

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-82485

(P2010-82485A)

(43) 公開日 平成22年4月15日 (2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01D 39/20 (2006.01)	B01D 39/20 D	3G090
B01J 32/00 (2006.01)	B01J 32/00 ZAB	4D019
B01D 53/86 (2006.01)	B01D 53/36 C	4D048
B01J 35/04 (2006.01)	B01J 35/04 3O1J	4D058
B01J 27/224 (2006.01)	B01J 35/04 3O1E	4G169

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-324851 (P2007-324851)	(71) 出願人	000000158 イビデン株式会社
(22) 出願日	平成19年12月17日 (2007.12.17)		岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(31) 優先権主張番号	特願2009-508868 (P2009-508868)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(32) 優先日	平成19年3月30日 (2007.3.30)	(74) 代理人	100128945 弁理士 東 毅
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大野 一茂 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内
		(72) 発明者	国枝 雅文 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内

最終頁に続く

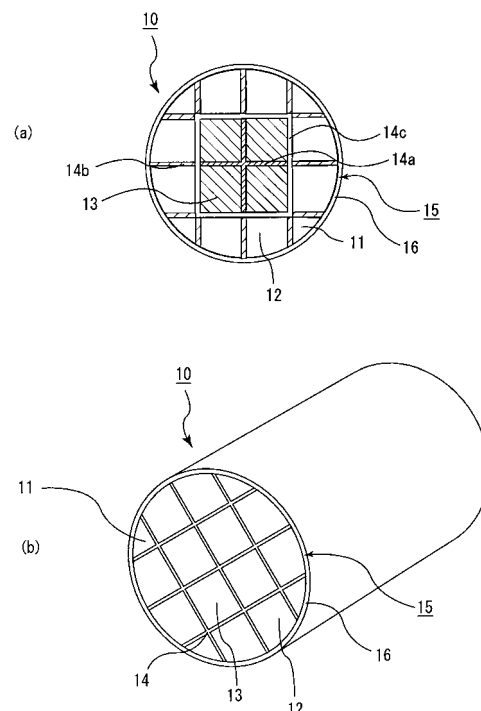
(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体

(57) 【要約】

【課題】再生処理等を行い、熱応力が加わった場合であっても、クラック等が発生することのないハニカム構造体を提供する。

【解決手段】多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム焼成体が、接着剤層を介して複数個結束されてなるハニカム構造体であって、前記ハニカム焼成体のうち前記ハニカム構造体を前記長手方向に垂直な断面で切断した切断面の中心部に位置する中心部ハニカム焼成体同士の、3点曲げ強さ試験により測定した接着強度Aは0.02~0.2MPaであり、かつ、前記接着強度Aは、前記ハニカム焼成体のうち前記ハニカム構造体の外周の一部を構成する外周部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度Bよりも低いことを特徴とするハニカム構造体。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム焼成体が、接着剤層を介して複数個結束されてなるハニカム構造体であって、
前記ハニカム焼成体のうち前記ハニカム構造体を前記長手方向に垂直な断面で切断した切断面の中心部に位置する中心部ハニカム焼成体同士の、3点曲げ強さ試験により測定した接着強度 A は $0.02 \sim 0.2 \text{ MPa}$ であり、かつ、
前記接着強度 A は、前記ハニカム焼成体のうち前記ハニカム構造体の外周の一部を構成する外周部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度 B よりも低いことを特徴とするハニカム構造体。

10

【請求項 2】

前記中心部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度 A と、前記外周部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度 B との差 ($B - A$) は、 $0.02 \sim 0.2 \text{ MPa}$ である請求項 1 に記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記セルのいずれか一方の端部が封止されている請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

前記接着剤層は、主成分が無機繊維と無機バインダ、無機粒子と無機バインダ、又は、無機繊維と無機粒子と無機バインダである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のハニカム構造体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

これまで、排ガス浄化フィルタ又は触媒担体として、長手方向に多数のセルが並設された柱状のハニカム焼成体を複数個組み合わせる集合型ハニカム構造体が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。このような集合型ハニカム構造体では、各ハニカム焼成体の側面に接着剤層が形成されており、上記接着剤層を介してハニカム焼成体同士が接着されている。

30

そして、このようなハニカム構造体においては、ハニカム焼成体を結束したハニカム構造体の形状が崩れることを防止するために、ハニカム焼成体同士は強固に接着されている。

【0003】

しかし、このようにハニカム焼成体同士が強固に接着された集合型ハニカム構造体においては、排ガス浄化フィルタとして使用し、再生処理を行った際に熱応力が加わることによってハニカム構造体の中心部にクラックが発生することがあり、問題となっていた。

【特許文献 1】特開 2005-154202 号公報

【0004】

本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、再生処理等を行い、熱応力が加わった場合であっても、クラック等が発生することのないハニカム構造体を提供することを目的とする。

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、請求項 1 に記載のハニカム構造体は、多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並設された柱状のハニカム焼成体が、接着剤層を介して複数個結束されてなるハニカム構造体であって、

上記ハニカム焼成体のうち上記ハニカム構造体を上記長手方向に垂直な断面で切断した切

50

断面の中心部に位置する中心部ハニカム焼成体同士の、3点曲げ強さ試験により測定した接着強度Aは0.02～0.2MPaであり、かつ、上記接着強度Aは、上記ハニカム焼成体のうち上記ハニカム構造体の外周の一部を構成する外周部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度Bよりも低いことを特徴とする。

【0006】

請求項1に記載のハニカム構造体においては、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aを外周部ハニカム焼成体同士の接着強度Bよりも低くしている。

