(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101274178 B
(45)授权公告日 2012.03.07

(21)申请号 200710305898.3

(22)申请日 2007.12.28

(30)优先权数据
PCT/JP2007/056972 2007.03.29 JP
2007-236676 2007.09.12 JP

(73)专利权人 揖斐电株式会社
地址 日本岐阜县

(72)发明人 斋藤譲 山田浩司

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 党晓林

(51)Int.Cl.
B01D 46/00(2006.01)
B01D 46/24(2006.01)
B01J 35/04(2006.01)
F01N 3/022(2006.01)
F01N 3/035(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开平 11-322877 A,1999.11.26, 摘要.
CN 1628210 A,2005.06.15, 说明书第 9 页第 20 行至第 17 页第 14 行、说明书第 24 页第 2 段、权利要求 2、图 1-3.

审查员 刘亚娟

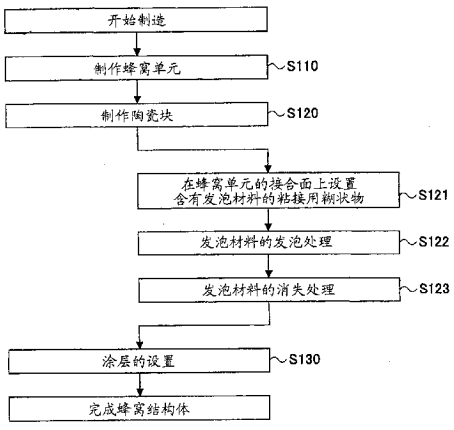
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 10 页

(54)发明名称

蜂窝结构体的制造方法及蜂窝结构体

(57)摘要

本发明提供一种蜂窝结构体的制造方法及蜂窝结构体，该制造方法可避免在粘接层和/或涂层内形成粗孔隙。该制造方法具有：将具有由小室壁划分成的小室的多个蜂窝单元通过粘接层接合起来从而形成陶瓷块的工序、或通过具有由小室壁划分而成的小室的一个蜂窝单元来形成陶瓷块的工序；和在上述陶瓷块的外周部设置涂层的工序，该制造方法还具有：在上述蜂窝单元的接合面设置含有直径在 1 ～ 50μm 范围内的发泡材料微粒的粘接层用糊状物的工序、和/或在上述陶瓷块的外周部设置含有直径在 1 ～ 50μm 范围内的发泡材料微粒的涂层用糊状物的工序；使上述发泡材料发泡的工序；和使上述发泡材料消失，形成直径在 100 ～ 300μm 范围内的气泡痕迹的工序。



CN 101274178 B

1. 一种蜂窝结构体的制造方法，其包括：将具有由小室壁划分而成的多个小室的多个蜂窝单元通过由粘接材料制成的粘接层接合起来从而形成陶瓷块、或通过具有由小室壁划分而成的多个小室的一个蜂窝单元来形成陶瓷块；在上述陶瓷块的外周部设置由涂覆材料制成的涂层，其中通过施加包含发泡材料微粒的糊状物并进而使该发泡材料发泡来提供上述粘接材料和/或上述涂覆材料，其特征在于，

上述发泡材料的膨胀系数在2到10倍之间，上述发泡材料微粒的直径在1～50μm范围内，从而上述发泡材料微粒在发泡后的尺寸小于500μm；

使上述发泡材料发泡的步骤；以及

所述方法还包括使上述发泡材料消失、并在粘接层和/或涂层中形成直径在100～300μm范围内的气泡痕迹，从而包含在粘接层和/或涂层中的所有气泡痕迹的直径都在300μm以下，且在所述消失步骤之后在粘接层和/或涂层中的各气泡痕迹的直径都在100～300μm范围内。

2. 根据权利要求1所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述发泡材料微粒的平均粒径在5～50μm的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述粘接层用糊状物包含有0.5～10wt%的上述发泡材料微粒。

4. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述发泡材料包含有微囊。

5. 根据权利要求4所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述微囊通过用树脂包覆低沸点碳氢化合物或二氧化碳气体而构成。

6. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

使上述发泡材料发泡的步骤在90～150℃的温度范围内实施。

7. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述粘接层用糊状物还包含无机纤维和无机粘合剂。

8. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述小室具有两个端部，上述蜂窝结构体的制造方法还具有将上述小室的任意一个端部封闭的步骤。

9. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其特征在于，

上述蜂窝结构体的制造方法还具有在上述小室壁上设置催化剂的步骤。

10. 一种蜂窝结构体，其具有：将具有由小室壁划分而成的小室的多个蜂窝单元通过粘接层接合起来而构成的陶瓷块、或通过具有由小室壁划分而成的多个小室的一个蜂窝单元构成的陶瓷块；以及在上述陶瓷块的外周部形成的涂层，其特征在于，

粘接层和/或涂层由膨胀系数在2到10倍之间、且微粒直径在1～50μm范围内的发泡材料制成；并且

包含在上述粘接层和/或涂层中的所有气泡痕迹的直径均为100～300μm。

11. 根据权利要求10所述的蜂窝结构体，其特征在于，

上述小室具有两个端部，并且任意一个端部被封闭。

12. 根据权利要求10或11所述的蜂窝结构体，其特征在于，

在上述小室壁上设置有催化剂。

蜂窝结构体的制造方法及蜂窝结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及蜂窝结构体的制造方法及蜂窝结构体。

背景技术

[0002] 以往，提出有车辆或建筑机械等的内燃机用的各种排气处理装置，并且正在实用化。通常的排气处理装置的结构为：在与发动机的排气歧管连接的排气管的中途，设置由例如金属等构成的壳体，并在其中配置了蜂窝结构体。蜂窝结构体作为捕获排气中所含的微粒从而净化排气的过滤器（DPF(diesel particulate filter)：柴油机微粒滤清器），或者作为通过催化反应来净化排气中的有害气体成分等的催化剂载体来发挥作用。

[0003] 例如，在蜂窝结构体作为 DPF 使用的情况下，在蜂窝结构体中构成了隔着多孔质的小室壁在长度方向上延伸的多个柱状小室。各小室的任意一个端部由封闭材料封闭，所以导入到蜂窝结构体内的排气必然在通过小室壁后向蜂窝结构体外部排出。因此，在排气通过该小室壁时，可捕获排气中的微粒等。此外，在蜂窝结构体作为催化剂载体使用的情况下，在蜂窝结构体的小室壁的长度方向的表面上设置有催化剂承载层和催化剂，通过该催化剂来净化排气中所含的 CO、HC 以及 NO_X 等有害气体。

[0004] 这样的蜂窝结构体例如通过使多个柱状的蜂窝单元经粘接层接合起来而构成。由于该粘接层对压缩强度、粘合强度等完成后的蜂窝结构体的特性产生很大的影响，所以提出了各种通过控制粘接层的各种特性（例如，气孔率、组成等）来提供具有期望的良好特性的蜂窝结构体的技术（例如，专利文献 1、2）。

[0005] 专利文献 1：日本特开 2006-326831 号公报

[0006] 专利文献 2：国际公开第 WO03/067041 号小册子

[0007] 上述粘接层例如通过以下方式形成：将要接合的多个蜂窝单元以被接合面（侧面）隔着间隔垫相对置的方式配置，并在通过该间隔垫形成的空间内填充在后来成为粘接层的糊状物后，使该糊状物干燥、固化或者进行烧制。

[0008] 但是，通常的蜂窝单元是多孔质陶瓷部件，所以糊状物中所含的水分在干燥工序中渗透到蜂窝单元的内部。因此，填充在蜂窝单元中的糊状物的体积随时间而减少。但是，两蜂窝单元的被接合面之间的空间通过蜂窝单元或间隔垫体积被限定。因此，在糊状物固化或烧制的过程中，为了补偿这样的水分的耗散所致的糊状物体积的减少量，在糊状物中形成了大气泡。另外，由此，在完成后的粘接层中，形成了大的气泡痕迹（粗孔隙），例如将形成许多直径为 1mm 以上的粗孔隙。

[0009] 当在粘接层内形成这样的粗孔隙时，蜂窝结构体的强度显著下降。例如，当使用在粘接层内具有很多粗孔隙的蜂窝结构体的情况下，即使是较小的应力，粗孔隙之间也会容易地连接，或者在粗孔隙间产生龟裂或发展为大的龟裂，所以粘接层内的裂纹的传播速度增大。因此，在具有存在这样的粗孔隙的粘接层的蜂窝结构体中，产生了蜂窝结构体容易损坏的问题。

[0010] 此外，通常情况下，蜂窝结构体在除了相当于小室开口面的端面以外的外周面上，

具有用于调整外周形状的涂层。该涂层通过将含水分的涂层用的糊状物设置在蜂窝结构体的外周面上而形成，所以，对于该涂层，也可产生与上述粘接层同样的问题。

发明内容

[0011] 本发明是鉴于这样的问题而完成的，其目的是提供一种可避免在粘接层和／或涂层内形成粗孔隙的蜂窝结构体的制造方法，以及在粘接层和／或涂层内不含粗孔隙的具有良好强度的蜂窝结构体。

[0012] 在本发明中，提供一种蜂窝结构体的制造方法，其具有以下步骤：将具有由小室壁划分而成的小室的多个蜂窝单元通过粘接层接合起来从而形成陶瓷块的步骤、或通过具有由小室壁划分而成的小室的一个蜂窝单元来形成陶瓷块的步骤；以及在上述陶瓷块的外周部设置涂层的步骤，其特征在于，上述蜂窝结构体的制造方法还具有以下步骤：在上述蜂窝单元的接合面上设置含有直径在 1 ～ 50 μm 范围内的发泡材料微粒的粘接层用糊状物的步骤、和／或在上述陶瓷块的外周部设置含有直径在 1 ～ 50 μm 范围内的发泡材料微粒的涂层用糊状物的步骤；使上述发泡材料发泡的步骤；以及使上述发泡材料消失，形成直径在 100 ～ 300 μm 范围内的气泡痕迹的步骤。

[0013] 这里，优选的是，上述发泡材料微粒的平均粒径在 5 ～ 50 μm 的范围内。

[0014] 另外，优选的是，上述粘接层用糊状物包含有 0.5 ～ 10wt％的上述发泡材料微粒。

[0015] 此外，在上述发泡材料中也可包含有微囊。

[0016] 再有，上述微囊可通过用树脂包覆低沸点碳氢化合物或二氧化碳气体而构成。

[0017] 还有，可使上述发泡材料发泡的步骤在 90 ～ 150℃的温度范围内实施。

[0018] 此外，在上述粘接层用的糊状物中还可包含无机纤维和无机粘合剂。

[0019] 另外，上述小室可具有两个端部，上述蜂窝结构体的制造方法还可具有将上述小室的任意一个端部封闭的步骤。

[0020] 再有，上述蜂窝结构体的制造方法还可具有在上述小室壁上设置催化剂的步骤。

[0021] 此外，在本发明中，提供一种蜂窝结构体，其具有：将具有由小室壁划分而成的小室的多个蜂窝单元通过粘接层接合起来而构成的陶瓷块、或通过具有由小室壁划分而成的小室的一个蜂窝单元构成的陶瓷块；以及在上述陶瓷块的外周部形成的涂层，其特征在于，在粘接层和／或涂层中包含有直径为 100 ～ 300 μm 的气泡痕迹。

