

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5833015号  
(P5833015)

(45) 発行日 平成27年12月16日(2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月6日(2015.11.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C04B 37/00 (2006.01)  
C04B 38/00 (2006.01)C04B 37/00 Z  
C04B 38/00 303Z

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2012-538838 (P2012-538838)  
 (86) (22) 出願日 平成22年10月27日 (2010.10.27)  
 (65) 公表番号 特表2013-510791 (P2013-510791A)  
 (43) 公表日 平成25年3月28日 (2013.3.28)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2010/054184  
 (87) 國際公開番号 WO2011/059699  
 (87) 國際公開日 平成23年5月19日 (2011.5.19)  
 審査請求日 平成25年10月28日 (2013.10.28)  
 (31) 優先権主張番号 61/260,043  
 (32) 優先日 平成21年11月11日 (2009.11.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100147762  
 弁理士 藤 拓也  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱衝撃抵抗性セラミックハニカム構造体を得るための改良されたセメントおよびそれらの作製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 2 つの別々のより小さなセラミックハニカムから構成されるセラミックハニカム構造体であって、前記セラミックハニカムは、纖維から構成されるセメント層によって互いに接着しており、前記セメント層が、より高い気孔率の第 2 の連続マトリックス内に分散された、より低い気孔率のドメインを有し、前記より低い気孔率のドメインが 65 % 以下の気孔率を有し、前記連続マトリックスが少なくとも 70 % の気孔率を有し、前記より低い気孔率のドメインが 250 から 1000 マイクロメートルの数値の平均サイズを有する、セラミックハニカム構造体。

## 【請求項 2】

前記セメントが、少なくとも 0.1 の K I C / 韌性 (M Pa · m<sup>1/2</sup>) / ヤング率 (G Pa) の比率を有する、請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項 3】

前記連続マトリックスが微小亀裂を有する、請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項 4】

前記微小亀裂が、前記連続マトリックス内に埋め込まれた微粒子の周囲に存在し、前記微粒子が、前記微粒子が埋め込まれている前記連続マトリックスと異なる熱膨張率を有する、請求項 3 に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項 5】

10

20

前記微粒子が、炭化ケイ素微粒子である、請求項4に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項6】

前記より小さなハニカムが、針状ムライトである、請求項5に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項7】

前記連続マトリックス及びより低い気孔率のドメインが、針状ムライトである、請求項6に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項8】

前記セメントが、前記セラミックハニカム構造体の周囲にも塗布されて、その上に膜を形成する、請求項1に記載のセラミックハニカム構造体。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(出願日の利益の主張)

本出願は、全ての目的のため参考により本明細書に組み込まれている、2009年11月11日に出願された米国特許出願第61/2760,043号の出願日の利益を主張するものである。

【0002】

本発明は、改良された熱衝撃抵抗性を有するセラミックフィルターおよびそれらの作製方法に関する。特に、本フィルターおよび方法は、セラミック微粒子フィルターを互いに集合して、より大きな熱衝撃抵抗性フィルターを得るための、改良されたセラミックセメントの使用に関する。 20

【背景技術】

【0003】

ディーゼル機関は、その動作方式のため、典型的な有害ガソリン機関排気（すなわちHCおよびCO）だけでなく、すす粒子、もしくは凝縮物の非常に微細な液滴、またはこれら2種（微粒子(particulate)）の集塊物（conglomerate）を放出する。これらの「微粒子」（本明細書において、ディーゼルすす(Diesel soot)）は、凝縮した多核炭化水素に富み、それらのいくつかは発癌性の恐れがある。 30

【0004】

ディーゼルすすが健康に対し提起する危険性の認識が、ディーゼル機関がもたらすより高い燃料効率への必要性と相反するものであるので、放出が許容されるディーゼルすす量を抑制する法規が制定されている。これらの課題に対処するため、すすフィルターが使用されている。このようなフィルターを使用する場合、フィルターは、定期的にすすを燃焼除去することによって、再生しなければならない。このすすの燃焼は、軸方向および半径方向の温度差からの応力の原因となり、この応力が、フィルターの亀裂発生につながる可能性がある。

【0005】

応力に打ち勝つため、熱交換器およびフィルターなどのセラミックハニカムは、より小さなハニカムを集合してより大きなハニカムとすることによって、応力およびハニカムの亀裂を生じる潜在可能性を低減している。例えば、EP1508355により記述されるなど、ハニカム間にセメント層を使用して熱伝導率を高め、集合したハニカム内で到達する究極温度を低下させている。改良された熱伝導率を達成するため、これらのセメント／シール層／接着剤は、セラミック微粒子を使用して、熱容量(thermal mass)／熱伝導率を高め、またより小さなハニカムセグメントへの適用し易さを高めている。しばしばこのようなセメントには、焼成前のセメントの適用を容易にし（例えば、微粒子の分離を少なくし）、またセメントの韌性などのいくつかの力学的特性を向上させるため、米国特許第5,914,187号により記述されるものなどのセラミック繊維、セラミックバインダーおよび有機バインダーが含まれる。 40

## 【0006】

あいにく、これらの増強材料の使用は、セメントの使用における、もしくは有効性低下の問題を惹起する。例えば、有機バインダーの使用は、セメント中の粒子の分離を少なくする助けになるが、次いで除去しなければならず、部品を構成する過程を遅らせ、また有機物の燃焼による熱的勾配および発生するガスからの圧力のため、損傷のリスクも侵している。纖維の使用も、非効率的な充填のため、また過剰の粘性增加なしに纖維を担体流体中に多い範囲まで配合することができないため、セメント層の熱容量および熱伝導率を低下させる傾向がある。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

## 【0007】

したがって、1つまたは複数の上述の問題を回避している、より小さなセラミックハニカムから集合されたより大きなハニカムを提供すること、およびその実施方法を提供することが望ましいであろう。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の一態様は、纖維から構成されるセメント層によって互いに接着している、少なくとも2つの別々のより小さなセラミックハニカム（ハニカムセグメント）から構成されるセラミックハニカム構造体であって、セメント層が、気孔率の異なる少なくとも2つの領域を有する、セラミックハニカム構造体である。特定の実施形態において、このセメントは、ムライト纖維の連続マトリックスによって囲まれたムライト纖維の孤立した領域を有し、このムライト纖維の孤立した領域は、ムライト纖維の連続マトリックスよりも低い気孔率を有する。

20

## 【0009】

本発明の他の態様は、ハニカム構造体の形成方法であって、

a) 第1のハニカムセグメントの外側表面の少なくとも1つを、(i)無機纖維、加熱すると無機纖維を生成する前駆体またはこれらの組合せから構成される凝集体(agglomerate)から構成される第1の纖維組成物と、(ii)無機纖維、加熱すると無機纖維を生成する微粒子前駆体またはこれらの組合せ、およびポロジエン(porogen)から構成される第2の纖維組成物と、(iii)担体流体とから構成されるセメントと接触させるステップ

