

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4246802号
(P4246802)

(45) 発行日 平成21年4月2日 (2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月16日 (2009.1.16)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 46/00 (2006.01)

B O 1 D 39/20 (2006.01)

B O 1 D 46/42 (2006.01)

C O 4 B 35/565 (2006.01)

C O 4 B 35/584 (2006.01)

B O 1 D 46/00 3 O 2

B O 1 D 39/20 D

B O 1 D 46/42 B

C O 4 B 35/56 1 O 1 J

C O 4 B 35/56 1 O 1 S

請求項の数 6 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-170958
 (22) 出願日 平成8年7月1日 (1996.7.1)
 (65) 公開番号 特開平10-52618
 (43) 公開日 平成10年2月24日 (1998.2.24)
 審査請求日 平成13年9月7日 (2001.9.7)
 審判番号 不服2006-2971 (P2006-2971/J1)
 審判請求日 平成18年2月16日 (2006.2.16)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-213537
 (32) 優先日 平成7年8月22日 (1995.8.22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-12145
 (32) 優先日 平成8年1月26日 (1996.1.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-139860
 (32) 優先日 平成8年6月3日 (1996.6.3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000220767
 東京窯業株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄
 鋼ビルディング
 (74) 代理人 100081776
 弁理士 大川 宏
 (72) 発明者 小川 充茂
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
 式会社 大牟田工場内
 (72) 発明者 今村 保男
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
 式会社 大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体とその製造方法及び用途、並びに加熱装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

入口端面から出口端面に延びる多数の貫通孔を有し、該多数の貫通孔はセル壁と呼ばれる多孔質壁で隔てられており、また該多数の貫通孔の入口端面と出口端面は市松模様交互に封止され、入口端面が封止された貫通孔は出口端面で開放され、入口端面が開放された貫通孔は出口端面で封止されている構造を持つディーゼルパティキュレートフィルタに用いられるハニカム構造体のセル壁表面の表面粗さが10点平均粗さ(Rz)で30μm以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 2】

ハニカム構造体のセル壁表面における開気孔径が20μm以上であることを特徴とする請求項1記載のハニカム構造体。

10

【請求項 3】

セル壁の平均気孔径が10～40μm、セル壁の気孔率が40%以上であることを特徴とする請求項2記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

ハニカム構造体の材質がアルミナ質、コーディエライト質、ムライト質、窒化珪素質又は窒化アルミニウム質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

【請求項 5】

ハニカム構造体の材質が炭化珪素質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の

20

ハニカム構造体。

【請求項6】

請求項5記載のハニカム構造体で構成されてなることを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハニカム構造体とその製造方法及び炭化珪素質ハニカム構造体で構成されてなるディーゼルパティキュレートフィルタ、並びにハニカム構造体の製造に適用できる加熱装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

有害物質とされる煤などの可燃性微粒子を排気ガスから捕集するフィルタ、例えばディーゼルエンジンの排気ガスに含まれる可燃性微粒子を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ（以下、「DPF」という。）としては、コーディエライト又は炭化珪素を主成分とするハニカム構造体が提案されている。その構造は、入口端面から出口端面に延びる多数の貫通孔を有する多孔質セラミックス構造体からなっており、その多数の貫通孔はセル壁と呼ばれる多孔質壁で隔てられており、またその多数の貫通孔の入口端面と出口端面は市松模様に交互に封止され、入口端面が封止された貫通孔は出口端面で開放され、入口端面が開放された貫通孔は出口端面で封止されているものである。そして、このDPFは、ディーゼル機関の排気ガス系統の一部として取り付けられ、入口端面の開放された貫通孔から排気ガスが流入し、セル壁を通過する際に可燃性微粒子が捕集され、可燃性微粒子を含まない排気ガスとなって出口端面の開放された貫通孔から流出する。従って、セル壁は、可燃性微粒子を含む排気ガスが容易に通過することができ、可燃性微粒子の殆ど又は全てを捕集するのに適した気孔径及び気孔率を有していることが必要である。

【0003】

DPFのセル壁に一定量の可燃性微粒子が捕集されると、セル壁が目詰まりを起こし通気抵抗が増大するのでそれを定期的に除去しDPFを再生する必要がある。特に、ディーゼル機関等の排気ガスには多量の可燃性微粒子が含まれるので大型のDPFが使用され、再生間隔もある程度調整されている。

【0004】

DPFの再生方法としては、バーナの燃焼ガスを直接噴射して可燃性微粒子を焼失させる方法、ニクロム線ヒータ等の発熱金属層とDPFを組み合わせる加熱焼却する方法、導電性材料で構成されたDPFに直接通電して自己発熱させ可燃性微粒子を焼失させる方法、等がある。しかしながら、このような再生が頻繁に繰り返されると、DPFは熱疲労により機械的強度が低下し、特に大型のDPFでは燃焼によって温度勾配が大きくなるため、熱応力による割れが発生しやすく、また可燃性微粒子の捕集むらにより局所的な発熱が生じ溶損割れが発生したりする問題がある。

【0005】

従来、セル壁の気孔特性と可燃性微粒子の捕集及び焼却の観点にたった発明としては、特公平5-77442号公報（USP第4,297,140号明細書）には、ハニカム構造体のセル壁において、オープンポロシティの容積及びオープンポロシティを形成する気孔の平均直径が、座標上において点1-G-5-2-3-4（但し、点1；オープンポロシティ58.5%，平均気孔径1μm、点G；オープンポロシティ46.8%，平均気孔径12μm、点5；オープンポロシティ39.5%，平均気孔径15μm、点2；オープンポロシティ33.0%，平均気孔径15μm、点3；オープンポロシティ52.5%，平均気孔径20μm、点4；オープンポロシティ90.0%，平均気孔径1μmを有する）を結ぶ境界線によって限定される帯域内にあるDPFが開示されている。