ハニカム構造体の再生処理の際には、ハニカム構造体の中心部は外周部に比べてより高温になりやすいため、外周部に比べてより大きな熱応力を受けるものと考えられるが、本発明のハニカム構造体では中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aを低くしているため、中心部ハニカム焼成体の受ける熱応力を接着剤層によって緩和することができ、ハニカム構造体の中心部にクラックが生じることを防止することができる。

さらに、本発明のハニカム構造体では、外周部ハニカム焼成体同士の接着強度Bを高くしており、外周部ハニカム焼成体同士はハニカム構造体の形状を保持するために十分な接着強度で接着しているため、ハニカム構造体の形状が崩れること、又は、ハニカム焼成体の位置がずれることがない。

【0007】

また、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aを0.02MPa以上としているため、中心部ハニカム焼成体がハニカム構造体から抜けにくくなり、また、上記接着強度Aを0.2MPa以下としているため、中心部ハニカム焼成体の受ける熱応力が分散されやすくなり、クラック等が発生しにくくなる。

【0008】

つまり、本発明のハニカム構造体では、従来のハニカム構造体のように全てのハニカム焼成体間の接着強度を均一に高くするのではなく、中心部のハニカム焼成体間同士の接着強度を特定範囲とし、更に外周部のハニカム焼成体間同士の接着強度と差を設けており、これによって、その形状を保持するのに十分な接着強度をもって形成され、かつ、再生処理時にクラックが生じないハニカム構造体とすることができる。

【0009】

請求項2に記載のハニカム構造体では、上記中心部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度Aと、上記外周部ハニカム焼成体同士の3点曲げ強さ試験により測定した接着強度Bとの差($B-A$)は、0.02～0.2MPaである。

【0010】

請求項2に記載のハニカム構造体では、接着強度の差($B-A$)をこのような範囲とすることによって、中心部とその周辺との接着剤層に関し、熱応力が分散され、再生処理時にクラック等が生じにくくなる。

上記接着強度の差($B-A$)が、0.02MPa未満では、その差が小さいため、クラック等が発生しやすくなり、一方、上記接着強度の差($B-A$)が0.2MPaを超えると、外周部の接着強度が強くなりすぎ、外周部に応力集中が発生してクラックが入りやすくなる。

【0011】

請求項3に記載のハニカム構造体では、上記セルのいずれか一方の端部が封止されており、車両の排ガス中のパティキュレート等を除去する排ガス浄化フィルタとして機能することができる。

【0012】

請求項4に記載のハニカム構造体では、上記接着剤層の主成分が無機繊維と無機バインダ、無機粒子と無機バインダ、又は、無機繊維と無機粒子と無機バインダであるので、接着剤層を形成した際に応力を緩和しやすく、クラック等がより発生しにくくなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

(第一実施形態)

以下、本発明の一実施形態である第一実施形態について図面を参照しながら説明する。

図1(a)は、本発明のハニカム構造体の一実施形態を示した縦断面図であり、(b)は、該ハニカム構造体の斜視図であり、図2(a)は、図1(a)及び(b)に記載のハニカム構造体を構成するハニカム焼成体13を示す斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

【0014】

実施形態に係るハニカム構造体10では、図2(a)に示すハニカム焼成体13を含むハニカム焼成体11、12、13が接着剤層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、さらに、このセラミックブロック15の外周にシール材層16が形成されている。

10

図1(a)及び(b)では、ハニカム焼成体11、12、13の輪郭のみが示されているが、ハニカム構造体10を構成するハニカム焼成体13等は、図2(b)に示すように、長手方向に多数のセル13aが並設され、セル13a同士を隔てるセル壁13bがフィルタとして機能するようになっている。

【0015】

そして、ハニカム焼成体13に形成されたセル13aは、図2(b)に示すように、排ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材13cにより目封じされ、一のセル13aに流入した排ガスは、セル13aを隔てるセル壁13bを通過した後、他のセル13aから流出するようになっており、排ガスがこのセル壁13bを通過する際、パティキュレートがセル壁13b部分で捕集され、排ガスが浄化される。なお、ハニカム焼成体13は、図2(a)に示したように四角柱形状であるが、ハニカム焼成体11、12は、ハニカム焼成体13が切削加工されることにより作製されたものである。

20

【0016】

本発明のハニカム構造体において、中心部とは、ハニカム構造体を長手方向に垂直に切断した切断面における中心近傍の部位を指す。

従って、縦4個×横4個で計16個のハニカム焼成体11、12、13を結束してなるハニカム構造体10において、中心部ハニカム焼成体とは、図1(a)に示すように、その長手方向に垂直な断面で切断した切断面の中心の右上、右下、左上及び左下に存在する4個のハニカム焼成体13をいう。

30

【0017】

また、外周の一部を構成する外周部ハニカム焼成体とは、図1(a)においては、外周部に形成されたシール材層16に接している12個のハニカム焼成体11、12をいう。

【0018】

従って、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aとは、接着剤層14aにより接着されているハニカム焼成体13同士の接着強度をいい、外周部ハニカム焼成体同士の接着強度Bとは、接着剤層14bにより接着されているハニカム焼成体11、12又はハニカム焼成体12、12の接着強度をいう。

【0019】

図3は、縦5個×横5個で25個のハニカム焼成体21、22、23、27を結束してなるハニカム構造体20の縦断面図である。

40

このようなハニカム構造体20における中心部ハニカム焼成体とは、切断面の中心に位置するハニカム焼成体並びにこのハニカム焼成体の上下左右、右上、右下、左上及び左下に存在する8個のハニカム焼成体、すなわち計9個のハニカム焼成体23をいう。なお、図3中、符号25は、セラミックブロックである。

