



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0061670
(43) 공개일자 2017년06월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 39/20 (2006.01) B01D 46/00 (2006.01)
C04B 35/195 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01D 39/20 (2013.01)
B01D 46/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7007644
(22) 출원일자(국제) 2015년09월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/077882
(87) 국제공개번호 WO 2016/052682
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-201648 2014년09월30일 일본(JP)
- (71) 출원인
히타치 긴조쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1초메 2방 70고
- (72) 발명자
노구치 아쓰히로
일본 후쿠오카현 미야코군 간다마치 나가하마쵸
35반지 히타치 긴조쿠 가부시키키가이샤내
- 소가 와타루
일본 후쿠오카현 미야코군 간다마치 나가하마쵸
35반지 히타치 긴조쿠 가부시키키가이샤내
- (74) 대리인
유미특허법인

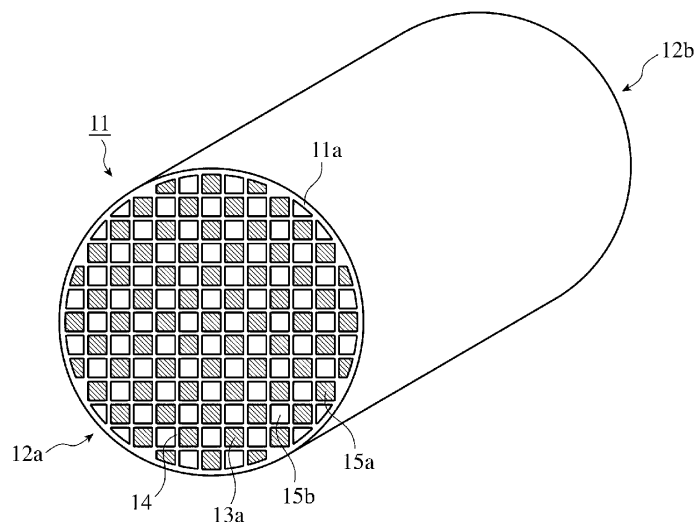
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 세라믹 허니컴 필터 및 그 제조 방법

(57) 요약

코디어라이트(cordierite)로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로(流路)를 가지는 세라믹 허니컴 구조체와, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 형성된 봉지부(plug)를 가지고, 상기 봉지부는, 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자의 사이에 존재하는 비정질(非晶質) 산화물 매트릭스로 이루어지고, 상기 봉지부의 단면에 있어서, 봉지부의 축 방향 길이 중, 한쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 다른 쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A2가, 식: $1/2 \leq A1/A2 \leq 2$ 를 만족시키는(단, t는 봉지부의 폭) 것을 특징으로 하는 세라믹 허니컴 필터.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C04B 35/195 (2013.01)

C04B 38/00 (2013.01)

F01N 3/022 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

코디어라이트(cordierite)를 주결정(主結晶)으로 하는 재료로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로(流路)를 가지는 세라믹 허니컴 구조체와, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 형성된 봉지부(plug)를 가지는 세라믹 허니컴 필터로서,

상기 봉지부는, 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자의 사이에 존재하는 비정질(非晶質) 산화물 매트릭스를 포함하여 이루어지고,

상기 비정질 산화물 매트릭스는 상기 세라믹스 입자 100 질량부에 대하여 5~20 질량부이며,

상기 봉지부의 유로 중심축을 포함하는 단면에 있어서, 상기 봉지부의 축 방향 길이 중, 한쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과, 다른 쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A2의 비 $A1/A2$ 가, 식: $1/2 \leq A1/A2 \leq 2$ 를 만족시키는(단, t는 상기 봉지부의 축 방향에 대하여 직교하는 방향의 길이), 세라믹 허니컴 필터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 A2의 비 $A1/A2$ 가, 식: $2/3 \leq A1/A2 \leq 1.5$ 를 만족시키는, 세라믹 허니컴 필터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비정질 산화물 매트릭스가 실리카인, 세라믹 허니컴 필터.

청구항 4

코디어라이트를 주결정으로 하는 재료로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로를 가지는 세라믹 허니컴 구조체와, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 형성된 봉지부를 가지는 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법으로서,

상기 봉지부는, 적어도 100 질량부의 세라믹스 입자, 고형분으로 5~20 질량부의 콜로이드상(狀) 산화물 및 1.5~4 질량부의 유기 바인더로 이루어지는 봉지재(plugging material)를, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후, 마이크로파 가열 또는 고주파 유전(誘電) 가열에 의해 상기 봉지재를 건조하여 형성하고,

상기 세라믹스 입자는, 적어도 제1 피크와, 상기 제1 피크보다 낮은 제2 피크가 존재하는 입도(粒度) 분포를 가지고, 상기 제1 피크가 입경(粒徑) 100~200 μm 의 사이에 있고, 상기 제2 피크가 입경 10~30 μm 의 사이에 있는, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 봉지재를 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후, 상기 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열 전에, 상기 봉지재를 충전한 층의 상기 세라믹 허니컴 구조체의 단면(端面)을, 열전도 수단에 맞게 하여 30~80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1~10 분간 예비 가열하는, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 세라믹스 입자는, 평균 입자 직경이 90~200 μm 인 제1 세라믹스 입자를 20~50 질량%, 및 평균 입자 직경이

5~30 μm 인 제2 세라믹 입자를 50~80 질량%배합하여 이루어지는, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 마이크로파 가열은, 봉지재의 단위 질량당 1~30 W/g의 출력으로, 1~20 분간 마이크로파를 조사하여 행하는, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 8

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고주파 유전 가열은, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 단면과 고주파 출력 전극의 간격을 1~15 mm으로 하고, 봉지재의 단위 질량당 1~20 W/g의 출력으로, 1~5 분간 고주파를 조사하여 행하는, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 콜로이드상 산화물이 콜로이달 실리카인, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세라믹 입자는, 코디어라이트를 주체로 하는 것인, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지부는 소성(燒成)하지 않고 형성하는, 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 디젤 기관의 배출 가스 중에 포함되는 미립자를 제거하기 위한 세라믹 허니컴 필터 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 기관으로부터 배출되는 미립자를 제거하기 위하여, 세라믹 허니컴 구조체의 격벽을 다공질 구조로 하고, 그 격벽에 미립자를 포함한 배기 가스를 통과시키는 구조의 미립자 포집용 세라믹 허니컴 필터, 즉 DPF(diesel particulate filter)를 채용하는 검토가 진행되고 있다. 세라믹 허니컴 필터(11)는, 도 1에 나타난 바와 같이, 다공질 구조의 격벽(14)에 의해 에워싸인 다수의 유로(15a, 15b)와, 그 외주면에 형성된 외주벽(11a)과, 상기 유로(15a, 15b)의 단부(端部)에 교호적(交互的)으로 형성된 봉지부(13a, 13b)로 이루어지고, 도 1b에 나타난 바와 같이, 배기 가스 유입측 단면(端面)(12a)으로 개구되는 유로(15b)로부터 유입된 미립자를 함유하는 배기 가스는, 격벽(14)을 지나고 배기 가스 유출측 단면(12b)으로 개구되는 유로(15a)로부터 유출되고, 이 때 배기 가스 중의 미립자가 상기 격벽(14)에 형성된 세공(細孔)(도시하지 않음)에 포집된다.

[0003] 포집된 미립자가, 세라믹 허니컴 필터 내에 과도하게 축적되면, 필터의 압력 손실이 상승하여, 엔진의 출력 저하를 초래하게 되는 경우가 있다. 이 때문에, 정기적으로 포집된 미립자를, 전기 히터나 버너 등 외부 착화 수단을 사용하여 연소시키고, 세라믹 허니컴 필터의 재생이 행해진다. 통상, 세라믹 허니컴 필터는 2개가 1세트로 탑재되어, 한쪽이 재생 중에는, 다른 한쪽을 사용하는 교대 재생 방식이 채용되고 있다.

[0004] 전술한 구조의 허니컴 필터의 특성에 대해서는, 엔진 성능을 저하시키지 않기 위하여, 필터의 압력 손실을 낮게 억제하는 것은 중요하지만, 이와 동시에 필터의 재생 시에나 엔진을 정지시켰을 때 등의 급격한 온도 변화에 의한 열 충격에 견딜 수 있는 내열 충격성을 가지는 것이 요구되고 있고, 지금까지 이하에 나타난 바와 같이, 세

라믹 허니컴 필터의 봉지부를 주목하여 개량을 가한 기술이 개시되어 있다.