また、特開昭61-83689号公報には、薄い隔壁を隔てて軸方向に多数の貫通孔が隣接している炭化珪素質ハニカム構造体において、該隔壁を平均アスペクト比2～50の板

10

20

30

40

50

状結晶を主体とした三次元網目構造のものが開示されている。

【0006】

更には、ハニカム端面の目封じ方法については多くの先行技術があり、例えば特開昭57-7215号公報（USP第4, 293, 357号明細書）、特開昭58-37480公報（USP第4, 557, 773号明細書、USP第4, 573, 896号明細書）には、ハニカム端面にフィルム等を貼り付けた後、目封じする貫通孔にあたる部分に穴を開けるか、又はあらかじめ穴の開いたフィルムをハニカム端面に貼り付けた後、この穴をハニカム端面において封止材により目封じすることが開示されている。

【0007】

しかしながら、上記先行技術には、セル壁に形成される気孔の開口部における大きさ（すなわちセル壁表面の開気孔径）、ないしはセル壁の表面粗さとセル壁表面の開気孔径が及ぼしている可燃性微粒子の捕集効果については全く言及がない。従って、従来のDPFでは可燃性微粒子の捕集効果が十分でなく、また容易に目詰まりを起こすのでコンパクト化することが困難であった。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、セル壁の表面性状を制御することによって可燃性微粒子の捕集効果を高めることのできるDPF用のハニカム構造体を提供することである。本発明の他の目的は、そのような可燃性微粒子の捕集効果に優れる均質なハニカム構造体をクラックや溶損等を起こすことなく、生産性よく製造する方法を提供することである。更に本発明の別の目的は、DPFの材質を炭化珪素質とすると共に、セル壁の表面性状を制御することによって可燃性微粒子の捕集効果を一段と高め、もってコンパクト化と再生サイクルの短縮を行うことのできる高性能なDPFを提供することである。更に本発明の他の目的は、高速昇温加熱を行っても均一な温度分布かつ安定した条件で導電性成形体を焼結することのできる導電性焼結体の製造方法及び加熱装置を提供することである。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、以下のとおりである。

（請求項1）入口端面から出口端面に延びる多数の貫通孔を有し、該多数の貫通孔はセル壁と呼ばれる多孔質壁で隔てられており、また該多数の貫通孔の入口端面と出口端面は市松模様交互に封止され、入口端面が封止された貫通孔は出口端面で開放され、入口端面が開放された貫通孔は出口端面で封止されている構造を持つディーゼルパーティキュレートフィルタに用いられるハニカム構造体のセル壁表面の表面粗さが10点平均粗さ（Rz）で30μm以上であることを特徴とするハニカム構造体。

30

（請求項2）ハニカム構造体のセル壁表面における開気孔径が20μm以上であることを特徴とする請求項1記載のハニカム構造体。

（請求項3）セル壁の平均気孔径が10～40μm、セル壁の気孔率が40%以上であることを特徴とする請求項2記載のハニカム構造体。

（請求項4）ハニカム構造体の材質がアルミナ質、コーディエライト質、ムライト質、窒化珪素質又は窒化アルミニウム質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

40

（請求項5）ハニカム構造体の材質が炭化珪素質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

（請求項6）請求項5記載のハニカム構造体で構成されてなることを特徴とするディーゼルパーティキュレートフィルタ。

【0010】

以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0011】

本発明のハニカム構造体において、その材質としてはAl、Cr、Ni等の金属、炭化珪素、窒化アルミニウム、窒化珪素、アルミナ、コーディエライト、ムライト等のセラミッ

50

クス、 Al_2O_3/Fe 、 Al_2O_3/Ni 、 B_4C/Fe 等のサーメットである。これらの中でも炭化珪素は優れた耐熱性を有し、しかもその多孔質体は複雑な状態で絡み合った結晶粒子の間隙に気孔が形成された構造を有するので、通気抵抗が小さく可燃性微粒子の捕集効率が高くなるので好適である。

【0012】

本発明のハニカム構造体において、セル壁の表面粗さを10点平均粗さ(Rz)で30μm以上好ましくは40～300μmとしたのは、セル壁の表面粗さは可燃性微粒子の捕集量と密接に関係しており、30μm未満では可燃性微粒子の捕集量が増大しないからである。セル壁の表面粗さの上限については特に制限はないが強度を考慮し300μm以下であることが好ましい。

10

【0013】

本発明においては、上記表面粗さを有するハニカム構造体であっても、セル壁に形成される気孔の大きさが制御されていることが好ましい。すなわち、本発明においては、セル壁表面における開気孔径すなわち気孔の開口部における大きさが20μm以上特に20～50μmであることが好ましい。このセル壁表面の開気孔径が20μm未満であると、可燃性微粒子はディーゼルエンジンのオイル成分等が凝集したものであって付着力が強いため、わずかな付着によっても容易に目詰まりを起こす。セル壁表面の開気孔径の上限については特に制限はないが、あまり大きくなると微粒子が通過し捕集効率が低下するので、強度を考慮した好ましい開気孔径の上限は50μm以下である。

【0014】

本発明でいうセル壁表面の開気孔径とは、実施例にその測定方法を詳述するように、走査電子顕微鏡でセル壁表面を観察し、画像解析により求めた平均径をいう。

20

【0015】

本発明のハニカム構造体においては、セル壁に形成される気孔の平均気孔径と気孔率については特に制限はない。しかし、セル壁の気孔率については40%以上特に50～70%が好ましく、また平均気孔径については10～40μmであることが好ましい。セル壁の気孔率が40%未満では通気抵抗が高くなり、また70%をこえると強度が低下する。また、セル壁の平均気孔径が10μm未満ではセル壁内部で可燃性微粒子が目詰まりしやすくなり、また40μmをこえると強度が低下する。