【0020】

また、外周の一部を構成する外周部ハニカム焼成体とは、図3においては、外周部に形成されたシール材層26に接している16個のハニカム焼成体21、22、27をいう。

【0021】

従って、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aとは、接着剤層24aにより接着されて

50

いるハニカム焼成体 2 3 同士の接着強度をいい、外周部ハニカム焼成体同士の接着強度 B とは、接着剤層 2 4 b により接着されているハニカム焼成体 2 1、2 2 又はハニカム焼成体 2 2、2 7 の接着強度をいう。

【0022】

以上に基づいて考えると、ハニカム焼成体の結束数が偶数個×偶数個である場合は、その数が 16 個を超えた場合であっても、結束数が縦 4 個×横 4 個のハニカム構造体の場合と同様に 4 個のハニカム焼成体が中心部ハニカム焼成体となり、ハニカム焼成体の結束数が奇数個×奇数個である場合は、その数が 25 個を超えた場合であっても、結束数が縦 5 個×横 5 個のハニカム構造体の場合と同様に 9 個のハニカム焼成体が中心部ハニカム焼成体となる。

10

【0023】

そして、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度 A とは、上述したように、これらの 4 個又は 9 個のハニカム焼成体のうち隣接する任意の 2 個のハニカム焼成体についての 3 点曲げ試験によって測定された接着強度のことをいう。本発明において、上記接着強度 A は 0.02~0.2 MPa であり、かつ、外周部ハニカム焼成体同士の接着強度 B よりも低い。更に、上記接着強度 A は上記接着強度 B との差 (B-A) が 0.02~0.2 MPa であることが好ましい。

【0024】

また、外周部ハニカム焼成体とは、上述したように、ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の数に関わらず、ハニカム構造体の外周の一部を構成するハニカム焼成体のことであり、外周部ハニカム焼成体同士の接着強度 B とは、隣接する任意の 2 個の外周部ハニカム焼成体についての 3 点曲げ試験によって測定された接着強度のことをいう。

20

【0025】

上記接着強度は、JIS R 1601 に準じた方法で行う 3 点曲げ試験により測定することができる。

すなわち、製造したハニカム構造体より、真ん中の部分の鉛直方向に接着剤層が存在するとともに、接着剤層を挟んだ両側に上述のハニカム焼成体が存在するようにサンプルを切り出し、接着剤層の部分に荷重点がくるように設定し、3 点曲げを行う。

3 点曲げ強さは、下記の (1) 式により算出することができる。

$$\sigma = 3P(L - L_1) / 2Bh^2 \cdots (1)$$

30

上記 (1) 式において、 σ は 3 点曲げ強さ、P は荷重、 $L - L_1$ は支点間距離 (単位 mm)、B は試験片の幅 (単位 mm)、h は試験片の厚さ (高さ、単位 mm) である。

【0026】

本発明のハニカム焼成体同士を接着する接着剤層の主成分は、無機繊維と無機バインダ、無機粒子と無機バインダ、又は、無機繊維と無機粒子と無機バインダである。各成分の割合に関し、無機繊維と無機バインダ又は無機粒子と無機バインダを主成分として含む場合、無機バインダの固形分 5~30 重量部に対して、無機繊維又は無機粒子は、70~95 重量部が好ましく、無機繊維と無機粒子と無機バインダとを主成分として含む場合には、無機バインダの固形分 5~30 重量部に対して、無機粒子 35~65 重量部、無機繊維 30~60 重量部が好ましい。

40

【0027】

上記接着剤層は、有機バインダを含んでいてもよいが、車両用排気ガスフィルタとして使用した場合には、高温となるため、分解消失しやすく、接着強度の変動の原因となるため、なるべく少ない量が含有されていることが望ましい。

【0028】

上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。無機バインダのなかでは、シリカゾルが望ましい。

【0029】

無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミ

50

ックファイバー等を挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。無機繊維のなかでは、アルミナファイバが望ましい。

【００３０】

無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素からなる無機粉末等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化ケイ素が望ましい。

【００３１】

接着剤層を挟んだハニカム焼成体同士の接着強度は、接着剤層における無機バインダの種類や含有量、無機粒子や無機繊維の種類及び接着剤層の密度に左右される。

10

【００３２】

また、ハニカム焼成体同士の接着強度を調整するためには、微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。接着剤層中に空隙が形成されるからである。

バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（ＦＡバルーン）、ムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

【００３３】

上記接着剤層の厚さは、０．５～２．０mmが望ましい。

接着剤層の厚さが０．５mm未満では接着強度が大きく低下するおそれがあり、また、２．０mmを超えると、セルの開口率が低下するため、排気ガスフィルタとして使用する場合の機能が低下してしまう。また、シール材層の厚さが２．０mmを超えると、圧力損失が大きくなることがある。

20

【００３４】

次に、複数のハニカム焼成体を結束させてハニカム構造体を製造する方法について説明する。

図４は、接着剤ペースト層を用いて複数のハニカム焼成体を結束させ、大きな角柱状のハニカム焼成体１３の積層体を作製する様子を示す説明図である。

複数のハニカム焼成体を結束させてハニカム構造体１０を製造するには、例えば、図４に示したように、ハニカム焼成体１３が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、上部の断面がＶ字形状に構成された台１００の上に、ハニカム焼成体１３を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた２つの側面１３０a、１３０bに、接着剤層１４となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層１４０を形成し、この接着剤ペースト層１４０の上に、順次他のハニカム焼成体１３を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの大きな角柱状のハニカム焼成体１３の積層体を作製する。

30

【００３５】

本発明では、その際に、中心部ハニカム焼成体同士を接着するための接着剤ペーストとしては、接着強度が０．０２～０．２MPaとなるように調整した接着剤ペーストを用いて接着剤ペースト層を形成し、一方、外周部ハニカム焼成体同士を接着するための接着剤ペーストとしては、上記中心部ハニカム焼成体同士を接着する接着層よりも接着強度が高くなるように調整した接着剤ペーストを用いて接着剤ペースト層を形成する。