[0005] 세라믹 허니컴 구조체의 단면의 소정의 위치에 봉지하는 기술로서, 일본특허공고 소 63-28875호는, 소성(燒成)된 허니컴 구조체의 유로의 단부를 코디에라이트질 원료로 이루어지는 페이스트에 의해 봉지하고, 이어서, 1300℃ 이상의 온도에서 소성하여, 상기 코디에라이트질 원료로 이루어지는 페이스트를 코디에라이트화시키는 세라믹 허니컴 구조체의 개구 단면 봉지 방법을 개시하고 있다. 이 방법에 의하면, 세라믹 허니컴 구조체의 개구 단면 유로의 긴밀하고 완전한 봉지가 가능하게 되어, 내열 충격성이 우수하고, 신뢰성이 높은 코디에라이트질 허니컴 필터를 얻을 수 있는 것으로 보고하고 있다.

[0006] 일본공개특허 제2002-136817호는, 이미 소성된 또는 미소성의 세라믹 허니컴 구조체의 유로 단부를, 세라믹 허니컴 구조체와 동일한 재질의 소성 분쇄물과 미소성 분쇄물로 이루어지는 봉지재로 봉지하고, 1400℃의 고온으로 가열하여, 세라믹 허니컴 구조체의 유로 단부에 봉지부를 형성하여 이루어지는 세라믹 허니컴 필터를 개시하고 있다. 이 세라믹 허니컴 필터는, 유로 단부에 형성된 봉지부가 세라믹 허니컴 구조체와 동일한 재질의 재료로 이루어지므로, 고온 조건 하에서의 사용 시에, 세라믹 허니컴 구조체와 봉지부와의 사이의 열팽창차에 기인하는 봉지부 및 허니컴 구조체의 크랙이 발생하는 경우가 없고, 또한 봉지부의 박리나 문제점도 발생하지 않는 것으로 기재하고 있다.

[0007] 그러나, 세라믹 허니컴 구조체는 압출(押出) 성형 시에 코디에라이트질 원료가 배향되므로, 그 열팽창 계수가 쉽게 작아지는 데 비해, 봉지부는 코디에라이트질 원료가 실질적으로는 배향되지 않기 때문에, 일본특허공고 소 63-28875호 및 일본공개특허 제2002-136817호에 기재된 기술에서는 세라믹 허니컴 구조체와 봉지부와의 열팽창 계수를 완전히 일치시키는 것은 곤란하다. 또한, 이미 소성된 세라믹 허니컴 구조체와 봉지부를 고착 일체화시키는 온도가 1300℃ 이상의 고온이므로, 고착 일체화 후에 큰 잔류 응력이 발생하는 것으로 여겨진다. 그러므로, 배기 가스에 의한 열 충격이나, 엔진 진동이나 노면 진동으로부터의 기계적 충격에 의해, 봉지부, 봉지부와 허니컴 구조체와의 계면 등에 크랙이 발생하는 문제나, 사용 중에 봉지부가 쉽게 탈락하는 문제가 생기는 경우가 있다.

[0008] 이와 같은 문제를 해소하기 위하여, 일본공개특허 제2005-125318호는, 코디에라이트를 주결정으로 하는 재료로 이루어지는 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 봉지부를 형성하고, 상기 유로를 구획하는 다공질의 격벽에 배기 가스를 통과시킴으로써, 배기 가스 중에 포함되는 미립자를 제거하는 세라믹 허니컴 필터로서, 적어도 상기 봉지부의 일부는, 적어도 세라믹 입자 및 이들 사이에 존재하는 콜로이드상(狀) 산화물로 형성된 비정질 산화물 매트릭스로 구성되어 있는 허니컴 필터를 개시하고 있다. 일본공개특허 제2005-125318호는, 이 허니컴 필터는, 봉지부를 1000℃ 이하에서 세라믹 허니컴 구조체에 고착시키는 것에 의해 얻어지는 것으로 기재하고 있다. 이 발명에 의하면, 봉지부를 적어도 세라믹 입자로 함으로써, 세라믹 허니컴 구조체와 봉지부와의 열팽창 계수차를 적게 할 수 있고, 또한 콜로이드상 산화물로 형성된 비정질 산화물 매트릭스를 사용하여 고착 온도를 저하시킴으로써 얻어지는 세라믹 허니컴 구조체에는 잔류 응력이 남기 어렵기 때문에, 우수한 내열 충격성을 가지는 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있다. 부가하면, 고착 온도의 저온화에 의해, 대폭적인 제조 비용을 삭감할 수 있는 효과를 가지고 있다.

[0009] 그러나, 일본공개특허 제2005-125318호에 기재된 세라믹 허니컴 필터는, 미립자 포집용 필터로서 사용한 경우에는 우수한 내열 충격성을 가지지만, 포집된 미립자의 산화(연소)를 촉진하기 위한 산화 촉매 등의 촉매 물질을 담지(擔持)한 세라믹 허니컴 필터(이하, 적절하게 「촉매 담지 필터」라고 함)로서 사용한 경우, 연소에 의해 필터 기재(基材)가 보다 고온이 됨으로써 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 저하되고, 경우에 따라서는, 봉지부가 탈락하여, 미립자의 포집 성능이 저하되는 문제를 가지고 있는 것을 알았다.

[0010] 일본특표 2015-505748호는, 좁은 입경 분포를 가지고 러프한 입경의 코디에라이트 입자(10~40 μm의 d₅₀을 가지는)를 포함하는 내화성 충전제와 무기 결합제와 유기 결합제로 이루어지는 수성 조성물을 세라믹 허니컴체에 충전하고, 소성하지 않고 저온 경화성 마개를 형성하는 방법을 개시하고 있고, 세라믹 허니컴체에 충전한 수성 조성물이 건조될 때 마개에 형성되는 오목부가 개량되는 것으로 기재하고 있다. 일본특표 2015-505748호는, 충전제의 입경을 증가시킴으로써, 수축, 및 통로 또는 세공 중의 조성물의 전체적인 이동을 감소시킬 수 있고, 이에 따라, 오목부의 수가 적어지는 것으로 기재하고 있다.

[0011] 그러나, 일본특표 2015-505748호에 기재된 방법에서는, 세라믹 허니컴체에 충전한 수성 조성물을, 예를 들면, 열풍로로 건조한 경우, 충분한 접합 강도를 얻을 수 없게 되는 것을 알았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본특허공고 소 63-28875호
(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2002-136817호
(특허문헌 0003) 일본공개특허 제2005-125318호
(특허문헌 0004) 일본특표 2015-505748호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은, 봉지부의 형성을 1000℃ 이하에서 행한 경우라도, 봉지부와 격벽이 양호한 접합 강도를 가지는 세라믹 허니컴 필터 및 그 제조 방법을 제공하고, 봉지부의 고착 온도의 저온화에 의해 대폭적인 제조 비용을 삭감하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 전술한 목적을 감안하여, 본 발명자는, 봉지부가, 적어도 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자의 사이에 존재하는 콜로이드상 산화물로 형성된 비정질 산화물 매트릭스로 구성되어 있는 허니컴 필터에 있어서, 봉지부와 격벽과의 강도가 충분하지 않기 때문에, 사용 중에 봉지부가 탈락하기 쉬워지는 요인에 대하여 연구를 거듭 행한 결과, 봉지부를 가열 및 건조하여 접합할 때 발생하는 이하에 기술하는 바와 같은 현상이 원인인 것을 밝혀냈다.
- [0015] 즉, 세라믹 입자 및 콜로이드상 산화물로 이루어지는 봉지재를 세라믹 허니컴 구조체의 유로 단부에 충전하고, 예를 들면, 열풍로로 1000℃ 이하의 온도로 가열하여 봉지부를 건조시키는 경우, 봉지재의 유로 단면 측이 열풍에 노출되므로, 충전한 봉지재의 유로 단면 측으로부터의 수분 증발이 진행된다. 유로 단면 측에서의 수분 증발이 진행되면, 봉지재의 유로 단면 측과는 반대측(유로 내부측)의 봉지재의 수분이 유로 단면 측으로 이동한다. 이에 따라, 콜로이드상 산화물도 봉지부의 유로 내부측으로부터 유로 단면 측으로 이동하여, 봉지부의 유로 내부측에서의 콜로이드상 산화물의 농도가 저하되고, 한편 유로 단면 측에서의 콜로이드상 산화물의 농도가 높아져, 봉지부의 유로 내부측과 유로 단면 측으로 콜로이드상 산화물의 농도에 큰 차이가 생긴다. 그 결과, 유로 내부측의 봉지부의 접합이 불충분해지고, 실질적인 봉지부의 길이가 짧아져, 봉지부와 격벽과의 충분한 접합 강도를 얻을 수 없게 된다.
- [0016] 본 발명자들은, 또한 예의(銳意) 연구한 결과, 충전한 봉지재의 건조를 마이크로파 가열 또는 고주파 유전(誘電) 가열에 의해 행하면, 봉지부 전체가 균일하게 가열되므로, 봉지부의 단면 측과 그 반대측에서 콜로이드상 산화물의 농도차가 거의 생기지 않고, 그 결과, 봉지부와 격벽이 축 방향의 위치에 관계없이 일정하게 접합하므로, 충분한 접합 강도를 가지는 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있는 것을 발견하고 본 발명에 도달하였다.
- [0017] 즉, 본 발명의 세라믹 허니컴 필터는, 코디어라이트를 주결정으로 하는 재료로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로를 가지는 세라믹 허니컴 구조체와, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 형성된 봉지부를 가지는 세라믹 허니컴 필터로서,
- [0018] 상기 봉지부는, 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자의 사이에 존재하는 비정질 산화물 매트릭스를 포함하여 이루어지고,
- [0019] 상기 비정질 산화물 매트릭스는 상기 세라믹 입자 100 질량부에 대하여 5~20 질량부이며,
- [0020] 상기 봉지부의 유로 중심축을 포함하는 단면에 있어서, 상기 봉지부의 축 방향 길이 중, 한쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 다른 쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A2의 비 $A1/A2$ 가, 식: $1/2 \leq A1/A2 \leq 2$ 를 만족시키는(단, t는 상기 봉지부의 축 방향에 대하여 직교하는 방향의 길이) 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 A2의 비 $A1/A2$ 는, 식: $2/3 \leq A1/A2 \leq 1.5$ 를 만족시키는 것이 바람직

