



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130362  
(43) 공개일자 2017년11월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C04B 38/00* (2006.01) *B01D 39/20* (2006.01)  
*B01D 46/24* (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)  
*B01J 35/10* (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C04B 38/0006* (2013.01)  
*B01D 39/20* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7022302
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월17일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년08월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/058528
- (87) 국제공개번호 WO 2016/152727  
 국제공개일자 2016년09월29일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2015-061350 2015년03월24일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 히타치 긴조쿠 가부시키키가이샤  
 일본국 도쿄도 미나토구 코난 1초메 2방 70고
- (72) 발명자  
 오카자키 슌지  
 일본 후쿠오카현 미야코군 간다마치 나가하마쵸  
 35반지 히타치 긴조쿠 가부시키키가이샤내
- (74) 대리인  
 유미특허법인

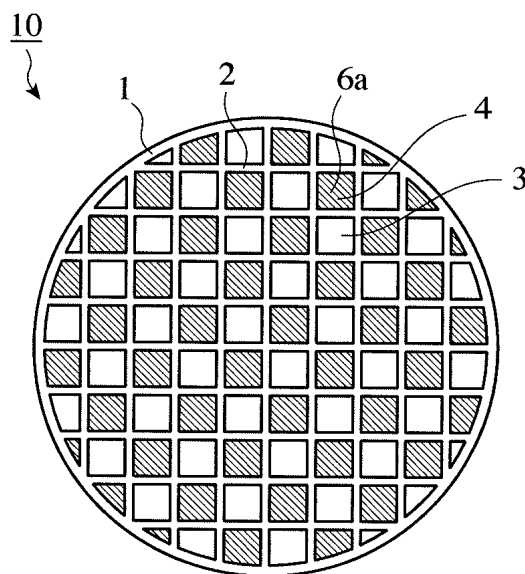
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 세라믹 허니컴 구조체

(57) 요약

다공질(多孔質)의 격벽으로 구획된 다수의 유로(流路)를 가지고, 상기 격벽은, (a) 기공율이 50~63%, (b) 수는 압입법에 의해 구한 세공 분포에 있어서, (i) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경이 180 $\mu$ m 초과 250 $\mu$ m 이하, 5%가 되는 세공 직경이 55~150  $\mu$ m, 10%가 되는 세공 직경(d10)이 17~40  $\mu$ m, 50%가 되는 세공 직경(d50)이 10~20  $\mu$ m, 85%가 되는 세공 직경이 5.5~10  $\mu$ m, 90%가 되는 세공 직경(d90)이 3.5~9  $\mu$ m, 98%가 되는 세공 직경(d98)이 2.5 $\mu$ m 이하, (d10-d90)/d50이 1.3~2, (d50-d90)/d50이 0.45~0.75 및 (d10-d50)/d50이 0.75~1.4이며, (ii) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경의 로그와 80%가 되는 세공 직경의 로그의 차가 0.39 이하이며, (iii) 100 $\mu$ m를 초과하는 세공 용적이 0.03 cm<sup>3</sup>/g 이하인 세라믹 허니컴 구조체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 35/04* (2013.01)

*B01J 35/1033* (2013.01)

*B01J 35/1052* (2013.01)

*C04B 38/0051* (2013.01)

*F01N 3/022* (2013.01)

*B01D 2046/2433* (2013.01)

*B01D 2046/2437* (2013.01)

*B01D 2046/2496* (2013.01)

*B01D 2275/30* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공질(多孔質)의 격벽으로 구획된 다수의 유로(流路)를 가지는 세라믹 허니컴(honeycomb) 구조체로서, 상기 격벽은,

(a) 기공율(氣孔率)이 50~63 %,

(b) 수은 압입법에 의해 측정된 세공(細孔) 분포에 있어서,

(i) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경( $d_2$ )이  $180\mu\text{m}$  초과  $250\mu\text{m}$  이하,

5%가 되는 세공 직경( $d_5$ )이  $55\sim 150\mu\text{m}$ ,

10%가 되는 세공 직경( $d_{10}$ )이  $17\sim 40\mu\text{m}$ ,

50%가 되는 세공 직경(메디안(median) 세공 직경)( $d_{50}$ )이  $10\sim 20\mu\text{m}$ ,

85%가 되는 세공 직경( $d_{85}$ )이  $5.5\sim 10\mu\text{m}$ ,

90%가 되는 세공 직경( $d_{90}$ )이  $3.5\sim 9\mu\text{m}$ ,

98%가 되는 세공 직경( $d_{98}$ )이  $2.5\mu\text{m}$  이하,

$(d_{10}-d_{90})/d_{50}$ 이  $1.3\sim 2$ ,

$(d_{50}-d_{90})/d_{50}$ 이  $0.45\sim 0.75$  및

$(d_{10}-d_{50})/d_{50}$ 이  $0.75\sim 1.4$ 이며,

(ii) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경( $d_{20}$ )의 로그와 80%가 되는 세공 직경( $d_{80}$ )의 로그의 차인  $\sigma = \log(d_{20}) - \log(d_{80})$ 이  $0.39$  이하이며,

(iii)  $100\mu\text{m}$ 를 초과한 세공 용적이  $0.03\text{ cm}^3/\text{g}$  이하인, 세라믹 허니컴 구조체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

$20\mu\text{m}$  이상의 세공 용적이  $0.12\text{ cm}^3/\text{g}$  이하인, 세라믹 허니컴 구조체.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 기공율이 52~60 %인, 세라믹 허니컴 구조체.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메디안 세공 직경( $d_{50}$ )이  $10\sim 18\mu\text{m}$ 인, 세라믹 허니컴 구조체.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $\sigma$ 가  $0.3$  이하인, 세라믹 허니컴 구조체.

### 발명의 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 디젤 기관의 배출 가스 중에 포함되는 미립자를 제거하기 위한 세라믹 허니컴 필터, 특히 입경(粒徑) 50nm 이하의 미립자(소위 나노 입자)를 제거하기 위한 세라믹 허니컴 필터에 사용되는 세라믹 허니컴 구조체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 디젤 엔진의 배기 가스 중에는, 탄소질로 이루어지는 그을음과 고비점 탄화수소성분으로 이루어지는 SOF분(Soluble Organic Fraction: 가용성 유기성분)을 주성분으로 하는 PM(Particulate Matter: 입자상 물질)이 포함되어 있고, 이것이 대기중에 방출되면 인체나 환경에 악영향을 미칠 우려가 있다. 이 때문에, 디젤 엔진의 배기관 도중에, PM을 포집하기 위한 세라믹 허니컴 필터를 장착하는 것이 종래부터 행해지고 있다. 배기 가스중의 PM을 포집하여 배기 가스를 정화하기 위한 세라믹 허니컴 필터의 일례를 도 1 및 도 2에 나타낸다. 세라믹 허니컴 필터(10)는, 다수의 유출측 봉지(封止) 유로(3) 및 유입측 봉지 유로(4)를 형성하는 다공질 격벽(2)과 외주벽(1)으로 이루어지는 세라믹 허니컴 구조체와, 유출측 봉지 유로(3) 및 유입측 봉지 유로(4)의 배기 가스 유입측 단면(端面)(8) 및 배기 가스 유출측 단면(9)을 체크 무늬형으로 교대로 봉지하는 상류측 봉지부(6a)와 하류측 봉지부(6c)로 이루어진다. 세라믹 허니컴 필터의 상기 외주벽(1)은, 금속 메쉬 또는 세라믹소재의 매트 등으로 형성된 파지(把持) 부재(도시하지 않음)로 사용중에 움직이지 않도록 파지되고, 금속제 수납 용기(도시하지 않음) 내에 배치되어 있다.

[0003] 세라믹 허니컴 필터(10)에 있어서, 배기 가스는, 도 2에 점선 화살표로 나타낸 바와 같이, 배기 가스 유입측 단면(8)에 개구되어 있는 유출측 봉지 유로(3)로부터 유입하고, 격벽(2)을 통과한다. 배기 가스가 격벽(2)을 통과할 때, 상세하게 설명하면 격벽(2)의 표면 및 내부에 존재하는 서로 연통한 세공(細孔)에 의해 형성되는 연통공을 통과할 때, 배기 가스중의 PM이 포집되어 배기 가스의 정화가 행해진다. 정화된 배기 가스는, 배기 가스 유출측 단면(9)에 개구되어 있는 유입측 봉지 유로(4)로부터 유출하고, 대기중에 방출된다.

[0004] 격벽(2)에 PM이 계속 포집되면, 격벽의 표면 및 내부의 연통공이 PM에 의해 막히게 되어, 배기 가스가 세라믹 허니컴 필터를 통과할 때의 압력 손실이 상승한다. 이 때문에, 압력 손실이 규정값에 달하기 전에 PM을 연소 제거하여 세라믹 허니컴 필터를 재생할 필요가 있다. 세라믹 허니컴 필터는, 미립자가 높은 포집율, 및 저압력 손실을 만족할 필요가 있지만, 양자는 상반하는 관계에 있기 때문에, 기공율, 세공 용적, 격벽 표면에 존재하는 세공의 크기 등을 제어하여 양자를 충족시키는 기술이 종래부터 검토되고 있다.

[0005] 또한, 최근 더 한층 강화된 배출 가스 규제에 대응하기 위하여, NOx를 정화하는 SCR 장치 및 미립자를 정화하는 허니컴 필터의 양쪽을 배치한 배출 가스 정화 장치의 검토가 행하여지고 있으며, 허니컴 필터에는 종래 이상으로 우수한 압력 손실 특성이 요구되고 있다.

[0006] PM 중에는, 입경 50 nm 이하의, 소위 나노 입자가 많이 존재하고 있다. 이 나노 입자는, 그보다 큰 동일 질량의 입자를 흡입한 경우에 비해, 체내에 흡입한 경우의 호흡기계로의 침착율이 높다. 또한 나노 입자는 체적당 표면적이 상대적으로 크기 때문에, 입자 표면에 독성을 가지는 화학 물질이 흡착한 경우, 더 강한 독성을 가지는 PM 입자가 될 우려가 있다. PM 중에 포함되는 나노 입자는 질량적으로는 적기 때문에, 현행의 PM 질량 기준의 규제로는 불충분하며, 앞으로의 배출 가스 규제로서, 배출되는 입자수량에 크게 영향을 주는 나노 입자의 배출을 억제하기 위한 기준(입자수 기준)이 마련될 것으로 예측되어 있다. 그러므로, 허니컴 필터에는 우수한 압력 손실 특성에 더하여, 현행의 PM 질량 기준에서의 포집율이 아닌, PM 입자수, 특히 나노 입자수 기준에서의 포집율을 향상시키는 것이 요구된다.

[0007] 일본특표 2005-530616호는, 단부(端部)를 폐색(閉塞)한 코디에라이트·허니컴 구조체로 이루어지고, 세공 직경 분포로부터 구한 값  $d_{50}/(d_{50}+d_{90})$ 이, 0.70 미만이며, 식  $[d_{50}/(d_{50}+d_{90})]/[\%다공율/100]$ 에 의해 정의되는 그을음 부착 시 투과율 인자(Sf)가 1.55 미만이며, 열팽창 계수(25~800 °C)가,  $17 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  이하인, 디젤 배기 미립자를 포착하고 또한 연소시키는 세라믹 필터를 개시하고 있고, 이러한 세공 구조(세공 직경 분포 및 세공 연결성)를 가지는 것에 의해, PM이 부착되어 있는 상태라도 낮은 압력 손실을 유지할 수 있는 것으로 기재하고 있다.