40

【００３６】

中心部ハニカム焼成体と外周部ハニカム焼成体との間の接着剤層（図１（a）中１４c、図３中２４c参照）の接着強度は、特に限定されるものではないが、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Ａと同じであってもよいし、外周部ハニカム焼成体同士の接着強度Ｂと同じであってもよいし、両者の中間の接着強度であってもよい。

【００３７】

次に、このハニカム焼成体１３の積層体を加熱して接着剤ペースト層１４０を乾燥、固化させて接着剤層１４とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図１（a）、（b）に示したような円柱形状に切削することで、セラミックブロック

50

15を作製する。

【0038】

そして、セラミックブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層16を形成することで、ハニカム焼成体11、12、13が接着剤層14を介して複数個結束されて構成されたハニカム構造体10を製造することができる。

【0039】

なお、上記接着剤層中に含まれる有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0040】

続いて上記ハニカム構造体の全製造工程について説明する。

まず、セラミック原料として平均粒子径の異なる2種類の炭化ケイ素粉末と有機バインダとを乾式混合して混合粉末を調製するとともに、液状の可塑剤と潤滑剤と水とを混合して混合液体を調製し、続いて、上記混合粉末と上記混合液体とを湿式混合機を用いて混合することにより、成形体製造用の湿潤混合物を調製する。

【0041】

上記炭化ケイ素粉末の粒径は特に限定されないが、後の焼成工程を経て作成されたハニカム焼成体がハニカム成形体に比べて小さくなる場合が少ないものが好ましく、例えば、0.1~50 μ mの平均粒径を有する粉末100重量部と0.1~1.0 μ mの平均粒径を有する粉末5~65重量部とを組み合わせたものが好ましい。

【0042】

続いて、上記湿潤混合物を押出成形機に投入する。

上記湿潤混合物を押出成形機に投入すると、湿潤混合物は押出成形により所定の形状のハニカム成形体となる。このハニカム成形体を、所定の長さに切断した後、乾燥機を用いて乾燥させ、乾燥させたハニカム成形体とする。

【0043】

次いで、ガス流入側端面が開口するセル群のガス流出側の端部、及び、ガス流出側端面が開口するセルのガス流入側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、セルを目封じする。このセルの目封じの際には、例えば、ハニカム成形体の端面（すなわち切断工程後の切断面）に目封じ用のマスクを当てて、目封じの必要なセルにのみ封止材ペーストを充填する方法を用いることができる。

このような工程を経て、セル封止ハニカム成形体を作製する。

【0044】

次に、セル封止ハニカム成形体中の有機物を脱脂炉中で加熱する脱脂工程を行い、焼成炉に搬送し、焼成工程を行ってハニカム焼成体を作製する。

この後は、上述した方法を用い、ハニカム焼成体の側面に所定の接着強度となるように設定した接着剤ペーストを塗布して所定厚さの接着剤ペースト層を形成した後、その上に他のハニカム焼成体を積み重ねる工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のハニカム焼成体13の積層体を作製した後、乾燥し、円柱状にするための切削加工を行うことによりハニカム構造体を製造する。

【0045】

以下、本実施形態に係るハニカム構造体の作用効果について列挙する。

(1) ハニカム構造体の再生処理の際には、ハニカム構造体の中心部は外周部に比べてより高温になりやすいため、外周部に比べてより大きな熱応力を受けるものと考えられるが、第一実施形態に係るハニカム構造体では中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aを0.02~0.2MPaと低くしているため、中心部ハニカム焼成体の受ける熱応力を接着剤層によって緩和することができ、ハニカム構造体の中心部にクラックが生じることを防止することができる。

【0046】

(2) さらに、第一実施形態に係るハニカム構造体では、中心部ハニカム焼成体同士の接

10

20

30

40

50

着強度 A と比べて外周部ハニカム焼成体同士の接着強度 B を高くしており、かつ、外周部ハニカム焼成体同士はハニカム構造体の形状を保持するために十分な接着強度を有しているため、ハニカム構造体の形状が崩れることや、ハニカム焼成体の位置がずれることがない。

【0047】

(3) 中心部ハニカム焼成体同士の接着強度 A を 0.02 MPa 以上としているため、中心部ハニカム焼成体がハニカム構造体から抜けにくくなり、また、上記接着強度 A を 0.02 MPa 以下としているため、中心部ハニカム焼成体の受ける熱応力が分散されやすくなり、クラック等が発生しにくくなる。

【実施例】

【0048】

以下、本発明の第一実施形態をより具体的に開示した実施例を示すが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0049】

以下の実施例及び比較例では、上記実施形態による方法及び従来の方法によりハニカム構造体を製造し、得られたハニカム構造体の中心部ハニカム焼成体同士の接着強度 A 及び外周部ハニカム焼成体同士の接着強度 B を JIS R 1601 に準じた 3 点曲げ試験により測定した。また、サイクル運転（熱衝撃）に対する耐久性を試験した。

【0050】

（実施例 1）

(1) 平均粒径 22 μm を有する炭化ケイ素の粗粉末 52.8 重量%と、平均粒径 0.5 μm の炭化ケイ素の微粉末 22.6 重量%とを湿式混合し、得られた混合物に対して、アクリル樹脂 2.1 重量%、有機バインダ（メチルセルロース）4.6 重量%、潤滑剤（日本油脂社製 ユニループ）2.8 重量%、グリセリン 1.3 重量%、及び、水 13.8 重量%を加えて混練して混合組成物を得た後、押出成形を行い、図 2（a）に示すハニカム焼成体 13 の形状と略同様の形状で、目封じされていない生のハニカム成形体を作製した。