30

b) 第2のハニカムセグメントを第1のハニカムセグメントと接触させるステップであって、前記ハニカムセグメント間にセメントを介在させることにより前記ハニカムセグメントが接着するようにするステップ、ならびに

c) 接着したセグメントを十分に加熱して、担体流体を除去し、前記第1および第2の纖維組成物の反応、結合もしくはその組合せを行うステップであって、前記セグメントが、互いに化学結合している纖維から構成されるセメント層によって互いに接着し、セメント層が、気孔率の異なる少なくとも2つの領域を有するようにするステップを含む方法である。

## 【0010】

40

他の態様において、本発明は、セラミックセメントの製造方法であって、

(a) 無機纖維、加熱すると無機纖維を生成する前駆体またはこれらの組合せから構成される凝集体から構成される第1の纖維組成物を形成するステップ、ならびに

(b) この第1の纖維組成物と、(ii)無機纖維または、加熱すると無機纖維を生成する微粒子前駆体およびポロジエンから構成される第2の纖維組成物と(iii)担体流体とを混合するステップ

を含む方法であり、前記凝集体が、混合する間に実質的にばらばらに壊されない(fail to break-up)方法である。

## 【0011】

本発明のさらなる態様は、無機纖維、加熱すると無機纖維を生成する前駆体またはこれ

50

らの組合せから構成される凝集体から構成される第1の纖維組成物と；無機纖維、加熱すると無機纖維を生成する微粒子前駆体またはこれらの組合せ、およびポロジエンから構成される第2の纖維組成物とを内部に有する担体流体を含むセラミックセメントであり、前記凝集体が、実質的にばらばらに壊されて個々の纖維もしくは前駆体とならずに担体流体内に残っているセラミックセメントである。

#### 【0012】

最後の態様は、互いに化学結合しているセラミック粒子を含むセラミックセメントであつて、前記セメントが、異なる気孔率を有する少なくとも2つの領域をそのセメント内に有し、またセメントが、少なくとも0.1の $K_{IC}$  / 韌性( $MPa \cdot m^{1/2}$ ) / ヤング率(GPa)の比率を有するセラミックセメントである。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

このセラミックハニカム構造体は、熱交換器、触媒担体およびフィルター（例えば、溶融金属およびすすフィルター）などの熱ガスもしくは液体への抵抗性を要する任意の用途に使用することができる。上述のハニカム構造体などの改良された熱衝撃抵抗性を要する多孔性セラミックを得るセメントを使用することができる。このセメントは、ハニカム構造体またはハニカムモノリスの、開口流路端部を除く外周（膜）を被覆するのに使用されて、寸法耐久性、熱衝撃抵抗性を、またはこれらを組み合せて向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0014】

20

【図1】本発明のハニカム構造体の透視図である。

【図2】セラミックハニカム構造体から切り出した、セメントの韌性( $K_{IC}$ )を測定するのに使用される試料の説明図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

##### (セラミックセメント)

本発明のセメントは、第1の纖維組成物および第2の纖維組成物を内部に有する担体液体を含む。担体液体は、例えば、水、任意の有機液体例えばアルコール、脂肪族化合物、グリコール、ケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、芳香族化合物、アルケン、アルキン、カルボン酸、カルボン酸クロリド、アミド、アミン、ニトリル、ニトロ、硫化物、スルホキシド、スルホン、有機金属化合物など、またはこれらの混合物とすることができる。担体液体は、水、脂肪族化合物、アルケンまたはアルコールであることが好ましい。この液体は、アルコール、水またはこれらの組合せであることがより好ましい。アルコールが使用される場合、それはメタノール、プロパノール、エタノールまたはこれらの組合せであることが好ましい。担体液体は水であることが最も好ましい。

30

#### 【0016】

使用される担体液体の合計量は、以下に記述するものなどの他の有機添加剤、ならびにセメント中の第1および第2の纖維組成物の固形分配配合量に応じて、またセグメントを合せて接触させる技術に応じて、広い範囲にわたって変動できる。担体液体の合計量は、一般に、セメントの無機部分の少なくとも約40体積%から約90体積%以下である。

40

#### 【0017】

セメント中の第1の纖維組成物は凝集体から構成され、この凝集体は、無機纖維、加熱すると無機纖維を生成させる前駆体またはこれらの組合せから構成される。凝集体は硬質凝集体または軟質凝集体とすることができます。硬質凝集体は、個々の粒子もしくは纖維が、セラミック結合（例えば、Si-O-Si）によって互いに結合しており、それらをより小さい成分に破壊するには、一般に、実質的なエネルギー入力（例えば、ボールミル粉碎、摩碎、破碎および単なる混合ではないせん断エネルギー）を要するものである。軟質凝集体は、個々の粒子、微粒子または纖維が、水素結合、ファンデルワールス力などのセラミック結合以外の結合によって結合しており、この場合十分なせん断力により適切な溶媒中で単に混合する（ミキシング）だけで、このような凝集体をより小さい構成成分に破

50

壊することができる。

【0018】

セメントが特に軟質凝集体を利用する場合、担体液体は、それが、凝集体を互いに保持している結合を崩壊もしくは溶媒和しないように選択される。例えば、軟質凝集体が、主として水素結合によって互いに保持されている場合、担体液体は、軟質凝集体の水素結合を溶媒和しないアルカンなどの非極性液体であることが望ましい。凝集体は、硬質凝集体であることが好ましい。

【0019】

特定の実施形態において、凝集体は、無機纖維、または無機纖維の前駆体からなる硬質凝集体である。このような凝集体は、個々の纖維もしくは纖維を生成する微粒子を加熱して、セラミック結合を形成することによって、作ることができる。このような結合は、例示的にアルミニン酸塩、ケイ酸塩もしくはアルミノケイ酸塩である非晶質もしくは結晶質相である結合相などのセラミック結合相の使用によって促進することができる。10

【0020】

結合相を有する硬質凝集体は、所望のサイズの纖維による、より大きな塊(body)を形成し、このような構造体を、纖維を互いに結合するセラミック結合を形成するまで加熱することによって作ることができる。次いで、より大きな塊は、知られている技術によって、所望のサイズまで粉碎(例えば、ボールミル粉碎)および分級(例えば、篩分け)することができる。硬質凝集体は、噴霧乾燥および加熱などの知られている技術によって、纖維または纖維前駆体を成形および分級して硬質凝集体を生成させることによって、形成することもできる。この実施形態において、加熱は典型的には、少なくとも約600、700もしくは800から、纖維をセラミック結合させるのに十分であるが、高過ぎて纖維が実質的に劣化もしくは融解しない限り、約1800、1700、1600、1500、1400もしくは1300以下である。20