하다.

- [0022] 상기 비정질 산화물 매트릭스는 실리카인 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 방법은, 코디어라이트를 주결정으로 하는 재료로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로를 가지는 세라믹 허니컴 구조체와, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 형성된 봉지부를 가지는 세라믹 허니컴 필터를 제조하는 방법으로서,
- [0024] 상기 봉지부는, 적어도 100 질량부의 세라믹스 입자, 고형분으로 5~20 질량부의 콜로이드상 산화물 및 1.5~4 질량부의 유기 바인더로 이루어지는 봉지재를, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후, 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열에 의해 상기 봉지재를 건조하여 형성하고,
- [0025] 상기 세라믹스 입자는, 적어도 제1 피크와, 상기 제1 피크보다 낮은 제2 피크가 존재하는 입도(粒度) 분포를 가지고, 상기 제1 피크가 입경(粒徑) 100~200 μm 의 사이에 있고, 상기 제2 피크가 입경 10~30 μm 의 사이에 있는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 봉지재를 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후, 상기 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열 전에, 상기 봉지재를 충전한 층의 상기 세라믹 허니컴 구조체의 단면을, 열전도 수단에 맞게 하여 30~80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1~10 분간 예비 가열하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 세라믹스 입자는, 평균 입자 직경이 90~200 μm 인 제1 세라믹스 입자를 20~50 질량%, 및 평균 입자 직경이 5~30 μm 인 제2 세라믹스 입자를 50~80 질량%배합하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 마이크로파 가열은, 봉지재의 단위 질량당 1~30 W/g의 출력으로, 1~20 분간 마이크로파를 조사(照射)하여 행하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 고주파 유전 가열은, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 단면과 고주파 출력 전극의 간격을 1~15 mm로 하고, 봉지재의 단위 질량당 1~20 W/g의 출력으로, 1~5 분간 고주파를 조사하여 행하는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 콜로이드상 산화물은 콜로이달 실리카인 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 세라믹스 원료 분말은, 코디어라이트 분말인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 세라믹 허니컴 필터는, 봉지부의 단면 측과 그 반대측에서 콜로이드상 산화물의 농도에 큰 차이가 없기 때문에, 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 우수하다. 본 발명의 방법에 의해, 봉지부의 고착을 저온에서 행해도, 봉지부와 격벽이 양호한 접합 강도를 가지는 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있다. 따라서, 봉지부의 고착 온도의 저온화에 의해, 대폭적인 제조 비용을 삭감할 수 있는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1a는 본 발명의 세라믹 허니컴 필터의 일례를 모식적으로 나타낸 사시도이다.
- 도 1b는 도 1a에 나타낸 본 발명의 세라믹 허니컴 필터의 축 방향으로 평행한 단면도이다.
- 도 2a는 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법에서의 봉지 공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2b는 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법에서의 봉지 공정을 다른 나타내는 모식도이다.
- 도 2c는 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법에서의 봉지 공정을 또 다른 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 세라믹 허니컴 필터의 봉지부에 있어서, 비정질 산화물 매트릭스의 면적율을 측정하는 위치를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 3에서 사용한 세라믹스 원료 분말의 입도 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 세라믹 허니컴 필터의 봉지부의 단면을 나타내는 전자 현미경 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 세라믹 허니컴 필터의 봉지부의 단면을 나타내는 전자 현미경 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 세라믹 허니컴 필터의 봉지부의 단면을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되지 않으며, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여, 설계의 변경, 개량 등이 적절하게 가해지는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] [1] 세라믹 허니컴 필터
- [0036] 본 발명의 세라믹 허니컴 필터는, 코디어라이트를 주결정으로 하는 재료로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로를 가지는 세라믹 허니컴 구조체와, 상기 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 형성된 봉지부를 가지는 세라믹 허니컴 필터로서,
- [0037] 상기 봉지부는, 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자의 사이에 존재하는 비정질 산화물 매트릭스를 포함하여 이루어지고,
- [0038] 상기 비정질 산화물 매트릭스는 상기 세라믹스 입자 100 질량부에 대하여 5~20 질량부이며,
- [0039] 상기 봉지부의 유로 중심축을 포함하는 단면에 있어서, 상기 봉지부의 축 방향 길이 중, 한쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 다른 쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A2의 비 $A1/A2$ 가, 식: $1/2 \leq A1/A2 \leq 2$ 를 만족시키는 것을 특징으로 한다. 단, t는 상기 봉지부의 축 방향에 대하여 직교하는 방향의 길이이며, 사각형, 육각형 등의 격자형 허니컴의 경우에는 대향하는 격벽과 격벽의 사이의 거리에 상당하며, 삼각형의 격자형 허니컴의 경우에는 삼각형의 높이에 상당한다. 이하, t를 봉지부의 폭이라고 하는 경우도 있다.
- [0040] 봉지부가, 상기한 구성을 만족시키는 경우, 즉 봉지부의 한쪽 단부(예를 들면, 유로 단면 축의 단부)로부터 $1/3 \times t$ (t는 상기 봉지부의 축 방향에 대하여 직교하는 방향의 길이)의 범위에서의 비정질 산화물 매트릭스의 농도와, 봉지부의 다른 쪽 단부(예를 들면, 유로 내부측의 단부)로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 비정질 산화물 매트릭스의 농도와의 차가 작은 경우, 봉지부의 한쪽 단부로부터 다른 쪽 단부까지의 봉지부 전체에 걸쳐 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 양호하게 되어, 사용 중에 봉지부가 탈락하기 어려워져, 미립자의 포집 성능이 쉽게 저하하지 않는다. 상기 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 A2의 비 $A1/A2$ 는, 바람직하게는, 식: $2/3 \leq A1/A2 \leq 1.5$ 를 만족시키고, 더욱 바람직하게는 식: $0.8 \leq A1/A2 \leq 1.3$ 을 만족시킨다.
- [0041] 여기서, 봉지부의 유로 방향 중심축을 포함하는 단면에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1 및 A2는, 예를 들면, 다음과 같이 하여 구할 수 있다. 즉, 세라믹 허니컴 필터의 봉지부의 유로 방향 중심축을 포함하는 단면의 전자 현미경 사진(도 6 및 도 7)을 촬영하고, 촬영된 사진을 화상 해석 장치(예를 들면, Media Cybernetics사에서 제조한 Image-Pro Plus ver.7.0)에 의해 해석한다. 도 6 및 도 7의 전자 현미경 사진에서는, 검은 부분과 농도가 진한 회색 부분과 농도가 연한 회색 부분이 관찰되지만, 농도가 진한 회색 부분(화살표 a)이 비정질 산화물 매트릭스(SiO_2)이다(EDX 분석으로 조성을 확인하였다). 그리고, 농도가 연한 회색 부분(화살표 b)은 골재(코디어라이트 $5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2MgO$)이며, 검은 부분(화살표 c)은 공극(空隙)이다. 이 사진으로부터, 비정질 산화물 매트릭스의 면적(예를 들면, 화살표로 나타낸 부분)을 구하고, 시야 면적으로 나눈 값을 면적으로 한다. 그리고, 도 3에 나타낸 바와 같이, 봉지부(13a)의 한쪽 단부(131a)(도면에서는, 유로 단면 축의 단부)로부터 봉지부의 폭 t의 $1/3$ 까지의 범위 a1에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 봉지부(13a)의 다른 쪽 단부(132a)(도면에서는, 유로 내부 축의 단부)로부터 봉지부의 폭 t의 $1/3$ 까지의 범위 a2에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A2를 구한다.
- [0042] 본 발명의 세라믹스 허니컴 필터에 있어서, 상기 비정질 산화물 매트릭스는 실리카인 것이 바람직하다. 비정질 산화물 매트릭스가 실리카이면, 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 양호해져, 사용 중에 봉지부가 탈락하기 어려워져, 미립자의 포집 성능이 쉽게 저하되지 않는다. 비정질 산화물 매트릭스는, 콜로이드상 산화물로 형성된 것이 바람직하다. 콜로이드상 산화물로서는, 콜로이드 실리카가 바람직하다.
- [0043] [2] 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법
- [0044] 다음으로, 본 발명의 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0045] 코디어라이트를 주결정으로 하는 재료로 이루어지는 다공질의 격벽에 의해 형성된 다수의 유로를 가지는 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로를 봉지재로 충전하고, 봉지부를 형성함으로써, 배기 가스 중에 포함되는 미립자를 제거하는 세라믹 허니컴 필터를 제조한다. 상기 봉지재는, 적어도 세라믹스 입자, 상기 세라믹스 입자 100 질량부