なお、上記各組成は、得られる混合組成物に対する割合である。

【0051】

(2) 次に、これらの生のハニカム成形体を、その長手方向の長さが 150 mm となるように切断し、次いで、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生のハニカム成形体を乾燥させ、ハニカム成形体の乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定のセルに充填し、再び乾燥機を用いて乾燥させた。

【0052】

(3) 次に、乾燥させたハニカム成形体を 400 $^{\circ}\text{C}$ で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下、2200 $^{\circ}\text{C}$ 、3 時間の条件で焼成を行うことにより、ハニカム焼成体 13 を作製した。製造した炭化珪素焼成体からなるハニカム焼成体 13 の大きさは、34.3 mm $\times$ 34.3 mm $\times$ 150 mm であり、セル 13a の数（セル密度）が 46.5 個 / cm^2 、セル壁 13a の厚さが 0.25 mm、気孔率 45% であった。

【0053】

(4) また、中心部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペースト及び外周部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストとして、平均繊維長 20 μm のアルミナファイバ、平均粒子径 0.6 μm の炭化ケイ素粒子、シリカゾル（ゾル中のシリカ含有率 30 重量%）、カルボキシメチルセルロース、セラミックバルーン及び水を表 1 に示した割合で含む耐熱性の接着剤ペースト a、接着剤ペースト b、接着剤ペースト c、接着剤ペースト d 及び接着剤ペースト e を調製し、本実施例及び下記する実施例 2～5 及び比較例 1～4 で用いた。

本実施例では、中心部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペースト及び外周部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストとして、表 2 に示したものをそれぞれ用い、図 4 に示したような方法で、その場所に応じた接着剤ペーストをハニカム焼成体 13 の側面に同

10

20

30

40

50

じ厚さとなるように塗布し、ハニカム焼成体 13 を積み重ねていくことにより結束させ、大きな角柱状のハニカム焼成体 13 の積層体を作製し、120℃で乾燥させた。接着剤層の厚さは、1.0mmであった。なお、中心部ハニカム焼成体と外周部ハニカム焼成体とを接着する接着剤ペーストとしては、中心部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストと同じものを用いた。以下の実施例、比較例においても同様である。

【0054】

(5) 次に、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより円柱状のセラミックブロック 15 を作製した。

(6) 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、平均繊維長：100μm）23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%となるよう混合、混練してシール材ペーストを調製した。

【0055】

次に、上記シール材ペーストを用いて、セラミックブロック 15 の外周部に厚さ0.2mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のハニカム構造体 10 を製造した。

【0056】

(実施例 2～5)

(4) における中心部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストの組成と外周部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストとして表 2 に示したのものを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0057】

(比較例 1～4)

(4) における中心部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストの組成と外周部ハニカム焼成体同士を接着する接着剤ペーストとして表 2 に示したのものを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0058】

【表 1】

	アルミナファイバー (重量%)	炭化珪素粒子 (重量%)	シリカゾル (重量%)	CMC (重量%)	セラミックバルーン (重量%)	水 (重量%)
接着剤ペーストa	18	12	10	5	30	25
接着剤ペーストb	26	15	13	6	10	30
接着剤ペーストc	25	16	15	6	10	28
接着剤ペーストd	30	21	15	6	0	28
接着剤ペーストe	25	27	18	5	0	25

注) 表中、CMCは、カルボキシメチルセルロースである。

【0059】

(ハニカム焼成体同士の接着強度の測定)

上述したように、JIS R 1601 に準じた方法で行う 3 点曲げ試験により、ハニカム焼成体同士の接着強度を測定した。

すなわち、得られたハニカム構造体から、真ん中の部分の鉛直方向に接着剤層が存在するとともに、接着剤層を挟んだ両側にハニカム焼成体が存在するようにサンプルを切り出し、接着剤層の部分に荷重点がくるように設定し、インストロン試験機（インストロン社製）を用いて 3 点曲げ試験を行い、下記の式（1）に基づいて曲げ強度を算出した。

【0060】

$$\sigma = 3P(L - L_1) / 2Bh^2 \cdots (1)$$

式（1）において、σは、3点曲げ強さである。支点間距離（L - L₁）は、57mm、試験片の幅Bは、34.3mm、試験片の厚さ（高さ）hは25mmである。結果を表 2

に示す。

【0061】

(サイクル運転に対する耐久性)

まず、実施例1～5及び比較例1～4に係るハニカム構造体をそれぞれエンジンの排気通路に配置し、さらにハニカム構造体よりガス流入側に、市販の触媒担持体（直径：144 mm、長さ：100 mm、セル（セル密度）：400セル／inch²、白金担持量：5 g／L）を設置して排気ガス浄化装置とし、エンジンを回転数3000 min⁻¹、トルク50 Nmでパティキュレート捕集を7時間捕集した。パティキュレートの捕集量は、何れも8 g／Lであった。

【0062】

その後、エンジンを回転数1250 min⁻¹、トルク60 Nmとし、フィルタの温度が一定となった状態で、1分間保持した後、ポストインジェクションを行い、ガス流入側にある酸化触媒を利用して排気温度を上昇させ、パティキュレートを燃焼させた。上記ポストインジェクションの条件は、ポストインジェクションを開始して1分間後にハニカム構造体の中心温度が600℃でほぼ一定になるような条件に設定した。そして、上記工程を10回繰り返し、ハニカム構造体にクラック等が発生したか否かを観察した。結果を表2に示す。