【0021】

特定の実施形態において、それぞれ参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第5,194,154号、第5,173,349号、第5,198,007号、第5,098,455号、第5,340,516号、第6,596,665号および第6,306,335号、米国特許出願公開第2001/0038810号、および国際PCT公開WO03/082773に記載されるものなどの、針状粒子(本明細書において、纖維)を有するムライトが生成され、その後、知られている技術によって所望のサイズまで破碎、粉碎もしくは摩碎および分級される。30

【0022】

使用される場合、結合相は、例えば、加熱すると上述の結合相を形成するコロイドとすることができる。コロイドは、1マイクロメートル未満の数平均粒径を有する微粒子を意味する。コロイドは、結晶質または非晶質とすることができます。コロイドは、非晶質であることが好ましく、このようなコロイドは、セメントおよびセグメントを互いにセラミック結合させる加熱温度に応じて、非晶質とことができ、または結晶化できると理解される。

【0023】

このコロイドは、ケイ酸塩、アルミニン酸塩もしくはアルミノケイ酸塩ゾルであることが好ましい。このコロイドは、カチオン(アルカリまたはアンモニウム)安定化もしくはこれらの組合せのケイ酸塩安定化ゾルであることが望ましく、これらは一般に、塩基性pHを有するシリカコロイドもしくはシリカゾルと呼ばれる。これらのシリカコロイドの表面電荷は、知られている電気泳動技術により測定してマイナスである。このゾルがアルミナゾル/コロイドである場合、酸性pHを有するゾルであることが望ましく、この場合電気泳動技術により測定して、アルミナ粒子はプラス電荷を有する。例示的コロイドは、当技術分野で知られているものなどであり、KASIL and N(PQ Corporation, P.O. Box 840, Valley Forge, PA)、ZACSL(Zaclon Incorporated, 2981 Independence Rd40  
50

.、Cleveland、OH)、Sodium Silicates(ケイ酸ナトリウム)(Occidental Chemical Corporation、Occidental Tower、5005 LBJ Freeway、Dallas、TX)、NYACOL NexilコロイドシリカおよびA120コロイドアルミナ(Nyacol Nanotechnologies Inc.、Ashland、MA)、ならびにAremco 644Aおよび644S(Aremco Products Inc.、Valley Cottage、NY)などの商標名のもとに入手可能である。

#### 【0024】

纖維を使用して、例えば、上述の結合相を有する凝集体を作る場合、これらの纖維は、通例、少なくとも約20、50、100、150、200もしくは225マイクロメートルから約900、800、700、600、500もしくは400マイクロメートル以下の平均長さを有する。さらに、纖維の長さの分布が広いものでありますとしても、通例、纖維の少なくとも約50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95%から本質的に全て(例えば、纖維の1%未満)は、100~500マイクロメートルの間の長さを有する。一般に、これらの纖維の纖維直径は、約0.1マイクロメートル~約20マイクロメートルである。纖維直径は、少なくとも約0.2、0.4、0.6、0.8、1、2もしくは4マイクロメートルから約18、15、12、10もしくは8マイクロメートル以下とすることができます。これらの纖維はまた、アスペクト比である長さ/直径少なくとも約10を有する。同様に、前駆体であって、その後加熱され、後述のセラミックハニカムセグメントを互いに接着させる纖維を形成する前駆体が使用される場合、このような形成される纖維のサイズは、記述したばかりの纖維と同様のサイズを有する。

#### 【0025】

纖維は、当技術分野で知られている任意の有用な無機纖維とすることができます。纖維は、非晶質もしくは結晶質またはこれらの組合せとすることができます。纖維は、出発時非晶質であり、例えば、ディーゼル微粒子トラップ内で作動の間加熱もしくは使用すると、米国特許第5,322,537号に記載されるなど、ある程度まで結晶化することができます。一般に、この纖維は、非晶質ケイ酸塩もしくはアルミニノケイ酸塩纖維であり、これらは結晶化して、例えば、纖維内に、またガラスに囲まれてムライト結晶を形成もしくは有することができる。纖維は、希土類、ジルコニア、アルカリ土類などの他の化合物を、顕著な量で(すなわち、1モル%を超えて、好ましくは少なくとも2モル%、3モル%、4モル%、5モル%、7モル%または10モル%から約40モル%以下)含有することもできる。特定の例は、Unifrax LLC、Niagara Fall、NYから商標名FIBERFRAXのもとに入手可能なアルミニノケイ酸塩纖維;商標名ISOFRAXのもとにやはりUnifraxから入手可能なアルカリ土類纖維(Mgケイ酸塩纖維)およびSaffil LTD、Cheshire、英国から入手可能なSAFFIL(例えばSAFFIL RF)アルミナ纖維である。

#### 【0026】

セメントはまた、第2の纖維組成物からも構成される。第2の纖維組成物は、無機纖維、加熱すると無機纖維を生成する微粒子前駆体またはこれらの組合せ、およびポロジェンから構成される。無機纖維は、本明細書において第1の纖維組成物について記述したものとの何れともすることができます。微粒子前駆体は、第1の纖維組成物について記述されているものと同一とすることもでき、また以下により詳細に記述されるものとすることもできる。一実施形態において、微粒子前駆体は、米国特許出願公開第2006/0197265号中に記載されるムライトを生成する前駆体である。一般に、このようなムライトを生成する混合物は、粘土(すなわち水和ケイ酸アルミニウム)および前駆体化合物、例えばアルミナ、シリカ、三フッ化アルミニウム、フルオロトバーズおよびゼオライトなどから構成される。前駆体化合物は、粘土、シリカ、アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。この混合物は、粘土およびアルミナから構成されるのが、最も好ましい。

#### 【0027】

10

20

30

40

50

ムライトを生成するこのような混合物は、特性強化化合物を含有することもできる。このような特性強化化合物は、酸化物である、または、ムライト混合物を空気中で加熱すると酸化物を形成する任意の化合物であって、Mg、Ca、Fe、Na、K、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Y、Sc、Laおよびこれらの組合せからなる群から選択される元素を含有する化合物とすることができる。掲げた元素は、AlおよびSiを含んでいないので、この化合物は必ずしも前駆体化合物ではない（すなわち粘土またはアルミナではない）。この特性強化化合物は、酸化物、無機金属塩（例えば、塩化物、フッ化物、硝酸塩、塩素酸塩、炭酸塩）または酢酸塩などの有機金属化合物とすることができます。この化合物は、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩またはこれらの組合せであることが好ましい。この化合物は酸化物であることが最も好ましい。特に好ましい実施形態において、特性強化化合物はタルク（水和Mgケイ酸塩）である。特性強化化合物としてタルクを使用する場合、タルク中にSiが存在するため、前駆体化合物中のSi量を調節しなければならない。