에 대하여 고품분으로 5~20 질량부의 콜로이드상 산화물, 및 상기 세라믹 입자 100 질량부에 대하여 1.5~4 질량부의 유기 바인더로 이루어진다. 상기 세라믹스 입자는, 적어도 제1 피크와, 상기 제1 피크보다 낮은 제2 피크가 존재하는 입도 분포를 가지고, 상기 제1 피크가 입경 100~200 μm 의 사이에 있고, 상기 제2 피크가 입경 10~30 μm 의 사이에 있는 것을 특징으로 한다.

[0046] 봉지재를 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전하는 방법을 도 2에 따라 설명한다. 세라믹 허니컴 구조체(10)의 단면(12a, 12b)에 봉지용 필름(21a, 21b)을 접합하고, 이 봉지용 필름(21a, 21b)의 유로(15a) 또는 유로(15b)에 대응하는 위치에, 예를 들면, 레이저 조사에 의해 관통공(22)을 형성한다(도 2a). 이 때, 유로(15a)가 단면(12a) 측에 봉지부(13a)를 가지고 단면(12b) 측이 개구되고, 또한 유로(15b)가 단면(12b) 측에 봉지부(13b)를 가지고 단면(12a) 측이 개구되도록, 봉지용 필름(21a, 21b)에 관통공(22)을 바둑판 모양으로 형성한다. 여기서, 관통공(22)의 형성에는, 봉지용 필름을 개공(開孔)할 수 있으면 되고, 선단(先端)이 예리한 금속봉으로 필름을 천공(穿孔)하는 방법이나, 가열된 금속봉을 가압하는 방법도 사용 가능하다.

[0047] 다음으로, 세라믹 허니컴 구조체(10)의 단면(12a) 측을 봉지재(23) 슬러리에 침지(浸漬)하고, 봉지용 필름(21a)에 형성한 관통공(22)으로부터 유로(15a) 내에 봉지재(23)를 도입한다(도 2b). 여기서, 봉지재는, 적어도 세라믹스 원료 분말 및 콜로이드상 산화물로 구성되지만, 봉지재에 유동성을 가지게 하고, 충전되기 쉽게 하기 위해 물을 포함한다.

[0048] 봉지재를 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후, 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열로 건조하여 봉지재를 세라믹 허니컴 구조체에 접합시킨다. 봉지재는, 적어도 세라믹스 입자, 콜로이드상 산화물 및 유기 바인더, 물로 구성되어 있고, 이 콜로이드상 산화물은, 탈수됨으로써 비가역적으로 건조한 고품분, 즉 비정질 산화물 매트릭스를 형성하고, 세라믹스 입자를 결합한다. 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열은, 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로 중, 한쪽 단부에 봉지재를 충전한 후에 행할 수도 있고, 양쪽 단부에 봉지재를 충전한 후에 행할 수도 있다.

[0049] 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열에 의해 봉지재를 가열하면, 봉지부에 온도 구배가 생기지 않아, 봉지부 전체가 균일하게 가열된다. 이와 같이 균일하게 가열되는 것에 의해, 봉지재 중의 액체 성분은, 봉지부의 한쪽 단부(예를 들면, 유로 단면 측의 단부)뿐만 아니라 다른 쪽 단부(예를 들면, 유로 내부측의 단부) 및 일부는 격벽을 통해 증발하므로, 봉지부를 열풍으로 건조했을 때와 같이, 콜로이드상 산화물이 한쪽 단부에만 치우치는 현상이 발생하지 않게 되어, 봉지부의 축 방향의 위치에 의한 콜로이드상 산화물의 농도차가 비교적 작아진다. 그러므로, 봉지부는 축 방향의 위치에 구애받지 않고 격벽에 접합된다. 따라서, 마이크로파 가열 또는 고주파 유도 가열로 건조함으로써, 상기 봉지부의 유로 중심축을 포함하는 단면에 있어서, 상기 봉지부의 축 방향 길이 중, 한쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A1과 다른 쪽 단부로부터 $1/3 \times t$ 의 범위에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A2의 비 A1/A2가, 식: $1/2 \leq A1/A2 \leq 2$ 를 만족시키는(단, t는 상기 봉지부의 축 방향에 대하여 직교하는 방향의 길이) 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있다. 그리고, 한쪽 단부와 다른 쪽 단부의 중간부에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적을 A3는, $1/3 \times A1 < A3 \leq A1$ 이며 $1/3 \times A2 < A3 \leq A2$ 이다.

[0050] 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열하기 전에, 충전한 봉지재를 예비 가열하는 것이 바람직하다. 상기 예비 가열은, 충전 후 5분 이내에 개시하고, 충전한 봉지재를 열전도 수단에 맞게 하여 30~80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1~10 분간 행하는 것이 바람직하다. 예비 가열의 방법으로서, 예를 들면, 소정의 온도로 가열한 전열(電熱) 플레이트 등에 상기 봉지재를 충전한 측의 세라믹 허니컴 구조체의 단면을 맞게 하여 행하는 방법이 있다. 예비 가열의 온도는, 35~70 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, 또한 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 봉지재를 예비 가열함으로써, 봉지재 중의 유기 바인더가 겔화(경화)하여 슬러리 위의 봉지재의 유동성이 저하되고, 봉지재가 충전된 측의 봉지재의 단부에 오목부가 생기는 것을 방지할 수 있고, 봉지재 길이가 확보되어, 양호한 봉지부 강도를 얻을 수 있다. 유기 바인더로서는, 열 겔 경화성인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 메틸셀룰로오스 등을 사용하는 것이 바람직하다. 세라믹 허니컴 구조체의 단면의 예비 가열은, 전열 플레이트 등에 상기 단면을 직접 접촉시켜 행할 수도 있지만, 전열 플레이트 상에 잔존하는 봉지재의 과편이 봉지재 단부에 부착되어, 봉지재 길이가 확보되지 않을 경우가 있으므로, 예를 들면, 종이나 천을 개재하여 행하는 것이 바람직하다.

[0051] 마이크로파 조사는, 봉지 재료의 단위 질량당 1~30 W/g으로, 1분 이상 20분 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 고주파 유전 가열은, 세라믹 허니컴 구조체의 단면에, 소정 간격으로 전압 측과 어스 측이 교호적으로 배치된 고주파 출력 전극을 1~15 mm의 간격을 두고 배치하고, 봉지재의 단위 질량당 1~20 W/g의 출력으로, 1~5 분간 고주파를 조사하여 행하는 것이 바람직하다. 이와 같은 조건 하에서 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열하면, 봉지재가 80~200 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 가열되고, 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 보다 양호하게 된다. 따라서, 봉지

부의 형성을 1000℃ 이하에서 행해도, 봉지부와 격벽과의 접합이 양호하며, 사용 중에 봉지부가 탈락하기 어렵고, 그러므로, 미립자의 포집 성능이 저하하지 않는 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있다. 그리고, 세라믹 허니컴 구조체의 단면과 고주파 출력 전극의 간극은, 원하는 간극이 되는 두께의 세라믹스제 판을, 고주파 출력 전극 상에 배치하고, 그 위에 세라믹 허니컴 구조체의 단면을 탑재하면 된다.

