 수지: 1.0 질량%
A-14	50	5	-	0.3	45	1.6	발포 수지: 1.0 질량% HCl로써 pH조정
A-15	50	5	-	1.1	45	1.6	발포 수지: 1.0 질량% NaOH로써 pH조정
A-16	50	5	-	6.0	80	0.4	발포 수지: 8.0 질량%
A-17	50	5	-	6.0	35	3.1	실리카겔을 알루미나겔로 변경 SiC분말을 알루미나 분말로 변경
A-18	50	5	-	4.5	35	2.5	SiC분말의 입자 직경 : 100 μm

6. 허니컴 구조체의 제조(실시예 7~27):

다음에, 표 5 및 표 6에 나타내는 접합재(접합재 A-1~A-18)를 이용하여 허니컴 세그먼트를 16개 접합하고, 200℃, 2시간 건조한 후에, 외주부를 원통형으로 연삭하며, 그곳에 코팅제를 실시하고 500℃에서 2시간 열처리함으로써, 허니컴 구조체(실시예 7~27)를 얻었다.

[표 5]

	점함재	4점 굽힘 강도 [kPa]	압축 응력 [MPa]	열전도율 [W/mK]	열팽창 계수 [$\times 10^{-5}$]	열용량 [m ³ /K]	점함재의 두께 [mm]	B-Sp 시험	E-Sp 시험	E/G 시험
실시예 7	A-1	600	200	1.0	4.5	1000	1	800°C	◎	◎
실시예 8	A-2	550	150	0.7	4.5	800	1	900°C	◎	◎
실시예 9	A-3	400	130	0.5	4.5	700	1	850°C	◎	◎
실시예 10	A-4	900	80	0.6	4.5	800	1	1000°C	◎	◎
실시예 11	A-5	1000	50	0.5	4.5	800	1	1100°C	◎	◎
실시예 12	A-6	1000	50	0.5	4.5	800	1	1100°C	◎	◎
실시예 13	A-7	500	80	0.5	4.5	800	1	800°C	◎	◎
실시예 14	A-8	500	80	0.5	4.5	800	1	800°C	◎	◎
실시예 15	A-9	1000	80	1.5	4.5	1100	1	1000°C	◎	◎
실시예 16	A-10	1300	90	2.0	4.5	1300	1	1100°C	◎	◎
실시예 17	A-11	1500	100	3.0	4.4	1300	1	1100°C	◎	◎
실시예 18	A-11	1500	100	3.0	4.4	1300	3	1200°C	◎	◎

[표 6]

실시예	점합재	4점 굽힘 강도 [MPa]	압축 응력 [MPa]	열전도율 [W/mK]	열팽창 계수 [$\times 10^{-6}$]	열용량 [m^2/K]	점합재의 두께 [mm]	B-sp 시험	E-sp 시험	E/G 시험
실시예 1 9	A-1	600	200	1.0	4.5	1000	0.05	500℃	◎	○
실시예 2 0	A-1	600	200	1.0	4.5	1000	6	900℃	○	○
실시예 2 1	A-1 2	300	250	0.9	4.5	1000	1	500℃	○	○
실시예 2 2	A-1 3	300	110	0.8	4.5	680	1	500℃	◎	○
실시예 2 3	A-1 4	250	200	1.0	4.5	800	1	400℃	◎	○
실시예 2 4	A-1 5	250	200	1.0	4.5	800	1	400℃	◎	○
실시예 2 5	A-1 6	90	20	0.05	4.5	350	1	300℃	○	○
실시예 2 6	A-1 7	1000	300	1.4	8.5	1500	1	500℃	○	○
실시예 2 7	A-1 8	2000	300	11.0	4.3	1600	1	800℃	◎	○

실시예 7~27의 허니컴 구조체의 점합층으로부터, 소정 치수의 샘플을 잘라내고, 4점 굽힘 강도, Z축 방향의 압축 응력(이하, 단순히 「압축 응력」이라고 함), 열전도율, 열팽창 계수, 및 열용량을 측정하였다. 4점 굽힘 강도와 열팽창 계수는 4 mm×30 mm, 두께 0.5 mm~3 mm의 막대 형상 샘플을 이용하고, 그 외는 10 mm×10 mm~30 mm×30 mm, 두께 0.5 mm~3 mm의 샘플을 이용하였다. 이하 각 측정의 측정 방법을 나타낸다. 또한 실시예 7~27의 허니컴 구조체에 대하여, B-sp 시험(버너 스포링 시험), E-sp 시험(전기로 스포링 시험), 및 E/G 시험(엔진 시험)을 행하였다. 평가 결과를 표 5 및 표 6에 나타낸다. 이하 각 시험의 시험 방법을 나타낸다.

[4점 굽힘 강도]: 점합층으로부터 잘라낸 샘플을 이용하여, JIS R 1601의 「파인 세라믹스의 굽힘 강도 시험 방법」에 준거하여 측정하였다.

[Z축 방향의 압축 응력(압축 응력)]: 점합층으로부터 잘라낸 샘플에서의 가중과 변위 곡선으로부터 산출하였다.

[열전도율]: 점합층 부분을 잘라내어 레이저 플래시법에 의해 열전도율을 측정하였다.

[열용량]: 레이저 플래시 또는 시차열 유량계에 의해 구한 비열과 밀도를 곱해 열용량을 산출하였다.