[0008] 일본공개특허 제2002-219319호는, 세공 분포를 제어한 코디에라이트를 주결정상으로 하는 재료로 이루어지고, 상기 세공 분포가, 세공 직경 10 $\mu\text{m}$  미만의 세공 용적이 전체 세공 용적의 15% 이하이며, 세공 직경 10~50  $\mu\text{m}$ 의 세공 용적이 전체 세공 용적의 75% 이상이며, 세공 직경 50 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적이 전체 세공 용적의 10% 이

하인 다공질 허니컴 필터를 개시하고 있고, 이 다공질 허니컴 필터는, 상기한 세공 분포를 가지므로, PM 등의 포집 효율이 높고, 또한 세공의 막힘에 의한 압력 손실의 상승을 방지할 수 있는 것으로 기재하고 있다. 일본공개특허 제2002-219319호는, 이러한 세공 분포는, 코디어라이트화 원료의 실리카 성분의 입경을 제어하는 동시에 카올린을 저농도화함으로써 제어할 수 있는 것으로 기재하고 있다.

[0009] 일본공개특허 제2003-40687호는, 코디어라이트를 주성분으로 하고, 기공율이 55~65 %, 평균 세공 직경이 15~30  $\mu\text{m}$ , 격벽 표면에 개구한 세공의 총면적이 격벽 표면의 총면적의 35% 이상인 허니컴 세라믹스 구조체를 개시하고 있고, 이 허니컴 세라믹스 구조체에 의하여, 낮은 압력 손실과 높은 포집 효율을 달성할 수 있는 것으로 기재하고 있다.

[0010] 그러나, 일본특표 2005-530616호, 일본공개특허 제2002-219319호 및 일본공개특허 제2003-40687호에 기재된 배기 가스 정화 필터의 PM의 포집 성능은, PM이 어느정도 퇴적함으로써 높게 되어, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태(세라믹 허니컴 필터를 미사용 상태에서부터 사용할 때, 또는 재생 처리한 후 다시 사용할 때)에는 반드시 충분하지는 않다. 특히 배기 가스 규제의 강화에 따라 문제시 되고 있는 나노 사이즈의 PM의 포집 효율이 불충분하여, 유해한 나노 사이즈의 PM이 포집되지 않고 배출되는 문제가 있다.

[0011] 일본공개특허 제2004-360654호는, 격벽의 기공율이 55~75 %, 평균 세공 직경이 15~40  $\mu\text{m}$ , 격벽 표면에 개구한 세공의 총면적이 격벽 표면의 총면적의 10~30 %, 격벽 표면에 개구한 세공 중에서 원 상당 직경이 5~20  $\mu\text{m}$ 인 세공이 300개/ $\text{mm}^2$  이상 존재하는 세라믹 허니컴 필터를 개시하고 있다. 그러나, 일본공개특허 제2004-360654호에 기재된 세라믹 허니컴 필터는, PM 질량 기준에서의 포집율 개선은 어느 정도 달성되었지만, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태에서는, 나노 입자를 효율적으로 포집하는 것이 곤란하다. 즉, PM 입자수 기준에서의 포집 효율이 낮고, 입자수 기준에서의 규제를 해소할 수 있는 전망이 낮다.

[0012] 국제공개 제2011/102487호는, (a) 기공율이 55~80 %, (b) 수은 압입법에 의해 측정된 메디안 세공 직경(d50)이 5~27  $\mu\text{m}$ , (c) 표면에 개구한 세공의 개구 면적율이 20% 이상, (d) 표면에 개구한 세공을 원 상당 직경으로 나타낸 경우의 면적 기준에서의 메디안 개구 직경(d50)이 10~45  $\mu\text{m}$ , (e) 표면에 개구한 세공의 원 상당 직경이 10  $\mu\text{m}$  이상 40 $\mu\text{m}$  미만의 세공 밀도가 350개/ $\text{mm}^2$  이상, (f) 세공 분포를 수은 압입법에 의해 측정했을 때의 세공 직경에 대한 누적 세공 용적을 나타낸 곡선의 기울기의 최대값이 1.6 이상, 및 (g) 상기 메디안 세공 직경(d50)과 메디안 개구 직경(d50)의 비교 D50/d50이 0.65 이하인 격벽을 가지는 세라믹 허니컴 구조체를 개시하고 있고, 이 세라믹 허니컴 구조체로 이루어지는 세라믹 허니컴 필터는, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태라도, 배출되는 입자수량에 크게 영향을 미치는 나노 입자를 효율적으로 포집하고 PM 입자수 기준에서의 포집율을 개선하는 동시에 PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성의 악화 정도가 낮은 것으로 기재하고 있다.

[0013] 그러나, 국제공개 제2011/102487호에 기재된 세라믹 허니컴 구조체로 이루어지는 세라믹 허니컴 필터를 디젤차의 배기 가스 필터로서 사용한 경우, 시가지 등에 있어서의 주행 및 정지가 반복되는 주행 상태에서는, 나노 사이즈의 PM의 포집율이 불충분하게 되는 경우가 있고, 이후 강화될 것으로 예상되는 PM 입자수 기준에서의 배기 가스 규제에 대응하기 위해서는 더 한층의 포집율의 향상이 요망되고 있다.

[0014] 일본특표 2009-517327호는, 25 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$ 의 평균 CTE가  $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  이하이며,  $M_A < 2220$  및  $M_T > 2660$ (단,  $M_A = 3645(I_A) - 106(\text{CTE}) + 19(d90) + 17(\text{기공율}\%)$  및  $M_T = 4711(I_T) + 116(\text{CTE}) - 26(d90) - 28(\text{기공율}\%)$ )로 표시되고,  $I_A$ 는 허니컴 축단면(軸斷面)에서 XRD 측정했을 때의 I 비(比)이며,  $I_T$ 는 허니컴 격벽 표면에서 XRD 측정했을 때의 I 비(比)이다)을 만족시키는 기계적인 강도 및 내열 충격성이 증가한 다공질 코디어라이트 세라믹 허니컴 물품을 개시하고 있고, 상기 다공질 허니컴 물품은, 40% 이상 54% 미만의 기공율, 및 10 $\mu\text{m}$  이상의 메디안 세공 직경을 가지는 것이 바람직한 것으로 기재하고 있다.

[0015] 일본특표 2011-516371호는, 이방성 미세 구조를 가지는 다결정질 세라믹으로 이루어지는 다공질 세라믹체로서, 상기 이방성 미세 구조는, 배향된 다결정질 다상망상체(reticular formations)로 이루어지고, 비등방성 인자 Af-pore-long이, 1.2 < Af-pore-long < 5인 다공질 세라믹체를 개시하고 있고, 좁은 세공 직경 분포 및 50%보다 큰 기공율을 가지고, 12~25  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 임의의 중앙 세공 직경을 가지는 세라믹 물품을 제공할 수 있는 것으로 기재하고 있다. 이 세라믹 물품은, 고강도, 저열팽창 계수(CTE) 및 고기공율을 나타내고, 자동차용 기체(基體), 디젤 또는 가솔린 미립자 필터 등의 용도, 및 부분 또는 완전 NOx 첨가의 기능이 갖추어진 촉매 필터 등의 기능성 필터에 사용할 수 있는 것으로 기재하고 있다.

[0016] 국제공개 제2011/027837호는, 격벽의 기공율이 40~60 %이며, 상기 격벽 표면에 개구한 세공의 개구 면적율(격

벽 표면의 단위 면적당 개구하는 세공의 총개구 면적이 15% 이상이며, 상기 격벽 표면에 개구한 세공의 개구 직경을, 원 상당 직경(세공의 개구 면적과 동등한 면적을 가지는 원의 지름)으로 나타낸 경우의, 상기 개구된 세공의 면적 기준에서의 메디안 개구 직경이 10 $\mu$ m 이상, 40 $\mu$ m 미만이며, 상기 원 상당 직경이 10 $\mu$ m 이상, 40 $\mu$ m 미만인 세공 밀도가 350개/mm<sup>2</sup> 이상이며, 상기 원 상당 직경이 10 $\mu$ m 이상, 40 $\mu$ m 미만인 세공의 원형도의 평균값이 1~2인 것을 특징으로 하는 세라믹 허니컴 구조체를 개시하고 있다. 국제공개 제2011/027837호에 기재된 세라믹 허니컴 구조체는, 낮은 압력 손실을 유지하면서, 재생 후의 포집 개시 초기의 PM 포집율이 개선되므로, 특히 배기 가스 규제의 강화에 따라 문제시되고 있는 나노 사이즈의 PM을 효율적으로 포집할 수 있는 것으로 기재하고 있다.

[0017] 국제공개 제2007/108428호는, 알루미늄, 실리카 및 마그네시아(magnesia)원으로서, 체적 입도 분포에서의 50체적%에서의 입도(粒度)(V50)[ $\mu$ m]이 1~25  $\mu$ m인 것을 사용하고, 또한 코디어라이트화 원료로서, 코디어라이트화 원료 전체의 체적 입도 분포에서의, 10체적%에서의 입도(V<sub>a11</sub>10)[ $\mu$ m]에 대한, 90체적%에서의 입도(V<sub>a11</sub>90)[ $\mu$ m]의 비율(체적 입도 분포비(V<sub>a11</sub>90/V<sub>a11</sub>10))이 10 이하이며, 또한 상기 90체적%에서의 입도(V<sub>a11</sub>90)[ $\mu$ m]와 상기 10체적%에서의 입도(V<sub>a11</sub>10)[ $\mu$ m]의 차(체적 입도 분포 폭(V<sub>a11</sub>90-V<sub>a11</sub>10))이 25m 이하인 것을 사용하는 허니컴 구조체의 제조 방법을 개시하고 있고, 얻어진 허니컴 구조체는, 기공율이 높고, 또한 세공 직경 분포가 샤프(sharp)하므로, 배기 가스용 포집 필터, 그 중에서도, 디젤 엔진의 배기 가스중 입자상 물질(파티클레이트) 등을 포집하는 디젤 파티클레이트 필터(Diesel Particulate Filter)-(DPF)로서 유용한 것으로 기재하고 있다.