#### 【0028】

第2の纖維組成物は、ポロジエンからも構成される。ポロジエンは、担体液体が容易に除去される温度（例えば、担体液体として水を使用する場合100）において任意の固体微粒子材料であり、適切な雰囲気中で十分に加熱するとセメントから除去され、ポロジエン微粒子の一般的な形状にある気孔を後に残す微粒子材料である。適切なポロジエンの例は、セラミック技術分野で知られているものであり、例えば、炭素（例えば、黒鉛質または無定形）、粉末（flour）（例えば、木、コムギおよびコメ）、合成有機ポリマー微粒子／ビーズ（例えば、ポリ（メタクリル酸メチル））およびポリスチレンが含まれる。

#### 【0029】

ポロジエンは、第1および第2の纖維組成物凝集体の気孔率には本質的に入らないサイズのものである。ポロジエンの平均等価球状直径は、一般に、セラミックセメント内の最小凝集体のサイズの少なくとも約半分から、セメント中のおよそ最大凝集体のサイズであるサイズ以下である。典型的には、ポロジエンは、少なくとも約1マイクロメートル、2、3、4、5、10、20、25もしくは50マイクロメートルから約1000、750、500、400、300、250もしくは200マイクロメートル以下のサイズを有する。

#### 【0030】

ポロジエンは、第2の纖維組成物中に、セメントを加熱した後の気孔率が、以下に記述する、より高い気孔率を有する領域を形成するように、存在するものである。典型的には、第2の纖維組成物からの、セメント中のポロジエン量は、セメントの無機部分（加熱した後残るもの、またはセメント層を形成するもの）の少なくとも約1体積%である。ポロジエン量は、セメント無機部分の、最後に約2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%、25もしくはさらに50%から、一般に約80%以下である。

#### 【0031】

第1の纖維組成物の凝集体は、第2の纖維組成物の凝集体のサイズの少なくとも約5、6、7、8、9、10、15、20もしくは25倍でさえある平均球状直径を有することが望ましい。このことは特に、第1および第2の纖維組成物の凝集体が、類似したもしくは同一の微細構造を有する硬質凝集体である場合に望ましい。これにより、第1の纖維組成物の大きな凝集体が、その凝集体内では低い気孔率を有するという点、また第2の纖維の凝集体が、より小さな第2の纖維組成物の凝集体により連結されて、高い気孔率を有するマトリックスを形成するという点で、セメントについて所望の気孔率の形成が実現される。

#### 【0032】

纖維となる前駆体ではなく、纖維を使用して凝集体を作る場合、この纖維は、典型的には最初に、上述の所望のサイズまで粉碎される。ボール／ペブル粉碎、摩碎、ジェット粉碎などの任意の適切な手段を、その特定の技術について当業者により容易に決定できる条

10

20

30

40

50

件で使用することができる。

**【0033】**

例示的には、上述の FIBERFRAX もしくは ISOFRAX などの市販の纖維が、ジルコン、アルミナ、石英ペブル、ジルコニア、または例えば有害な不純物を導入しないであろう任意の他の粉碎媒体などのセラミック媒体を使用してポールミル内で乾式粉碎される。

**【0034】**

次いで、適切な長さの纖維を、担体流体中で非晶質コロイド状無機粒子と典型的に混合して、上述のように生成されるセメントおよび凝集体を作ることができる。

**【0035】**

このセメントは、セラミックペーストを製造する技術分野で知られているものなどの、他の有用な成分を含有することができる。他の有用な成分の例には、Introduction to the Principles of Ceramic Processing、J.Reed、John Wiley and Sons, NY、1988の10～12章に記載されるものなどの分散剤、解膠剤、凝集剤、可塑剤、消泡剤、滑剤および防腐剤が含まれる。有機可塑剤が使用される場合、ポリエチレングリコール、脂肪酸、脂肪酸エステルまたはこれらの組合せであることが望ましい。

10

**【0036】**

このセメントは、バインダーを含有することもできる。バインダーの例には、Introduction to the Principles of Ceramic Processing、J.Reed、John Wiley and Sons, NY、NY、1988の11章に記載されるものなどのセルロースエーテルが含まれる。バインダーは、商標 METHOCEL および ETHOCEL のもとに The Dow Chemical Company から入手可能なものの、メチルセルロースまたはエチルセルロースであることが好ましい。バインダーは、担体液体中に溶解することが好ましい。

20

**【0037】**

このセメントは、反応して纖維を生成しないが、所望の特性に合せて有利に添加できる他の無機粒子を含有できる。例えば、これらの粒子は、互いに接着しているハニカム構造体を成形および冷却する際に、以下に述べるセメント層内に微粒子の周囲に局在性の微小亀裂が生じるように、異なる熱膨張率を有することができる。このような「不活性」粒子は、一般に、少なくとも直径約 0.2 マイクロメートルから約 250 マイクロメートル以下のサイズおよび約 10 以下のアスペクト比を有し、また一般に結晶性である。これらの粒子は、どんな意義深い形でも、纖維またはセグメントを互いに結合するのに寄与しないが、結合相によって纖維およびセグメントと互いに結合することができる。このような他の無機粒子の例は、アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ムライト、コーデライトおよびチタン酸アルミニウムである。特定の実施形態において、これらの微粒子は、ムライトセメント層中の炭化ケイ素である。

30

**【0038】**

このセメントは、概して、また望ましくは、せん断希釈(shear thinning)挙動を有する。せん断希釈とは、高いせん断速度における粘性が、低いせん断速度における粘性よりも低いことを意味する。例示的には、低いせん断速度(すなわち約  $5 \text{ s}^{-1}$ )における粘度が典型的には、少なくとも約 5、10、25、50、75 もしくはさらには 100 Pa · s であり、高いせん断速度(すなわち約  $200 \text{ s}^{-1}$ )における粘度が典型的には約 1、0.5、0.1、0.05 もしくはさらには 0.01 Pa · s 以下である。このような粘度の測定は、本明細書に記載しているせん断速度および粘度などを、このようなセメントについて測定するレオメーターによって行うことができる。

40

**【0039】**

本明細書において記述されるセメントを十分に加熱してセラミック(化学結合)を形成すると、互いに化学結合しているセラミック粒子を含むセラミックセメントであって、セメント内に異なる気孔率を有する少なくとも 2 つの領域を有し、また  $K_{Ic}$  / 韌性(MPa · m<sup>1/2</sup>) / ヤング率(GPa) 比率が少なくとも 0.1 であるセラミックセメントが生成されることが見出されている。このような比率は、驚くべきことに、ムライトなど

50

のより高い熱膨張率を有するセラミックと同等の、優れた熱衝撃抵抗性を有する本明細書に記載のセラミックハニカム構造体をもたらす。前記比率は、少なくとも0.15、またはさらに0.2以上であることが望ましい。