【0016】

本発明におけるセル壁の平均気孔径とは、実施例にその測定方法を詳述するように、水銀圧入法により求めたものをいう。

30

【0017】

本発明のハニカム構造体の用途としては、導電性ハニカム構造体の場合には、DPFの他、ダクトヒーター、大型ドライヤーの熱風発生用ヒーター、更には暖房機器、調理機器、乾燥機器、焼成炉等の各種ヒーターをあげることができる。また、本発明のハニカム構造体は、排ガス浄化用触媒担体等として使用することができる。

【0018】

本発明の炭化珪素質ハニカム構造体からなるDPFは、可燃性微粒子の捕集量が増大し、またその焼却が容易となるので溶損割れが激減する。本発明のDPFは、本発明のハニカム構造体のハニカム貫通孔をその両端面で目封じすることによって製造することができる。その目封じ法については、上記先行技術文献に記載された方法や、本出願人と同一の出願に係る特願平7-171080号明細書に記載された方法等によって行うことができる。

40

【0019】

次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

【0020】

本発明のハニカム構造体の製造方法は、導電性材料でハニカム形状成形体を成し、それを非酸化性雰囲気下、ハニカム貫通孔の軸方向に通電して加熱焼結することが特徴である。本発明のような通電焼結を行うことによって、外部加熱焼結を行う方法に比べて短時間で

50

焼結することができる。しかも、ハニカム貫通孔の軸方向に電流を流すことによってセル壁が自己発熱をし、それによって焼結が進行するので、自由エネルギーの大きい表面近傍の結晶粒子が優先的に焼結させることができ、その際の粒成長によってセル壁の表面粗さを粗くすることができる。焼結時の雰囲気については、酸化によって導電性材料の導電性が失われないように、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気で行う必要がある。

【0021】

本発明で使用される導電性を有するハニカム形状成形体は、その室温における抵抗が 100Ω 以下特に $10^{-1}\sim 10^2\Omega$ であるものが好ましく、そのような成形体を用いることによって数V $\sim$ 50V程度の低電圧で発熱し焼結することが可能となる。ハニカム形状成形体の材質を例示すれば、炭化チタン、窒化チタン、ほう化チタン、珪化モリブデン等の導電性セラミックス、その前駆物質である例えば金属チタン粉末とカーボンの混合粉末などである。更には、非導電性のセラミックスを使用することもでき、その場合には通電焼結を行うために導電性付与剤の添加が必要となり、それには炭素質物質が好適である。炭素質物質は、焼結後に酸化性雰囲気で熱処理することによって容易に除去することができ、またその添加量及び粒度を調節することによって、ハニカム構造体の気孔率、気孔径及び表面粗さを制御することができる。なお、非導電性のセラミックスとしては、例えばアルミナ、コーディエライト、ムライト等の酸化物系セラミックス、例えば窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等の非酸化物系セラミックスを使用することができる。

10

【0022】

上記ハニカム形状成形体の材質にあっても、DPFとしては炭化珪素質が最適であるので、以下、炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法について、更に詳しく説明する。

20

【0023】

本発明の炭化珪素質ハニカム構造体は、炭化珪素粉末、窒化珪素粉末及び炭素質物質の所定量を含む混合物をハニカム形状の成形体に成形し、それを反応焼結させることによって製造することができる。このようなハニカム形状成形体を使用することの利点は、この成形体は室温における抵抗が 100Ω 以下特に $10^{-1}\sim 10^2\Omega$ 程度の適当な導電性を有するために通電焼結が可能であること、炭化珪素粉末の添加量及び粒度を調整することによってハニカム構造体の気孔率と気孔径を制御することが可能となること、更には反応焼結時の結晶粒子の発達を制御することによって表面粗さを粗くすることができることであり、このような利点によって可燃性微粒子の捕集効果が大きくしかも高強度のDPFを製造することができる。

30

【0024】

本発明で使用される炭化珪素粉末の平均粒径は、 $50\mu\text{m}$ 以下特に $10\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。 $10\mu\text{m}$ よりも小さいとセル壁の平均気孔径が小さくなり、 $50\mu\text{m}$ をこえると強度が低下する。また、窒化珪素粉末の粒径は、成形性及び炭化反応性の点から $100\mu\text{m}$ 以下特に $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。炭素質物質としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の遊離炭素の他、フェノール、フラン、ポリイミド等のように熱分解をして炭素となる有機樹脂等が使用される。遊離炭素の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 以下特に $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0025】

炭化珪素粉末、窒化珪素粉末及び炭素質物質からなる混合物の各成分の割合は、炭化珪素粉末20 $\sim$ 80重量%、残部80 $\sim$ 20重量%が実質的に窒化珪素粉末及び炭素質物質である。そして、窒化珪素粉末と炭素質物質の割合については、炭素質物質の炭素分に対する窒化珪素の珪素分のモル比(Si/C)が0.5 $\sim$ 1.5であることが好ましい。炭化珪素粉末は、反応焼結における骨材となるもので、20重量%より少ないと強度が低下し、80重量%をこえるとハニカム形状成形体の抵抗が高くなり通電焼結が困難となり、しかもセル壁表面の開気孔径が小さくなる。一方、Si/Cモル比が0.5よりも小さいと残存する炭素によって炭化生成する炭化珪素の粒成長が阻害されてセル壁の平均気孔径が小さくなる。また、Si/Cモル比が1.5よりも大きいと窒化珪素の分解によって生成した未反応の珪素分が多くなり、強度が低下すると共に、高速昇温加熱を行った場合に未

40

50

反応珪素分が溶融・軟化して焼結割れを起こす。

【0026】

更に本発明においては、上記混合物において、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換されていることが好ましい。これによって、セル壁表面の開気孔径を $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上に大きくすることが容易となる。しかも、通電加熱焼結を行わなくても、外部加熱焼結を行うだけで、可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体を製造することができる。