[0018] 그러나, 일본특표 2009-517327호 공보, 일본특표 2011-516371호, 국제공개 제2011/027837호 및 국제공개 제2007/108428호에 기재된 허니컴 물품을 배기 가스 정화 필터로서 사용한 경우, PM의 포집 성능은, PM이 어느 정도 퇴적하는 것에 의해 높아지지만, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태(세라믹 허니컴 필터를 미사용 상태에서부터 사용할 때, 또는 재생 처리한 후 다시 사용할 때)에는 반드시 충분한 것은 아니다. 특히 배기 가스 규제의 강화에 따라 문제시되고 있는 나노 사이즈의 PM의 포집 효율이 불충분하여, 유해한 나노 사이즈의 PM이 포집되지 않고 배출되는 문제가 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2002-219319호  
 (특허문헌 0002) 일본공개특허 제2003-40687호  
 (특허문헌 0003) 일본공개특허 제2004-360654호  
 (특허문헌 0004) 일본특표 2005-530616호  
 (특허문헌 0005) 국제공개 제2007/108428호  
 (특허문헌 0006) 일본특표 2009-517327호  
 (특허문헌 0007) 일본특표 2011-516371호  
 (특허문헌 0008) 국제공개 제2011/027837호  
 (특허문헌 0009) 국제공개 제2011/102487호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0020] 따라서, 본 발명의 목적은, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태에도, 배출되는 입자수량에 크게 영향을 미치는 나노 입자를 효율적으로 포집하고 PM 입자수 기준에서의 포집율을 개선하는 동시에, PM이 포집되어 축적된 경우라도 압력 손실 특성이 악화되기 어려운 세라믹 허니컴 구조체를 제공하는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0021] 즉, 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체는, 다공질의 격벽으로 구획된 다수의 유로를 가지고,
- [0022] 상기 격벽은,
- [0023] (a) 기공율이 50~63 %,
- [0024] (b) 수은 압입법에 의해 측정된 세공 분포에 있어서,
- [0025] (i) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경( $d_2$ )이  $180\mu\text{m}$  초과  $250\mu\text{m}$  이하,
- [0026] 5%가 되는 세공 직경( $d_5$ )이  $55\sim 150\mu\text{m}$ ,
- [0027] 10%가 되는 세공 직경( $d_{10}$ )이  $17\sim 40\mu\text{m}$ ,
- [0028] 50%가 되는 세공 직경(메디안 세공 직경)( $d_{50}$ )이  $10\sim 20\mu\text{m}$ ,
- [0029] 85%가 되는 세공 직경( $d_{85}$ )이  $5.5\sim 10\mu\text{m}$ ,
- [0030] 90%가 되는 세공 직경( $d_{90}$ )이  $3.5\sim 9\mu\text{m}$ ,
- [0031] 98%가 되는 세공 직경( $d_{98}$ )이  $2.5\mu\text{m}$  이하,
- [0032]  $(d_{10}-d_{90})/d_{50}$ 이  $1.3\sim 2$ ,
- [0033]  $(d_{50}-d_{90})/d_{50}$ 이  $0.45\sim 0.75$ , 및
- [0034]  $(d_{10}-d_{50})/d_{50}$ 이  $0.75\sim 1.4$ 이며,
- [0035] (ii) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경( $d_{20}$ )의 로그와 80%가 되는 세공 직경( $d_{80}$ )의 로그의 차  $\sigma = \log(d_{20}) - \log(d_{80})$ 이  $0.39$  이하이며,
- [0036] (iii)  $100\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적이  $0.03\text{ cm}^3/\text{g}$  이하인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 격벽은,  $20\mu\text{m}$  이상의 세공 용적이  $0.12\text{ cm}^3/\text{g}$  이하인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 기공율은  $52\sim 60\%$ 인 것이 바람직하다. 상기 메디안 세공 직경( $d_{50}$ )은  $10\sim 18\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기  $\sigma$ 는  $0.3$  이하인 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

- [0039] 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체로 이루어지는 필터는, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태(세라믹 허니컴 필터를 미사용 상태에서부터 사용할 때, 또는 재생 처리한 후 다시 사용할 때)에도, 배기 가스 중의 입자수량에 크게 영향을 미치는 나노 사이즈의 PM을 효율적으로 포집할 수 있다. 그러므로, PM 입자수 기준에서의 포집율이 개선되고, 또한 PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성이 저하되지 않으므로, 더 한층의 배출 가스 규제 강화에 대한 대응이 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 세라믹 허니컴 필터의 일례를 모식적으로 나타낸 정면도이다.
- 도 2는 세라믹 허니컴 필터의 일례를 모식적으로 나타내는 축 방향에 평행한 단면도이다.
- 도 3은 수은 압입법에 의해 측정된 실시예 1의 세라믹 허니컴 구조체 격벽의 세공 직경과 누적 세공 용적의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 수은 압입법에 의해 측정된 세공 직경에 대한 누적 세공 용적의 관계로부터,  $d_{20}$ 을 구하는 방법을 설명하기 위한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] [1] 세라믹 허니컴 구조체
- [0042] 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체는, 다공질의 격벽으로 구획된 다수의 유로를 가지고, 상기 격벽은,
- [0043] (a) 기공율이 50~63 %, (b) 수은 압입법에 의해 측정된 세공 분포에 있어서,

- [0044] (i) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경(d2)이 180 $\mu\text{m}$  초과 250 $\mu\text{m}$  이하, 5%가 되는 세공 직경(d5)이 55~150  $\mu\text{m}$ , 10%가 되는 세공 직경(d10)이 17~40  $\mu\text{m}$ , 50%가 되는 세공 직경(메디안 세공 직경)(d50)이 10~20  $\mu\text{m}$ , 85%가 되는 세공 직경(d85)이 5.5~10  $\mu\text{m}$ , 90%가 되는 세공 직경(d90)이 3.5~9  $\mu\text{m}$ , 98%가 되는 세공 직경(d98)이 2.5 $\mu\text{m}$  이하, (d10-d90)/d50이 1.3~2, (d50-d90)/d50이 0.45~0.75, 및 (d10-d50)/d50이 0.75~1.4이며,
- [0045] (ii) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경(d20)의 로그와 80%가 되는 세공 직경(d80)의 로그의 차  $\sigma = \log(d20) - \log(d80)$ 이 0.39 이하이며,
- [0046] (iii) 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적이 0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하이다.
- [0047] 세라믹 허니컴 구조체가 이러한 구성을 가지는 것에 의해, 사용 개시 초기의 PM이 퇴적하기 전의 상태(세라믹 허니컴 필터를 미사용 상태에서부터 사용할 때, 또는 재생 처리한 후 다시 사용할 때)에 있어서도, 배출되는 입자 수량에 크게 영향을 미치는 미소한 PM을 효율적으로 포집할 수 있고, PM 입자수 기준에서의 포집율이 개선되는 동시에, PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성 악화 정도가 저감된다.
- [0048] (a) 격벽의 기공율
- [0049] 격벽의 기공율은 50~63 %이다. 상기 기공율이 50 %미만인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 유지하기 어려워지고, 한편, 상기 기공율이 63%를 초과하면, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. 상기 기공율은, 바람직하게는 52~60 %, 더욱 바람직하게는 54~59 %이다. 그리고 격벽의 기공율은 후술하는 수은 압입법에 의해 측정한다.
- [0050] (b) 격벽의 세공 분포
- [0051] (i) d2, d5, d10, d50, d85, d90 및 d98
- [0052] 수은 압입법에 의해 측정된 격벽의 세공 분포 곡선에 있어서, 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경(d2)이 180 $\mu\text{m}$  초과 250 $\mu\text{m}$  이하, 5%가 되는 세공 직경(d5)이 55~150  $\mu\text{m}$ , 10%가 되는 세공 직경(d10)이 17~40  $\mu\text{m}$ , 50%가 되는 세공 직경(메디안 세공 직경)(d50)이 10~20  $\mu\text{m}$ , 85%가 되는 세공 직경(d85)이 5.5~10  $\mu\text{m}$ , 90%가 되는 세공 직경(d90)이 3.5~9  $\mu\text{m}$ , 98%가 되는 세공 직경(d98)이 2.5 $\mu\text{m}$  이하이며, (d10-d90)/d50은 1.3~2, (d50-d90)/d50이 0.45~0.75 및 (d10-d50)/d50이 0.75~1.4이다. 여기서, 수은 압입법에 의해 측정된 격벽의 세공 분포 곡선은, 예를 들면, 도 3에 나타난 바와 같이, 세공 직경에 대하여 누적 세공 용적을 플롯한 곡선(누적 세공 용적 곡선)이며, 세공 직경이 큰 측으로부터 작은 측을 향해 적산하여 나타낸 것이다. 그리고,  $d2 > d5 > d10 > d50 > d85 > d90 > d98$ 이다.
- [0053] 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경(d2)은 180 $\mu\text{m}$  초과 250 $\mu\text{m}$  이하이다. 상기 세공 직경(d2)이 180 $\mu\text{m}$  이하인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때 압력 손실이 악화될 우려가 있으며, 250 $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. d2는 바람직하게는 190~245  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 195~240  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0054] 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 5%가 되는 세공 직경(d5)은 55~150  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 세공 직경(d5)이 55 $\mu\text{m}$  미만인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 유지하기 어려워지고, 150 $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. d5는 바람직하게는 56~130  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 56~120  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0055] 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 10%가 되는 세공 직경(d10)은 17~40  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 세공 직경(d10)이 17 $\mu\text{m}$  미만인 경우, 사용 시작 시의 초기 압력 손실을 낮게 유지하는 것이 어려워지고, 40 $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. d10은 바람직하게는 18~30  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 20~28  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0056] 메디안 세공 직경(d50)은 10~20  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 메디안 세공 직경(d50)이 10 $\mu\text{m}$  미만인 경우, 사용 시작 시의 초기 압력 손실을 낮게 유지하는 것이 어려워진다. 한편, 상기 메디안 세공 직경(d50)이 20 $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, PM 포집에 유효한 세공 직경 10~20  $\mu\text{m}$ 의 세공 직경이 적어지고, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. 상기 메디안 세공 직경(d50)은, 바람직하게는 10~18  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 11~16  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0057] 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 85%가 되는 세공 직경(d85)은 5.5~10  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 세공 직경(d85)이 5.5  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 사용 시작 시의 초기 압력 손실을 낮게 유지하는 것이 어려워진다. d85는 바람직하게는 6 $\mu\text{m}$  이상이다. 또한, 상기 세공 직경(d85)이 10 $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. d85는 바람직하게는 9.5 $\mu\text{m}$  이하이다.