[0052] 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열은, 봉지재를 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후, 예비 가열을 행하지 않는 경우에는 20분 이내에 개시하는 것이 바람직하다. 충전한 후 예비 가열을 행하지 않고 20분 이상 경과하면, 봉지재 중의 액체 성분은, 봉지부의 축 방향 단부측뿐만 아니라, 모세관 현상으로 격벽 측으로도 이동하여 흡수된다. 그러므로, 봉지재 중의 콜로이드상 산화물은, 격벽 측으로 이동한 물을 따라, 격벽 측으로도 이동하므로, 봉지부의 유로 단면 측의 격벽과의 접합 강도가 저하되어, 봉지부 자체의 접합 강도의 저하를 초래하는 경우가 있다. 그 결과, 사용 중에 봉지부가 탈락하여, 미립자의 포집 성능이 저하되는 경우가 있다. 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열은, 봉지재를 충전한 후 10분 이내에 행하는 것이 더욱 바람직하다. 그리고, 마이크로파 가열은, 마이크로파 장치 내에 허니컴체를 넣고, 목적으로 하는 봉지부 이외의 허니컴체도 가열되므로, 건조 시간이 걸리는 것에 비해, 고주파 유전 가열은, 목적으로 하는 봉지부만을 가열할 수 있으므로, 효율적으로 건조할 수 있어 바람직하다. 또한, 봉지재를 세라믹 허니컴 구조체의 소정의 유로에 충전한 후에 예비 가열을 행한 경우에는, 봉지재 중의 유기 바인더는 겔화하지만, 봉지재 중의 수분은 아직 포함되어 있으므로, 예비 가열 후 60분 이내에 마이크로파 가열 또는 고주파 유전 가열을 개시함으로써 봉지부의 접합 강도가 양호하게 된다.

[0053] 상기 세라믹스 입자는, 적어도 제1 피크와, 상기 제1 피크보다 낮은 제2 피크가 존재하는 입도 분포를 가지고, 상기 제1 피크가 입경 100~200 μm 의 사이에 있고, 상기 제2 피크가 입경 10~30 μm 의 사이에 있는 것을 사용한다. 즉 상기 세라믹스 입자의 입도 분포에는, 적어도 2종류의 피크가 존재하고, 높은 쪽의 피크를 제1 피크라고 하고, 상기 제1 피크보다 낮은 쪽의 피크를 제2 피크라고 한다. 이와 같은 입도 분포에 의해, 봉지재 중의 세라믹스 입자는 상대적으로 큰 입경의 분말과 상대적으로 작은 입경의 분말 중 적어도 2종류의 분말이 존재하게 된다. 이와 같은 입도 분포를 가지는 세라믹 입자를 사용함으로써, 봉지부가 형성되었을 때, 상대적으로 큰 입경의 세라믹스 입자의 간극에, 상대적으로 작은 입경의 세라믹스 입자가 들어가게 됨으로써 세라믹 입자의 충전도가 높아진다. 이에 따라, 봉지부를 그 후에 저온으로 고착한 경우에, 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 양호하게 되어, 사용 중에 봉지부가 탈락하기 어려워져, 미립자의 포집 성능이 저하하지 않는 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있다.

[0054] 전술한 입도 분포를 가지는 세라믹스 입자는, 평균 입자 직경이 90~200 μm 인 제1 세라믹스 입자를 20~50 질량%, 평균 입자 직경이 5~30 μm 인 제2 세라믹스 입자를 50~80 질량% 배합하여 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같이 2종의 세라믹스 입자를 혼합하여 사용함으로써, 적어도 제1 피크와, 상기 제1 피크보다 낮은 제2 피크가 존재하는 입도 분포를 가지고, 상기 제1 피크가 입경 100~200 μm 의 사이에 있고, 상기 제2 피크가 입경 10~30 μm 의 사이에 있는 세라믹스 입자로 만들 수 있다.

[0055] 상기 제1 세라믹스 입자의 평균 입자 직경이 90 μm 미만인 경우, 봉지부가 가열 및 건조된 후에 봉지부와 격벽의 사이에 간극이 생기고, 봉지부가 탈락하기 쉬워져서, 미립자의 포집 성능이 저하되는 경우가 있다. 상기 제1 세라믹스 입자의 평균 입자 직경이 200 μm 를 초과하는 경우, 상대적으로 입경이 큰 분말이 많아지게 되어, 내열 충격성이 저하되는 경우가 있다. 제1 세라믹스 입자의 평균 입자 직경은 100~180 μm 인 것이 바람직하다.

[0056] 상기 제2 세라믹스 입자의 평균 입자 직경이 5 μm 미만인 경우, 상대적으로 입경이 큰 분말이 많아지게 되어, 내열 충격성이 저하되는 경우가 있다. 상기 제2 세라믹스 원료 분말의 평균 입자 직경이 30 μm 를 초과하는 경우, 봉지부가 가열 및 건조된 후에 봉지부에 간극이 생기고, 봉지부가 탈락하기 쉬워져, 미립자의 포집 성능이 저하되는 경우가 있다. 제2 세라믹스 입자의 평균 입자 직경은 10~25 μm 인 것이 바람직하다.

[0057] 상기 제1 세라믹스 입자의 배합량이 20% 미만, 및 제2 세라믹스 입자의 배합량이 80%를 넘는 경우, 봉지부가 가열 및 건조된 후에 봉지부에 간극이 생기고, 봉지부가 탈락하기 쉬워져, 미립자의 포집 성능이 저하되는 경우가 있다. 한편, 제1 세라믹스 입자의 배합량이 50%를 넘고, 및 제2 세라믹스 입자의 배합량이 50% 미만인 경우, 상대적으로 입경이 큰 분말이 많아지게 되어, 내열 충격성이 저하되는 경우가 있다. 제1 및 제2 세라믹스 입자의 배합량은, 제1 세라믹스 입자가 25~45 % 및 제2 세라믹스 입자가 55~75 %인 것이 더욱 바람직하다.

[0058] 세라믹스 입자의 입도 분포는, 닛키소(주)에서 제조한 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치(MT3000)를 사용하여 측정할 수 있고, 도 4에 나타낸 바와 같이, 가로축에 입경, 세로축에 각 입경에서의 빈도(%)를 플로팅(plotting)한 것이다. 여기서, 제1 피크보다 제2 피크가 낮은 것은, 제1 피크의 높이인 빈도 P1보다, 제2 피크

의 높이인 빈도 P2가 작은 것을 말한다. 봉지부가 형성되었을 때, 상대적으로 큰 입경의 세라믹스 입자의 간극에, 상대적으로 작은 입경의 세라믹스 입자가 들어가서 충전도가 높아지고, 봉지부를 그 후에 저온으로 고착한 경우에, 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 양호하게 되기 위해서는, 제1 피크의 높이 P1이 제2 피크의 높이 P2의 3배 이하인 것이 바람직하고, 2배 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0059] 제1 세라믹스 입자는, 진구도(sphericity)가 0.6 이상인 것이 바람직하다. 제1 세라믹스 입자의 진구도가 0.6 이상이 되면, 세라믹스 입자의 표면적이 작아져, 제1 세라믹스 입자와 제2 세라믹스 입자가 부착되지 쉽게 된다. 이에 따라, 봉지재끼리의 결합 강도 및 봉지부와 격벽과의 접합 강도가 양호하게 되므로, 바람직하다. 제1 세라믹스 입자의 진구도는, 바람직하게는 0.7 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.8 이상이다. 진구도는, 전자 현미경 사진으로부터 화상 해석 장치에 의해 얻어진 10개의 입자의 각 투영상에 대하여 구한, 투영 면적과 중심(重心)를 지나는 직선이 입자 외주와 교차하는 2점 사이의 길이의 최대값을 직경으로 한 원의 면적의 비를 평균한 값이다.