【0063】

【表 2】

	中心部ハニカム焼成体同士の接着			周辺部ハニカム焼成体同士の接着			耐久性試験結果 (クラックの有無)
	使用した 接着剤	接着強度A (MPa)	破壊時の荷重 (Kgf)	使用した 接着剤	接着強度B (MPa)	破壊時の荷重 (Kgf)	
比較例1	接着剤 α -スタ	0.02	5.0	接着剤 β -スタa	0.02	5.0	有り
実施例1	接着剤 β -スタa	0.02	5.0	接着剤 β -スタb	0.10	25.1	無し
比較例2	接着剤 α -スタb	0.10	25.1	接着剤 β -スタa	0.02	5.0	有り
比較例3	接着剤 β -スタb	0.10	25.1	接着剤 β -スタb	0.10	25.1	有り
実施例2	接着剤 α -スタb	0.10	25.1	接着剤 β -スタc	0.12	30.1	無し
実施例3	接着剤 β -スタb	0.10	25.1	接着剤 β -スタd	0.20	50.1	無し
実施例4	接着剤 α -スタb	0.10	25.1	接着剤 β -スタe	0.30	75.2	無し
比較例4	接着剤 β -スタd	0.20	50.1	接着剤 β -スタd	0.20	50.1	有り
実施例5	接着剤 β -スタd	0.20	50.1	接着剤 β -スタe	0.30	75.2	無し

【0064】

表2に示した結果より明らかなように、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aが外周部ハニカム焼成体同士の接着強度Bよりも低い実施例1～5に係るハニカム構造体は、サイクル運転を行ってもハニカム構造体にクラック等が観察されなかったのに対し、中心部ハニカム焼成体同士の接着強度Aが外周部ハニカム焼成体同士の接着強度Bよりも高いか同じである比較例1～4に係るハニカム構造体には、接着剤層にクラックが観察された。

【0065】

(第二実施形態)

第一実施形態においては、ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体として、セルのいずれか一端に封止材層が形成されたハニカム焼成体を用いたが、ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体は、図2(a)に示したハニカム焼成体13と異なり、セル13aのいずれの端部にも封止材層13cが形成されていないハニカム焼成体であってもよい。

このようなハニカム焼成体からなるハニカム構造体は、触媒担体として好適に使用することが出来る。なかでも、貴金属等の触媒を担持することにより、排ガス中のCO、HC及びNO_x等の有害なガス成分を浄化することができる。

【0066】

この場合、ハニカム構造体に触媒担持層を形成した後、該触媒担持層上に触媒を担持させることが望ましい。

上記触媒担持層を形成する材料としては、比表面積が高く触媒を高分散させて担持させることのできる材料であることが望ましく、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ等の酸化物セラミックが挙げられる。

これらの材料は、単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

この中でも、250m²/g以上の高い比表面積を有するものを選択することが望ましく、γ-アルミナが特に望ましい。

【0067】

上記アルミナからなる触媒担持層を形成する方法は、特に限定されるものではなく、ハニカム構造体をアルミニウムを含有する金属化合物の溶液、例えば、硝酸アルミニウムの水溶液などに含浸して、ゾルーゲル法によりセル壁にアルミナ膜を被膜させ、ハニカム構造体を乾燥、焼成する方法を用いてもよい。

【0068】

上記触媒担持層の表面に担持させる触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が望ましく、このなかでは、白金がより望ましい。また、その他の触媒として、例えば、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、バリウム等のアルカリ土類金属や、酸化物触媒を用いることもできる。これらの触媒は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0069】

(第三実施形態)

図5(a)～(c)は、それぞれハニカム焼成体の一実施形態を示す斜視図である。

上記第一、二実施形態では、製造されるハニカム構造体10は、ハニカム焼成体11～13が接着剤層14を介して接着されたものであり、外周にシール材層が形成されていた(図1(b)参照)が、本発明のハニカム構造体は、図5(a)～(c)に示すようなハニカム焼成体31、32、33が接着剤層を介して接着されて円柱状の集合体を形成し、シール材層が形成されていないハニカム構造体であってもよい。

【0070】

この場合には、ハニカム焼成体31が図1(b)に示したハニカム焼成体11に相当し、ハニカム焼成体32がハニカム焼成体12に相当するが、外周に相当する部分にも壁部が形成されているため、シール材層を特には必要としないのである。

また、このような構成のハニカム構造体では、ハニカム焼成体同士を接着することにより大きな四角柱状のハニカム焼成体の積層体を作製した後、切削加工を行って円柱状にする必要がなく、より効率的にハニカム構造体を製造することができる。

ハニカム焼成体31、32、33を用いてハニカム構造体を製造した場合であっても、外周壁の強度を上げる等の必要に応じて、シール材層を形成してもよい。

【0071】

(その他の実施形態)

本発明のハニカム構造体の形状は、図1(b)に示した円柱状に限定されるものではなく、楕円柱状、多角柱状等の任意の柱形状であればよい。

また、ハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の数は、上記実施形態のように、16個や25個に限定されるものではなく、その他の個数であってもよい。

【0072】

本発明のハニカム構造体の気孔率は、30～70%であることが望ましい。

上記ハニカム構造体の強度を維持することが可能であるとともに、排ガスがセル壁を通過する際の抵抗を低く保つことができるからである。

【0073】

これに対し、気孔率が30%未満であると、セル壁が早期に目詰まりを起こすことがあり、一方、上記気孔率が70%を超えるとハニカム構造体の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

10

【0074】

上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面におけるセル密度は特に限定されないが、望ましい下限は、 31.0 個/cm^2 （ 200 個/in^2 ）、望ましい上限は、 93.0 個/cm^2 （ 600 個/in^2 ）、より望ましい下値は、 38.8 個/cm^2 （ 250 個/in^2 ）、より望ましい上限は、 77.5 個/cm^2 （ 500 個/in^2 ）である。