- [0058] 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 90%가 되는 세공 직경(d90)은 3.5~9  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 세공 직경(d90)이 3.5  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 사용 시작 시의 초기 압력 손실을 낮게 유지하는 것이 어려워진다. d90은 바람직하게는 4.5 $\mu\text{m}$  이상이다. 또한, 상기 세공 직경(d90)이 9 $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. d90은 바람직하게는 8.5 $\mu\text{m}$  이하이며, 더욱 바람직하게는 8 $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0059] 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 98%가 되는 세공 직경(d98)은 2.5 $\mu\text{m}$  이하이다. 상기 세공 직경(d98)이 2.5  $\mu\text{m}$ 를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. d98은 바람직하게는 2 $\mu\text{m}$  이하이며, 더욱 바람직하게는 1.5 $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0060] (d10-d90)/d50은 1.3~2이다. (d10-d90)/d50이 1.3 미만인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 유지하기 어려워지고, 2를 초과한 경우, 사용 시작 시의 초기 압력 손실을 낮게 유지하는 것이 어려워진다. (d10-d90)/d50은 바람직하게는 1.4~1.9이며, 더욱 바람직하게는 1.5~1.8이다.
- [0061] (d50-d90)/d50은 0.45~0.75이다. (d50-d90)/d50이 0.45 미만인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 유지하기 어려워지고, 0.75를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. (d50-d90)/d50은 바람직하게는 0.5~0.7이며, 보다 바람직하게는 0.55~0.65이며, 더욱 바람직하게는 0.55~0.60이다.
- [0062] (d10-d50)/d50은 0.75~1.4이다. (d10-d50)/d50이 0.75 미만인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 유지하기 어려워지고, 1.4를 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. (d10-d50)/d50은 바람직하게는 0.8~1.15이며, 더욱 바람직하게는 0.85~1.1이다.
- [0063] (ii) d20의 로그와 d80의 로그의 차  $\sigma$
- [0064] 수은 압입법에 의해 측정된 격벽의 세공 분포 곡선에 있어서, 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경(d20)의 로그와 80%가 되는 세공 직경(d80)의 로그의 차  $\sigma = \log(d20) - \log(d80)$ 은 0.39 이하이다.  $\sigma$ 가 0.39를 초과할 경우, 사용 시작시의 초기 압력 손실을 낮게 유지하는 것이 어려워진다.  $\sigma$ 는 바람직하게는 0.3 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.25 이하이다.
- [0065] (iii) 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적 및 20 $\mu\text{m}$  이상의 세공 용적
- [0066] 수은 압입법에 의해 측정된 격벽의 세공 분포 곡선에 있어서, 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적은 0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하이다. 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적이 0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$ 을 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적은 바람직하게는 0.025  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는 0.02  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하이다. 또한 20 $\mu\text{m}$  이상의 세공 용적은 0.12  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하인 것이 바람직하다. 20 $\mu\text{m}$  이상의 세공 용적이 0.12  $\text{cm}^3/\text{g}$ 을 초과한 경우, 나노 사이즈의 PM을 효율적으로 포집하는 것이 어려워진다. 20 $\mu\text{m}$  이상의 세공 용적은 바람직하게는 0.10  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는 0.08  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하이다.
- [0067] (iv) 수은 압입법
- [0068] 수은 압입법에 의한 누적 세공 용적의 측정은, Micromeritics사에서 제조한 오토포어 III 9410을 사용하여 측정할 수 있다. 이 측정은, 세라믹 허니컴 구조체로부터 잘라 낸 시험편(10 mm×10 mm×10 mm)을 측정 셀 내에 수납하고, 셀 내를 감압한 후, 수은을 도입하여 가압했을 때, 시험편 내에 존재하는 세공중에 압입된 수은의 체적을 구함으로써 행한다. 이 때 가압력이 커지면 커질수록, 보다 미세한 세공에까지 수은이 침입하므로, 가압력과 세공중에 압입된 수은의 체적과의 관계로부터, 세공 직경과 누적 세공 용적(최대 세공 직경으로부터 특정 세공 직경까지의 세공 용적을 누적한 값)의 관계를 구할 수 있다. 수은의 침입은 세공 직경이 큰 것으로부터 작은 것으로 순차적으로 행해지고, 상기 압력을 세공 직경으로 환산하고, 세공 직경이 큰 측으로부터 작은 측을 향하여 적산한 누적 세공 용적(수은의 체적에 상당)을 세공 직경에 대하여 플롯하여, 예를 들면, 도 3에 나타난 바와 같이, 세공 직경과 누적 세공 용적의 관계를 나타낸 그래프를 얻는다. 본원에 있어서, 수은을 도입하는 압력은 0.5 psi(0.35×10<sup>-3</sup> kg/mm<sup>2</sup>)로 하고, 수은의 가압력이 1800 psi(1.26 kg/mm<sup>2</sup>, 세공 직경 약 0.1 $\mu\text{m}$ 에 상당)에서의 누적 세공 용적을 전체 세공 용적으로 한다.
- [0069] 얻어진 수은 압입법의 측정 결과로부터, 전체 세공 용적, 기공율, 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경(d2)( $\mu\text{m}$ ), 5%가 되는 세공 직경(d5)( $\mu\text{m}$ ), 10%가 되는 세공 직경(d10)( $\mu\text{m}$ ), 20%가 되는 세공 직경(d20)( $\mu\text{m}$ ), 50%가 되는 세공 직경(메디안 세공 직경)(d50)( $\mu\text{m}$ ), 80%가 되는 세공 직경(d80)( $\mu\text{m}$ ), 85%가 되는

세공 직경(d85)( $\mu\text{m}$ ), 90%가 되는 세공 직경(d90)( $\mu\text{m}$ ), 98%가 되는 세공 직경(d98)( $\mu\text{m}$ ), 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적, (d10-d90)/d50, (d50-d90)/d50, 및 (d10-d50)/d50을 구하고, 또한 누적 기공 용적이 전체 기공 용적의 20%가 되는 세공 직경(d20)의 로그와 80%가 되는 세공 직경(d80)의 로그의 차  $\sigma = \log(d20) - \log(d80)$ 을 산출한다.

[0070] 기공율은, 전체 세공 용적과, 격벽 재질의 실제 비중으로부터 계산에 의해 구할 수 있다. 예를 들면, 세라믹 허니컴 구조체 격벽의 재질이 코디어라이트인 경우에는, 코디어라이트의 실제 비중 2.52 g/cm<sup>3</sup>을 사용하여, 전체 세공 용적을 V로 하면,  $[2.52V / (1 + 2.52V)] \times 100(\%)$ 로부터 계산한다.

[0071] (c) 열팽창 계수

[0072] 세라믹 허니컴 구조체는, 20~800 °C 사이의 유로 방향(A축)에서의 열팽창 계수가  $13 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  이하인 것이 바람직하다. 이러한 열팽창 계수를 가지는 세라믹 허니컴 구조체는, 높은 내열 충격성을 가지므로, 디젤 기관의 배출 가스 중에 포함되는 미립자를 제거하기 위한 세라믹 허니컴 필터로서, 실용적으로 충분히 사용 가능하다. 상기 열팽창 계수는, 바람직하게는  $3 \times 10^{-7} \sim 11 \times 10^{-7}$ 이다.

[0073] (d) 격벽 구조

[0074] 세라믹 허니컴 구조체는, 평균 격벽 두께가 9~15 mil(0.229~0.381 mm), 평균 셀 밀도가 150~300 cpsi(23.3~46.5 셀/cm<sup>2</sup>)인 것이 바람직하다. 이러한 격벽 구조를 가지는 것에 의해, 사용 시작 시에 있어서 압력 손실을 낮게 유지할 수 있고, 입자수 기준에서의 PM 포집율을 개선할 수 있고, 또한 PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성이 개량된다. 평균 격벽 두께가 9 mil 미만인 경우, 격벽의 강도가 저하되고, 한편 15 mil을 초과할 경우, 낮은 압력 손실을 유지하는 것이 어려워진다. 평균 셀 밀도가 150c psi 미만인 경우, 격벽의 강도가 저하되고, 한편, 300 cpsi를 초과할 경우, 낮은 압력 손실을 유지하는 것이 어려워진다. 셀의 유로 방향의 단면 형상은, 사각형, 육각형 등의 다각형, 원, 타원 등 중 어느 것이이라도 되고, 유입측 단면과 유출측 단면이 크기가 다른 비대칭 형상이라도 된다.

[0075] (e) 격벽의 재질

[0076] 격벽의 재질로서는, 세라믹 허니컴 구조체의 용도가 디젤 엔진으로부터 배출되는 배기 가스를 정화하기 위한 필터이므로, 내열성을 가지는 세라믹스, 곧 알루미나, 멀라이트(mullite), 코디어라이트, 탄화 규소, 질화 실리콘, 지르코니아(zirconia), 티탄산 알루미늄, 리튬 알루미늄 실리케이트 등을 주결정으로 하는 세라믹스인 것이 바람직하다. 그 중에서도 내열 충격성에 우수한 저열팽창의 코디어라이트 또는 티탄산 알루미늄을 주결정으로 하는 것이 바람직하다. 주결정상이 코디어라이트인 경우, 스피넬(spinel), 멀라이트, 사피린 등의 다른 결정상을 함유할 수도 있고, 유리 성분을 더 함유할 수도 있다. 주결정상이 티탄산 알루미늄인 경우, 티탄산 알루미늄 결정상 중에 Mg, Si 등의 원소가 고용(固溶)하고 있어도 되고, 멀라이트 등의 다른 결정상을 함유하고 있어도 되고, 또한 입계(粒界相)으로서 유리 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0077] [2] 세라믹 허니컴 필터

[0078] 세라믹 허니컴 필터는, 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체의 유로의 배기 가스 유입측 또는 배기 가스 유출측을 교대로 메쉬를 봉지하여 이루어진다. 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체를 사용함으로써, 사용 시작 시에는, 낮은 압력 손실을 유지할 수 있는 동시에 입자수 기준에서의 PM 포집율을 개선할 수 있고, 나아가서는 PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성이 개량된 세라믹 허니컴 필터로 만들 수 있다. 여기서, 유로에 형성되는 메쉬 봉지는, 반드시 유로의 배기 가스 유입측 또는 배기 가스 유출측의 단면부에 형성할 필요는 없으며, 유입측 단면 또는 유출측 단면으로부터 유로 내부에 들어간 위치에 형성할 수도 있다.

[0079] [3] 세라믹 허니컴 구조체의 제조 방법

[0080] 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체를 제조하는 방법은, 세라믹 원료 및 중공의 수지 입자로 이루어지는 조공재를 포함하는 배토를 소정의 성형체로 압출 형성하고, 상기 성형체를 건조 및 소성하는 공정을 가지고,

[0081] 상기 배토가, 상기 세라믹 원료 100 질량%에 대하여 3~9 질량%의 상기 조공재를 함유하고,

[0082] 상기 조공재는, 메디안 직경(D50)이 20~60  $\mu\text{m}$ , 입자 직경과 누적 체적의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 5%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D5)이 12~27  $\mu\text{m}$ , 전체 체적의 10%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D10)이 15~30  $\mu\text{m}$ , 전체 체적의 90%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D90)이 58~80  $\mu\text{m}$ , 전

체 체적의 95%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D95)이 65~95  $\mu\text{m}$ , 및 D50/(D90-D10)이 0.85~1.30이며,