#### 【0040】

##### ハニカム構造体

より小さなセラミックハニカムF1(すなわち、ハニカムセグメント)は、任意の適切な多孔性セラミック、例えば、ディーゼルスズを濾過捕集する技術において知られているものなどとすることができます。例示的セラミックには、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素および窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素および炭窒化ケイ素、ムライト、コーディライト、ベータスピジュメン、チタン酸アルミニウム、ケイ酸ストロンチウムアルミニウムならびにケイ酸リチウムアルミニウムが含まれる。好ましい多孔性セラミック体には、炭化ケイ素、コーディライト、チタン酸アルミニウムおよびムライトまたはこれらの組合せが含まれる。炭化ケイ素は、米国特許第6,669,751B1号および国際公開、EP1142619A1およびWO2002/070106A1中に記載されるものが好ましい。他の適切な多孔体は、米国特許第4,652,286号、米国特許第5,322,537号、WO2004/011386A1、WO2004/011124A1、US2004/0020359A1およびWO2003/051488A1により記述されている。

#### 【0041】

ムライトは、針状微細構造を有するムライトであることが好ましい。このような針状セラミック多孔体の例には、米国特許第5,194,154号、第5,173,349号、第5,198,007号、第5,098,455号、第5,340,516号、第6,596,665号および第6,306,335号、米国特許出願公開第2001/0038810号、ならびに国際PCT公開WO03/082773により記述されるものが含まれる。

#### 【0042】

ハニカムセグメントF1を構成するセラミックは、一般に、約30%~85%の気孔率を有する。この多孔性セラミックは、少なくとも約40%、より好ましくは少なくとも約45%、より一層好ましくは少なくとも約50%、最も好ましくは少なくとも約55%から、好ましくは約80%以下、より好ましくは約75%以下、最も好ましくは約70%以下の気孔率を有することが好ましい。

#### 【0043】

ハニカム構造体9におけるセグメントF1は、セラミック熱交換器、触媒およびフィルターの技術分野でよく知られているものなどの、任意の有用な量、サイズ、配置および形状とすることができます、例としては、米国特許第4,304,585号、第4,335,783号、第4,642,210号、第4,953,627号、第5,914,187号、第6,669,751号および第7,112,233号、欧州特許第1508355号、第1508356号、第1516659号ならびに特公6-47620により記述されている。さらに、セグメントF1は流路14を有することができ、その流路は、直上に記述した技術分野における、また米国特許第4,416,676号および第4,417,908号において記述される任意の有用なサイズおよび形状を有する。壁16の厚さは、上述の、および米国特許第4,329,162号において記述されるものなどの任意の有用な厚さとすることができます。

#### 【0044】

セメント層15の厚さは、前段落の第一文の技術分野において記述されるものなどの任意の有用な厚さとすることができます。セメントは連続または不連続とすることができます(不連続の一例は、米国特許第4,335,783号中に記載されている。)通例、セメント層15の厚さは、約0.1mm~約10mmである。典型的には、この層の厚さは、少なくとも0.2、0.5、0.8または1mmから約8、6、5、4または3mm以下である。

10

20

30

40

50

## 【0045】

セグメントF1は、セメント層15によって、互いに接着している。このセメント層は、気孔率の異なる少なくとも2つの別々の領域を有する。典型的には、より低い気孔率の領域（例えば、第1の纖維組成物）における気孔率量は、気孔率がより高い領域（第2の纖維組成物）におけるそれよりも少なくとも5%低い気孔率（気孔率65%対気孔率70%）を有する。典型的には、気孔率の差異は、少なくとも10%、15%、20%または25%もの差がある。典型的には、より低い気孔率の領域は、65%、60%以下、または55%以下の気孔率も有し、また典型的にはより高い気孔率の領域は、少なくとも70%、75%、80%、または85%もの気孔率である。

## 【0046】

10

特定の実施形態において、セメント層15内におけるより高い気孔率の領域は、分散されたドメイン（例えば、第1の纖維組成物の凝集体に対応する）を有する連続マトリックスである。典型的には、より低い気孔率の領域もしくはドメインであるこれらのドメインは、適切な顕微鏡技術により測定して、数平均で少なくとも直径約250、300、350、400、500、もしくは1000マイクロメートルさえも有する。一般に、セメント層15内のより高い気孔率の領域の量は、セメント層15の約10体積%～約90体積%であり、セメント層15の約50体積%～約80体積%が望ましい。

## 【0047】

20

驚くべきことに、このセメント層15は、均一な気孔率の分布を有するセメントよりも、所与のヤング率についてのより大きな剛性およびより高い力学的完全性を有する。本発明を何ら制約することなく、連続的な高気孔率のマトリックスが、高いコンプライアンス（低いモジュラス）をもたらし、破局的な亀裂の成長が生じる前に、より大きなひずみに對処すると考えられる。より大きなコンプライアンスは、セメント内のより高密度の凝集体周囲のセメントにおける微小亀裂による可能性もある。孤立したより緻密な凝集体は、前記より緻密な凝集体周囲の亀裂を偏向させることによって、セメントの剛性を向上させる可能性もある。さらに、気孔率がより低いマトリックス内に分散されたより緻密な凝集体が、全体としてより剛性のセメントを可能にし、それが互いに接着しているフィルターの力学的完全性の助けになる可能性がある。

## 【0048】

30

一般に、気孔率がより高い領域のモジュラスは、気孔率がより低い領域のモジュラスよりも、少なくとも10%、15%、20%、25%、30%または50%も低い。複合したセメントの合せたモジュラスは、両相の体積分率によって決まり、中間のどこかに位置する。しかし、所与のモジュラス（気孔率の異なる2相を使用することにより作られるセメントで得られる）において、対応する破壊靭性は、同一のモジュラスの均質な材料（全体にわたって同一の気孔率のセメント）におけるよりも高い。このことは、同一の破壊靭性のセメント材料が、2つの別々の気孔率の領域を有するか、全く同一の気孔率の領域を有するかによって、異なるモジュラス値を有することを意味する。例示的に、本発明のセメントの靭性は、ヤング率が約1GPaに等しいと、0.25MPam<sup>1/2</sup>の靭性に到達することができる。これに対して、同一の靭性に到達するため、纖維系の均質セメントのヤング率は通常少なくとも約2～3GPaであり、また均質な微粒子に基づくセメントでは約4.5～6.0GPaである。

40

## 【0049】

概して、本発明のセメントでは、セメントの靭性に影響を及ぼさずに150%のモジュラス低下（同様の気孔率の纖維含有セメントを、本発明のセメントと比較して）、および500%のモジュラス低下（同様の気孔率の同一相微粒子に基づくセメントを、本発明のセメントと比較して）を得ることができる。所与の靭性におけるこのより低いモジュラスによって、燃焼除去によってすすを除去する前に、より一層大きなすすであっても保有する余裕がある。本明細書において使用される靭性とは、実施例において以下に参照するものなどの、知られている技術によって測定される靭性K<sub>Ic</sub>である。