【0075】

上記ハニカム構造体の構成材料の主成分は、炭化ケイ素に限定されるわけではなく、他のセラミック原料として、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、金属と窒化物セラミックの複合体、金属と炭化物セラミックの複合体等であってもよい。

20

また、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミック等のセラミック原料も構成材料として挙げられる。

【0076】

上記ハニカム構造体の構成材料の主成分は、炭化ケイ素が特に望ましい。耐熱性、機械強度、熱伝導率等に優れるからである。

また、炭化ケイ素に金属ケイ素が配合されたもの（ケイ素含有炭化ケイ素）も望ましい。

【0077】

湿潤混合物を調製する際に使用する有機バインダは特に限定されず、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール等が挙げられる。このなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。有機バインダの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～10重量部が望ましい。

30

【0078】

湿潤混合物を調製する際に使用する可塑剤や潤滑材は、特に限定されず、可塑剤としては、例えば、グリセリン等が挙げられる。また、潤滑剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系化合物等が挙げられる。

潤滑剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンモノブチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が挙げられる。

なお、可塑剤、潤滑剤は、場合によっては、湿潤混合物に含まれていなくてもよい。

40

【0079】

また、湿潤混合物を調製する際には、分散媒液を使用してもよく、分散媒液としては、例えば、水や、メタノール等のアルコール、ベンゼン等の有機溶媒等が挙げられる。

さらに、湿潤混合物中には、成形助剤が添加されていてもよい。

成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等が挙げられる。

【0080】

さらに、湿潤混合物には、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン

50

、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（F Aバルーン）、ムライトバルーン等が挙げられる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

【0081】

また、湿潤混合物中の有機分の含有量は10重量%以下であることが望ましく、水分の含有量は8～30重量%であることが望ましい。

【0082】

セルを封止する封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が30～75%となるものが望ましく、例えば、湿潤混合物と同様のものを用いることができる。

【0083】

セルのいずれかの端部が封止され、フィルタとして機能するハニカム構造体の場合にも、触媒を担持することができる。これにより、触媒担体の場合と同様の効果を得ることが出来る。すなわち、セルの何れかの端部に封止材層が形成されたハニカム焼成体からなるハニカム構造体に酸化物触媒等を担持することにより、パティキュレートの燃焼温度を低下させることができ、パティキュレートを効率良く燃焼させることができる。また、貴金属等の触媒を担持することにより、排ガス中のCO、HC及びNO_x等の有害なガス成分を浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】図1（a）は、本発明のハニカム構造体の一実施形態を示した縦断面図であり、（b）は、該ハニカム構造体の斜視図である。

【図2】図2（a）は、図1（a）及び（b）に示したハニカム構造体を構成するハニカム焼成体13を示す斜視図であり、（b）は、そのA-A線断面図である。

【図3】図3は、縦5個×横5個で25個のハニカム焼成体21、22、23、27を結束してなるハニカム構造体20の縦断面図である。

【図4】図4は、接着剤ペースト層を用いて複数のハニカム焼成体を結束させ、大きな角柱状のハニカム焼成体13の積層体を作製する様子を示す説明図である。

【図5】図5（a）～（c）は、本発明のハニカム構造体を構成するハニカム焼成体の一実施形態を示す斜視図である。

【符号の説明】

【0085】

10、20 ハニカム構造体
 11、12、13、31、32、33 ハニカム焼成体
 14（14a、14b、14c）、24（24a、24b、24c）、接着剤層
 15、25 セラミックブロック
 16、26 シール材層
 13a、31a、32a、33a セル
 13b、31b、32b、33b セル壁
 13c 封止材
 130a、130b 側面

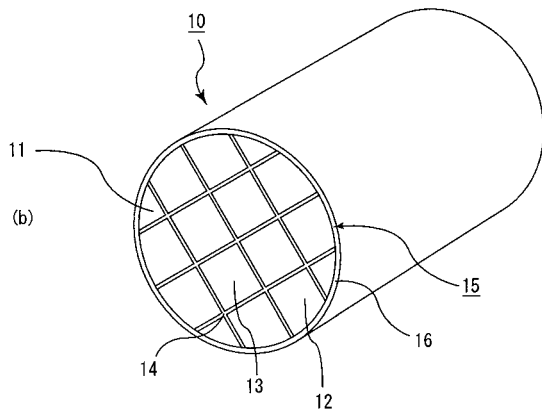
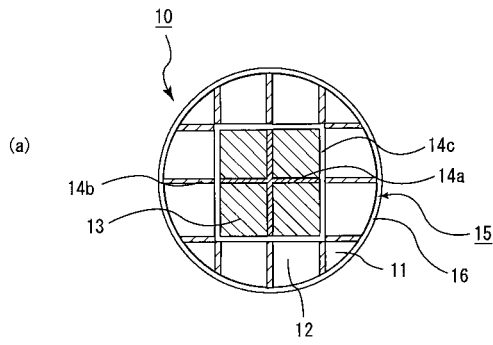
10

20

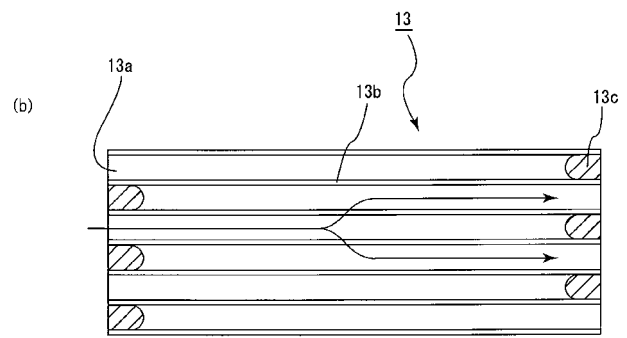
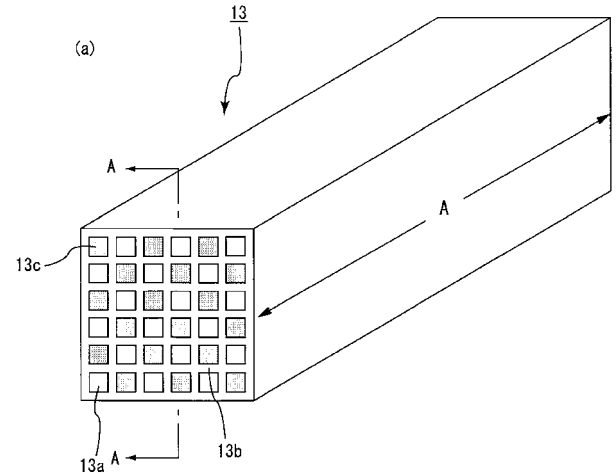
30