- [0083] 상기 세라믹 원료가, 상기 세라믹 원료 100 질량%에 대하여 15~25 질량%의 실리카, 40~43 질량%의 탈크 및 15~30 질량%의 알루미늄을 함유하고,
- [0084] 상기 실리카는, 메디안 직경(D50)이 15~30  $\mu\text{m}$ , D10이 10~20  $\mu\text{m}$ , D90이 40~60  $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$  이하의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 1질량% 이하, 10 $\mu\text{m}$  이하의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 3질량% 이하, 100 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 3질량% 이하, 및 200 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 1질량% 이하, 입도 분포 편차(SD)[단, SD=log(D80)-log(D20), D20은, 입자 직경과 누적 체적의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 20%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경이며, D80은 같이 전체 체적의 80%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경이며 D20<D80임]가 0.4 이하이며,
- [0085] 상기 탈크는, 메디안 직경(D50)이 5~15  $\mu\text{m}$ , D10이 10 $\mu\text{m}$  이하, 및 D90이 25 $\mu\text{m}$  이상이며,
- [0086] 상기 알루미늄은, 메디안 직경(D50)이 3~6 $\mu\text{m}$ , D90이 20 $\mu\text{m}$  이하, 및 25 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 0.4질량% 이하이다.
- [0087] 이와 같은 방법에 의해, (a) 기공율이 50~63 %, (b) 수은 압입법에 의해 측정된 세공 분포에 있어서, (i) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경(d2)이 180 $\mu\text{m}$  초과 250 $\mu\text{m}$  이하, 5%가 되는 세공 직경(d5)이 55~150  $\mu\text{m}$ , 10%가 되는 세공 직경(d10)이 17~40  $\mu\text{m}$ , 50%가 되는 세공 직경(메디안 세공 직경)(d50)이 10~20  $\mu\text{m}$ , 85%가 되는 세공 직경(d85)이 5.5~10  $\mu\text{m}$ , 90%가 되는 세공 직경(d90)이 3.5~9  $\mu\text{m}$ , 98%가 되는 세공 직경(d98)이 2.5 $\mu\text{m}$  이하, (d10-d90)/d50이 1.3~2, (d50-d90)/d50이 0.45~0.75, 및 (d10-d50)/d50이 0.75~1.4이며, (ii) 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경(d20)의 로그와 80%가 되는 세공 직경(d80)의 로그의 차  $\sigma = \log(d20) - \log(d80)$ 이 0.39 이하이며, (iii) 100 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 세공 용적이 0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하인 다공질의 격벽으로 구획된 다수의 유로를 가지는 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체를 얻을 수 있다.
- [0088] 세라믹스에 형성되는 세공은, 소성 과정에 있어서 세라믹 원료의 용융에 의해 생기는 세공과, 조공제가 소실하여 생기는 세공으로 이루어진다. 따라서, 세라믹 원료 및 조공제의 메디안 직경 및 입도 분포를 전술한 범위로 함으로써, 세라믹스가 소성될 때 생기는 세공을 제어할 수 있다.
- [0089] 상기 조공제로서 중공의 수지 입자를 사용함으로써, 세라믹 원료 및 조공제를 포함하는 성형체를 소성했을 때, 수지 입자가 연소하여 공극(空隙)이 되고, 또한 세라믹 원료가 소성하여 세공이 형성된다. 본 발명에 있어서는, 중실(中實) 수지 입자에 비해 연소에 의한 발열량이 적은 중공 수지 입자를 사용함으로써 성형체를 소성하는 과정에서의 소성 균열이 발생하기 어렵게 된다. 이 때, 세라믹 원료가 소성하여 생기는 세공과 수지 입자에 의해 형성되는 세공이 연통(連通)하므로, 격벽 표면으로부터 내부에 이르기까지의 세공의 연통성이 개량되는 동시에, 수은 압입법으로 측정된 격벽의 세공 직경을 상기한 범위로 할 수 있다.
- [0090] 이와 같이, 세라믹 원료가 소성하여 생기는 세공과 조공제로 형성되는 세공을 양호한 연통성으로 소정의 세공 직경 범위로 형성함으로써, 나노 사이즈의 PM 포집율이 개선되는 동시에, PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성이 개량된 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체를 얻을 수 있다.
- [0091] (1) 조공제
- [0092] 본 발명에서 사용하는 조공제는, 중공의 수지 입자로 이루어지고, 그 첨가량은, 세라믹 원료 100 질량%에 대하여 3~9 질량%이다. 상기 조공제의 첨가량이 이 범위를 벗어나면, 상기 세공 구조를 가지는 격벽을 얻기 어려워진다. 상기 조공제의 첨가량이 3질량% 미만인 경우, 기공율 50% 이상의 격벽을 얻기 어려워지므로, PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성이 악화된다. 조공제의 첨가량이 9질량%를 초과하면, 격벽의 기공율이 63%를 초과하는 경우가 있어, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. 상기 조공제의 첨가량은, 바람직하게는 4~8 질량%이며, 더욱 바람직하게는 4.5~7 질량%이다.
- [0093] 상기 조공제 입자의 메디안 직경(D50)은 20~60  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 메디안 직경(D50)이 20 $\mu\text{m}$  미만인 경우, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 유지할 수 없다. 상기 메디안 직경(D50)이 60 $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 형성되는 세공이 조대(粗大)하게 되므로, 나노 사이즈의 PM 포집율이 저하된다. 상기 조공제 입자의 메디안 직경(D50)은, 바람직하게는 25~55  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 30~52  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0094] 상기 조공제 입자는, 그 입자 직경과 누적 체적(특정 입자 직경 이하의 입자부피를 누적인 값)의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 5%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D5)이 12~27  $\mu\text{m}$ , 전체 체적의 10%에 상

당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D10)이 15~30  $\mu\text{m}$ , 전체 체적의 90%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D90)이 58~80  $\mu\text{m}$ , 전체 체적의 95%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D95)이 65~95  $\mu\text{m}$ , 및 D50/(D90-D10)이 0.9~1.3이다. 상기 조공재 입자가 이러한 입경 분포를 가지고, 또한 후술하는 세라믹 원료의 입경 및 입도 분포를 조절함으로써, 상기 세공 직경 구조를 가지는 격벽을 얻기 쉬워진다. 상기 전체 체적의 5%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D5)은, 바람직하게는 14~25  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 16~23  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 전체 체적의 10%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D10)은, 바람직하게는 17~28  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 19~26  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 전체 체적의 90%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D90)은, 바람직하게는 60~78  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 62~76  $\mu\text{m}$ 이며, 가장 바람직하게는 66~76  $\mu\text{m}$ 이다. 상기 전체 체적의 95%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D95)은, 바람직하게는 67~92  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 69~90  $\mu\text{m}$ 이며, 가장 바람직하게는 72~90  $\mu\text{m}$ 이다. 또한, D50/(D90-D10)은 바람직하게는, 0.90~1.20이며, 더욱 바람직하게는 1.0~1.15이다. 그리고, 조공재의 입자 직경은, 닛키소(日機裝)(주)에서 제조한 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치(MT3000)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0095] 상기 조공재 입자의 진구도(眞球度)는, 0.5 이상인 것이 바람직하다. 상기 조공재 입자의 진구도가 0.5 미만인 경우, 파괴의 기점이 되어 쉬운 예각부를 가지는 세공이 많아져서 허니컴 구조체의 강도가 저하되는 경우가 있어 바람직하지 않다. 상기 조공재 입자의 진구도는, 바람직하게는 0.7 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.8 이상이다. 그리고, 조공재 입자의 진구도는, 조공재 입자의 투영 면적을, 조공재 입자의 중심(重心)을 지나고 입자 외주의 2점을 연결하는 직선의 최대값을 직경으로 하는 원의 면적으로 나눈 값이며, 전자 현미경 사진으로부터 화상 분석 장치에 의해 구할 수 있다.

[0096] 중공의 수지 입자로서는 발포시킨 수지 입자가 바람직하다. 조공재 입자로서 사용하는 수지로서는, (폴리에틸렌)메타크릴산 메틸, 폴리메타크릴산 부틸, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴에스테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 메틸메타크릴산·아크릴로니트릴 공중합체 등이 바람직하다. 중공의 수지 입자는, 외각(外殼) 두께가 0.1~3  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 탄화 수소 등의 가스를 내포시키고 있는 것이 바람직하고, 상기 수지 입자는 그 표면에 70~95 %의 수분을 함유하는 것이 바람직하다. 진비중은 0.01~0.05인 것이 바람직하다.

[0097] (2) 세라믹 원료

[0098] 세라믹 원료는, 상기 세라믹 원료 100 질량%에 대하여 15~25 질량%의 실리카, 40~43 질량%의 탈크 및 15~30 질량%의 알루미늄을 함유한다. 상기 세라믹 원료는 코디어라이트화 원료인 것이 바람직하다. 코디어라이트화 원료는, 주결정이 코디어라이트(주성분의 화학 조성이 42~56 질량%의  $\text{SiO}_2$ , 30~45 질량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 12~16질량%의  $\text{MgO}$ )가 되도록, 실리카원 성분, 알루미늄원 성분 및 마그네시아원 성분을 가지는 각각의 원료 분말을 배합한 것이다. 코디어라이트를 주결정으로 하는 세라믹스에 형성되는 세공은, 세라믹 원료의 실리카 및 탈크가 소성되어 생기는 세공과, 조공재가 연소되어 생기는 세공에 의한 것이다. 따라서, 전술한 조공재와 함께, 실리카, 탈크 등의 세라믹 원료 입경 및 입도 분포를 조절함으로써, 코디어라이트질 세라믹스가 소성될 때 생기게 세공을 제어할 수 있다. 그 중에서도 실리카와 조공재는, 형성되는 세공의 대부분을 차지하므로, 세공 구조에 대한 기여가 크다.

[0099] (a) 실리카

[0100] 실리카는, 다른 원료에 비해 고온까지 안정적으로 존재하고, 1300℃ 이상에서 용융 확산하여, 세공을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이 때문에, 15~25 질량%의 실리카를 함유하면, 원하는 양의 세공을 얻을 수 있다. 25질량%를 초과하여 실리카를 함유시키면, 주결정을 코디어라이트로 유지하기 위하여, 다른 실리카원 성분인 카올린 및/또는 탈크를 저감시키지 않으면 안되며, 그 결과, 카올린에 의해 얻을 수 있는 저열팽창화의 효과(압출 성형 시에 카올린이 배향됨으로써 얻어지는 효과)가 저감하여 내열충격성이 저하된다. 한편, 15질량% 미만인 경우, 격벽 표면에 개구한 세공의 수가 적어지므로, PM이 포집되어 축적되었을 때의 낮은 압력 손실을 얻을 수 없게 되는 경우가 있다. 실리카의 함유량은, 바람직하게는 17~23 질량%이다.

[0101] 실리카는, 메디안 직경(D50)이 15~30  $\mu\text{m}$ , 입자 직경과 누적 체적의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 10%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D10)이 10~20  $\mu\text{m}$ , 동일하게 전체 체적의 90%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D90)이 40~60  $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$  이하의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 1질량% 이하, 10 $\mu\text{m}$  이하의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 3질량% 이하, 100 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 1질량% 이하, 및 200 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 1질량% 이하, 입도 분포 편차(SD)[단,  $\text{SD}=\log(\text{D80})-\log(\text{D20})$ , D20은, 입자 직경과 누적 체적의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 20%에 상당하는 누적 체

적에서의 입자 직경이며, D80은 동일하게 전체 체적의 80%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경이며 D20<D80 입]가 0.4 이하의 입자 분포인 것을 사용한다. 이러한 입자 분포를 가지는 실리카 입자를 상기 조공재와 조합하여 사용함으로써, 특정한 세공 분포를 가지는 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체를 얻을 수 있다.