[0060] 본 발명의 세라믹 허니컴 필터의 제조 방법에 있어서, 상기 세라믹스 입자가 코디에라이트를 주체로 하는 분말로 구성됨으로써, 봉지부의 형성을 1000℃ 이하에서 행한 경우라도, 세라믹 허니컴 구조체와 봉지부와와의 열팽창 계수 차를 작게 할 수 있어, 내열 충격성이 양호한 세라믹 허니컴 필터를 얻을 수 있다. 그리고, 제1 세라믹스 입자는, 다공질의 코디에라이트 소성 분말인 것이 바람직하다. 다공질의 코디에라이트 분말은 40~60 %의 기공율을 가지는 것이 바람직하다.

[0061] [실시예]

[0062] 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0063] 실시예 1

[0064] 카울린, 탈크, 실리카 및 알루미나의 분말을 조정하여, 50 질량%의 SiO₂, 35 질량%의 Al₂O₃, 및 13 질량%의 MgO를 포함하는 코디에라이트 생성 원료 분말로 만들고, 여기에 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스 등의 바인더, 윤활제, 조공제(造孔材)로서 벌룬형의 중공(中空) 수지를 첨가하고, 건식에 의해 충분히 혼합한 후, 규정량의 물을 첨가하고, 충분한 혼련을 행하여 가소화한 세라믹 배토를 제조하였다. 얻어진 배토를 압출 성형하고, 절단하여, 직경 270 mm×길이 300 mm의 허니컴 구조를 가지는 성형체로 만들었다. 이 성형체를, 건조 및 소성하여, 격벽이, 두께 0.3 mm, 격벽 피치 1.5 mm, 기공율 63%, 평균 세공 직경 21μm의 코디에라이트질 세라믹 허니컴 구조체(10)를 얻었다.

[0065] 얻어진 세라믹 허니컴 구조체(10)의 단면(12a, 12b)을 연삭(研削) 가공하고, 도 2에 나타난 바와 같이, 양 단면에, 두께 0.09 mm의 수지제의 봉지용 필름을 접합하고, 봉지할 유로를 바둑판 모양으로 레이저광으로 개공하여 관통공을 형성한다(도 2a). 이 때, 단면(12a)에 개구되는 유로(15b)와 단면(12b)에 개구되는 유로(15a)가 형성되도록, 봉지용 필름(21a, 21b)에 관통공(22)을 바둑판 모양으로 형성하였다.

[0066] 다음으로, 표 1에 나타난 바와 같이 제1 세라믹스 입자 및 제2 세라믹스 입자(모두 코디에라이트로 이루어짐)를 혼합하여 이루어지는 세라믹스 원료 분말 100 질량부에, 표 2에 나타난 배합량의 콜로이드상 산화물(고형분 농도 40 질량%의 콜로이달 실리카), 이온 교환수 50 질량부, 바인더로서 메틸셀룰로오스 2.5 질량부를 배합하고, 혼합 및 혼련을 행하여 슬러리상의 봉지재를 제조하였다. 사용한 세라믹스 원료 분말은, 넉키소(주)에서 제조한 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치(MT3000)를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 제1 피크의 높이인 빈도 P1과 제2 피크의 높이인 빈도 P2를 측정하였다.

[0067] [표 1]

예번호	제1 세라믹스 입자 ⁽¹⁾			제2 세라믹스 입자 ⁽²⁾		
	평균 입경 (μm)	진구도	배합량 (질량부)	평균 입경 (μm)	진구도	배합량 (질량부)
실시예 1	125	0.8	32	13.5	0.6	68
실시예 2	125	0.8	40	13.5	0.6	60
실시예 3	125	0.8	23	13.5	0.6	77
실시예 4	190	0.7	31	27	0.5	69
실시예 5	125	0.8	32	13.5	0.6	68
실시예 6	125	0.8	23	13.5	0.6	77
비교예 1	25	0.8	100	-	-	-
비교예 2	167	0.6	5	13	0.6	95
비교예 3	250	0.4	33	36	0.4	67
비교예 4	25	0.8	100	-	-	-

주1: 코디어라이트로 이루어지는 세라믹스 입자

주2: 코디어라이트로 이루어지는 세라믹스 입자

[0068]

[0069] [표 1](계속)

예번호	혼합 후의 세라믹스 원료 분말		
	제1 피크(P1) 의 입경 (μm)	제2 피크(P2) 의 입경 (μm)	피크 높이비 (P1/P2)
실시예 1	141	19.5	1.3
실시예 2	141	19.5	1.6
실시예 3	141	19.5	1.2
실시예 4	183	27	1.4
실시예 5	141	19.5	1.3
실시예 6	141	19.5	1.2
비교예 1	25	-	-
비교예 2	15	160	1.2
비교예 3	235	33	1.3
비교예 4	25	-	-

[0070]

[0071] [표 2]

예번호	세라믹스 원료 분말 ⁽¹⁾	콜로이드상 산화물 ⁽²⁾
	배합량 (질량부)	배합량 [고형분 양] (질량부)
실시예 1	100	40 [16]
실시예 2	100	40 [16]
실시예 3	100	40 [16]
실시예 4	100	37.5 [15]
실시예 5	100	40 [16]
실시예 6	100	40 [16]
비교예 1	100	40 [16]
비교예 2	100	40 [16]
비교예 3	100	37.5 [15]
비교예 4	100	40 [16]

주1: 제1 세라믹스 입자 및 제2 세라믹스 입자의 혼합물

주2: 고형분 농도 40 질량%의 콜로이드 실리카

[0072]

[0073]

세라믹 허니컴 구조체(10)의 단면(12a) 측을 봉지재(23) 슬러리에 침지하고, 봉지용 필름(21a)에 형성한 관통공(22)으로부터 유로(15a) 내에 10 mm의 깊이까지 봉지재(23)를 도입하였다(도 2b). 봉지재(23)를 도입한 직후에, 봉지재(23)를 도입한 측의 단면(12a)을, 4매 중첩한 페이퍼 타올을 통하여 50℃로 가열한 전열 플레이트 상에 탑재하고 5분간 예비 가열하였다. 이어서, 세라믹 허니컴 구조체(10)의 다른 한쪽의 단면(12b) 측을 봉지재(23)의 욕(浴)에 침지하고, 봉지용 필름(21b)에 형성한 관통공(22)으로부터, 마찬가지로 봉지재(23)를 유로(15b) 내에 10 mm의 깊이까지 도입하고, 단면(12b)의 측에 대해서도, 단면(12a)과 동일한 방법으로 핫 플레이트에 의한 단면(12b)의 예비 가열을 행하였다. 그 후, 봉지용 필름(21a, 21b)을 박리하고, 마이크로파 가열 장치에서, 봉지재의 단위 질량당 12 W/g의 출력으로, 마이크로파(2450 MHz)를 4분간 조사(표 3을 참조)하여, 봉지부를 가열하여, 봉지재(23)를 건조시키고, 실시예 1의 세라믹 허니컴 필터를 제조하였다.

[0074] [표 3]

예번호	예비 가열	가열 조건		
		충전 후 가열 개시까지의 최대 시간	가열 방법	가열 시간
실시에 1	50℃5분	13분	마이크로파 (12 W/g)	4분
실시에 2	50℃5분	13분	마이크로파 (12 W/g)	4분
실시에 3	50℃5분	13분	마이크로파 (12 W/g)	4분
실시에 4	50℃5분	15분	마이크로파 (12 W/g)	4분
실시에 5	없음	8분	마이크로파 (12 W/g)	4분
실시에 6	50℃5분	13분	고주파 (6.5 W/g)	1분
비교예 1	50℃5분	35분	열풍로 (500℃)	3시간
비교예 2	50℃5분	35분	열풍로 (500℃)	3시간
비교예 3	50℃5분	13분	마이크로파 (12 W/g)	4분
비교예 4	50℃5분	13분	마이크로파 (12 W/g)	4분

[0075]

[0076] 실시예 2~4

[0077] 세라믹스 원료 분말의 종류 및 첨가량, 및 콜로이드상 산화물(고형분 농도 40 질량%의 콜로이드 실리카)의 첨가량을 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이 변경하고, 또한 가열 조건을 표 3에 나타난 바와 같이 변경한 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 실시예 2~4의 세라믹 허니컴 필터를 제조하였다.

[0078] 실시예 5

[0079] 실시예 1과 동일한 방법에 의해 세라믹 허니컴 구조체(10)을 제조하고, 그 단면(12a) 측에 봉지재(23)를 도입하였다. 봉지재(23)를 도입한 단면(12a)의 예비 가열은 행하지 않았다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 세라믹 허니컴 구조체(10)의 다른 한쪽의 단면(12b) 측에 봉지재(23)를 도입하고, 마찬가지로 단면(12b)의 예비 가열도 행하지 않다. 그 후, 봉지용 필름(21a, 21b)을 박리하고, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 마이크로파 가열을 행하여, 실시예 5의 세라믹 허니컴 필터를 제조하였다.