[0022] 这里，上述小室可具有两个端部，并且任意一个端部被封闭。

[0023] 此外，在上述小室壁上可设置有催化剂。

[0024] 在本发明中，能提供可避免在粘接层和／或涂层内形成粗孔隙的蜂窝结构体的制造方法，以及在粘接层和／或涂层内不含粗孔隙的具有良好强度的蜂窝结构体。

附图说明

[0025] 图 1 是示意性表示本发明的蜂窝结构体的一个示例的立体图。

[0026] 图 2 是示意性表示构成本发明蜂窝结构体的蜂窝单元的一个示例的立体图。

[0027] 图 3 是图 2 中的蜂窝单元的沿 A-A 线的剖面图。

[0028] 图 4 是本发明的蜂窝结构体的垂直于长度方向的截面的放大照片。

[0029] 图 5 是现有的蜂窝结构体的垂直于长度方向的截面的放大照片。

[0030] 图 6 是表示本发明的蜂窝结构体的制造方法的一个示例的流程图。

[0031] 图 7 是示意性表示填充粘接层前的蜂窝单元的层叠体的垂直于长度方向的截面的图。

[0032] 图 8 是示意性表示在蜂窝单元的层叠体的空隙中填充粘接层用的糊状物的填充装置的垂直于长度方向的截面的图。

[0033] 图 9 是表示在蜂窝单元的层叠体的空隙中填充粘接层用的糊状物的填充装置的平行于长度方向的剖面图。

[0034] 图 10 是表示在现有的粘接层用糊状物的干燥处理时产生大气泡，结果在粘接层内形成粗孔隙的状况的图。

[0035] 图 11 是表示在本发明的粘接层用糊状物的干燥处理时产生小气泡，结果在粘接层内形成微孔隙的状况的图。

[0036] 图 12 是表示粘接层的气泡痕迹尺寸的测量部位的图。

[0037] 图 13 是表示涂层的气泡痕迹尺寸的测量部位的图。

[0038] 标号说明

[0039] 22 ：小室 ；23 ：小室壁 ；24 ：封闭材料 ；100 ：蜂窝结构体 ；110 ：粘接层 ；120 ：涂层 130 ：蜂窝单元 ；140 ：陶瓷块 ；141 ：空隙 ；142 ：间隔垫 ；160 ：蜂窝单元的层叠体 ；210 ：微孔隙 ；218、219 ：气泡 ；220 ：粗孔隙 ；310、311 ：发泡材料微粒 ；500 ：填充装置 ；501 ：筒状体 ；503a、503b ：间隔垫供给器 ；560 ：糊状物。

具体实施方式

[0040] 下面通过附图来说明本发明的实施方式。再有，在下面的记载中，以作为捕获排气中微粒的柴油机微粒滤清器 (DPF) 进行使用的蜂窝结构体为例，来说明本发明。但是，本发明的蜂窝结构体也可用于催化剂载体对本领域技术人员来说是显而易见的。

[0041] 图 1 中示意性表示本发明的蜂窝结构体的一个示例。此外，图 2 中示意性表示构成本发明蜂窝结构体的蜂窝单元的一个示例。再有，图 3 中表示图 2 中蜂窝单元的 A-A 截面的概略图。

[0042] 如图 1 所示，蜂窝结构体 100 具有 ：具有两个端面及将两端面连接起来的外周部的陶瓷块 140 ；和在该陶瓷块 140 的外周部设置的涂层 120。通常情况下，以调整完成后的蜂窝结构体 100 的外周形状及作为密封材料发挥作用为目的，涂层 120 在陶瓷块 140 的外周部在全长范围内设置。

[0043] 陶瓷块 140 例如通过以下方式而形成 ：在将多个（在图 1 的示例中，纵横各四列，共 16 个）图 2 所示的柱状陶瓷制的蜂窝单元 130 通过粘接层 110 接合起来后，将外周侧沿预定形状（在图 1 的示例中为圆柱状）进行切割。

[0044] 如图 2 所示，蜂窝单元 130 具有沿长度方向从一个端面延伸到另一端面的多个小室 22 ；和划分该小室的小室壁 23。此外，如图 3 所示，各小室 22 的任意一个端面侧由封闭材料 24 封孔。因此，流入一个小室 22 中的排气必定在通过隔着该小室 22 的任一小室壁 23 后从其他小室 22 排出。排气中所含的微粒在这样的排气的流通过程中被蜂窝单元的小室壁所捕获，从而使得排气被净化。

[0045] 再有，虽然图 1 所示的蜂窝结构体 100 及陶瓷块 140 是圆柱形状，但本发明的蜂窝

结构体及蜂窝块只要是柱状即可，并不限定于圆柱状，例如，也可以是椭圆柱状或棱柱状等任意形状。

[0046] 这里，本发明的蜂窝结构体 100 的特征在于，粘接层 110 和 / 或涂层 120 仅包含“微孔隙”而不包含“粗孔隙”。

[0047] 此处，“微孔隙”意指直径最大 300μm 及其以下的气泡痕迹。与之相对，“粗孔隙”意指比“微孔隙”大的气泡痕迹。在蜂窝结构体的粘接层或涂层中产生的“粗孔隙”通常是直径为 500μm ～ 2mm。此外，“气泡痕迹”意指在干燥工序前或在干燥工序间在陶瓷（或陶瓷原料糊状物）内的气泡所存在的场所最终残留形成的空间。因此，需要注意的是：“气泡痕迹”与因陶瓷微粒彼此间的烧结而产生的微小的间隙也就是所谓的气孔在现象上和在概念上皆不相同。

[0048] 再有，在下面的记载中，以粘接层 110 不包含“粗孔隙”的蜂窝结构体为例来说明本发明的特征。但是，对于在此基础上或与此不同地涂层 120 不包含“粗孔隙”的蜂窝结构体，也可获得同样的效果，这对本领域技术人员来说是显而易见的。在本发明中，将粗孔隙和微孔隙也称为“孔隙”，粗孔隙和微孔隙包括含有空气或一些其它气体的不规则形状的被包围起来的空腔和近似球状的作为“孔隙”的泡。

[0049] 图 4 中表示本发明的蜂窝结构体的垂直于长度方向的截面的放大照片。此外，图 5 中表示现有的蜂窝结构体的垂直于长度方向的截面的放大照片。再有，图 4 和图 5 皆是 25 倍的 SEM(Scanning electron microscope：扫描电子显微镜）照片。在这些图中，表示了粘接层及其周围的蜂窝单元。在两个图中，白色部分是粘接层，在四角处，看起来为格子状的灰色部分是蜂窝单元（130 和 130’）的小室壁，黑色部分是小室。从这些图可知，在本发明的蜂窝结构体中，在粘接层 110 上仅观察到直径最大为 200μm 及其以下的微孔隙 210，与之相对，在现有的蜂窝结构体中，在粘接层 110’内形成了很多直径在 500μm ～ 2mm 的粗孔隙 220，特别是 1mm 左右的粗孔隙 220 很多。

[0050] 当在粘接层内形成图 5 所示的粗孔隙 220 时，即使是比较小的应力，粗孔隙彼此之间也会容易地连接，从而发展为大的龟裂，所以粘接层内的裂纹的传播速度会增大。因此，蜂窝结构体的强度显著下降，产生了通过较小的应力蜂窝结构体就被容易地损坏的问题。

[0051] 与之相对，如图 4 所示，在蜂窝结构体的粘接层 110 不包含这样的粗孔隙 220 的情况下，避免了在使用时在粘接层内粗孔隙 220 相连而产生裂纹，从而导致蜂窝结构体损坏的问题。因此，在该情况下，可提高蜂窝结构体的强度。

[0052] 通常，蜂窝单元 130 由多孔质陶瓷构成。作为多孔质陶瓷的材料，可举出例如氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮化钛等氮化物陶瓷，碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化钽、碳化钨等碳化物陶瓷、氧化铝、氧化锆、堇青石、莫来石、二氧化硅、钛酸铝等氧化物陶瓷等。此外，蜂窝单元 130 也可由复合材料构成，例如，可以是硅和碳化硅的复合材料。在使用硅和碳化硅的复合材料的情况下，优选的是将硅以成为整体的 5 ～ 45 重量％的方式进行添加。

[0053] 作为上述多孔质陶瓷的材料，在由多个蜂窝单元构成的蜂窝结构体的情况下，优选耐热性高、机械特性优良而且热传导率也高的碳化硅质陶瓷。再有，碳化硅质陶瓷意指碳化硅为 60％重量以上的陶瓷。此外，也可使用金属来作为蜂窝结构体的材料。另外，作为上述多孔质陶瓷的材料，在由一个蜂窝单元构成的蜂窝结构体的情况下，优选耐热冲击性优良的堇青石或钛酸铝。

[0054] 虽然蜂窝单元的平均气孔直径没有特别限定，但在捕获微粒的情况下，优选下限是 1μm，优选上限是 100μm。在平均气孔直径不满 1μm 时，压力损失变高，另一方面，在平均气孔直径超过 100μm 时，有时微粒穿过气孔，无法捕获到该微粒，微粒的捕获效率会下降。

[0055] 虽然蜂窝单元的气孔率没有特别限定，但优选下限是 20％，优选上限是 80％。在气孔率不满 20％的情况下，有时在捕获到微粒的情况下，蜂窝结构体会立刻引起堵塞，另一方面，在超过 80％时，蜂窝结构体的强度下降，有时容易破裂。再有，上述气孔率例如可通过水银压入法、阿基米德法及利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行测量等现有公知方法来测量。

[0056] 虽然蜂窝单元的开口率没有特别限定，但优选下限是 50％，优选上限是 80％。当上述开口率不满 50％时，压力损失有时会升高，另一方面，在超过 80％时，蜂窝结构体的强度有时会下降。

[0057] 此外，蜂窝单元的小室壁的厚度的优选下限是 0.1mm，优选上限是 0.5mm。更优选的上限是 0.35mm。小室壁的厚度若不满 0.1mm，则蜂窝结构体的强度有时会变得过低，另一方面，在小室壁的厚度超过 0.5mm 时，压力损失有时会变得过大，并且蜂窝结构体的热容量变大，即使在使其承载了催化剂（使微粒物质 (PM) 的燃烧温度降低的催化剂）的情况下，也存在发动机刚启动之后不能进行排气净化 (PM 的燃烧）的情况。

[0058] 蜂窝单元 130 的封闭材料 24 和小室壁 23 优选由相同的多孔质陶瓷构成。由此，可提高两者的粘合强度，并且通过将封闭材料 24 的气孔率调整为与小室壁 23 一样，可实现小室壁 23 的热膨胀率和封闭材料 24 的热膨胀率的匹配，可防止因制造时或使用时的热应力而在封闭材料 24 和小室壁 23 之间产生间隙，或者在封闭材料 24 或与封闭材料 24 接触的部分处的小室壁 23 上产生裂纹。

[0059] 虽然封闭材料 24 的厚度没有特别限定，但在封闭材料 24 由多孔质碳化硅构成的情况下，优选下限为 1mm，优选上限为 20mm，更优选的下限为 3mm，更优选的上限为 10mm。

[0060] 再有，对于粘接层 110 及涂层 120 的材质等，将在后面描述。

[0061] 此外，在本发明的蜂窝结构体中，代替将蜂窝单元的小室的端部用封闭材料封闭，或者在此基础上，也可使小室壁的至少一部分承载催化剂。这样的蜂窝结构体可作为通过催化反应来净化 CO、HC 及 NO_X 等排气中的有害气体成分的催化剂载体使用。

[0062] 作为在小室壁上设置的催化剂，虽然没有特别限定，但例如可举出由铂、钯、铑等贵金属构成的催化剂。此外，除了这些贵金属之外，也可承载含有碱金属（元素周期表 1 族元素）、碱土金属（元素周期表 2 族元素）、稀土元素（元素周期表 3 族元素）、过渡金属元素的化合物。