- [0102] 실리카의 메디안 직경(D50)이 15 $\mu$ m 미만인 경우, 격벽 표면에 개구한 세공 중 미소 세공의 비율이 많아지고, PM이 포집되어 축적되었을 때 압력 손실을 상승시키는 원인이 된다. 한편, 30 $\mu$ m를 초과할 경우, 조대 세공이 많아져, 나노 사이즈의 PM 포집율을 저하시킨다. 실리카의 메디안 직경(D50)은, 바람직하게는 17~28  $\mu$ m이며, 더욱 바람직하게는 19~26  $\mu$ m이다.
- [0103] 실리카의 D10이 10 $\mu$ m 미만인 경우, 격벽 표면에 개구한 세공 중 압력 손실 특성을 악화시키는 미소 세공의 비율이 많아지므로, 바람직하지 않다. 한편, 20 $\mu$ m를 초과할 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율을 저하시키는 조대 세공의 비율이 많아져, 바람직하지 않다. 실리카의 D10은, 바람직하게는 12~18  $\mu$ m이며, 더욱 바람직하게는 13~17  $\mu$ m이다.
- [0104] 실리카의 D90이 40 $\mu$ m 미만인 경우, 격벽 표면에 개구한 세공 중 압력 손실 특성을 악화시키는 미소 세공의 비율이 많아지므로, 바람직하지 않다. 한편, 60 $\mu$ m를 초과할 경우, 나노 사이즈의 PM 포집율을 저하시키는 조대 세공의 비율이 많아지므로, 바람직하지 않다. 실리카의 D90은, 바람직하게는 45~55  $\mu$ m이며, 더욱 바람직하게는 47~53  $\mu$ m이다.
- [0105] 5 $\mu$ m 이하의 입자 직경을 가지는 실리카 입자의 비율이 1질량%를 초과할 경우나, 10 $\mu$ m 이하의 입자 직경을 가지는 실리카 입자의 비율이 3질량%를 초과할 경우에는, 격벽 표면에 개구한 세공 중 미소 세공의 비율이 많아져, PM이 포집되어 축적되었을 때 압력 손실을 상승시키는 원인이 된다. 입자 직경 5 $\mu$ m 이하의 실리카 입자의 비율은, 바람직하게는 0.7질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이하이며, 입자 직경 10 $\mu$ m 이하의 실리카 입자의 비율은, 바람직하게는 2질량% 이하이다. 100 $\mu$ m 이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 3질량%를 초과할 경우나, 200 $\mu$ m 이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 1질량%를 초과할 경우에는, 조대 세공이 많아져 나노 사이즈의 PM 포집율을 저하시킨다. 입자 직경 100 $\mu$ m 이상의 실리카 입자의 비율은, 바람직하게는 2질량% 이하이며, 입자 직경 200 $\mu$ m 이상의 실리카 입자의 비율은, 바람직하게는 0.7질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이하이다. 실리카의 입도 분포 편차(SD)는, 바람직하게는 0.36 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.33 이하이다.
- [0106] 상기 실리카 입자의 진구도는, 0.5 이상인 것이 바람직하다. 실리카 입자의 진구도가, 0.5 미만인 경우, 파괴의 기점이 되기 쉬운 예각부를 가지는 세공이 많아져 허니컴 구조체의 강도가 저하되는 경우가 있어서 바람직하지 않다. 실리카 입자의 진구도는, 바람직하게는 0.6 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.7 이상이다. 실리카 입자의 진구도는, 실리카 입자의 투영 영역을, 실리카 입자의 중심을 지나고 입자 외주의 2점을 연결하는 직선의 최대 값을 직경으로 하는 원의 면적으로 나눈 값이며, 전자 현미경 사진으로부터 화상 분석 장치에 의해 구할 수 있다.
- [0107] 상기 실리카 입자는 결정질인 것, 또는 비정질인 것을 채용할 수 있지만, 입도 분포를 조정하는 관점에서 비정질인 것이 바람직하다. 비정질 실리카는 고순도의 천연 규석을 고온 용융하여 제조한 잉곳(ingot)을 분쇄하여 얻을 수 있다. 실리카 입자는 불순물로서 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO를 함유할 수도 있지만, 열팽창 계수가 커지는 것을 방지하기 위하여, 상기 불순물의 함유량은 합계하여 0.1% 이하인 것이 바람직하다.
- [0108] 진구도가 높은 실리카 입자는, 고순도의 천연 규석을 미분쇄(微粉碎)하여 고온 화염 중에 용사(溶射)함으로써 얻어진다. 고온 화염 중으로의 용사에 의해 실리카 입자의 용융과 구형화(球形化)를 동시에 행하여, 진구도가 높은 비정질 실리카를 얻을 수 있다. 또한, 이 구형 실리카 입자의 입도를 분급 등의 방법에 의해 조정하는 것이 바람직하다.
- [0109] (b) 카올린
- [0110] 코디에라이트화 원료에 사용하는 실리카 원료로서는, 상기 실리카 분말에 더하여, 카올린 분말을 배합할 수 있다. 카올린 분말은 1~15 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 카올린 분말을 15질량%를 초과하여 함유하면, 세라믹 허니컴 구조체의 세공 분포에 있어서 d98을 5 $\mu$ m 이하로 조정하는 것이 곤란하게 되는 경우가 있고, 1질량% 미만인 경우는, 세라믹 허니컴 구조체의 열팽창 계수가 커진다. 카올린 분말의 함유량은, 더욱 바람직하게는 4~8 질량%이다.
- [0111] 카올린 입자는, 그 c축이 압출 성형되는 허니컴 구조체의 길이 방향과 직교하도록 배향하면, 코디에라이트 결정

의 c축이 허니컴 구조체의 길이 방향이 평행하게 되고, 허니컴 구조체의 열팽창 계수를 작게 할 수 있다. 카올린 입자의 배향에는, 그 형상이 크게 영향을 미친다. 카올린 입자의 형상을 정량적으로 나타내는 지수인, 카올린 입자의 벽개(cleavage) 지수는 0.80 이상인 것이 바람직하고, 0.85 이상인 것이 더욱 바람직하다. 카올린 입자의 벽개 지수는, 일본공개특허 제2006-265034호에 기재되어 있는 바와 같이, 일정량의 카올린 입자를 용기 내에 프레스 충전하고, 프레스한 면의 엑스선 회절 측정을 행하여, 얻어진 (200)면, (020)면 및 (002)면의 각각의 피크 강도  $I_{(200)}$ ,  $I_{(020)}$  및  $I_{(002)}$ 로부터, 하기 식:

[0112] 벽개 지수= $I_{(002)}/[I_{(200)}+I_{(020)}+I_{(002)}]$

[0113] 에 의해 구할 수 있다. 벽개 계수가 클수록 카올린 입자의 배향이 양호하다고 할 수 있다.

[0114] (c) 탈크

[0115] 세라믹 원료는, 상기 세라믹 원료 100 질량%에 대하여 40~43 질량%의 탈크를 함유한다. 상기 탈크는, 메디안 직경(D50)이 5~15  $\mu\text{m}$ , 입자 직경과 누적 체적(특정 입자 직경 이하의 입자 체적을 누적한 값)의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 10%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D10)이 10 $\mu\text{m}$  이하, 및 동일하게 전체 체적의 90%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D90)이 25 $\mu\text{m}$  이상이다. 탈크는 MgO와 SiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 화합물이며, 소성 과정에 있어서 주위에 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 반응하여 용융하고, 세공을 형성한다. 따라서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>원(源) 원료와 함께, 입자 직경이 작은 탈크를 배합함으로써, 다수의 소경(小徑) 세공을 격벽 중에 분산시키고, 격벽 내의 세공의 연통성을 향상시키는 것이 가능하다. 탈크의 메디안 직경(D50)이 5 $\mu\text{m}$  미만인 경우, 세공의 연통성이 낮아지고, PM이 포집되어 축적되었을 때의 압력 손실 특성이 저하된다. 한편, 탈크의 메디안 직경(D50)이 15 $\mu\text{m}$ 를 초과할 경우, 조대 세공이 많아지고, 나노 사이즈의 PM 포집율을 저하시킨다. 탈크의 메디안 직경(D50)은, 바람직하게는 6~14  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 8~12  $\mu\text{m}$ 이다.

[0116] 탈크의 D10은, 바람직하게는 8 $\mu\text{m}$  이하이며, 더욱 바람직하게는 7 $\mu\text{m}$  이하이다. 또한 탈크의 D90은, 바람직하게는 25~45  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 25~40  $\mu\text{m}$  이하이다.

[0117] 탈크는 결정상의 주성분이 코디어라이트인 세라믹 허니컴 구조체의 열팽창 계수를 저감하는 관점에서, 판형 입자인 것이 바람직하다. 탈크 입자의 평판도를 나타내는 형태 계수는, 0.5 이상인 것이 바람직하고, 0.6 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.7 이상인 것이 가장 바람직하다. 상기 형태 계수는, 미국 특허 제5,141,686호에 기재되어 있는 바와 같이, 판형의 탈크 입자를 엑스선 회절 측정하여, 얻어진 (004)면의 회절 강도  $I_x$ , 및 (020)면의 회절 강도  $I_y$ 로부터 하기 식:

[0118] 형태 계수= $I_x/(I_x+2I_y)$

[0119] 에 의해 구할 수 있다. 형태 계수가 클수록 탈크 입자의 평판도가 높다.

[0120] 탈크는, 불순물로서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 등을 함유할 수도 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유율은, 원하는 입도 분포를 얻기 위하여, 마그네시아원 원료중, 0.5~2.5 질량%인 것이 바람직하고, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 및 CaO의 함유율은, 열팽창 계수를 낮게하는 관점에서, 합계하여 0.5질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0121] (d) 알루미늄나

[0122] 세라믹 원료는, 세라믹 원료 100 질량%에 대하여 15~30 질량%의 알루미늄나를 함유한다. 상기 알루미늄나는, 메디안 직경(D50)이 3~6  $\mu\text{m}$ 이며, 입자 직경과 누적 체적의 관계를 나타낸 곡선에 있어서, 전체 체적의 90%에 상당하는 누적 체적에서의 입자 직경(D90)이 20 $\mu\text{m}$  이하이며, 25 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율이 0.4질량% 이하이다. 이러한 메디안 직경 및 입경 분포를 가지는 알루미늄나를 배합함으로써, 다수의 소경 세공을 격벽 중에 분산시킬 수 있으므로, 격벽 내의 세공의 연통성을 향상시킬 수 있고, 본 발명의 세라믹 허니컴 구조체가 가지는 세공 분포의 형성에 공헌한다. 알루미늄나의 메디안 직경(D50)은, 바람직하게는 3.5~6  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 4~5.5  $\mu\text{m}$ 이고, D90은 바람직하게는 1~20  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 5~20  $\mu\text{m}$ 이며, 25 $\mu\text{m}$  이상의 입자 직경을 가지는 입자의 비율은, 바람직하게는 0.2질량% 이하 있다. 알루미늄나 원료로서는, 알루미늄나에 더하여 수산화 알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄나 및 수산화 알루미늄 중의 불순물인 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 및 CaO의 함유량의 합계는, 바람직하게는 0.5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.3질량% 이하, 가장 바람직하게는 0.1질량% 이하이다.

[0123] (3) 제조 방법

[0124] 세라믹 허니컴 구조체는, 세라믹 원료 및 조공제에, 바인더, 필요에 따라 분산제, 계면활성제 등의 첨가제를 가하여 건식으로 혼합한 후, 물을 가하여 혼련(混練)하고, 얻어진 가소성의 배토가, 공지의 허니컴 구조체 형성용 금형으로부터, 공지의 압출 성형법, 예를 들면, 플린저(plunger)식, 스크류식 등의 압출 성형법에 의해 압출하여 허니컴 구조의 성형체를 형성하고, 이 성형체를 건조한 후, 필요에 따라 단면 및 외주 등의 가공을 행하고, 소성함으로써 제조한다.