【0027】

ここで、酸化珪素粉末の割合は、窒化珪素粉末100重量部に対して5～30重量部であることが好ましい。5重量部未満ではセル壁表面の開気孔径を $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上に大きくする効果が乏しくなる。また、30重量部を越えるとセル壁の気孔率が高くなりすぎて強度が低下し、また急速昇温焼成においては、炭素質物質との反応により大量のCOガスが急激に発生して焼結割れが起こる。

【0028】

また、酸化珪素粉末の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、これによってセル壁表面の開気孔径を大きくする効果が助長される。すなわち、本発明においては、上記混合物にバインダーと水を配合して混練物を調製し、それを金型から高压で押出してハニカム形状の成形体に成形されるものであるが、その際、金型表面を通過する混練物は、金型との摩擦を緩和しようとして流動性の高い微粉末が偏析する性質がある。本発明では、この性質を利用したものであり、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の酸化珪素粉末をセル壁表面近傍に偏析させ、焼成の際にそれと炭素質物質とを優先的に反応させることによってCOガスを発生させ、それによってセル壁表面の開気孔径を大きくすることができるものである。

【0029】

本発明のように、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換された混合物を使用する態様においては、炭素質物質の割合は、該炭素質物質の炭素分に対し、窒化珪素粉末及び酸化珪素粉末中の全珪素分のモル比(Si/C)が0.5～1.5となる割合とすることが好ましい。

【0030】

混合物の調整は、乾式、湿式混合等の均一に混合できる方法であれば何れの方法でも採用することができる。混合物を押出成形するために、混合物に適切な量の水と、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダーが配合されて混練物が調製される。

【0031】

次いで、混練物は所望形状のハニカム成形体に押出成形され、通常は乾燥、目封じ工程を経て加熱焼結される。加熱焼結は、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気下、ハニカム貫通孔の軸方向に直接通電して行われる。しかし、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換された混合物を使用する場合には、望ましいことではあるが必ずしも通電加熱は必要でなく、従来の外部加熱を行うことによって焼結させることができる。

【0032】

通電加熱は、カーボン、炭化珪素、珪化モリブデン、金属等の一对の電極にハニカム形状成形体の両端面を面圧 $20\sim 500\text{ g/cm}^2$ で押さえセットしてから行われる。この場合、ハニカム形状成形体と電極との接触面における接触抵抗を少なくするために、ハニカム形状成形体との反応性の小さい導電性ファイバーや粉末を介在させることが好ましい。また、通電加熱焼結の際に、ハニカム形状成形体から熱が放出するのを抑えるため、熱遮蔽効果が大きく熱反射性に優れたグラファイトボード等でハニカム形状成形体の側面を断熱することが好ましい。

【0033】

焼成温度は、 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上特に $1800\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。焼成温度が $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満では、未反応の窒化珪素及び炭素質物質が残存するために耐熱性が低下し、また炭化珪素の粒成長も不十分となってセル壁の表面粗さやセル壁表面の開気孔径が十分に増大しなくなる。一方、焼成温度が $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ をこえると結晶転移や溶融等が生じ、極端な粒成長により強度が低下する。

【0034】

本発明においては、ハニカム形状成形体を加熱焼結する際、図1に示されるように、上記通電加熱と共に、更にハニカム形状成形体の側面からサイドヒーターによって外部加熱を行うことが好ましい。外部加熱は、ハニカム形状成形体の外表面とサイドヒーターとの温度差が±10%以内特に±5%以内になるように行うことが好ましく、それには電極及び／又はサイドヒーターへの供給電力を調整しながら行われる。このような外部加熱によって、ハニカム形状成形体の放熱を効率よく抑制することができ、均一な温度分布で加熱することが可能となるので、高速昇温加熱を行っても均質でクラックや溶損のないハニカム構造体を容易に製造することができる。

【0035】

従来の炭化珪素質ハニカム構造体は、炭化珪素粉末それ自体又は炭化珪素粉末と焼結助剤との混合物を焼結して製造されたものであるもので、本発明のようなセル壁表面の開気孔径と表面粗さをもったものとはならない。

【0036】

次に、本発明の加熱装置について説明する。本発明の加熱装置は、通電加熱とサイドヒーターによる外部加熱とを併用して被処理物を加熱処理する際に使用されるものであり、被処理物が導電性材料で成形されたハニカム形状成形体である場合に本発明のハニカム構造体を製造することができる。

【0037】

本発明の加熱装置を図1に従って説明する。図1は本発明の加熱装置の概略説明図であり、加熱処理室(1)内に、被処理物(2)に直接通電するための上部電極(3)及び下部電極(4)からなる一対の電極と、上記被処理物をその側面から外部加熱するためのサイドヒーター(10)とが配置されており、この一対の電極とサイドヒーターはそれぞれの供給電力制御装置〔(5~9)、(11~15)〕に接続されており、上記下部電極は電極昇降装置(16)により昇降することを表している。

【0038】

被処理物は下部電極にセットされ、空気圧、油圧式等の電極昇降装置(16)により下部電極が上昇し、被処理物の上端面を上部電極に押し付けられて通電される。被処理物の温度は測温管(5)を通じて測温計(6)によって測定され、それをもとにして調節計(7)が作動し、PID制御の出力が指令値信号として制御回路に供給され、サイリスタ(8)の出力がその指令値信号に一致するように制御され、電圧電流調整用トランス(9)を経て被処理物に通電される。

【0039】

一方、サイドヒーターは、被処理物の側壁部近傍に設けられており、その温度は測温管(11)を通じて測温計(12)によって測定される。そして、上記被処理物の温度制御の場合と同様にして、その温度測定値をもとにして調節計(13)が作動し、PID制御の出力が指令値信号として制御回路に供給され、サイリスタ(14)の出力がその指令値信号に一致するように制御され、電圧電流調整用トランス(15)を経てサイドヒーターに通電される。