## 【0050】

50

特定の実施形態において、セメント層 15 は、その中に上述の微粒子を有し、またこのような微粒子が、例えば、その微粒子とそれが埋め込まれる多孔性領域との間で熱膨張率が異なるため、前記粒子の周囲に微小亀裂を生じる原因となることが望ましい。例えば、より高い気孔率の領域である針状ムライト内に埋め込まれる炭化ケイ素粒子は、セメント層内に微小亀裂を生じる原因となり、こうしてセメント層の有効弾性率を低下させる。この有効ヤング率の低下は、ハニカム構造体が熱衝撃損傷に抵抗する能力をさらに一層高めると考えられる。このような上述の「不活性」微粒子の量は、任意の有用な量とすることができますが、概してセメント層 15 の約 20 体積%、15 体積% または 10 体積% 以下である。

## 【0051】

10

## (ハニカム構造体の作製方法)

本発明のハニカム構造体を作製する場合、使用される担体流体の合計量は、以下に記述されるものなどの他の有機添加剤、および纖維である固形分配合量、ならびにセグメントを互いに接触させるのに使用される技術に応じて、広い範囲にわたって変動できる。流体(例えば、水)の合計量は、一般にセメントの無機部分の少なくとも約 40 体積% から約 90 体積% 以下である。

## 【0052】

20

このセメントは、セラミックペーストを製造する技術分野で知られているものなどの他の有用な成分を含有することができる。他の有用な成分の例には、Introduction to the Principles of Ceramic Processing、J.Reed、John Wiley and Sons, NY、1988の 10 ~ 12 章に記載されるものなどの分散剤、解膠剤、凝集剤、可塑剤、消泡剤、滑剤および防腐剤が含まれる。有機可塑剤が使用される場合、ポリエチレンゴリコール、脂肪酸、脂肪酸エステルまたはこれらの組合せであることが望ましい。

## 【0053】

30

このセメントは、バインダーを含有することもできる。バインダーの例には、Introduction to the Principles of Ceramic Processing、J.Reed、John Wiley and Sons, NY, NY、1988の 11 章に記載されるものなどのセルロースエーテルが含まれる。バインダーは、商標 M E T H O C E L および E T H O C E L のもとに The Dow Chemical Company から入手可能なものなどの、メチルセルロースまたはエチルセルロースであることが好ましい。バインダーは、担体液中に溶解することが好ましい。

## 【0054】

40

このセメントは、概して、また望ましくは、せん断希釈挙動を有する。せん断希釈とは、高いせん断速度における粘性が、低いせん断速度における粘性よりも低いことを意味する。例示的には、低いせん断速度(すなわち約  $5 \text{ s}^{-1}$ )における粘度が典型的には、少なくとも約 5、10、25、50、75 もしくは 100 Pa · s でさえあり、また高いせん断速度(すなわち約  $200 \text{ s}^{-1}$ )における粘度が典型的には約 1、0.5、0.1、0.05 もしくはさらには 0.01 Pa · s 以下である。このような粘度の測定は、本明細書において記述されるこのようなせん断速度および粘度などを、このようなセメントについて測定するレオメーターによって行うことができる。

## 【0055】

1つまたは複数のセグメントの外面上をセメントと接触させた後、セグメントは、任意の適切な方法によってセグメント間に介在させたセメントと接触させる。特定の実施形態において、セグメントは、最初、生の担体流体に曝し、その結果、そのセグメントの表面にセメント(ペースト)を接触させると、担体流体は濡れる。特定の実施形態において、直上で言及した担体流体の濡れは、上述のコロイドなどのコロイド状ゾルを使用して有利に行われる。この実施形態において、コロイドはそれぞれのセグメント全体にわたって存在しており、驚くべきことに、ディーゼル機関から放出されるすすの液体微粒子部分を捕集するのに有用であることが見出されている。コロイド状ゾルは、ハニカム構造体を作製した後、ハニカム構造体のセグメントに導入することができる。使用される方法は、浸し塗り、吹付け塗り、注入、はけ塗りまたはこれらの組合せなどの流体を塗布するのに適し

50

た任意の方法とすることができます。ゾルは、本明細書において既述した任意のものとすることができる。

#### 【0056】

例示的に、例えば正方形断面を有するセグメントは、治具内に保持し、セメントを、セグメント間の隙間に噴射もしくは注入することができる。セグメントは、所望される外表面上にセメントを堆積させることができ、続いて、治具を使用してこのセグメントを互いに合せて、セグメントの最初の横列および縦列を配列させる。治具は、セグメントが実質的に等間隔の配置を有し、より均一なセメント厚さをもたらすように、スペーサーを有することもできる。別法として、セグメントを平面上に置き、煉瓦積みと同様な形から構成することもでき、これを、セグメント間にスペーサーを使用することによって助けることもできる。

10

#### 【0057】

セグメントが接着すると直ぐに、加熱または任意の適切な方法によって担体流体が除去され、これには、すぐ周囲への蒸発または、当技術分野で知られるものなどの任意の他の有用な方法が含まれる。担体流体の除去は、加熱してセメント成分およびセグメントを互いに化学(セラミック)結合させる間にも生じ得る。セグメントまたはセメント中任意の有機添加剤を除去するのにも、加熱を使用できる。この加熱は、当技術分野で知られるものなどの任意の適切な加熱とすることができる、セメントおよびセグメントを互いにセラミック結合させる加熱の間にも生じ得る。セメントおよびセグメントをセラミック結合させるため、加熱は、高温過ぎて、纖維内で結晶化が生じる(所望されずに)、またはハニカムが垂れ下る(sagging)などの有害な影響が起こる温度までとすべきではない。典型的には、この温度は、少なくとも約600、650、700、750または800から約1200、1150、1100、1050または1000以下である。

20

#### 【0058】

特定の実施形態において、ハニカムセグメントF1は針状ムライトであり、またセメントは、ムライトを生成する微粒子前駆体から構成される。このような実施形態において、加熱は、フッ素含有雰囲気下で行われる。概してこの方法において、セメント15で接着したセラミックハニカムは、多孔体中の前駆体化合物をフルオロトバーズに変換するのに十分な時間の間、第1の温度に加熱され、次いでムライト組成物を生成させるのに十分な第2の温度に上昇させる。この温度は、第1および第2の温度間で循環して、完全なムライト生成を確保することもできる。第1の温度は、約500～約950とすることができます。この第1の温度は、少なくとも約550、より好ましくは少なくとも約650、最も好ましくは少なくとも約725から、好ましくは約850以下、より好ましくは約800以下、最も好ましくは約775以下であることが好ましい。