40

【図 1】

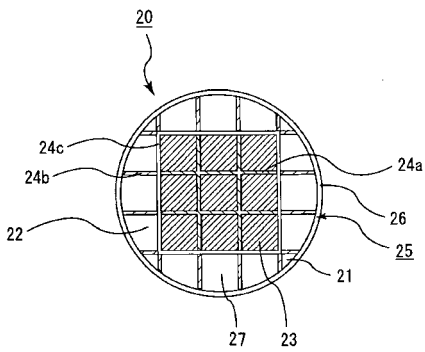


【図 2】

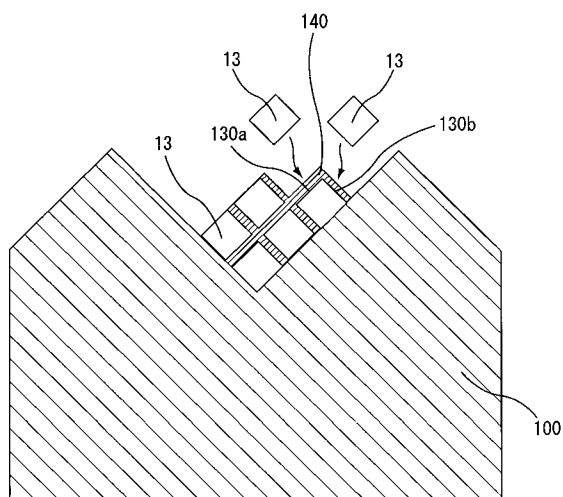


A-A線断面図

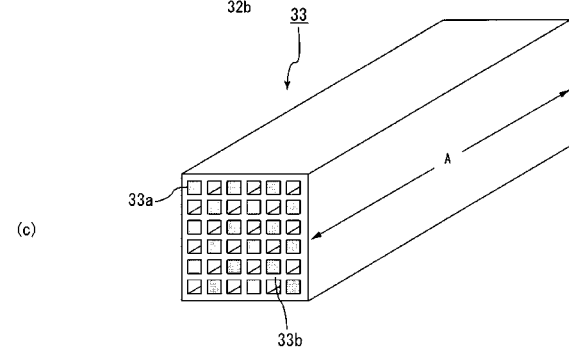
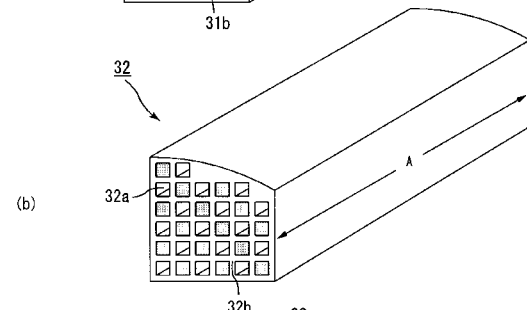
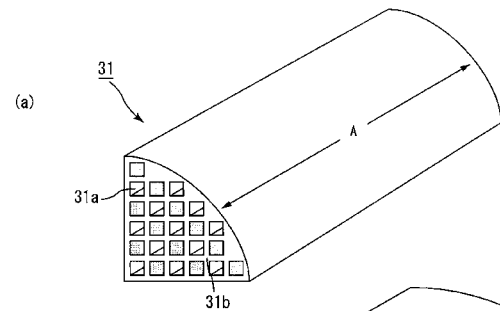
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 1 D	53/94	(2006.01)	B 0 1 J 27/224	A
B 0 1 J	23/42	(2006.01)	B 0 1 D 53/36	1 0 4 B
B 0 1 D	46/00	(2006.01)	B 0 1 J 23/42	A
C 0 9 J	1/00	(2006.01)	B 0 1 D 46/00	3 0 2
C 0 9 J	11/04	(2006.01)	C 0 9 J 1/00	
F 0 1 N	3/02	(2006.01)	C 0 9 J 11/04	
			F 0 1 N 3/02	3 0 1 C

(72)発明者 奥田 正俊

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内

Fターム(参考) 3G090 AA02 BA01 CA04

4D019 AA01 BA05 BB06 BC20 CA01 CB04 CB06

4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01 AB02 BA03X BA06X BA07Y BA08Y

BA10X BA14Y BA15Y BA27Y BA30X BA31Y BA33Y BA41X BA45X BA46Y

BB02 BB08 BB14 BB17 BB20

4D058 JA32 JB06 JB41 KB05 KB15 MA41 SA08

4G169 AA01 AA03 BA01B BA01C BA02B BA02C BA13B BA13C BA22B BA22C

BA37 BB15B BC75B BD05B BE06C CA03 CA07 CA08 CA13 CA14

CA15 CA18 EA03X EA20 EA27 EB12Y EB14Y EB18Y ED03 FC05

4J040 AA011 HA026 HA136 HA206 HA306 HA326 KA42 LA06 MB12 MB15

MB16 NA15 NA16 PA30