[0063] 此外，当在蜂窝单元的小室壁设置催化剂时，也可预先用氧化铝等催化剂承载层覆盖其表面。作为催化剂承载层，例如可举出氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅等氧化物陶瓷。

[0064] 由承载了催化剂的蜂窝单元构成的蜂窝结构体作为与以往公知的催化剂设置型 DPF（催化剂化 DPF) 同样的排气净化装置发挥作用。因此，这里，省略本发明的蜂窝结构体作为催化剂载体而发挥作用的情况的详细说明。

[0065] 下面，对制造本发明的蜂窝结构体的方法进行说明。如图 6 所示，本发明的蜂窝结构体的制造方法可经蜂窝单元的制作工序（步骤 S110)、陶瓷块的制造工序（步骤 S120) 以

及涂层的设置工序（步骤 S130）各工序来制作。特别是在本发明的蜂窝结构体的制造方法中，其特征在于，陶瓷块的制作步骤具有：在蜂窝单元的接合面上设置含有发泡材料的粘接层用的糊状物的工序（步骤 S121）、将发泡材料进行发泡处理的工序（步骤 S122）、以及对发泡材料进行消失处理的工序（步骤 S123）各工序。

[0066] 下面对各工序进行说明。

[0067] （蜂窝单元的制作工序一步骤 S110）

[0068] 在该步骤中，通过使用了以上述的陶瓷粉末、粘合剂、分散溶剂为主成分的原料糊状物的挤出成形，制作出后来成为蜂窝单元的四棱柱状等的成形体。

[0069] 作为原料糊状物，虽然没有特别限定，但优选的是使制造后的蜂窝单元的气孔率为 20 ～ 80％，例如，使用在由上述陶瓷构成的粉末中添加了粘合剂、分散溶剂等的原料糊状物。

[0070] 虽然陶瓷粉末的粒径没有特别限定，但优选的是在后面的烧制工序中收缩小的陶瓷粉末，例如，优选的是将 100 重量份的具有 0.3 ～ 70μm 的平均粒径的粉末和 5 ～ 65 重量份的具有 0.1 ～ 1.0μm 的平均粒径的粉末组合起来的陶瓷粉末。蜂窝单元的气孔直径等的调节可通过调节烧制温度、陶瓷粉末的粒径来进行。

[0071] 作为在原料糊状物中添加的粘合剂，并不特别限定，例如可举出甲基纤维素、羧甲基纤维素、烃乙基纤维素、聚乙烯乙二醇等。粘合剂的配合量优选相对于 100 重量份的陶瓷粉末为 1 ～ 15 重量份。

[0072] 作为分散溶剂，并不特别限定，例如可举出苯等有机溶剂、甲醇等醇、水等。上述分散溶剂以上述原料糊状物的粘度在一定范围内的方式适量配合。

[0073] 此外，在原料糊状物中，也可根据需要来添加成形辅助剂。作为上述成形辅助剂，并不特别限定，例如可举出乙二醇、糊精、脂肪酸、脂肪酸皂、聚乙烯醇等。再有，在原料糊状物中，也可根据需要添加以氧化物类陶瓷为成分的作为微小中空球体的空心球和球状丙烯酸颗粒 (acrylic particles)、石墨等造孔剂。作为上述空心球，并不特别限定，例如可举出氧化铝空心球、玻璃微空心球、白砂（シラス）空心球、烟灰（フライアツシユ）空心球 (FA 空心球）、莫来石空心球等。其中，优选的是氧化铝空心球。

[0074] 将这些陶瓷粉末、粘合剂、分散溶剂、成形辅助剂及造孔剂通过磨碎机等混合，在通过捏合机等充分混匀后，进行挤出成形从而形成成形体。

[0075] 所得到的成形体使用微波干燥机、热风干燥机、烤炉、电介质干燥机、减压干燥机、真空干燥机、冷冻干燥机等来进行干燥处理。接着，在制造 DPF 用蜂窝结构体的情况下，在成形体的各小室的一个端部填充预定量的后来成为封闭材料的封闭用糊状物，将小室封孔。

[0076] 作为封闭用糊状物，虽然没有特别限定，但优选经后续工序而得到的封闭材料的气孔率为 30 ～ 75％的封闭用糊状物，例如可使用与上述蜂窝单元的原料糊状物同样的组成的封闭用糊状物。

[0077] 接下来，对于填充有封闭用糊状物的成形体，通过以预定的条件进行脱脂（例如，200℃～ 500℃）、烧制（例如，1400 ～ 2300℃），能够制造出蜂窝单元。成形体的脱脂及烧制的条件能够使用以往在制造由多孔质陶瓷所构成的滤清器时所使用的条件。

[0078] （陶瓷块的制作工序一步骤 S120）

[0079] 接下来，如下述那样制作陶瓷块。在制作陶瓷块的情况下，首先，将如上述那样制作出的蜂窝单元经间隔垫例如纵横各层叠四列，从而形成蜂窝单元的层叠体。接着，在因间隔垫而产生的蜂窝单元的层叠体的空隙中填充粘接层用的糊状物。再有，通过使该糊状物干燥、固化，来形成各蜂窝单元经粘接层而接合的陶瓷块。

[0080] 下面，使用图 7 至图 9 来详细说明陶瓷块的制作工序。图 7 是示意性表示蜂窝单元的层叠体的垂直于长度方向的剖面图。图 8 及图 9 表示在填充粘接层用糊状物时所使用的填充装置。特别是图 8 是示意性表示在内部空间中设置有蜂窝单元的层叠体的填充装置的垂直于长度方向的截面的图，图 9 是示意性表示在内部空间中设置有蜂窝单元的层叠体的填充装置的平行于长度方向的截面的图。

[0081] 如图 7 所示，蜂窝单元 130 隔着在蜂窝单元彼此之间设置的间隔垫 142 纵横排列有多个（在图示示例中为 4 列 ×4 行）。因此，在蜂窝单元彼此之间形成了相当于间隔垫 142 的高度大小的空隙 141。

[0082] 作为间隔垫的形状，没有特别限定，可使用圆柱状、棱柱状等任意形状的间隔垫。

[0083] 作为配置间隔垫的位置，没有特别限定，但优选配置在蜂窝单元的侧面的四角附近。

[0084] 作为间隔垫的材质，没有特别限定，例如可使用纸、无机物质、陶瓷、有机纤维、树脂等。作为间隔垫的具体示例，例如可举出纸板（ボール紙）、石墨（黒鉛）、碳化硅等。此外，也可将与粘接层相同材质的间隔垫制备成预定厚度并使其固形化。

[0085] 接着，在通过间隔垫定形的蜂窝单元间的空隙内，填充后来成为粘接层的糊状物（以下称为粘接层用（的）糊状物）。

[0086] 这里，在粘接层用糊状物的填充时使用图 8 和图 9 所示的填充装置。

[0087] 填充装置 500 具有：筒状体 501、第一糊状物供给器 503a 和第二糊状物供给器 503b。筒状体 501 在内部具有可容纳上述蜂窝单元的层叠体 160 的内部空间 502。换言之，筒状体 501 具有用于将内部空间 502 定形的四个侧面和两个端面。在两个端面中的一个（没有安装第二糊状物供给器 503b 的端面）上，设置有可开闭的底板 530。

[0088] 第一糊状物供给器 503a 安装在筒状体 501 的四个侧面中的一个上，第二糊状物供给器 503b 安装在筒状体 501 的两个端面中的一个上。第一和第二糊状物供给器 503a、503b 分别具有用于容纳糊状物 560 的糊状物室 520a 和 520b。此外，第一和第二糊状物供给器 503a、503b 分别具有用于将容纳在糊状物室 520a 和 520b 中的糊状物 560 向室外挤出的挤出机构 525a、525b。再有，在第一和第二糊状物供给器 503a、503b 的底部设有开口。

[0089] 此外，在筒状体 501 的设置有第一和第二糊状物供给器 503a、503b 的侧面和端面上，分别设有开口 510a 和 510b，在设置了第一和第二糊状物供给器 503a、503b 的状态下，糊状物室 520a 和 520b 与内部空间 502 连通。再有，换言之，筒状体 501 的开口 510a 和 510b 以与容纳在内部空间 502 中的蜂窝单元的层叠体 160 的各空隙 141 的位置对应的尺寸及间隔设置。

[0090] 使用这样的填充装置 500，如下述那样将粘接层用的糊状物填充到蜂窝单元的层叠体 160 的空隙 141 中。

[0091] 在使用间隔垫 142 组装出蜂窝单元的层叠体 160 后，将其存放到筒状体 501 的内部空间 502 内。接着，将糊状物供给器 503a 和 503b 安装到筒状体 501 的一个侧面及一个

端面上，并且将粘接层用的糊状物填充到各糊状物室 520a、520b 中。接下来，当使用挤出机构 525a、525b 从各糊状物供给器 503a、503b 的糊状物室 520a、520b 挤出糊状物 560 时，从两个糊状物供给器挤出的糊状物经由筒状体 501 的开口 510a、510b 供给到内部空间 502 一方。如上所述，筒状体 501 的开口 510a、510b 与蜂窝单元的层叠体 160 的空隙位置对应，所以可在各空隙 141 中适当地注入糊状物 560。

[0092] 这样，可获得在空隙 141 中设置了粘接层用糊状物的蜂窝单元的层叠体 160。

[0093] 但是，通常，蜂窝单元是多孔质的陶瓷部件，所以在刚填充粘接层用糊状物之后，粘接层用糊状物所含的水分开始从与糊状物接触的蜂窝单元 130 的表面侧向蜂窝单元 130 的内部渗透。因此，在蜂窝单元的层叠体 160 的空隙 141 中填充的糊状物的体积随着时间而减少。但是，在各蜂窝单元的被接合面之间形成的空隙 141 通过间隔垫 142 而被限定了空间体积。因此，由于这样的水分的耗散所致的糊状物体积的减少，其结果为，在完成后的粘接层中将形成很多与该体积减少部分相当的粗孔隙，例如直径在 1mm 左右的粗孔隙（参照上述图 5）。当在粘接层内形成这样的粗孔隙时，产生了粘接层进而是蜂窝结构体的强度显著降低的问题。

[0094] 与之相对，在本发明中，其特征在于，通过在粘接层用糊状物中添加“发泡材料”微粒（步骤 S121），来消除现有那样的产生粗孔隙的问题。这里，“发泡材料”是具有温度依赖性的膨胀特性和消失特性的材料，其意指尚未达到膨胀状态的材料。因此，已经膨胀后的不具有进一步膨胀特性的“发泡完”材料不包括在本发明的“发泡材料”内。

[0095] 在粘接层用糊状物含有这样的发泡材料微粒的情况下，可得到以下效果。即，在粘接层用糊状物的干燥工序中，当在发泡材料的膨胀消失特性发生的温度区域内保持蜂窝单元的层叠体的情况下，由于粘接层用糊状物所含的发泡材料的膨胀效果，使粘接层用糊状物的体积在外观上增大，由此可填补水向蜂窝单元侧渗透所致的糊状物体积减小部分。再有，在发泡材料微粒消失后，在此前存在发泡材料微粒的部位作为气泡痕迹形成了微孔隙，所以避免了在完成后的粘接层内形成粗孔隙。