【0040】

このように、被処理物を通電加熱とサイドヒーターによる外部加熱を行うことによって被処理物の放熱を効率的に抑制することができ、高速昇温加熱を行っても均一な温度分布で加熱することが可能となる。また、一対の電極とサイドヒーターのそれぞれの供給電力制御装置は、被処理物の形状に応じた放熱量の変化や、被処理物の構成材料に応じた抵抗／温度特性の昇温変化にもとづいて、均一な温度分布で加熱をすることができるよう設計されているので、昇温速度や加熱処理時間を精密に制御し、終始安定した状態で加熱処理をすることができる。

【0041】

上部電極及び下部電極の材質については、カーボン、炭化珪素、珪化モリブデン、金属等の導電性材料を使用することができるが、電極部の発熱を抑制するため、被処理物よりも

10

20

30

40

50

熱容量を大きくすることが好ましい。

【0042】

サイドヒーターは、被処理物の側壁に対し平行に設置することが好ましく、また被処理物の側壁から50mm以内特に20mm以内に設置することが好ましい。また、サイドヒーターの形状については、棒状、面状等のように被処理物の側壁に均一に熱が拡散できるような形状が好ましい。特に、均一加熱とサイドヒーターの消費電力の点から、面状のサイドヒーターを用い、被処理物の側壁を完全に取り囲むように設置することが好ましい。

【0043】

サイドヒーターの材質については、カーボン、炭化珪素、珪化モリブデン、金属等の発熱体を使用することができるが、消費電力が少なくし、昇温速度を速くするために、熱容量や抵抗／温度特性の変化が小さな相対密度1～2 g/cm³のカーボン成形ボードが最適である。

10

【0044】

【実施例】

以下、実施例、比較例、参考例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0045】

(実施例1～3 比較例1～3)

本例は、通電加熱焼結を行ってアルミナ質ハニカム構造体を製造した例である。

【0046】

アルミナ粉末(平均粒径30μm)と黒鉛粉末(平均粒径10～150μm)を表1に示す割合とした混合物100重量部に対し、水20重量部、バインダーとしてメチルセルローズ8重量部を配合しヘンシェル混合機で10分間混合して混練物を調製した。

20

【0047】

次いで、この混練物を真空押出成形機を用い、成形圧力80kg/cm²の条件で、外径寸法□100mm、セル寸法2.0mm、壁厚0.4mmのハニカム形状に押出成形してから、長さ100mmに切断した。得られたハニカム形状成形体を乾燥後、窒素雰囲気中、450℃×1Hrの脱脂を行ってから通電加熱焼結をした。

【0048】

通電加熱焼結は、ハニカム形状成形体の貫通孔の両端をカーボン電極で100g/cm²の圧力で押さえ軸方向に最大2000Aの電流を流し、窒素雰囲気中、50℃/minの昇温速度で表1に示す焼結温度まで昇温し、2分間保持することによって行った。得られた焼結体は、大気中900×3Hrの酸化処理を行い残存する黒鉛を焼失させてハニカム構造体を製造した。

30

【0049】

なお、比較例2は、ハニカム貫通孔の軸に垂直方向に電流を流し通電焼結を行ったものであり、比較例3は、ハニカム形状成形体の脱脂体を黒鉛坩堝内に設置し、アルゴン雰囲気中、10℃/minの昇温速度で黒鉛坩堝を高周波誘導加熱炉で加熱したものである。

【0050】

【表1】

		混合物（重量％）		ハニカム形状 成形体の抵抗 （Ω）	焼結温度 （℃）
		アルミナ	黒鉛		
実 施 例	1	70	30	2.5	1650
	2	60	40	0.5	1650
	3	50	50	0.1	1650
比 較 例	1	100	0	$>10^6$	昇温不可
	2	60	40	0.5	1650
	3	60	40	0.5	1650

10

【0051】

20

得られたハニカム構造体について、後述に従う特性を測定した。但し、比較例2については、通電方向に対する多孔質壁面の表面性状が大きく異なるため、圧力損失、微粒子捕集性能及び表面粗さの評価は、通電方向に対して平行面及び垂直面について行いそれを平均化した。それらの結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

	ハニカム構造体のセル壁特性			微粒子捕集性能		ハニカム構造体	
	気孔率 (%)	平均 気孔径 (μm)	表面粗さ Rz (μm)	初期圧 力損失 (mmHg)	カーボン 堆積量 (g/m^2)	強度 (MPa)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実 施 例	1	16	38	65	30	2.8	$>10^6$
	2	18	45	59	39	2.1	$>10^6$
	3	22	58	48	57	1.8	$>10^6$
比 較 例	1	—	—	—	—	—	—
	2	16	25	62	19	0.7	$>10^6$
	3	18	8	73	17	1.4	$>10^6$

【0053】

表2から明らかなように、ハニカム構造体のセル壁の表面粗さ(Rz)を $30\mu\text{m}$ 以上とすることによって、可燃性微粒子の捕集性能に優れたアルミナ質DPFとなる。

【0054】

(実施例4～12 比較例5～8)

本例は、通電加熱焼結を行って炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。

【0055】

炭化珪素粉末(平均粒径 $30\mu\text{m}$)、窒化珪素粉末(平均粒径 $25\mu\text{m}$)及びカーボンブラック(平均粒径 80nm)を表3に示す割合とした混合物を使用し、表3に示す焼結温度まで $50^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温したこと以外は実施例1同様にしてハニカム構造体を製造した。なお、比較例7は比較例2と同様にしてハニカム貫通孔の軸に垂直方向に電流を流し通電焼結を行ったものであり、比較例8は比較例3と同様にして高周波誘導加熱炉で焼結したものである。また、比較例7の特性は比較例2と同様の方法で評価した。それらの結果を表4に示す。