[B-sp 시험; 버너 스포링 시험(급속 가열 시험)]: 허니컴 구조체에 버너로 가열한 공기를 흘림으로써 중심 부분과 외측 부분과의 온도 차를 만들고, 허니컴 구조체의 크랙이 발생하지 않는 온도에 의해 내열충격성을 평가하였다. 시험 결과의 온도(℃)는 크랙이 발생하지 않는 최고 온도이다. 이 온도가 높을수록 내열충격성이 높다.

<116> [E-sp 시험; 전기로 스포링 시험(급속 냉각 시험)]: 허니컴 구조체를 전기로로써 500℃에서 2시간 가열하여 균일한 온도로 한 후, 가열한 허니컴 구조체를 실온의 전기로 밖으로 취출하고, 허니컴 구조체의 크랙 발생의 유무에 의해 내열충격성을 평가하였다. 크랙의 발생이 확인되지 않는 경우를 「◎」, 경미한 크랙의 발생이 확인되는 경우 「○」, 크랙의 발생이 대량 확인되는 경우를 「×」로 하였다.

<117> [E/G 시험(엔진 시험)]: 필터 재생을 위해 퇴적한 파티큘레이트를 연소시켜, 허니컴 구조체의 중심부의 온도가 1000℃가 되는 조건으로써, 허니컴 구조체의 크랙의 유무에 의해 내열충격성을 평가하였다. 크랙의 발생이 확인되지 않는 경우를 「◎」, 경미한 크랙의 발생이 확인되는 경우를 「○」, 크랙의 발생이 대량 확인되는 경우를 「×」로 하였다.

<118> 7. 결과:

<119> 표 2로부터, 인체에의 영향을 고려하지 않고 사용 가능한, 생체 용해성 파이버를 이용하여도 실사용에 견딜 수 있는 허니컴 구조체를 얻을 수 있는 것이 판명되었다. 추가로, 실시예 1, 2에서는 종래 이용되는 세라믹 파이버와 동등한 특성을 갖는 허니컴 구조체를 얻을 수 있는 것도 알았다. 또한 실시예 7~18의 허니컴 구조체는 B-sp 시험, E-sp 시험, 및 E/G 시험의 전체에서 특히 양호한 결과를 나타내는 것이었다.

산업상 이용 가능성

<120> 본 발명의 허니컴 구조체는 복수개의 허니컴 세그먼트끼리, 이들 접합부에서 크랙이나 박리 등의 접합 문제점을 발생시키지 않고 확실하게 접합되는 것이기 때문에, 내연기관, 보일러, 화학반응기 및 연료 전지용 개질기 등의 촉매 작용을 이용하는 촉매용 담체 또는 배출가스 내의 미립자 포집 필터 등에 적합하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<43> 도 1a는 본 발명의 허니컴 구조체의 일 실시형태를 설명하는 도면이고, 허니컴 세그먼트의 사시도를 도시한다.

<44> 도 1b는 본 발명의 허니컴 구조체의 일 실시형태를 설명하는 도면이고, 허니컴 구조체의 사시도를 도시한다.

<45> 도 1c는 본 발명의 허니컴 구조체의 일 실시형태를 설명하는 도면이고, 허니컴 구조체의 평면도를 도시한다.

<46> 도 2a는 일반적인 허니컴 구조체를 설명하는 도면이고, 허니컴 구조체의 사시도를 도시한다.

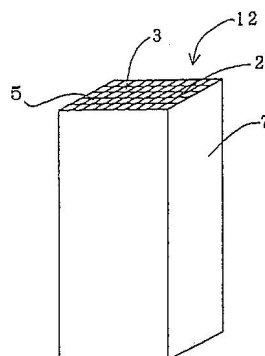
<47> 도 2b는 일반적인 허니컴 구조체를 설명하는 도면이고, 허니컴 구조체의 단부면의 일부 확대 평면도를 도시한다.

<48> 부호의 설명

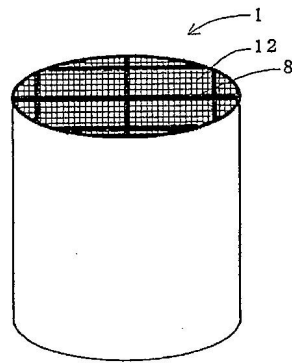
<49> 1: 허니컴 구조체, 2: 칸막이 벽, 3: 셀, 5: 셀 구조체, 7: 외벽, 8: 접합층, 12: 허니컴 세그먼트, 21: 허니컴 구조체, 23: 셀, 24: 칸막이 벽, 25: 유입 구멍측 단부면, 26: 유출 구멍측 단부면.

도면

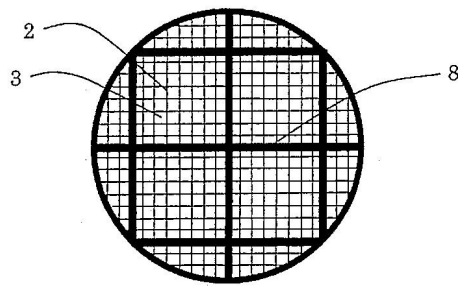
도면1a



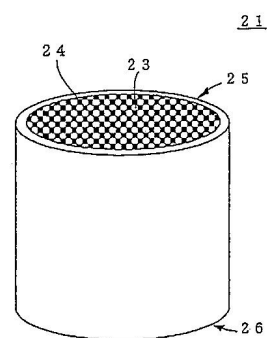
도면1b



도면1c



도면2a



도면2b