[0096] 使用图 10 和图 11 来详细说明本发明的效果。图 10 和图 11 分别表示通过现有的方法和本发明的方法来在粘接层用糊状物的干燥处理时粘接层用糊状物干燥、固化从而成为粘接层的状况。粗孔隙、微孔隙的产生可如下述那样考虑。

[0097] 在上述的现有方法中，在干燥处理时，糊状物中所含的水分从蜂窝单元的与糊状物接触的表面侧向蜂窝单元内的气孔内渗透进去。由此，糊状物 560’减少，糊状物 560’的量比通过糊状物 142 定形而成的空隙 141 的体积减少。因此，在干燥工序的初始阶段，在糊状物 560’内形成了很多细微的气泡 218。这样的微细的气泡 218 具有凝聚而变成更大气泡的性质。特别是在糊状物的干燥工序中，气泡容易活动，成为气泡彼此的凝聚更容易发生的状态。因此，通过这样的细微气泡 218 的凝聚动作，之后，在糊状物内形成了与糊状物体积的不足部分相当的大气泡 219。此外，在糊状物的干燥硬化处理完成后，认为在这样的大气泡 219 的存在部位作为气泡痕迹产生了粗孔隙 220（图 10）。

[0098] 另一方面，在本发明的糊状物中，如图 11 所示，也与以往一样，在糊状物的干燥工序中，由于糊状物所含的水向蜂窝单元 130 侧渗透，所以糊状物 560 的体积减小。但是，在本发明中，糊状物 560 含有发泡材料微粒 310，在干燥工序中，该发泡材料微粒 310 将会膨胀（例如，以体积比膨胀 2 ～ 50 倍。优选的是膨胀 2 ～ 10 倍）。此外，通过这样的发泡材

料微粒 310 的体积膨胀，对粘接层用糊状物 560 赋予了流动性。由于这样的粘接层用糊状物的流动性，阻碍了上述那样的微细气泡的凝聚动作，在糊状物内难以形成大的气泡。由于发泡材料微粒也在周围具有粘接层用糊状物，所以体积不会彻底膨胀（仅仅是按压粘接层用糊状物），可以认为通过发泡材料而形成的气泡不会变成粗孔隙，而变成多个微孔隙。因此，该情况下，微细的气泡 218 在干燥工序中不会凝聚而原样地残留在糊状物内。可认为一部分的微细气泡 218 从糊状物内放出到外部。因此，最后，在糊状物内，通过膨胀后的发泡材料 311 所产生的大量气泡痕迹（和通过微细的气泡 218 所形成的气泡痕迹），形成了微孔隙 210。

[0099] 再有，在导入粘接层用糊状物时，也考虑了预先使大气泡进入糊状物内的可能性。但是，在该情况下，由于因发泡材料的体积膨胀所致的糊状物的流动，也可认为：这样的大气泡被分为更小的气泡，大气泡消失。

[0100] 在以上说明中，以由于粘接层用糊状物所含的水渗透到蜂窝单元 130 侧，而结果在粘接层内产生气泡痕迹的情况为例进行说明。但是，在粘接层用糊状物中含有有机粘合剂的情况下，需要注意的是：通过在干燥工序中使该有机粘合剂蒸发，基于同样的机理，也能够出现在粘接层内产生气泡痕迹的情况。

[0101] 这里，为了在与以往同样的干燥工序中发现上述那样的本发明的效果，优选发泡材料微粒在现有的干燥工序的温度区域即 80 ～ 300℃的温度区域内具有膨胀、消失的特性。特别优选的是在 90 ～ 150℃的温度区域内发挥这样的特性。此外，本发明的发泡材料的微粒优选发泡后的尺寸小于 500μm。这是因为：如果不这样，则即使在糊状物中添加发泡材料，通过发泡材料自身的膨胀，也会产生大的气泡痕迹，从而最终会在粘接层内形成粗孔隙。此外，发泡材料的膨胀率从可得性、膨胀后的尺寸稳定性（波动少）的观点来看为 2 ～ 10 倍较理想。因此，本发明中可使用的发泡材料微粒的直径上限优选为 50μm。这是因为：在上限为 50μm 的情况下，膨胀后的微粒的大小为 100μm ～ 500μm，即使该大小的微粒原样地作为气泡痕迹残留，也不会形成粗孔隙。即使形成为粗孔隙，数量也少，是对裂纹几乎没有影响的水平。另一方面，发泡材料微粒的直径的下限没有特别限定，基于可得的容易度等观点，优选在 1μm 以上。但是，在必要的情况下，也可使用粒径比其更小的发泡材料。再有，发泡材料微粒的直径可利用长度测量显微镜或 SEM 照片来测量。

[0102] 作为这样的发泡材料，可举出通过热而膨胀的材料和通过化学反应而产生气体的材料两种。

[0103] 其中，在通过热而膨胀的材料中，包括微囊和发泡树脂等。另一方面，作为通过化学反应而产生气体的材料，可举出无机质发泡材料、膨胀剂等。

[0104] 所谓“微囊”，可举出热膨胀性微粒，该热膨胀性微粒这样获得：利用原位聚合法等，通过偏二氯乙烯、丙烯腈、黑素、苯酚等共聚合材料的壳壁，将低沸点材料（例如，丁烷、戊烷等碳氢化合物）或气体（二氧化碳气体等）胶囊化。

[0105] 另一方面，作为发泡树脂的材料，例如可举出丙烯腈、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等。

[0106] 此外，作为无机质发泡材料，例如可举出珠光体微粒、白砂空心球等。

[0107] 另外，作为膨胀剂的材料，可举出氯化铵、碳酸氢铵、碳酸氢钠、碳酸铵、醋酸戊脂、醋酸丁脂、硫酸铝铵、硫酸铝钾、酒石酸氢钾、重氮氨基苯等。

[0108] 再有，这些发泡材料优选相对于粘接层用糊状物整体的重量添加 0.5 ～ 10wt％。发生化学反应的发泡材料（例如，上述膨胀剂）在添加时开始硬化，存在不作为发泡材料发挥作用的情况，由于无机质发泡材料即使进行烧制也存在无机质残留在空隙中的情况，所以优选微囊和发泡树脂。如果是微囊和发泡树脂，可通过干燥或烧制或燃烧树脂成分使其消失。在不足 0.5wt％时，发泡材料的效果不能充分发挥，存在产生粗孔隙的情况，若超过 10wt％，则微孔隙的数量增加，粘接强度下降。

[0109] 此外，通常情况下，粘接层用的糊状物还具有无机纤维和无机粘合剂。作为无机纤维，例如可举出二氧化硅－氧化铝、莫来石、氧化铝、二氧化硅、硼酸铝晶须等陶瓷纤维和晶须等。可将这些材料单独使用，也可将两种以上并用。在无机纤维中，优选二氧化硅－氧化铝纤维。

[0110] 无机纤维的纵横比的下限优选为 3。这是因为当纵横比在 3 以上时，无机纤维和无机粘合剂的接触增加，其结果为粘接强度升高。另一方面，纵横比的上限优选为 50。这是因为在纵横比超过 50 时，在所形成的粘接层中，有时在无机纤维彼此之间产生空隙，其结果为有时不会体现出充分的粘接强度。再有，纵横比是通过（无机纤维的平均纤维长度）÷（无机纤维的平均纤维直径）而算出的值。此外，无机纤维的平均纤维直径的优选下限为 55μm，更优选的下限为 60μm，优选上限为 200μm，更优选的上限为 100μm。此外，无机纤维的平均纤维长度的优选下限为 18μm，更优选的下限为 20μm，优选上限为 5000μm，更优选上限为 2000μm。

[0111] 在粘接层用的糊状物中含有的无机纤维的含有量优选为 30 重量％以上，更优选为 35％重量以上。此外，无机纤维的含有量优选为 50 重量％以下，更优选为 45 重量％以下。

[0112] 作为粘接层用的糊状物中所含的无机粘合剂，例如可举出硅溶胶、氧化铝溶胶等。可将这些无机粘合剂单独使用，也可将两种以上并用。在无机粘合剂中，优选硅溶胶。无机粘合剂的含有量优选为 10 重量％以上，更优选为 15 重量％以上。此外，上述无机粘合剂的含有量优选为 30 重量％以下，更优选为 25 重量％以下。

[0113] 此外，粘接层用的糊状物还可含有无机微粒。作为无机微粒，例如可举出碳化物、氮化物等，具体地可举出由碳化硅、氮化硅、氮化硼等构成的无机粉末等。可将这些无机微粒单独使用，也可将两种以上并用。在这些无机微粒中，优选热传导性优良的碳化硅。

[0114] 另外，粘接层用的糊状物还可含有有机粘合剂。这是因为，通过配合有机粘合剂调整粘接层用的糊状物的粘度，可提高粘接层用糊状物的附着性，再有，可提高粘接层的粘接性。有机粘合剂的含有量优选为 1.5 重量％以下，更优选为 1.0 重量％以下。再有，粘接层用糊状物的粘度优选在 20 ～ 60Pa・s 的范围内。

[0115] 作为有机粘合剂，例如可举出聚乙烯吡咯、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等。可将这些有机粘合剂单独使用，也可将两种以上并用。在这些有机粘合剂中，优选羧甲基纤维素。此外，也可使用不含无机纤维而含有无机微粒和无机粘合剂以及根据需要还含有有机粘合剂的糊状物。

[0116] 在形成将这样的粘接层用糊状物填充到空隙 141 中的蜂窝单元的层叠体之后，进行粘接层用糊状物所含的发泡材料的发泡处理及消失处理（步骤 S122 及 S123）。

[0117] 发泡处理和消失处理可同时实施，也可分别实施。在同时实施的情况下，通过将蜂

窝单元的层叠体在例如 80 ～ 300℃范围内保持 1 ～ 5 小时，使发泡材料发泡及消失。此外，在分别实施的情况下，可通过将蜂窝单元的层叠体以例如 80 ～ 300℃的第一温度保持 1 ～ 5 小时，使发泡材料发泡，而后，通过以比第一温度高的第二温度保持 1 ～ 5 小时，使发泡材料消失。

[0118] 经过这样的发泡材料的发泡处理及消失处理工序，粘接层用糊状物干燥、固化，从而形成了粘接层。

[0119] 然后，通过使用金刚石切割器等将该层叠体的外周部切割为期望的尺寸，例如可得到圆柱形状的陶瓷块。

[0120] 此外，在蜂窝成形体的阶段，可通过粘接材料，作为蜂窝块进行烧制，并烧制粘接材料，或者可进行蜂窝成形体的烧制和蜂窝块的烧制的两次烧制。

[0121] （涂层的设置工序－步骤 S130）

[0122] 下面，在陶瓷块上形成涂层。

[0123] 首先，在陶瓷块的外周面（切割面）上设置涂层用糊状物。接着，通过使该糊状物干燥、固化来形成涂层。

[0124] 通常，涂层用的糊状物含有无机纤维和 / 或无机微粒、无机粘合剂、和有机粘合剂。

[0125] 作为无机纤维，例如可使用二氧化硅－氧化铝、莫来石、氧化铝、二氧化硅等陶瓷纤维或晶须。可将这些材料单独使用，也可将两种以上的材料混合使用。在上述无机纤维中，优选二氧化硅－氧化铝纤维。

[0126] 作为无机微粒，例如可使用碳化物、氮化物等，具体地可使用由碳化硅、氮化硅、氮化砷等构成的无机粉末等。可将这些无机微粒单独使用，也可将两种以上的无机微粒混合使用。在上述无机微粒中，优选热传导性优良的碳化硅。