【0056】

【表3】

		混合物(重量%)			Si/C モル比	ハニカム形状 成形体の抵抗 (Ω)	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		炭化珪素	窒化珪素	カーボンブラック			
実施例	4	20	63.6	16.4	1.0	0.5	1800
	5	40	47.7	12.3	1.0	0.7	2000
	6	60	31.8	8.2	1.0	0.7	2200
	7	80	15.9	4.1	1.0	95	2300
	8	40	39.6	20.4	0.5	0.2	2000
	9	40	51.2	8.8	1.5	0.7	1600
	10	60	32.9	7.1	1.2	1.0	1800
	11	40	45.4	14.6	0.8	0.7	2300
	12	60	31.8	8.2	1.0	0.7	2400
比較例	5	85	11.9	3.1	1.0	$>10^3$	昇温不可
	6	40	47.7	12.3	1.0	0.7	1500
	7	40	47.7	12.3	1.0	0.6	2000
	8	40	47.7	12.3	1.0	0.6	2000

【0057】

【表4】

		ハニカム構造体のセル壁特性			微粒子捕集性能		ハニカム構造体	
		気孔率 (%)	平均 気孔径 (μm)	表面粗さ Rz (μm)	初期圧 力損失 (mmHg)	カーボン 堆積量 (g/m^2)	強度 (MPa)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例	4	54	16	38	21	33	12.0	0.6
	5	50	18	85	12	43	10.5	0.4
	6	46	22	108	10	67	9.8	0.8
	7	43	24	179	7	89	6.5	1.1
	8	56	7	54	37	35	13.4	0.4
	9	49	16	33	18	36	11.2	1.2
	10	48	19	53	14	35	10.1	0.7
	11	53	24	238	9	93	7.9	1.1
	12	47	38	348	5	90	0.8	1.3
比較例	5	—	—	—	—	—	—	—
	6	48	3	17	66	6	9.4	7.2
	7	52	9	19	40	9	1.9	1.9
	8	54	11	10	53	3	8.3	8.3

【0058】

表3～表4から明らかなように、ハニカム構造体のセル壁の表面粗さ(Rz)を $30\mu\text{m}$ 以上とすることによって、可燃性微粒子の捕集性能に優れた炭化珪素質DPFとなる。

【0059】

(実施例13～15)

本例は実施例4～12と同様にして通電加熱焼結を行って炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。但し、実施例4～12と異なる点は、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置き換えた混合物を使用したことである。

【0060】

表5に示されるように窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)に種々置き換えた混合物を使用したこと以外は、実施例5と同様にしてハニカム構造体を製造し評価した。

【0061】

【表 5】

		混合物（重量％）				Si/C モル比	ハニカム形 状成形体の 抵抗（Ω）
		炭化珪素	窒化珪素	酸化珪素	カーボンブラック		
実 施 例	5	40	47.7	0	12.3	1.0	0.7
	13	40	45.5	2.3	12.2	1.0	0.7
	14	40	43.6	4.3	12.1	1.0	0.7
	15	40	37.1	11.1	11.8	1.0	0.7

10

【0062】

【表 6】

		ハニカム構造体のセル壁特性				微粒子捕集性能		ハニカム構造体	
		気孔 率 （％）	平均 気孔径 （μm）	表面粗 さRz （μm）	開気孔 径 （μm）	初期圧 力損失 （mmHg）	カーボン 堆積量 （g/m ² ）	強度 （MPa）	比抵抗 （Ω ・cm）
実 施 例	5	50	18	85	17	12	43	10.5	0.4
	13	50	19	88	23	10	69	10.1	0.4
	14	51	20	94	25	8	85	9.7	0.5
	15	53	25	108	29	6	107	9.4	0.7

20

30

【0063】

表5～表6から明らかなように、窒化珪素粉末の一部を適切量の酸化珪素粉末に置換した混合物を用いることによって、セル壁の表面粗さを低下させることなくセル壁表面における開気孔径を20 μm以上とすることができる。その結果、可燃性微粒子の捕集性能に一段と優れた炭化珪素質DPFを製造することができる。

40

【0064】

（実施例16～19）

本例は実施例5及び実施例14で製造されたハニカム形状成形体を図1に示される加熱装置を用い、通電加熱焼結を行うと共にその側面からサイドヒーターにより外部加熱を行って、炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。

【0065】

実施例5及び実施例14と同様にしてハニカム形状成形体を製造、乾燥、脱脂した後、それを一対のカーボン製電極にセットし、窒素雰囲気下、表7に示される条件で通電加熱焼

50

結を行うと共にその側面からサイドヒーターにより外部加熱を行ってハニカム構造体を製造した。このような操作を繰り返し行い各々10個のハニカム構造体を製造し、クラック発生率(%)と内部溶損発生率(%)を測定した。

【0066】

更に、得られたハニカム構造体の均一性を評価するため、ハニカム端面から50～100mmの範囲内かつ側壁部から30mm以上の内面からサンプリングしたものを内部評価用サンプル、上記以外の部分からサンプリングしたものを外部評価用サンプルとし、諸特性を評価した。それらの結果を表7に示す。