30

#### 【0059】

第2の温度は、SiF<sub>4</sub>の分圧などの変数に応じた任意の適切な温度とすることができます。概して第2の温度は、少なくとも約960から約1700以下である。第2の温度は、少なくとも約1050、より好ましくは少なくとも約1075、最も好ましくは少なくとも約1100から好ましくは約1600以下、より好ましくは約1400以下、最も好ましくは約1200以下であることが好ましい。

40

#### 【0060】

概して、第1の温度まで加熱する間、雰囲気は、少なくとも約500まで不活性(例えば、窒素)または真空であり、この約500は、別個に提供されるフッ素含有ガスを導入するのに望ましい時点である。第1の温度まで加熱する間に、有機化合物および水を除去することができる。これらの有機物および水は、当技術分野で一般であるIntroduction to the Principles of Ceramic Processing、J.Reed、Wiley Interscience、1988において記述される別個の加熱ステップで除去することもできる。この別個の加熱ステップは、通常バインダーバーンアウトと呼ばれる。

#### 【0061】

冷却後、セラミックハニカム構造体は、さらに熱処理して、保有される強度を向上させ

50

ることができる。この熱処理は、空気、水蒸気、酸素、不活性ガスまたはこれらの混合物中で、強度を向上させるのに十分な時間行うことができる。不活性ガスの例には、窒素および希ガス（すなわち、He、Ar、Ne、Kr、XeおよびRn）が含まれる。熱処理雰囲気は、不活性ガス、空気、水蒸気またはこれらの混合物とすることが好ましい。熱処理雰囲気は、窒素、空気または水蒸気含有空気とすることがより好ましい。

#### 【0062】

熱処理温度における時間は、熱処理雰囲気、選択した特定のムライト組成物および温度の関数である。例えば、湿った空気（約40℃における水蒸気飽和空気）中の熱処理は、一般に1000℃で数時間を超え、48時間までを要する。これに反して、周囲空気、乾燥空気または窒素（室温で相対湿度約20パーセント～80パーセントを有する空気）では、1400℃に少なくとも約2時間加熱することが望ましい。10

#### 【0063】

概して、熱処理温度における時間は、少なくとも約0.5時間であり、使用される温度に依存する（すなわち、一般に、温度が高いほど、時間は短くすることができる）。熱処理温度における時間は、少なくとも約1時間、より好ましくは少なくとも約2時間、より一層好ましくは少なくとも約4時間また最も好ましくは少なくとも約8時間から、好ましくは約4日以下、より好ましくは約3日以下、より一層好ましくは約2.5日以下、最も好ましくは約2日以下であることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0064】

##### 【実施例1】

30.0重量%のムライト前駆体の300マイクロメートル凝集体（成分A）、14.74重量%の平均粒径約30マイクロメートルを有する黒鉛、商標名A625のもとにCummington Moore Carbon Inc.、Detroit、MIから入手可能なものの（成分B）、7.89重量%の摩碎したアルミナおよび粘土（成分C）、1.05重量%のセルロースエーテルバインダーMETHOCCEL A4M（The Dow Chemical Company、Midland、MIから入手可能）（成分D）、および46.32%の水を混合することによって、セメントを調製した。

#### 【0065】

成分Cの摩碎した混合物は、53重量%のTodd Darkボールクレー（Kentucky Tennessee Clay Companyから）、44重量%のカッパー・アルミナ、Selecto Inc. Suwanee、GAから、および3%のタルクMB-50-60、Whitaker-Clark-Daniel Inc.から、を使用して、作製した。粉末は、500ml容器内で、5mmイットリウム安定化ジルコニアボールを使用して実験室摩碎機（Union Process Inc.、Akron、Ohioから入手可能）を使用し500rpmで3時間微粉碎した。摩碎した粉末は、平均粒径2～3マイクロメートルの間を有していた。30

#### 【0066】

ムライト前駆体凝集体（成分A）は、より大きな焼した針状ムライトハニカムを破碎し、かつcoffee粉碎機（Mr. Coffee）で1分間粉碎することにより作製した。ハニカム凝集体粉碎物は、40メッシュ篩および次いで60メッシュ篩を通して篩分けした。60メッシュ篩上に保有された凝集体を使用しており、直径約300マイクロメートルの平均凝集体粒径を有していた（直径もしくは平均粒径は、本明細書において、等価球状直径を示す。）。

#### 【0067】

ムライト前駆体を有するハニカムセグメント（1.5×1.5×6インチ）は、米国特許第7,425,297号の実施例において記述されるのと同様な方法で作製し、その後、四フッ化ケイ素雰囲気下で加熱した（か焼ハニカムセグメント）。これらのか焼ハニカムセグメント4個の、接合されるそれぞれの面を、上述のセメントで被覆し、一緒に加圧して、およそ1.5ミリメートル厚さの接合層を作り出した。過剰のセメントを掻き落と4050

した。これらを室温で1晩乾燥し、次いで110℃でさらに24時間乾燥した。乾燥後、これらの試料は、空気中で1065℃において4時間さらに加熱して(か焼)、例えば黒鉛ポロジエンを除去し、またセメントおよびセグメントを軽く結合させて、か焼セラミックハニカム構造体を形成した。

#### 【0068】

このか焼セラミックハニカム構造体は、次いで、400トールのSiF<sub>4</sub>雰囲気下で1100℃まで加熱して、セグメントおよびセメントを、気孔率の異なる領域を有する、互いに化学結合している針状ムライト粒子に変換した。このようなムライトを生成させるのに使用した条件は、米国特許第7,425,297号の実施例において使用したものと同様であった。最後に、ムライト化したセラミックハニカム構造体を、空気中で1400℃までさらに加熱し、この温度で2時間保持した。

#### 【0069】

このセメントは、全体気孔率約70%を有していた。凝集体に関連した領域は、気孔率約65%を有する互いに化学結合している針状ムライトを有し、これは本質的にハニカムセグメントそれら自体と同一のものであった。これらの領域は、黒鉛ポロジエンを有する摩碎粉末から得られた、互いに結合している針状ムライト針状粒子のマトリックス内に分散されていた。このマトリックス領域は、約83~87%の気孔率を有していた。全体の気孔率は、水中浸漬技術により測定した。これらの領域およびマトリックスの気孔率は、個々の成分を別々に試験する水中浸漬技術により測定した。

#### 【0070】

得られた本発明のセメントのヤング率を測定するように、得られた針状ムライトセラミックハニカム構造体を棒状に切断した。セメントのヤング率は、ASTM C1259-94、「Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration」において概説される方法に従って試験した。