[0080] 실시예 6

[0081] 마이크로파 가열 대신, 고주파 가열 장치에서, 세라믹 허니컴 구조체의 단면으로부터 3 mm의 거리로부터, 봉지재의 단위 질량당 6.5 W/g의 출력으로, 봉지부에 고주파(40 MHz)를 1분간 조사하여 가열을 행한 점(표 3을 참조) 이외에는 실시예 3과 동일한 방법에 의해, 실시예 6의 세라믹 허니컴 필터를 제조하였다.

[0082] 비교예 1~4

[0083] 세라믹스 원료 분말의 종류 및 첨가량, 및 콜로이드상 산화물(고형분 농도 40 질량%의 콜로이드 실리카)의 첨가량을 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이 변경하고, 또한 가열 조건을 표 3에 나타난 바와 같이 변경한 점 이외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 비교예 1~3의 세라믹 허니컴 필터를 제조하였다. 그리고, 비교예 1의 세라믹 허니컴 필터는 일본공개특허 제2005-125318호에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 제조한 것이며, 골재로서 1종류의 세라믹스 입자만으로 이루어지는 세라믹스 원료 분말을 사용하였으므로, 그 입도 분포는 1개의 피크만을 가지고 있었다(표 1 참조).

- [0084] 실시예 및 비교예에서 제조한 세라믹 허니컴 필터의 봉지부의 비정질 산화물 매트릭스 면적율, 봉지부 결합 강도, 그을음 포집 성능 및 내열 충격성의 평가를 이하와 같이 행하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0085] (1) 봉지부의 비정질 산화물 매트릭스 면적율
- [0086] 봉지부의 유로 중심축을 포함하는 단면의 전자 현미경 사진을 촬영하고, 촬영된 사진을 화상 해석 장치(Media Cybernetics사에서 제조한 Image-Pro Plus ver.6.3)로 해석하여 얻어진 골재 및 비정질 산화물 매트릭스의 면적으로부터, 도 3에 나타낸 바와 같이, 봉지부(13a)의 한쪽 단부(131a)(도면에서는, 유로 단면 측의 단부)로부터 봉지부의 폭 t의 1/3까지의 범위 a1에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적율 A1과 봉지부(13a)의 다른 쪽 단부(132a)(도면에서는, 유로 내부측의 단부)로부터 봉지부의 폭 t의 1/3까지의 범위 a2에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적율 A2를 구하여, 비 A1/A2를 산출하였다. 또한, 봉지부(13a)의 한쪽 단부(131a)와 다른 쪽 단부(132a)의 중간부(범위 a1과 범위 a2의 사이의 범위 a3의 중앙부)에서의 비정질 산화물 매트릭스의 면적율 A3를 구하였다.
- [0087] (2) 봉지부 강도
- [0088] 봉지부와 격벽과의 접합 강도는, 선단이 평면에서 직경 0.8 mm인 가압봉을 봉지재에 밀어넣고, 가압봉이 봉지부를 밀어서 찌부러뜨렸을 때, 또는 봉지부가 빠졌을 때의 하중을 가압봉 단면적(斷面積)(2.01 mm^2)으로 나눴셈하여 봉지 강도(MPa)로 하고, 10개소의 평균값을 산출하여 구하였다. 그 결과를 표에 나타내었다.
- [0089] (3) 그을음 포집 성능
- [0090] 포집율의 측정은, 압력 손실 테스트 스탠드에 의해, 세라믹 허니컴 필터에 공기 유량 $10 \text{ Nm}^3/\text{min}$ 로, 입경 $0.042 \mu\text{m}$ 의 카본 가루를 3 g/h 의 투입 속도로 투입하면서, 1분마다 허니컴 필터에 유입되는 카본 가루의 입자수와 허니컴 필터로부터 유출하는 카본 가루의 입자수를 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer)를 사용하여 측정하고, 투입 개시 3분으로부터 4분까지의 허니컴 필터에 유입되는 카본 가루의 입자수 N_{in} 및 허니컴 필터로부터 유출하는 카본 가루의 입자수 N_{out} 으로부터, 포집율을 식: $(N_{in}-N_{out})/N_{in}$
- [0091] 에 의해 구하였다. 그리고, 카본 가루의 입자수의 측정은, TIS사에서 제조한 모델 3936을 사용하여 행하였다. 그 결과, 포집율이,
- [0092] 98% 이상인 경우를 (◎),
- [0093] 95% 이상 98% 미만인 경우를 (○),
- [0094] 90% 이상 95% 미만인 경우를 (△), 및
- [0095] 90% 미만인 경우를 (×)
- [0096] 로 표시하여 그을음 포집 성능을 평가했다.
- [0097] (4) 내열 충격성
- [0098] 내열 충격성의 평가 시험은, 세라믹 허니컴 필터를 전기로로 400°C 로 30분간 가열하고, 그 후 실온으로 급랭하여 봉지부 근방의 격벽에 생기는 크랙의 유무를 육안에 의해 관찰함으로써 행하였다. 크랙이 발견되지 않은 경우에는, 전기로의 온도를 25°C 상승시켜 동일한 시험을 행하고, 이 조작을 크랙이 발생할 때까지 반복하였다. 각 시료에 대하여 시험수를 3개로 행하고, 적어도 1개의 허니컴 구조에 크랙이 발생한 온도와 실온의 차(가열 온도-실온)를 내열 충격 온도로 하고, 하기 기준으로 평가했다.
- [0099] 내열 충격 온도가 550°C 이상인 것을 (◎),
- [0100] 내열 충격 온도가 500°C 이상 550°C 미만인 것을 (○),
- [0101] 내열 충격 온도가 450°C 이상 500°C 미만인 것을 (△), 및
- [0102] 내열 충격 온도가 450°C 미만인 것을 (×)로 표시하였다.
- [0103] (5) 봉지부의 기공율
- [0104] 외주벽의 기공율은, 세라믹 허니컴 필터로부터 잘라낸 봉지부의 단면을 촬영한 전자 현미경 사진으로부터, 화상 해석 장치(Media Cybernetics사에서 제조한 Image-Pro Plus ver.7.0)로 해석함으로써 구하였다.

[0105] [표 4]

예번호	봉지부의 비정질 산화물 매트릭스				봉지부의 기공율 (%)	평가 결과		
	면적율 A1	면적율 A2	면적율 A3	A1/A2		접합 강도 (MPa)	포집율	내열 충격성
실시예 1	42	40	17	1.1	28	51	◎	◎
실시예 2	40	34	15	1.2	31	45	◎	○
실시예 3	41	35	18	1.2	27	34	○	◎
실시예 4	40	32	19	1.3	30	34	○	◎
실시예 5	42	40	13	1.1	29	29	◎	◎
실시예 6	41	35	15	1.2	28	34	○	◎
비교예 1	45	8	9	5.6	38	22	×	○
비교예 2	43	15	17	2.9	24	24	×	○
비교예 3	42	19	21	2.2	43	23	△	△
비교예 4	43	18	20	2.4	32	24	×	○

[0106]

[0107]

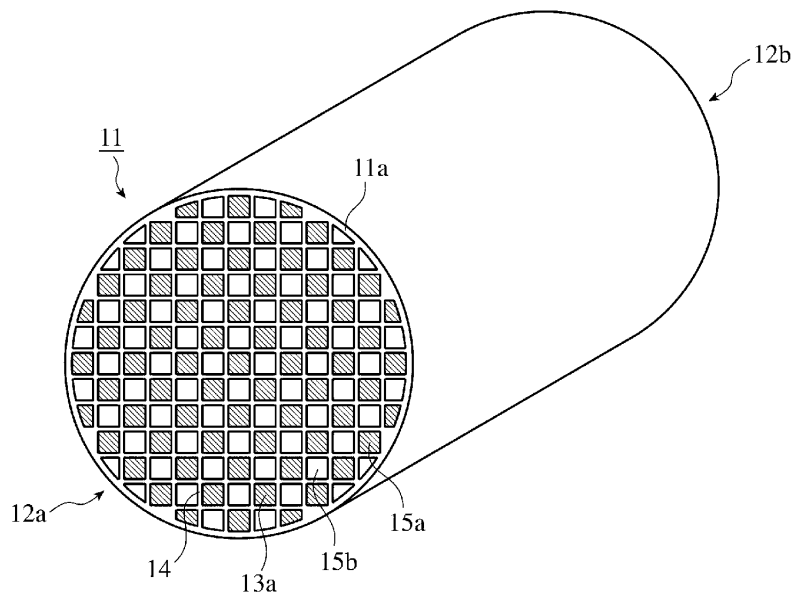
도 5는, 본 발명의 실시예 1에서 제조한 세라믹 허니컴 필터의 봉지부의 단면을 전자 현미경 사진에 의해 나타낸 것이다. 본 발명의 방법에 의해 얻어진 봉지부는, 콜로이드상 산화물의 편향이 적고, 균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 표 4로부터, 본 발명의 실시예 1~6의 세라믹 허니컴 필터는, 봉지부 결합 강도, 그을음 포집 성능 및 내열 충격성이 우수한 것을 알 수 있다. 단, 예비 가열을 행하지 않은 실시예 5는, 봉지부 결합 강도가 약간 뒤떨어져 있다.