[0125] 소성은, 연속로(爐) 또는 배치(batch)로를 사용하여, 승온(昇溫) 및 냉각의 속도를 조정하면서 행하였다. 세라믹 원료가 코디어라이트화 원료일 경우, 1350~1450 °C에서 1~50 시간 유지하고, 코디어라이트 주결정이 충분히 생성한 후, 실온까지 냉각한다. 상기 승온 속도는, 특히 외경 150 mm 이상, 및 전장(全長) 150 mm 이상의 대형 세라믹 허니컴 구조체를 제조할 경우, 소성 과정에서 성형체에 균열이 발생하지 않도록, 바인더가 분해하는 온도 범위(예를 들면, 150~350 °C)에서는 0.2~10 °C/hr, 코디어라이트화 반응이 진행되는 온도역(예를 들면, 1150~1400 °C)에서는 5~20 °C/hr인 것이 바람직하다. 냉각은, 특히 1400~1300 °C의 범위에서는 20~40 °C/h의 속도로 행하는 것이 바람직하다.

[0126] 얻어진 허니컴 구조체는, 공지의 방법으로 원하는 유로의 단부(端部)를 봉지함으로써 세라믹 허니컴 필터로 만들 수 있다. 그리고, 이 봉지부는, 소성 전에 형성할 수도 있다.

[0127] [실시예]

[0128] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0129] 실시예 1~3 및 비교예 1

[0130] 표 1~표 5에 나타내는 입자 형상(입경, 입도 분포 등)을 가지는 실리카 분말, 탈크 분말 및 알루미늄 분말, 수산화 알루미늄 분말 및 카올린 분말을, 세라믹스 원료의 합계량이 100질량부가 되도록 표 7에 나타난 첨가량으로 배합하여, 소성후에 화학 조성이 코디어라이트가 되는 코디어라이트화 원료 분말을 얻었다.

[0131] 이 코디어라이트화 원료 분말에 대하여, 표 6에 나타난 입자 형상 및 진비중의 조공제를 표 7에 나타난 양으로 첨가하고, 메틸셀룰로오스를 첨가하여 혼합한 후, 물을 가해서 혼련하여, 가소성 세라믹 배토를 제조했다. 조공제 입자의 진구도는, 전자 현미경에 의해 촬영한 입자의 이미지로부터 화상 분석 장치에 의해 구한, 투영 영역(A1), 및 중심을 지나고 입자 외주의 2점을 연결하는 직선의 최대값을 직경으로 하는 원의 면적(A2)으로부터, 식: A1/A2으로 산출한 값이며, 20개의 입자에 대한 평균값으로 표시하였다.

[0132] [표 1]

원료명	메디안 직경(D50) (μm)	D10 (μm)	D90 (μm)	5 μm 이하의 비율 (%)	10 μm 이하의 비율 (%)	100 μm 이상의 비율 (%)	200 μm 이상의 비율 (%)
실리카 A	25.7	15.3	49.2	1.0	1.7	1.0	0.0
실리카 B	40	23.3	74.2	0.6	2.5	7.5	3.4

[0133]

[0134] [표 1](계속)

원료명	D20 (μm)	D80 (μm)	입도분포편차 SD <sup>(1)</sup>	진구도	CaO (질량%)	Na <sub>2</sub> O (질량%)	K <sub>2</sub> O (질량%)
실리카 A	18.2	38.7	0.33	0.81	0.001	0.0022	0.0024
실리카 B	26.2	64.5	0.39	0.55	0.001	0.0020	0.0024

[0135]

[0136] 주(1): 입도 분포 편차(SD)=log(D80)-log(D20)

[0137] [표 2]

원료명	메디안 직경(D50) (μm)	D10 (μm)	D90 (μm)	형태 계수	CaO (질량%)	Na <sub>2</sub> O (질량%)	K <sub>2</sub> O (질량%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (질량%)
탈크 A	11.8	5.4	35.3	0.59	0.14	0.001	0.001	1.1
탈크 B	20.0	8.0	55.0	0.53	0.13	0.001	0.001	1.3
탈크 C	11.1	3.5	39.6	0.59	0.14	0.001	0.001	1.1

[0138]

[0139] [표 3]

원료명	메디안 직경(D50) (μm)	D90 (μm)	25 μm 이 상의 비율 (%)	CaO (질량%)	Na <sub>2</sub> O (질량%)	K <sub>2</sub> O (질량%)
알루미나 A	4.9	9.7	0.01	0.001	0.25	0.001
알루미나 B	11	25	10	0.001	0.15	0.001
알루미나 C	5.1	9.7	0.01	0.001	0.25	0.001
알루미나 D	5.0	9.9	0.01	0.001	0.25	0.001

[0140]

[0141] [표 4]

원료명	메디안 직경(D50) (μm)	CaO (질량%)	Na <sub>2</sub> O (질량%)	K <sub>2</sub> O (질량%)
수산화 알루미늄 A	8.9	0.001	0.04	0.001
수산화 알루미늄 B	12.0	0.001	0.04	0.001
수산화 알루미늄 C	10.3	0.001	0.04	0.001
수산화 알루미늄 D	9.6	0.001	0.04	0.001

[0142]

[0143] [표 5]

원료명	메디안 직경(D50) (μm)	벽개 지수	CaO (질량%)	Na <sub>2</sub> O (질량%)	K <sub>2</sub> O (질량%)
카올린 A	4.2	0.92	0.11	0.02	0.06
카올린 B	5.5	0.91	0.11	0.02	0.06

[0144]

[0145] [표 6]

원료명	종류	메디안 직경(D50) (μm)	D5 (μm)	D10 (μm)	D90 (μm)	D95 (μm)
조공재 A	중공 수지	45.9	21.0	26.2	73.3	87.1
조공재 B	중공 수지	54.0	5.0	9.0	79.0	88.2
조공재 C	중공 수지	47.2	21.0	26.3	76.2	91.6
조공재 D	중공 수지	44.9	18.7	23.5	72.6	86.0

[0146]

[0147] [표 6](계속)

원료명	D50/(D90-D10)	진구도	진비중
조공재 A	0.97	0.93	0.02
조공재 B	0.77	0.91	0.03
조공재 C	0.95	0.93	0.02
조공재 D	0.91	0.92	0.02

[0148]

[0149] 실리카 분말, 탈크 분말, 알루미나 분말, 수산화 알루미늄 분말, 카올린 분말 및 조공재의 입경 및 입도 분포는 니키소(주)에서 제조한 마이크로 트랙입도 분포 측정 장치(MT3000)를 사용하여 측정하였고, 입도 분포로부터 메디안 직경(D50) 등의 각종 파라미터를 구하였다.

[0150] [표 7]

예번호	실리카		탈크		알루미나	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)
실시에 1	실리카 A	18.1	탈크 A	41.2	알루미나 A	23.3
실시에 2	실리카 A	18.1	탈크 C	41.2	알루미나 C	23.3
실시에 3	실리카 A	18.1	탈크 A	41.2	알루미나 D	23.3
비교예 1	실리카 B	16.1	탈크 B	41.0	알루미나 B	22.0

[0151]

[0152] [표 7](계속)

예번호	수산화 알루미늄		카올린		조공재	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)
실시에 1	수산화 알루미늄 A	11.3	카올린 A	6.0	조공재 A	5.5
실시에 2	수산화 알루미늄 C	11.3	카올린 A	6.0	조공재 C	6.5
실시에 3	수산화 알루미늄 D	11.3	카올린 A	6.0	조공재 D	5.25
비교예 1	수산화 알루미늄 B	10.6	카올린 B	10.3	조공재 B	9.0

[0153]

[0154] 얻어진 배토를 압출하여 허니컴 구조의 성형체를 제조하고, 건조 후, 돌레부를 제거 가공하고, 소성로에서 210 시간의 스케줄(실온~150℃는 10℃/h, 150~350℃는 2℃/hr, 350~1150℃는 20℃/hr 및 1150~1410℃는 15℃/hr의 평균 속도로 승온하고, 최대 온도 1410℃로 25hr 유지, 및 1400~1300℃는 30℃/hr, 및 1300~100℃는 80℃/hr의 평균 속도로 냉각)로 소성하였다. 소성한 세라믹 허니컴체의 외주에, 비정질 실리카와 콜로이드 실리카로 이루어지는 외피재를 코팅하고 건조시켜, 외경 266.7 mm, 전장 304.8 mm, 격벽 두께 12mil(0.30 mm) 및 셀 밀도 260 cpsi(40.3셀/cm<sup>2</sup>)을 가지는 실시예 1~3 및 비교예 1의 세라믹 허니컴 구조체를 얻었다.

[0155] 이들 세라믹 허니컴 구조체의 유로 단부에, 교대로 봉지되도록, 코디에라이트화 원료로 이루어지는 메쉬 봉지재 슬러리를 충전한 후, 메쉬 봉지재 슬러리의 건조 및 소성을 행하고, 실시예 및 비교예의 각 코디에라이트질 세라믹 허니컴 필터를 제조했다. 소성 후의 메쉬 봉지재의 길이는 7~10 mm의 범위였다. 각각의 세라믹 허니컴 필터는, 동일한 것을 2개씩 제조했다.

[0156] 얻어진 실시예 1~3 및 비교예 1의 세라믹 허니컴 필터를 1개 사용하여, 하기 방법으로 수은 압입법에 의한 세공 분포의 측정, 및 열팽창 계수의 측정을 행하였다. 수은 압입법에 의한 측정은, 세라믹 허니컴 필터로부터 잘라낸 시험편(10 mm×10 mm×10 mm)을, Micromeritics사에서 제조한 오토포어 III의 측정 셀 내에 수납하고, 셀 내를 감압한 후, 수은을 도입하여 가압하고, 가압 시의 압력과 시험편 내에 존재하는 세공중에 압입된 수은의 체적의 관계를 구함으로써 행하였다. 상기 압력을 세공 직경으로 환산하고, 세공 직경이 큰 측으로부터 작은 측을 향해 적산한 누적 세공 용적(수은의 체적에 상당)을 세공 직경에 대하여 플롯하여, 도 3에 나타낸 바와 같이, 세공 직경과 누적 세공 용적의 관계를 나타내는 그래프를 얻었다. 수은을 도입하는 압력은 0.5 psi(0.35×10<sup>-3</sup> kg/mm<sup>2</sup>)로 하고, 압력으로부터 세공 직경을 산출할 때의 상수는, 접촉각=130° 및 표면 장력=484 dyne/cm의 값을 사용하였다. 그리고, 수은의 가압력이 1800 psi(1.26 kg/mm<sup>2</sup>, 세공 직경 약 0.1μm에 상당)에서의 누적 세공 용적을 전체 세공 용적으로 했다.