[0127] 作为无机粘合剂，例如可使用硅溶胶、氧化铝溶胶等，可将这些无机粘合剂单独使用，也可将两种以上的无机粘合剂混合使用。在上述无机粘合剂中，优选硅溶胶。

[0128] 作为有机粘合剂，例如可使用聚乙烯吡咯、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等。可将这些有机粘合剂单独使用，也可将两种以上的有机粘合剂混合使用。在上述有机粘合剂中，优选羧甲基纤维素。

[0129] 涂层用的糊状物的干燥处理可通过在例如 80 ～ 300℃的温度范围内将陶瓷块保持 1 ～ 5 小时来进行。在涂层用的糊状物中，可使用与粘接层用的糊状物相同的糊状物，也可使用不同的糊状物。

[0130] 经以上的工序制造出本发明的蜂窝结构体。

[0131] 再有，在制造作为催化剂载体使用的蜂窝结构体的情况下，在上述工序中，可通过省略利用封闭材料来封闭小室端部的封闭处理来进行制作，此外，在此基础上可增加在蜂窝单元的小室壁上承载催化剂的工序。该催化剂的承载处理可在层叠蜂窝单元之前或者结合蜂窝单元构成陶瓷块后的任一阶段实施。在承载催化剂的情况下，例如，可在小室壁的表面上形成氧化铝膜来作为催化剂承载层，在该氧化铝膜的表面上设置助催化剂和铂等催化剂。

[0132] 在以上的说明中，以使用含有发泡材料的粘接层用糊状物来形成蜂窝结构体的情况、即向粘接层中导入微孔隙的情况为例进行了说明。但是，需要注意的是本发明并不限于

这样的实施方式。例如，在使用含有发泡材料的涂层用糊状物的情况下，可形成不含粗孔隙且具有高强度的涂层，这对本领域的技术人员来说是显而易见的。

[0133] 下面通过实施例来详细说明本发明的效果。

[0134] 实施例 1

[0135] 用以下方法制作出蜂窝结构体。

[0136] 首先，将 7000 重量份的平均粒径为 10μm 的 α 型碳化硅粉末和 3000 重量份的平均粒径为 0.5μm 的 α 型碳化硅粉末湿式混合，对得到的 10000 重量份的混合物加入 570 重量份的有机粘合剂（甲基纤维素）、1770 重量份的水混匀，得到混合组合物。接着，向上述混合组合物中添加 330 重量份的增塑剂（日本油脂社制ユニルーブ）、150 重量份的润滑剂（甘油）并进一步混匀后，进行挤出成形，制作出图 2 所示的棱柱形状的蜂窝单元的成形体。

[0137] 接下来，在使用微波干燥机等使该成形体干燥后，将与成形体同样组成的封闭材料糊状物填充到预定的小室中。接着，在再次使用干燥机来干燥后，在 400℃进行脱脂，并在常压的氩气气氛中以 2200℃进行三小时的烧制，从而制造出由碳化硅烧结体构成的蜂窝单元。该蜂窝单元是纵向 34.3mm、横向 34.3mm、长度 150mm 的尺寸，气孔率为 42%、平均气孔直径为 11μm。此外，小室的数量是 46.5 个 /cm^2(300cpsi)，小室壁 23 的厚度为 0.25mm。

[0138] 然后，在蜂窝单元的侧面的四角附近，各设置一个总计四个以与粘接层相同的组成干燥固化而成的间隔垫。具体地说，在间隔垫的外周部分与蜂窝单元的形成侧面的角的两个边之间的最短距离分别为 6.5mm 的位置处，放置间隔垫。间隔垫的尺寸为直径 5mm、厚度 1mm。接着，隔着这些间隔垫将纵四个 × 横四个的蜂窝单元结合起来，从而组装出蜂窝单元的层叠体。

[0139] 接着，在含有 20wt%的平均粒径为 0.6μm 的碳化硅微粒、26wt%的硅溶胶（固体部分 30%）、1 重量%的羧甲基纤维素 (CMC)、30wt%的氧化铝空心球、以及 23 重量%的水的混合液中，添加 0.5wt%的微囊，制备粘接层用糊状物。此外，制备同样组成的涂层用糊状物。微囊使用这样的微囊：在直径为 10 ～ 50μm 的适当发泡倍率大约为 4 倍的热塑性有机材料（丙烯腈）的壳材料内封入了异丁烷气体的微囊。在粘接层用糊状物中添加的微囊的含有量为 0.5wt%。

[0140] 接着，使用上述的图 8 和图 9 所示的填充装置，在蜂窝单元的层叠体的空隙中填充粘接层用糊状物。使从第一糊状物供给器 503a 挤出糊状物时的压力为 1.1kg/cm^2，从第二糊状物供给器 503b 挤出糊状物时的压力为 0。

[0141] 然后，将蜂窝单元的层叠体在 100℃保持 1 小时，使糊状物内的发泡材料发泡、消失，并使粘接层固定化。粘接层的厚度为 1mm。

[0142] 接着，用金刚石切割器切割所得的陶瓷块的外周面，以使陶瓷块的外周形状（截面形状）是直径为 145mm 的圆。

[0143] 接着，在陶瓷块的外周（切割）面设置上述的涂层用糊状物。然后，将该陶瓷块在 100℃保持 1 小时，使涂层内的发泡材料发泡、消失，并使涂层固定化。涂层的厚度为 1mm。

[0144] 对于如此得到的实施例 1 的蜂窝结构体，如下述那样测量在粘接层和涂层内形成的气泡痕迹的尺寸。

[0145] （气泡痕迹尺寸的测量）

[0146] 粘接层的气泡痕迹尺寸的测量在图 12 所示的 6 个部位实施。首先，对蜂窝结构体用与长度方向垂直的面进行两等分，以两个端面和切割面（中央面）为测量面。此外，使各测量面中的中央的相交的粘接层部分（图 12 中的 P 部）和靠近外周一侧的相交的粘接层部分中的任一处（图 12 中的 Q 部）为测量部位。

[0147] 同样地，涂层的气泡痕迹尺寸的测量在图 13 所示的 3 个部位实施。首先，对蜂窝结构体用与长度方向垂直的面进行两等分，以两个端面和切割面（中央面）为测量面。此外，使各测量面中的任一处（图 13 中的 R）为测量部位。

[0148] 接下来，使用显微镜，在各测量部位（粘接层为 6 个部位，涂层为 3 个部位）测量气泡痕迹的尺寸。选择 5 个尺寸最大的气泡痕迹和 5 个尺寸最小的气泡痕迹，对共计 10 个气泡痕迹来进行测量。再有，在非圆形的气泡痕迹的情况下，以最长部分为测量尺寸。

[0149] 表 1 表示测量结果。在实施例 1 的蜂窝结构体中，在粘接层中进行了测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300 μ m 的范围内。同样在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300 μ m 的范围内。

[0150]

	发泡材料	发泡材料微粒的直径（μm）	发泡材料添加量（wt%）	粘接层内的气泡尺寸（μm）	粘接层内的气泡尺寸（μm）	破坏载荷（Kgf）
实施例 1	微囊	10 ～ 50	0.5	100 ～ 300	100 ～ 300	18.2
实施例 2	微囊	10 ～ 50	1.0	100 ～ 300	100 ～ 300	–
实施例 3	微囊	10 ～ 50	4.0	100 ～ 300	100 ～ 300	22.0
实施例 4	微囊	10 ～ 50	8.0	100 ～ 300	100 ～ 300	–
实施例 5	微囊	10 ～ 50	10.0	100 ～ 300	100 ～ 300	24.6
实施例 6	微囊	10 ～ 50	15.0	100 ～ 300	100 ～ 300	14.9
实施例 7	发泡性 AS 树脂	10 ～ 30	0.5	100 ～ 300	100 ～ 300	–
实施例 8	发泡性 AS 树脂	10 ～ 30	4.0	100 ～ 300	100 ～ 300	–
实施例 9	发泡性 AS 树脂	10 ～ 30	10.0	100 ～ 300	100 ～ 300	–
比较例 1	无	–	0	900 ＜（最大气泡）	900 ＜（最大气泡）	9.0
比较例 2	微囊	60 ～ 100	1.0	500 ～ 700（最大气泡）	500 ～ 700（最大气泡）	8.5
比较例 3	微囊	100 ～ 150	1.0	900 ＜（最大气泡）	900 ＜（最大气泡）	7.6

[0151] 表 1

[0152] 实施例 2

[0153] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在实施例 2 中，制备添加了 1.0wt％的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0154] 表 1 表示测量结果。在实施例 2 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0155] 实施例 3

[0156] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在实施例 3 中，制备添加了 4.0wt％的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0157] 表 1 表示测量结果。在实施例 3 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0158] 实施例 4

[0159] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在实施例 4 中，制备添加了 8.0wt％的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0160] 测量结果在表 1 中表示。在实施例 4 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0161] 实施例 5

[0162] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在实施例 5 中，制备添加了 10.0wt％的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0163] 测量结果在表 1 中表示。在实施例 5 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0164] 实施例 6

[0165] 通过与实施例 1 同样的方法来制作蜂窝结构体。但是，在实施例 6 中，制备添加了 15.0wt％的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0166] 测量结果在表 1 中表示。在实施例 6 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0167] 实施例 7

[0168] 通过与实施例 1 同样的方法来制作蜂窝结构体。但是，在实施例 7 中，制备添加了 0.5wt％的适当发泡倍率为 5 ～ 10 倍的发泡性 AS 树脂（丙烯腈－苯乙烯共聚合体）的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0169] 测量结果在表 1 中表示。在实施例 7 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0170] 实施例 8

[0171] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在实施例 8 中，制备添加了 4.0wt％的实施例 7 中的发泡材料的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0172] 测量结果在表 1 中表示。在实施例 8 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0173] 实施例 9

[0174] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在实施例 9 中，制备添加了 10.0wt％的实施例 7 中的发泡材料的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0175] 测量结果在表 1 中表示。在实施例 9 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的尺寸全部在 100 ～ 300μm 的范围内。

[0176] 比较例 1

[0177] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在比较例 1 中，在粘接层用糊状物及涂层用糊状物中没有添加发泡材料。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0178] 测量结果在表 1 中表示。在比较例 1 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹中的最大气泡痕迹的尺寸超过了 900μm。同样地，在涂层中最大气泡痕迹的尺寸也超过了 900μm。

[0179] 比较例 2

[0180] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在比较例 2 中，制备添加了 1.0wt％的微粒直径为 60 ～ 100μm 的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0181] 测量结果在表 1 中表示。在比较例 1 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹中，包括了尺寸在 100 ～ 300μm 的范围内的气泡痕迹，但最大的气泡痕迹的尺寸在 500 ～ 700μm 的范围内。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹中，包括了尺寸在 100 ～ 300μm 的范围内的气泡痕迹，但最大的气泡痕迹的尺寸在 500 ～ 700μm 的范围内。

[0182] 比较例 3

[0183] 通过与实施例 1 同样的方法制作出蜂窝结构体。但是，在比较例 3 中，制备添加了 1.0wt％的微粒直径为 100 ～ 150μm 的微囊的粘接层用糊状物及涂层用糊状物，形成粘接层及涂层。其它的制作条件与实施例 1 的情况相同。

[0184] 测量结果在表 1 中表示。在比较例 1 的蜂窝结构体中，在粘接层中测量的 10 个点的气泡痕迹中的最大尺寸超过了 900μm。同样地，在涂层中测量的 10 个点的气泡痕迹的最大尺寸也超过了 900μm。