【0067】

【表7】

実施例		5	16	17	14	18	19
ハニカム形状成形体の種類		実施例5に同じ			実施例14に同じ		
サイドヒーターによる外部加熱		無	有	有	無	有	有
昇温速度	(°C/min)	50	100	200	50	100	200
焼結温度	(°C)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
保持時間	(min)	1	1	1	1	1	1
最大温度差	(%)	+15	+10	-5	+15	+10	-5
ハニカム構造体の特性	クラック発生率 (%)	0	0	0	0	0	0
	内部溶損発生率 (%)	0	0	0	0	0	0
	組成	内部 SiC 外部 SiC>>C	内部 SiC 外部 SiC	内部 SiC 外部 SiC	内部 SiC 外部 SiC>>C	内部 SiC 外部 SiC	内部 SiC 外部 SiC
	比抵抗	内部 (Ω・cm) 外部	内部 0.4 外部 0.6	内部 0.2 外部 0.3	内部 0.4 外部 0.5	内部 0.3 外部 0.3	内部 0.2 外部 0.3
	強度	内部 (MPa) 外部	内部 9.0 外部 12.0	内部 10.0 外部 10.5	内部 9.5 外部 10.0	内部 7.7 外部 11.7	内部 9.8 外部 9.7
	セル壁の表面粗さ (μm)	内部 外部	内部 95 外部 75	内部 97 外部 95	内部 95 外部 90	内部 95 外部 87	内部 95 外部 94
	セル壁表面の開気孔径 (μm)	内部 外部	内部 19 外部 15	内部 19 外部 19	内部 20 外部 19	内部 28 外部 23	内部 25 外部 25
	平均気孔径 (μm)	内部 外部	内部 19 外部 17	内部 20 外部 19	内部 19 外部 19	内部 20 外部 19	内部 20 外部 19

〔注：最大温度差(%)=(ハニカム形状成形体外表面温度-サイドヒーター温度)×100/ハニカム形状成形体外表面温度〕

【0068】

表7に示されるように、通電加熱と外部加熱とを併用することによって（実施例16～19）、その併用を行わない場合（実施例5、実施例14）に比べて、製造されたハニカム構造体はその内部外部において均質なものとなることがわかる。しかも、高速昇温加熱を行ってもクラック等の発生が認められない均質なハニカム構造体を製造することができた。

【0069】

（参考例）

実施例5において、ハニカム形状成形体の昇温速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に速めたところクラック発生率は10%であったが、クラック発生のないハニカム構造体の特性は実施例5と同等であった。

10

【0070】

（実施例20～30 比較例9～16）

本例は実施例13～15と同様にして窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換した混合物を用いて炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。但し、実施例13～15と異なる点は、本例はでは通電加熱焼結を行わないで外部加熱のみで焼結したことである。

【0071】

炭化珪素粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）、窒化珪素粉末（平均粒径 $45\mu\text{m}$ ）、表8の平均粒径を有する酸化珪素粉末及び黒鉛粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を表8に示す割合とした混合物を用いてハニカム形状成形体を製造、乾燥、脱脂し、それを黒鉛坩堝に配置し、窒素雰囲気下、高周波誘導加熱炉で $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で表8に示す温度まで昇温して炭化珪素質ハニカム構造体を製造した。それらの結果を表9に示す。

20

【0072】

【表8】

		混合物（重量％）				酸化珪素の平均粒径（ μm ）	窒化珪素100重量部に対する酸化珪素（重量部）	Si/Cモル比	焼結温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）
		炭化珪素	窒化珪素	酸化珪素	黒鉛				
実施例	20	20	53.4	10.7	15.9	0.3	20.0	1.0	1800
	21	40	40.1	8.0	11.9	0.5	20.0	1.0	2000
	22	80	13.3	2.7	4.0	1.0	20.0	1.0	2400
	23	40	40.1	8.0	11.9	0.03	20.0	1.0	2000
	24	40	45.5	2.3	12.2	0.3	5.0	1.0	2200
	25	40	37.1	11.1	11.8	0.5	30.0	1.0	2000
	26	40	33.4	6.7	19.9	0.3	20.0	0.5	2000
	27	40	42.9	8.6	8.5	0.3	20.0	1.5	1600
	28	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2200
	29	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2400
	30	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2500
比較例	9	85	10.0	2.0	3.0	1.0	20.0	1.0	2000
	10	40	40.1	8.0	11.9	2.0	20.0	1.0	2200
	11	40	46.4	1.4	12.2	0.3	3.0	1.0	2000
	12	40	34.5	13.8	11.7	0.5	40.0	1.0	1800
	13	40	30.9	6.2	22.9	0.03	20.0	0.4	2200
	14	40	43.7	8.7	7.6	0.3	20.0	1.7	2000
	15	40	40.1	8.0	11.9	0.03	20.0	1.0	1500
	16	40	47.7	0	12.3	-	-	1.0	2000

【0073】

【表9】

		ハニカム構造体のセル壁特性				微粒子捕集性能		ハニカム構造体の強度 (MPa)
		セル壁の気孔率 (%)	セル壁表面の開気孔径 (μm)	セル壁の平均気孔径 (μm)	セル壁の表面粗さRz (μm)	初期圧力損失 (mmHg)	カーボン堆積量 (g/m^2)	
実施例	20	58.2	36.5	20.5	54.4	17.2	34.4	3.9
	21	52.1	28.3	13.8	39.1	21.4	31.5	10.1
	22	40.0	20.1	8.1	30.8	41.1	25.8	16.1
	23	52.1	28.1	13.8	45.1	21.4	31.2	10.4
	24	50.3	21.3	16.2	31.9	19.3	29.5	11.3
	25	53.2	28.7	15.4	75.4	21.2	33.3	8.3
	26	53.3	22.2	8.7	31.6	42.3	27.0	17.4
	27	51.5	24.8	12.2	30.0	31.1	28.2	13.3
	28	52.1	28.6	18.9	63.6	19.0	32.3	9.0
	29	52.3	32.2	16.2	60.0	17.2	33.7	8.1
	30	53.5	43.3	34.1	108.2	6.4	44.5	2.0
比較例	9	38.2	15.2	2.1	20.4	65.0	11.5	18.9
	10	52.1	14.1	15.5	21.6	39.0	12.1	8.3
	11	50.0	11.5	13.2	12.6	31.7	6.2	15.8
	12	-	-	-	-	-	-	-
	13	54.2	2.6	6.1	15.6	97.1	3.7	1.3
	14	-	-	-	-	-	-	-
	15	52.1	1.6	3.5	14.9	150.7	3.3	4.9
	16	49.6	5.4	15.3	18.3	36.1	6.8	15.0