[0157] 얻어진 수은 압입법의 측정 결과로부터, 전체 세공 용적, 기공율, 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 2%가 되는 세공 직경(d2), 5%가 되는 세공 직경(d5), 10%가 되는 세공 직경(d10), 20%가 되는 세공 직경(d20), 50%가 되는 세공 직경(메디안 세공 직경)(d50), 80%가 되는 세공 직경(d80), 85%가 되는 세공 직경(d85), 90%가 되는 세공 직경(d90), 98%가 되는 세공 직경(d98), 20μm 이상의 세공 용적, 100μm를 초과하는 세공 용적, (d10-d90)/d50, (d50-d90)/d50, 및 (d10-d50)/d50을 구하고, 또한 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 20%가 되는 세공 직경(d20)의 로그와 80%가 되는 세공 직경(d80)의 로그의 차 σ=log(d20)-log(d80)을 산출했다. 여기서 세공 직경(d2, d5, d10, d50, d85, d90) 및 d98의 값은, 수은 압입법의 측정으로 얻은 측정점 중, 각 세공 직경

에 가장 가까운 전후의 2개의 측정점을 내삽하여 구했다. 예를 들면, d20의 경우, 도 4에 나타낸 바와 같이, 수은 압입법의 측정에 의해 얻은 측정점 중, 누적 기공 용적이 전체 기공 용적의 20%가 되는 값에 가장 가까운 전후의 2개의 측정점 A 및 B를 직선으로 잇고, 그 직선 상에서 누적 기공 용적이 전체 기공 용적의 20%가 되는 점에서의 세공 직경을 d20로 했다. 또한 기공율은, 전체 세공 용적의 측정 값으로부터, 코디어라이트의 진비중을 2.52 g/cm<sup>3</sup>로서 계산에 의해 구했다. 이 결과를 표 8에 나타내었다.

[0158] [표 8]

예번호	전체 세공 용적 (cm <sup>3</sup> /g)	기공율 (%)	열팽창계수 (× 10 <sup>-7</sup> /°C)
실시에 1	0.530	57.2	7.5
실시에 2	0.617	60.9	7.1
실시에 3	0.507	56.1	7.7
비교예 1	0.787	66.5	10.0

[0159]

[0160] [표 8](계속)

예번호	d2 (μm)	d5 (μm)	d10 (μm)	d50 (μm)	d85 (μm)	d90 (μm)	d98 (μm)
실시에 1	190	68.1	25.3	12.1	7.0	4.6	1.1
실시에 2	202	81.1	28.9	13.1	6.6	4.3	1.0
실시에 3	180	80.0	25.1	11.3	5.5	3.5	0.9
비교예 1	240	164	68.0	27.6	15.0	8.0	3.0

[0161]

[0162] [표 8](계속)

예번호	(d10-d90)/d50	(d50-d90)/d50	(d10-d50)/d50
실시에 1	1.72	0.62	1.10
실시에 2	1.88	0.67	1.21
실시에 3	1.90	0.69	1.21
비교예 1	2.17	0.71	1.46

[0163]

[0164] [표 8](계속)

예번호	d20 (μm)	d80 (μm)	σ [=log(d20) -log(d80)]	100 μm를 초과 하는 세공용적 (cm <sup>3</sup> /g)	20 μm 이상의 세공용적 (cm <sup>3</sup> /g)
실시에 1	16.6	8.1	0.31	0.021	0.070
실시에 2	18.5	8.2	0.35	0.028	0.098
실시에 3	16.3	6.6	0.39	0.019	0.068
비교예 1	45.0	18.0	0.40	0.067	0.580

[0165]

[0166] 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조한 또 하나의 세라믹 허니컴 필터를 사용하여, 초기 압력 손실, PM 포집 후 압력 손실(그을음 2 g/리터 포집했을 때의 압력 손실) 및 포집 개시 초기의 입자수 기준에서의 PM 포집율을 하기 방법으로 측정했다. 결과를 표 9에 나타내었다.

[0167] (a) 초기 압력 손실

[0168] 초기 압력 손실은, 압력 손실 테스트 스탠드에 고정된 세라믹 허니컴 필터에, 공기를 유량 10 Nm<sup>3</sup>/min로 불어넣고, 유입측과 유출측의 차압(差壓)(압력 손실)으로 나타낸다. 압력 손실이,

[0169] 1.0 kPa를 초과할 경우를 (×),

[0170] 0.8 kPa 초과 1.0 kPa 이하인 경우를 (△),

[0171] 0.6 kPa 초과 0.8 kPa 이하인 경우를 (○), 및

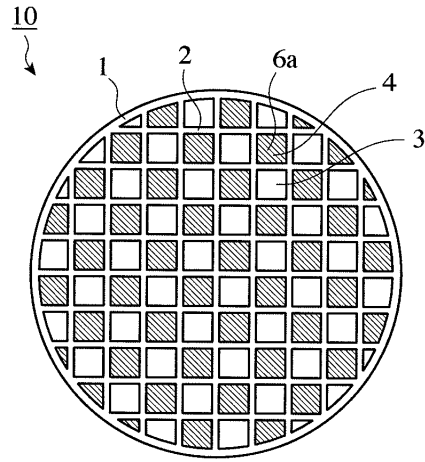
- [0172] 0.6 kPa 이하인 경우를 (◎)
- [0173] 로 표시하여 초기 압력 손실을 평가했다.
- [0174] (b) PM 포집 후 압력 손실
- [0175] PM 포집 후 압력 손실은, 압력 손실 테스트 스탠드에 고정된 세라믹 허니컴 필터에, 공기 유량 10 Nm<sup>3</sup>/min으로, 평균 입경 0.11 $\mu$ m의 연소 그을음을 1.3 g/h의 속도로 투입하고, 필터 체적 1리터당의 그을음 부착량이 2 g이 되었을 때의 유입측과 유출측의 차압(압력 손실)으로 나타낸다. 압력 손실이,
- [0176] 1.5 kPa를 초과할 경우를 (×),
- [0177] 1.3 kPa 초과 1.5 kPa 이하인 경우를 ( $\Delta$ ),
- [0178] 1.0 kPa 초과 1.3 kPa 이하인 경우를 (○), 및
- [0179] 1.0 kPa 이하인 경우를 (◎)
- [0180] 로 표시하여 그을음 포집 압력 손실을 평가했다.
- [0181] (c) 포집 개시 초기의 입자수 기준에서의 PM 포집율
- [0182] 포집 개시 초기의 입자수 기준에서의 PM 포집율은, 압력 손실 테스트 스탠드에 고정된 세라믹 허니컴 필터에, 공기 유량 10 Nm<sup>3</sup>/min으로, 평균 입경 0.11 $\mu$ m의 연소 그을음을 1.3 g/h의 속도로 투입하면서, 1분마다 허니컴 필터로 유입되는 연소 그을음의 입자수와 허니컴 필터로부터 유출하는 연소 그을음의 입자수를 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer)(TIS사제 모델 3936)를 채용하여 측정하고, 투입 개시 40분 후로부터 41분 후까지의 1분간 허니컴 필터로 유입되는 연소 그을음의 입자수 N<sub>in</sub>, 및 허니컴 필터로부터 유출하는 연소 그을음의 입자수 N<sub>out</sub>으로부터, 식: (N<sub>in</sub>-N<sub>out</sub>)/N<sub>in</sub>에 의해 구하였다. PM 포집율이,
- [0183] 98% 이상의 경우를 (◎),
- [0184] 96% 이상 98% 미만인 경우를 (○),
- [0185] 95% 이상 96% 미만인 경우를 ( $\Delta$ ), 및
- [0186] 95% 미만인 경우를 (×)
- [0187] 로 표시하여 PM 포집율을 평가했다.
- [0188] [표 9]

예번호	초기압력손실	PM포집후 압력손실 <sup>(1)</sup>	PM포집율 <sup>(2)</sup>
실시예 1	◎	◎	◎
실시예 2	◎	◎	○
실시예 3	◎	◎	○
비교예 1	○	◎	×

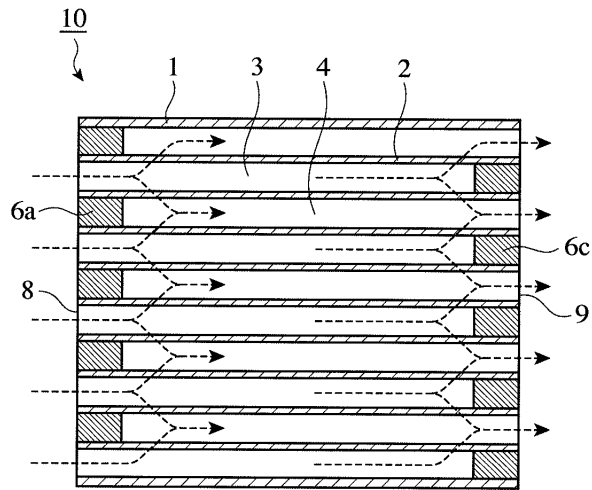
- [0189]
- [0190] 주(1): 그을음 2 g/리터 포집했을 때의 압력 손실
- [0191] 주(2): 포집 개시 초기의 입자수 기준에서의 PM 포집율
- [0192] 표9로부터, 실시예 1~3의 세라믹 허니컴 필터는, 낮은 압력 손실을 유지하면서, 포집 개시 초기의 입자수 기준에서의 PM 포집율이 개선되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0193] 비교예 1의 세라믹 허니컴 필터는, 메디안 직경이 큰 실리카 및 조공재, 및 메디안 직경이 크고 특히 25 $\mu$ m 이상의 입자 직경의 비율이 큰 알루미나를 사용했기 때문, 기공율이 크고, 메디안 세공 직경(d50)이 크고, 특히 누적 세공 용적이 전체 세공 용적의 5%가 되는 세공 직경(d5)이 크기 때문에 PM 포집율이 좋지 못하였다.

도면

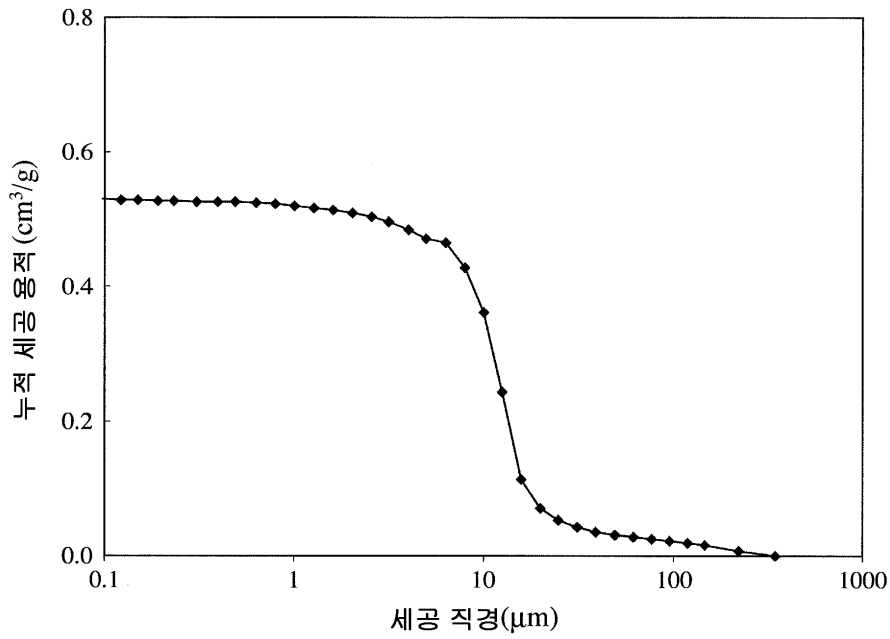
도면1



도면2



도면3



도면4