[0185] 根据比较例 2 和 3 的结果，可以说，要得到本发明的效果，在粘接层用糊状物及涂层用糊状物中添加的发泡材料的微粒直径优选在 50μm 以下。

[0186] (3 点弯曲强度的测量)

[0187] 对于实施例 1、3、5、6 及比较例 1、2、3，将两个蜂窝单元用各粘接层用糊状物层叠起来，并在 100℃保持一小时，使糊状物内的发泡材料发泡、消失，并且使粘接层固化。粘接层的厚度是 1mm。

[0188] 3 点弯曲强度的测量使用インストロン公司制 5582 测量装置，根据 JIS-R1601(日本国家标准)，使十字头(クロスヘッド)速度为 0.5mm/min、跨度距离为 125mm，对接合的蜂窝单元的长度方向的中央位置的粘接层向垂直方向施加载荷，以测量破坏载荷。

[0189] 测量结果在表 1 中表示。作为 3 点弯曲强度的测量结果，在实施例 1、3 和 5(有微孔隙的实施例)中，破坏载荷分别为 18.2kgf、22.0kgf 和 24.6kgf，相对于比较例 1、2 和 3(有微孔隙的实施例)的各 9.0kgf、8.5kgf 和 7.6kgf，为较高的粘接强度。在实施例 6 中，破坏载荷为 14.9kgf，与实施例 1、3 和 5 相比，粘接强度变低。这被认为是发泡材料的添加量多，微孔隙的数量多所引起的。