(注：比較例 1 2 及び比較例 1 4 では焼結割れを起こした。)

【0074】

表 8～表 9 から明らかなように、窒化珪素粉末の一部を適切量の酸化珪素粉末に置換した混合物を用いることによって、通電加熱焼結を行わなくても外部加熱焼結をすることによって、セル壁表面における開気孔径が $20\mu\text{m}$ 以上である、可燃性微粒子の捕集性能に優れた炭化珪素質 DPF を製造することができる。

【0075】

本明細書に記載の各特性は以下に従って測定されたものである。

(1) セル壁の気孔率：アルキメデス法により測定した。

(2) セル壁表面の開気孔径：セル壁表面を走査電子顕微鏡にて観察し、炭化珪素粒子とその間隙で形成された気孔部を画像解析により二直化処理し、気孔が円形であると仮定した条件で寸法解析し、それぞれの直径を平均化した値を測定し、セル壁表面の開気孔径とした。

(3) セル壁の平均気孔径：水銀圧入法により気孔径分布を測定し、気孔が円筒形であると仮定して、全気孔容積を気孔比表面積で割算することにより求めた径の平均をセル壁の平均気孔径とした。

(4) セル壁の表面粗さ (Rz) : J I S B 0 6 0 1 に準じ、任意のハニカム貫通孔を選択し、この貫通孔の軸方向に長さ 4 0 mm にわたって表面粗さを測定し、それを基準長さ 8 mm の値に換算した。

(5) 微粒子捕集性能 : ハニカム構造体からセル壁の一部 (外径寸法 □ 2 0 mm × 厚み 0 . 4 mm) を切り出し、2 リットル / m i n の空気を通過させ初期の圧力損失を測定した。また、固形分濃度 5 % のカーボンスラリーをセル壁に塗布し、乾燥後、2 リットル / m i n の空気を通過させ圧力損失が 2 0 0 mm H g に到達するまでのカーボン堆積量を測定した。

(6) ハニカム構造体の強度 : ハニカム構造体を外径寸法 □ 1 0 mm × 長さ 1 0 mm に切断し、クロスヘッド速度 0 . 5 mm / m i n で押出方向 (ハニカム貫通孔の軸方向) における圧縮強度を測定した。

10

(7) ハニカム構造体の比抵抗 : ハニカム構造体を外径寸法 □ 1 0 mm × 長さ 5 0 mm に切断し、銀電極を形成し 4 端子法で測定した。

(8) ハニカム構造体の組成 : X 線回折を行い、そのピーク強度から定性的な組成分析を行った。

(9) ハニカム形状成形体の抵抗 : 押出方向の両端に銀ペーストを焼付け、0 . 1 A 定電流における室温電圧をデジタルマルチメーターにより測定した。

【0 0 7 6】

【発明の効果】

(i) 本発明のハニカム構造体は、セル壁の表面粗さを 3 0 μ m 以上に粗くしたものである。20

(i i) 本発明のハニカム構造体は、セル壁の表面粗さを 3 0 μ m 以上、セル壁表面における開気孔径を 2 0 μ m 以上としたものである。20

(i i i) 本発明の D P F は、可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体で構成されているので、再生を頻繁に行う必要がなく、しかもコンパクト化が可能となる。

(i v) 本発明の D P F は、炭化珪素質セラミックスで構成されているので耐熱性に優れており、再生時における溶損割れやヒートサイクルによる熱応力割れが発生しにくい。

(v) 本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体を生産性良く製造することができる。30

(v i) また、通電加熱とサイドヒーターによる外部加熱を併用してハニカム形状成形体を焼結することによって、急速昇温加熱を行ってもより均質なハニカム構造体を製造することができる。

(v i i) 本発明の加熱装置によれば、加熱条件の設定が容易で、被処理物を均一に加熱処理をすることのできる装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の加熱装置の概略説明図である。

【符号の説明】

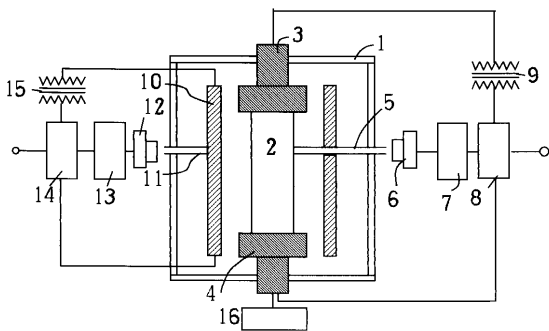
- 1 加熱処理室
- 2 被処理物
- 3 上部電極
- 4 下部電極
- 5 測温管
- 6 測温計
- 7 調節計
- 8 サイリスタ
- 9 トランス
- 1 0 サイドヒーター
- 1 1 測温管
- 1 2 測温計

40

50

- | | |
|-----|--------|
| 1 3 | 調節計 |
| 1 4 | サイリスタ |
| 1 5 | トランス |
| 1 6 | 電極昇降装置 |

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>C O 4 B</i>	<i>35/64</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C O 4 B</i>	<i>35/58</i> <i>1 0 2 L</i>
<i>F O 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C O 4 B</i>	<i>35/58</i> <i>1 0 2 T</i>
			<i>C O 4 B</i>	<i>35/64</i> <i>E</i>
			<i>F O 1 N</i>	<i>3/02</i> <i>3 0 1 D</i>
			<i>F O 1 N</i>	<i>3/02</i> <i>3 4 1 J</i>

合議体

審判長 大黒 浩之

審判官 小川 慶子

審判官 斉藤 信人

(56)参考文献 特開昭49-36596 (JP, A)
特開昭63-7814 (JP, A)
特開平7-163823 (JP, A)
特開平6-64978 (JP, A)
特開平7-84076 (JP, A)