[0108]

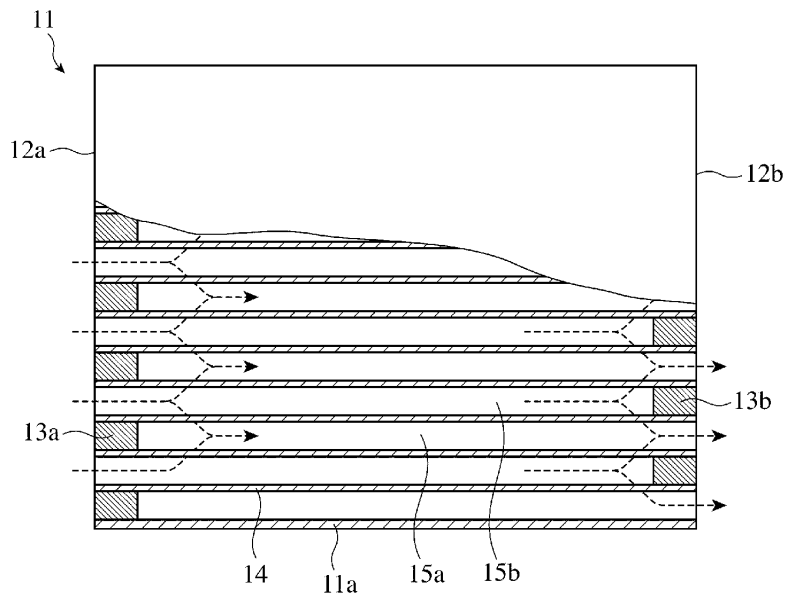
한편, 25 μ m의 하나의 피크밖에 가지지 않는 입도 분포를 가지는 세라믹 입자를 사용하여, 열풍로로 봉지재를 건조시켜 제조한 비교예 1, 및 마이크로파로 봉지재를 건조시켜 제조한 비교예 4, 및 15 μ m(제1 피크)와 160 μ m(제2 피크)의 2개의 피크를 가지지만, 제1 피크가 입경 100~200 μ m의 사이에 없고, 제2 피크가 입경 10~30 μ m의 사이에 없는 세라믹 입자를 사용하여, 열풍로로 봉지재를 건조시켜 제조한 비교예 2는, 모두 봉지부 결합 강도 및 그을음 포집 성능이 현저하게 뒤떨어져 있다. 또한 제1 피크가 입경 100~200 μ m의 사이에 없고, 제2 피크가 입경 10~30 μ m의 사이에 없는 세라믹 입자를 사용하여 제조한 비교예 3은, 봉지부 결합 강도가 현저하게 뒤떨어져 있고, 그을음 포집 성능 및 내열 충격성도 약간 좋지 못하였다.

도면

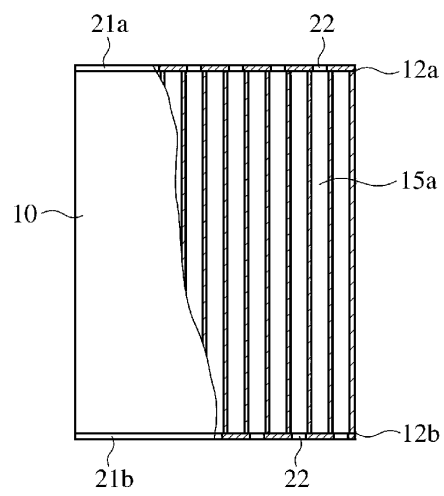
도면1a



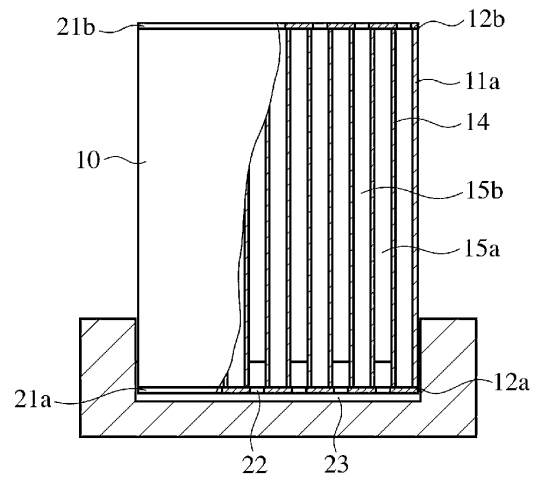
도면1b



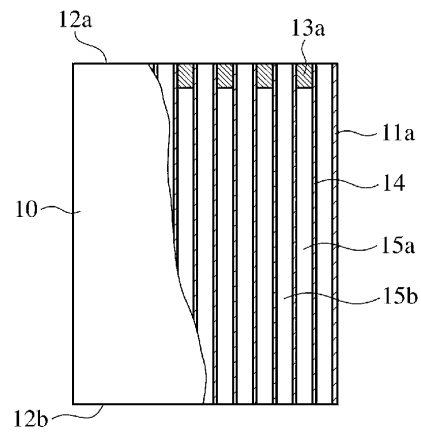
도면2a



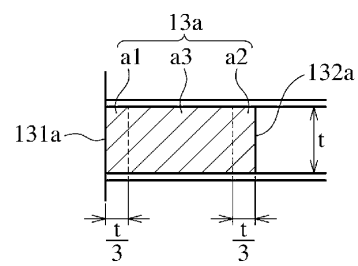
도면2b



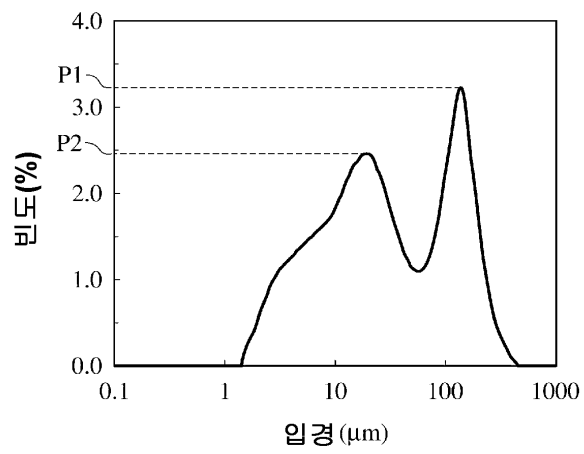
도면2c



도면3



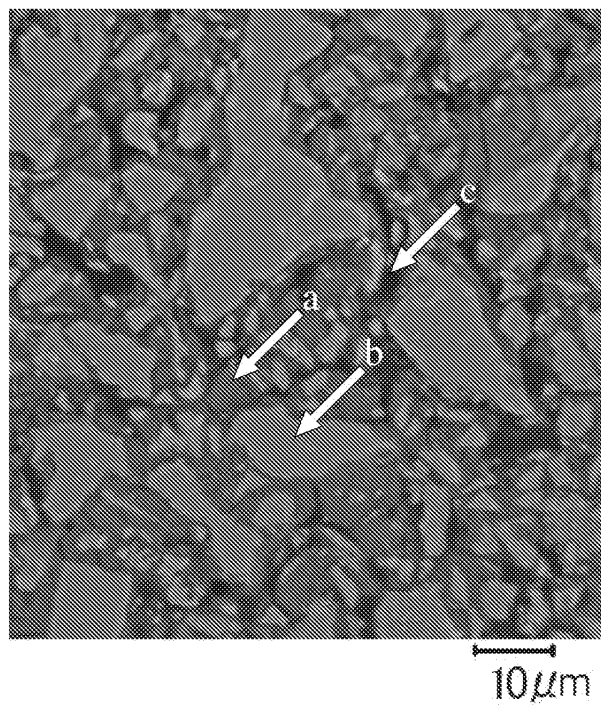
도면4



도면5



도면6



도면7