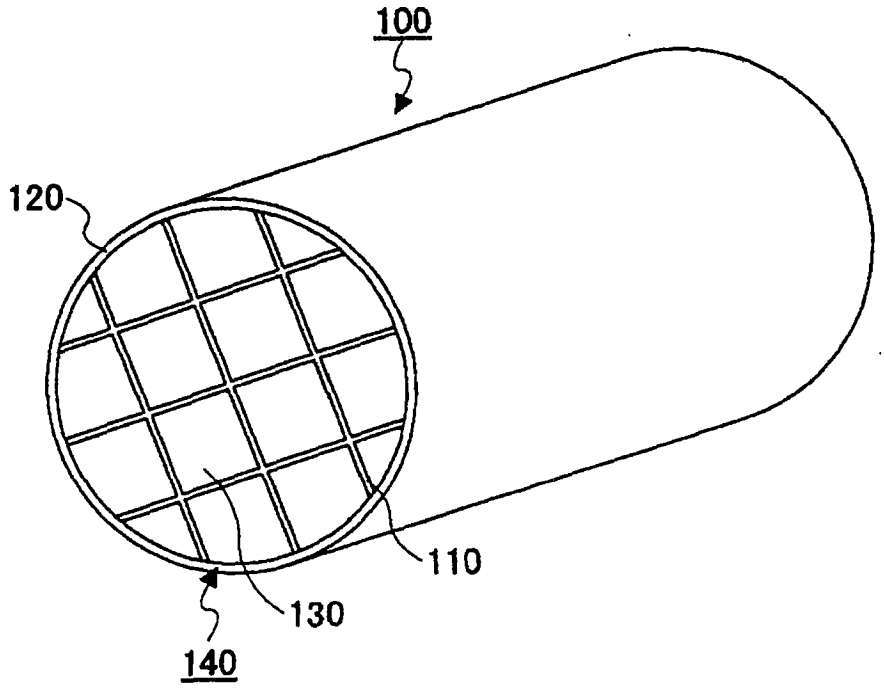


图 1

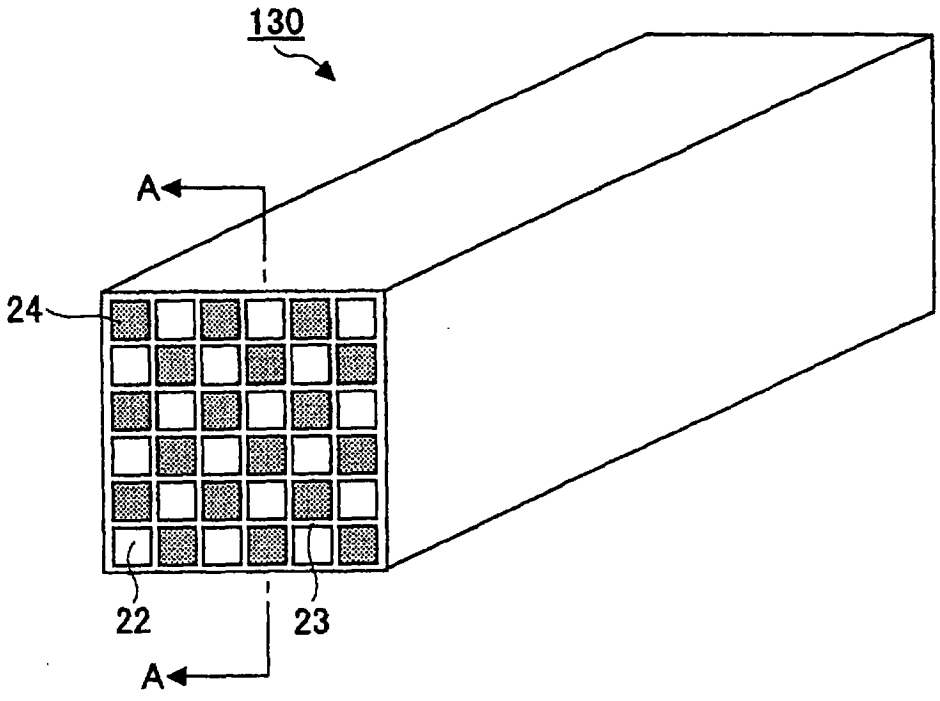


图 2

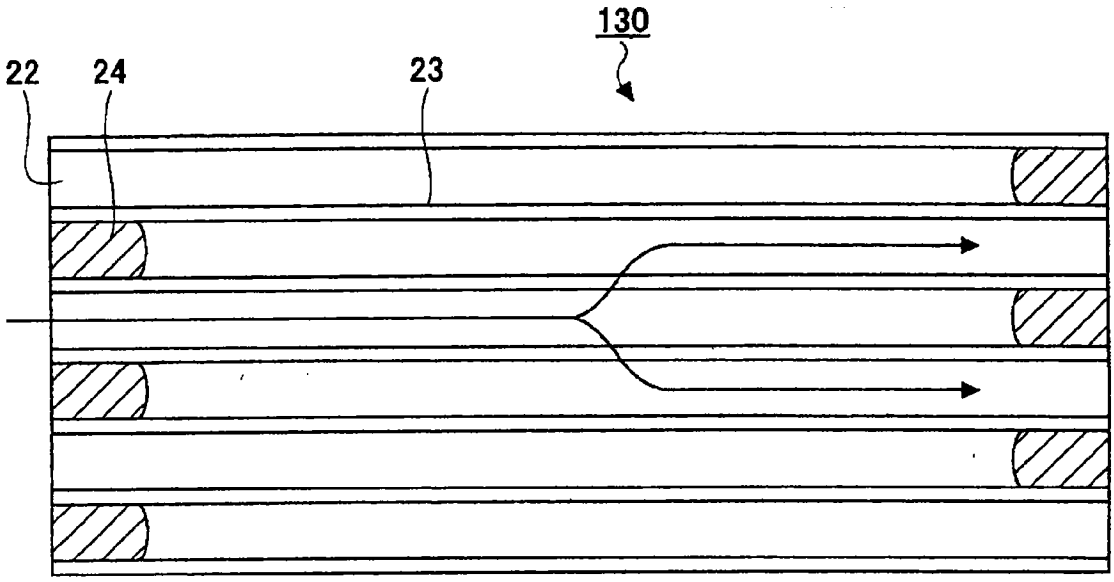


图 3

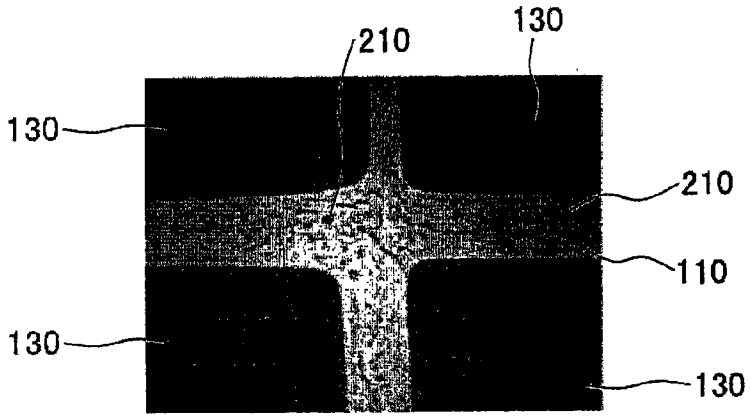


图 4

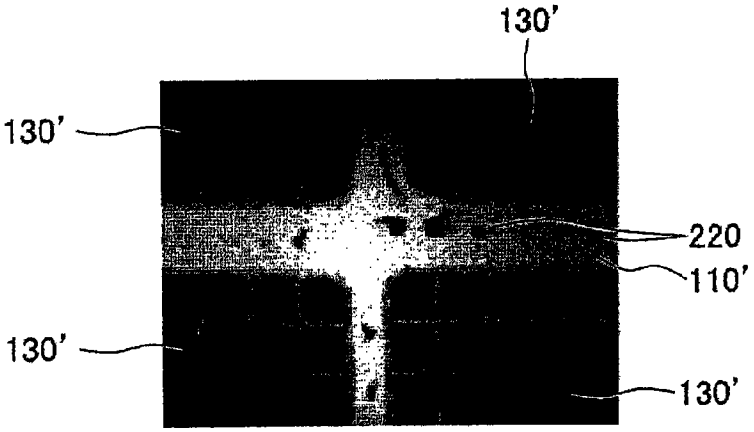


图 5

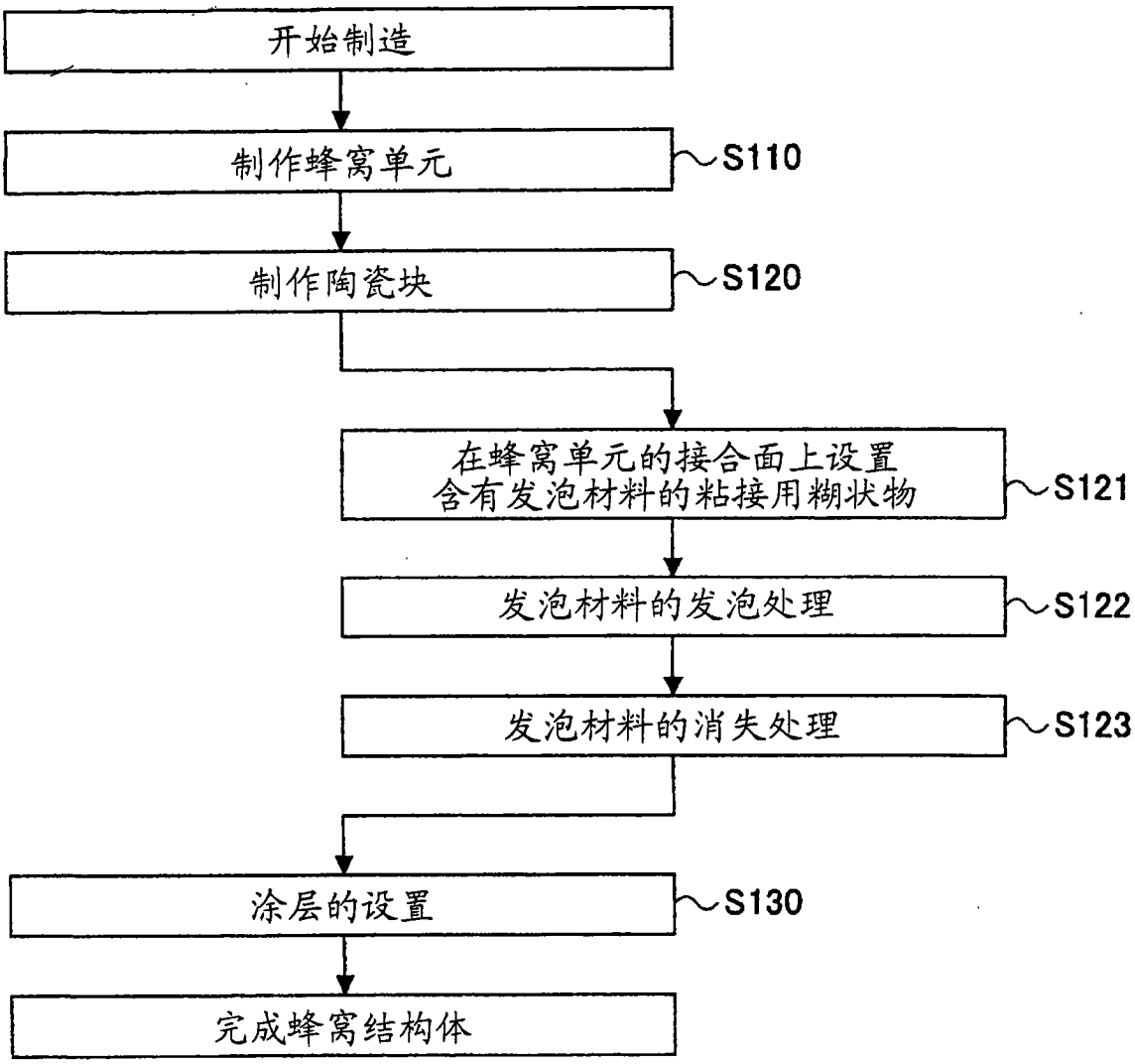

开始制造
制作蜂窝单元
S110
制作陶瓷块
S120
在蜂窝单元的接合面上设置
含有发泡材料的粘接用糊状物
S121
发泡材料的发泡处理
S122
发泡材料的消失处理
S123
涂层的设置
S130
完成蜂窝结构体

图 6

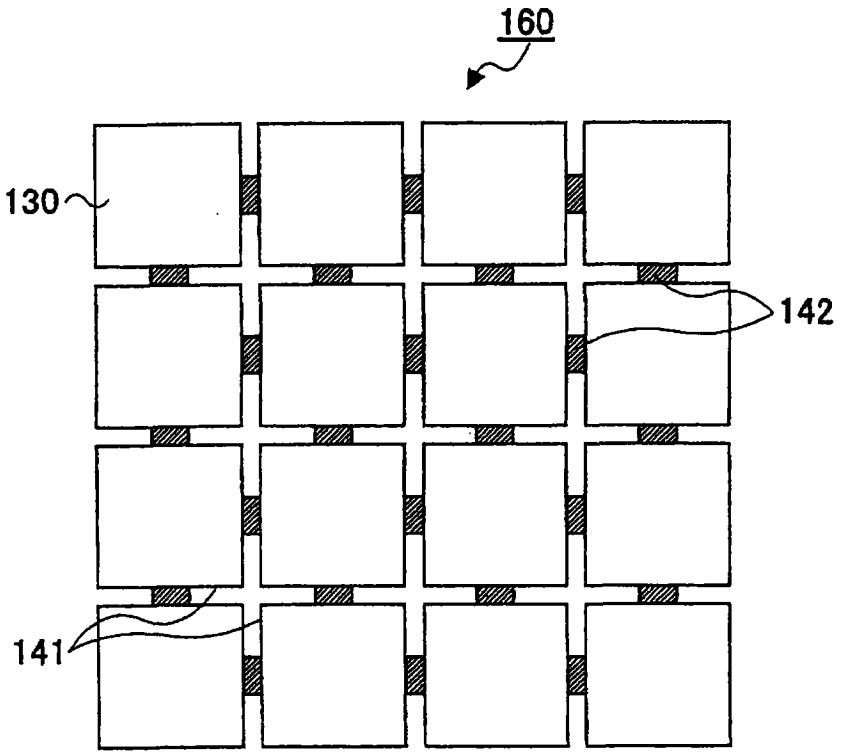


图 7

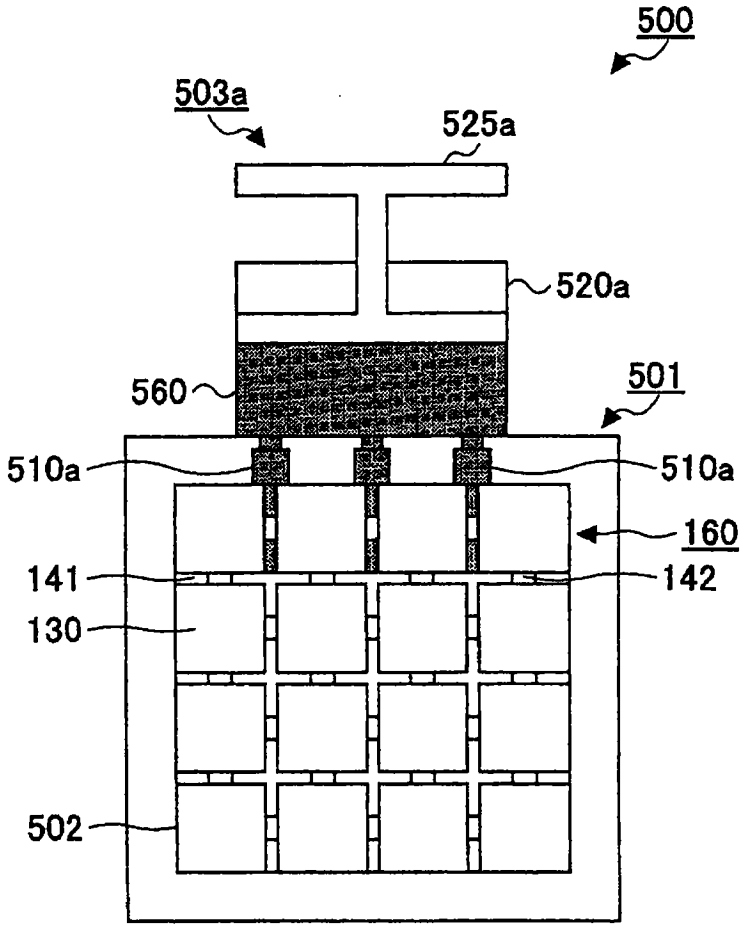


图 8

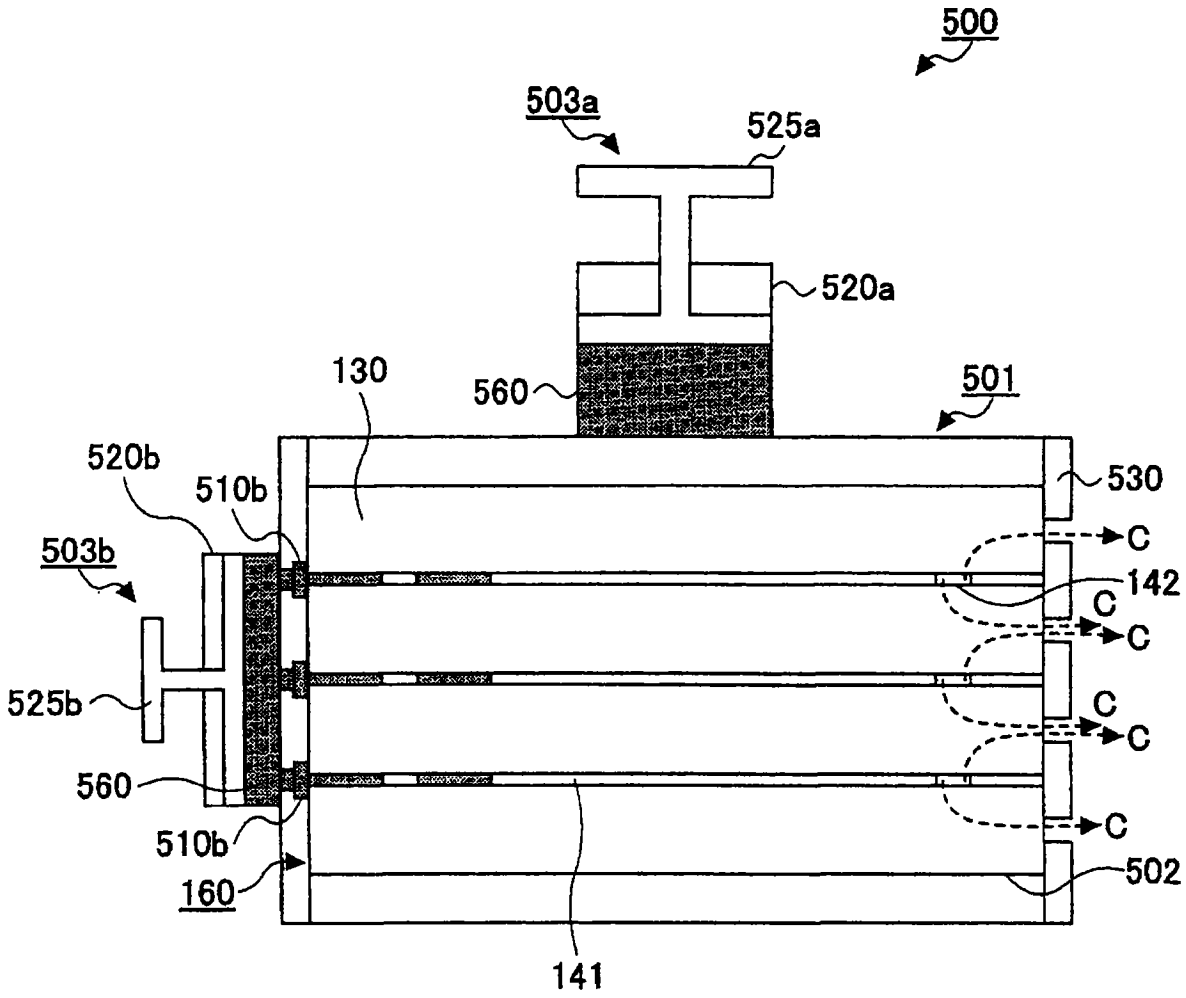

500
503a
525a
520a
130
560
501
520b
510b
530
503b
C
142
C
C
525b
C
C
560
C
510b
502
160
141

图 9

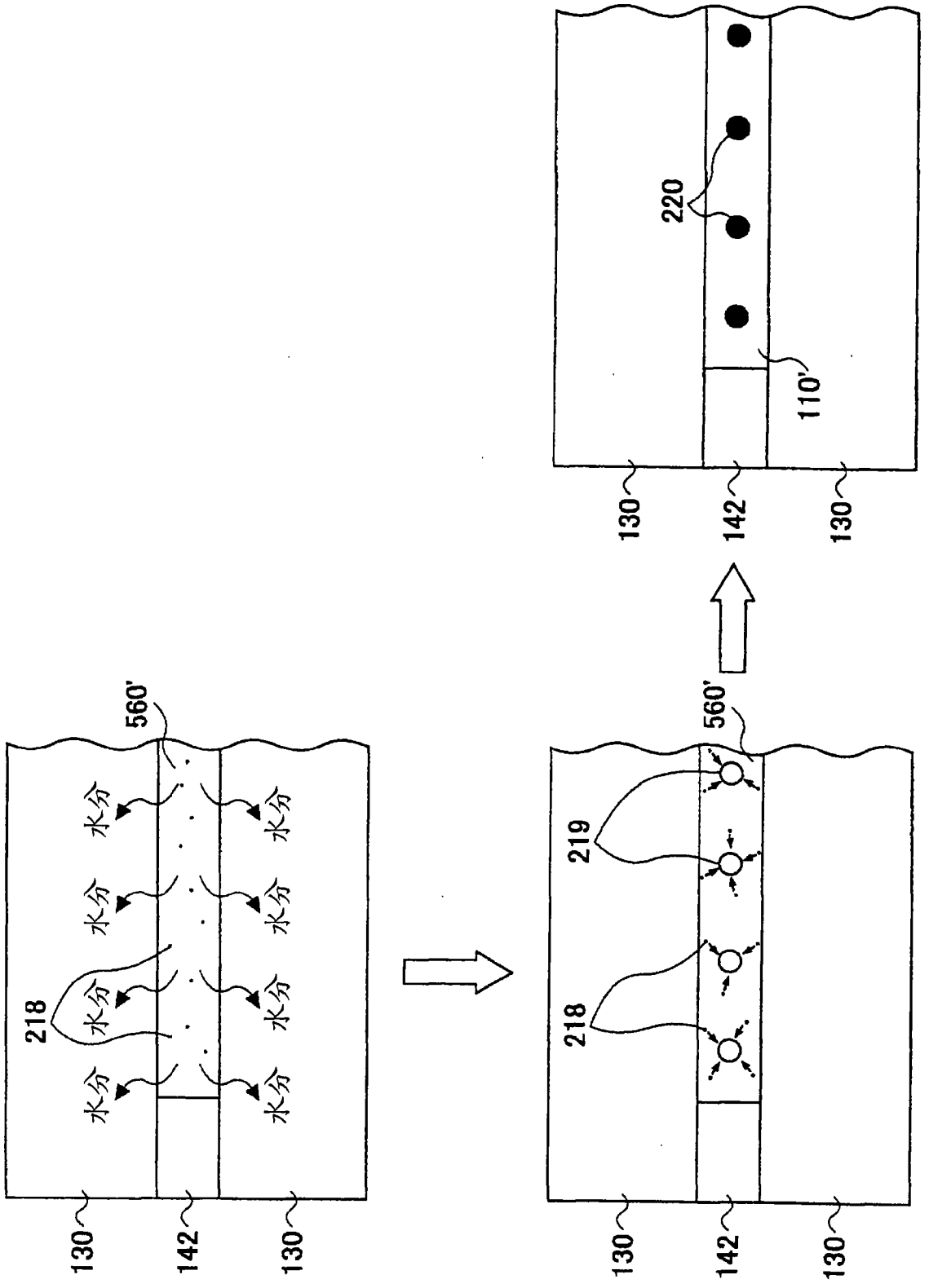

560'
水分
218
130
142
130
560'
219
218
130
142
130
220
110'
130
142
130

图 10

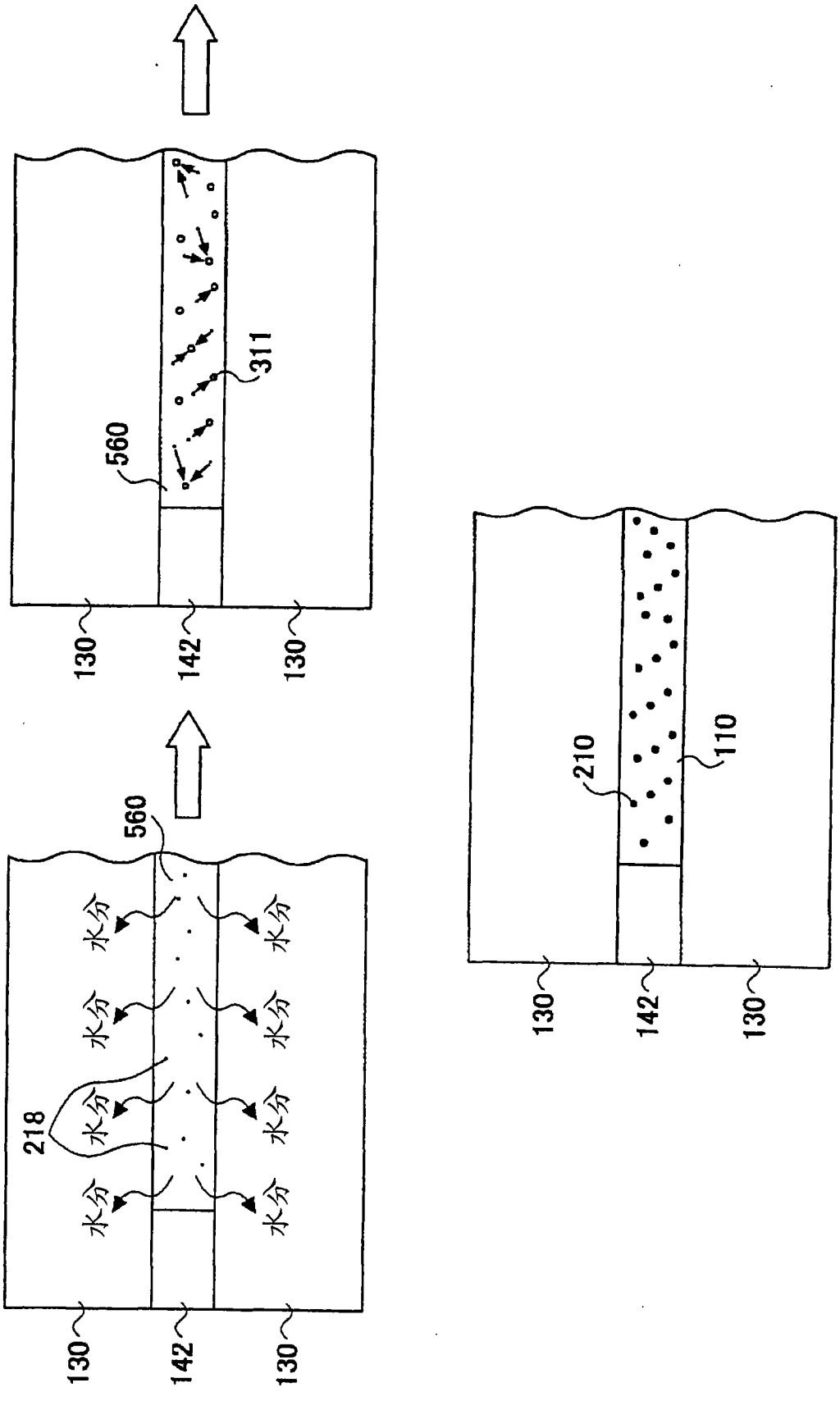

130
142
130
560
311
130
142
130
560
218
水分
水分
水分
水分
水分
水分
水分
水分
130
142
130
210
110

图 11

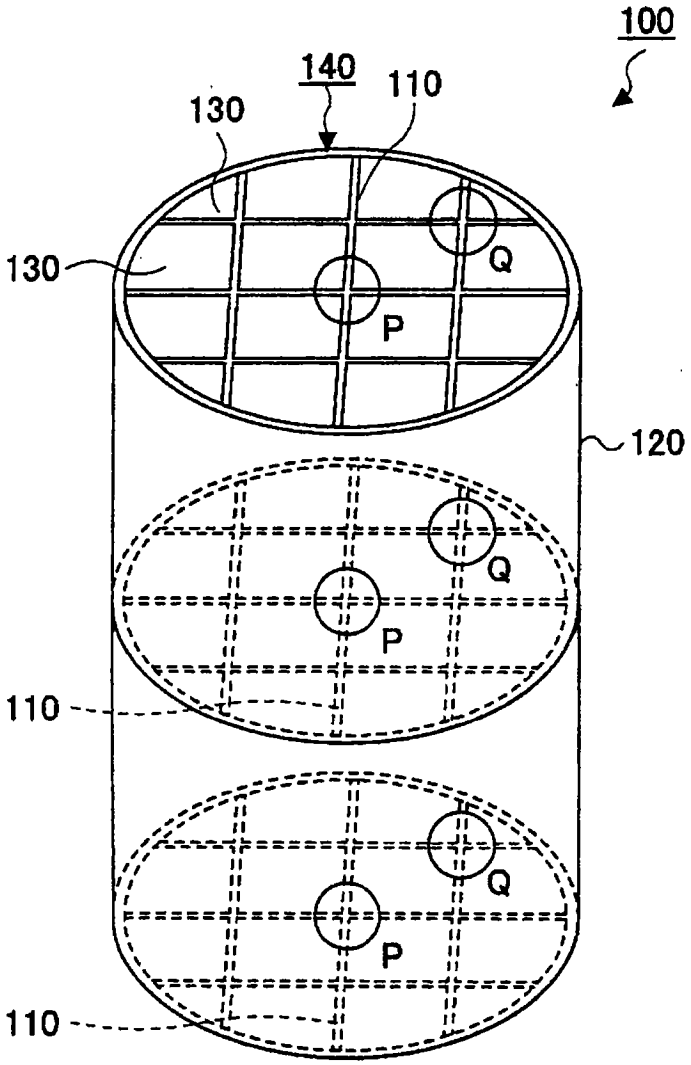


图 12

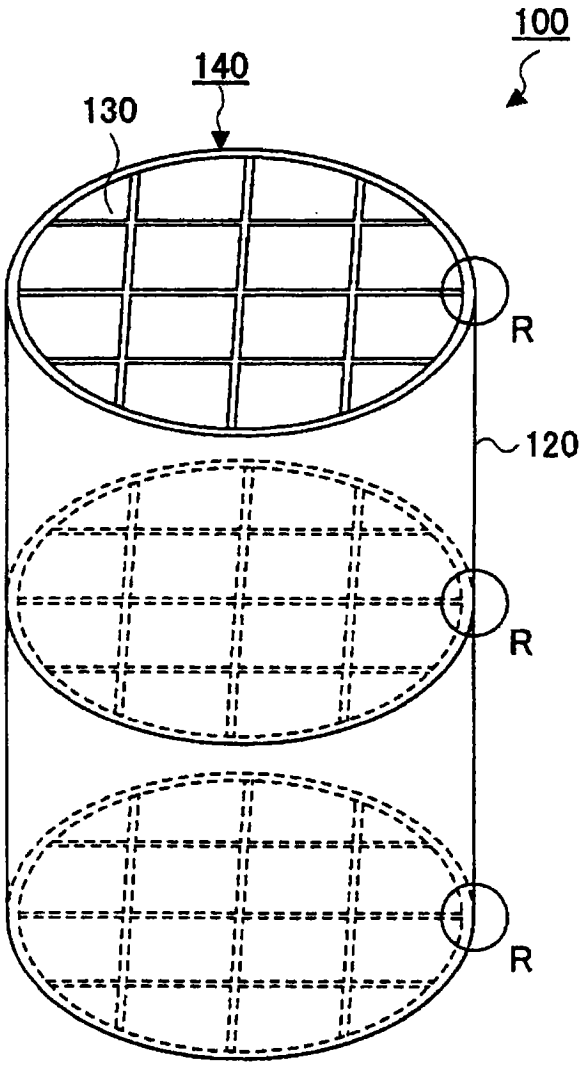


图 13