#### 【0071】

図2に示し、さらに以下に記述されるハニカム/セメント/ハニカムサンドイッチ型二重片持ちはり(SDCB)法を使用して、セメントの破壊靱性を測定した。この方法は、セグメントを互いに結合するセメント内の亀裂の成長を可能とし、したがって、G. de With、「Small-Specimen Double-Cantilever-Beam Test Applicable to Monoliths and Joints」、J.Am.Ceram.Soc., 72[4] 710~12(1989)およびA.J. Moorhead and P.F. Becher、「Adaptation of the DCB Test for Determining Fracture Toughness of Brazed Joints in Ceramic Materials」、Journal of Material Science, 22 3297~3303(1987)中に記述されているものなどの知られている方法でセメントの亀裂成長抵抗性曲線(R曲線)の計算を可能にしている。

#### 【0072】

この実施例のセラミックハニカム構造体から、図2に示したSDCB試験片(100)を切り取り、垂直の位置に置いた。セメント(120)およびハニカムセグメント(125)中にV形ノッチ(110)を機械加工し、また薄いダイヤモンドチップワイヤで亀裂チップ(130)を形成した。SDCB試験片(100)は、幅約1"(25.4mm)、高さ2"(50.8mm)厚さ0.223"(5.66mm)であった。V形ノッチは深さ約3/16"(4.76mm)および幅約3/8"(9.52mm)であった。

#### 【0073】

試料は、8500サー油圧インストロン試験用フレームで試験した。試験用固定具は、試料が座る平坦な炭化ケイ素プラテンと共に下部の炭化ケイ素ブッシュロッドからなっていた。試験用固定具の上部部分は、0.25"(6.35mm)炭化ケイ素ピンを受け入れる端部に通した穿孔を有する炭化ケイ素ロッドを使用していた。試料は、下部プラテン上に置き、クロスヘッドを手動で上昇させる一方、ピンにより試料(100)のV形ノッチ(110)を中心に合せた。試料(100)に予備荷重1ポンド(454グラム)を掛け、ピンとV形ノッチ(110)の端部との間の良好な接触を確実にした。試験方法は

10

20

30

40

50

、変位速度 0.001 インチ / 分 (0.0254 mm / 分) およびデータ採取速度 2 ヘルツを使用した。計算機制御プログラムを起動し、荷重変位曲線を収集した。極めて遅い変位速度は、試験の間の安定した亀裂成長を考慮している。

#### 【 0074 】

有限要素解析 (FEA) を使用して、SCDB 試験片 100 のハニカムおよびセメントの幾何学的寸法および機械的性状に基づくモデルを発展させた。計算的破壊力学解析 (SIMULIA、Providence、RI から入手可能なABAQUS ソフトウェアを使用) を使用して、亀裂チップの動きによる亀裂長さおよび対応する応力強度因子 (SIF) の関数としてコンプライアンス曲線を進展させた。荷重 - 変位曲線における実験的データについて、実験的および数的コンプライアンスを一致させ、SIF に関して破壊抵抗性を計算することにより、亀裂長さを測定した。こうして、反復データ換算により R 曲線を作り出し、R 曲線の最高点を、破壊靱性として報告した。10

#### 【 0075 】

このセメントの破壊靱性は、 $0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であった。R 曲線は、亀裂が進展するにつれて、最大靱性  $0.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  に達するまで、亀裂伝播に対して上昇する挙動（より大きい抵抗性）を示した。このセメントのヤング率は、約 1 GPa であった。靱性 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) 対 モジュラス (GPa) の比率は、0.25 であった。

#### 【 0076 】

##### [ 比較例 ]

比較の目的のため、いくつかの他のセメント接合セラミックセグメントを作製し、試験した。全ての比較例セメントは、セメント全体にわたって本質的に同一の気孔率のみを有していた。20

#### 【 0077 】

比較材料 A は、粉碎した粉末混合物に炭素ポロジエンを添加しなかった点を除いて、実施例 1 と同一の成分から製造した。製造したセメントは、合せて接合された針状ムライト粒を含有し、同一の、本質的に均質な気孔率約 65 % を有していた。セメントのモジュラスは、約 18 GPa であり、靱性は、 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であった。靱性の値は実施例におけるよりも高いが、モジュラスが実質的にはるかに高く、セメントおよびセラミックハニカム構造体の熱衝撃抵抗性の低下をもたらした。さらに、R 曲線は平坦であり、セメントが脆い形で破壊するようなものであった。高いヤング率は、靱性 / ヤング率の比率わずか 0.04 という結果になった。30

#### 【 0078 】

比較例 B は、NGK Insulator LTD (日本国、名古屋) から入手可能な市販の炭化ケイ素ハニカム構造体であった。このハニカム構造体は、セラミック繊維系セメントによって接合した炭化ケイ素ハニカムセグメントを有していた。靱性は、約 0.24 MPa · m<sup>1/2</sup> であり、R 曲線は上昇しており、またヤング率は約 2.7 GPa であった。材料の気孔率は、試料全体にわたって本質的に同一であった。靱性 対 ヤング率の比は、0.09 であった。

#### 【 0079 】

40

【表1】

表1

例	セメントの韌性 MPa•m <sup>1/2</sup>	セメントのモジュラス (GPA)	比率 (韌性/モジュラス)
実施例 1	0.25	1	0.25
比較例 A	0.7	18	0.04
比較例 B	0.24	2.7	0.09

モジュラス=ヤング率

## 【0080】

実施例および比較例それぞれのデータの要約である表1から、本発明のセラミックハニカム構造体におけるセメントについての比率は、著しくより高い韌性 / ヤング率の比率、ならびにより低いモジュラスを有することが、直ちに明らかである。

## 【0081】

## (セグメント式フィルターのエンジン試験)

2つの針状ムライトセグメント式D P Fは、1.5×1.5×7インチの針状ムライトハニカム16個を、実施例1に記述したセメントを使用して個々に接着することによって作製し（本明細書において、実施例1E）、また比較例Aに記述したセメントを使用して個々に接着することによって作製した（本明細書において、比較例A E）。これらの接着した組立体は、バインダーを除去しましたセメント接合を強化するため、1065Cで1時間か焼した。か焼後、組立体を研磨して、直径5.6インチおよび6インチのセグメント式微粒子フィルターとした。両方のセグメント式微粒子フィルターに、セメント膜を塗布した。膜セメントは、62重量部（pbw）の平均粒径325メッシュを有するM U L C O A M U ライト粉末（C E M i n e r a l s、A n d e r s o n v i l l e、G A）と、4.8 pbwのW F - 7 工業用N u t Powder（A g r a s h e l l、L o s A n g e l e s、C A）と、1.4 pbwの、やはりThe D o w C h e m i c a l C o m p a n y から入手可能なM E T H O C E L L A 1 5 L セルロースエーテルバインダーと、31.9 pbwの水とを混合して、ペーストを形成し、それぞれのセグメント式微粒子フィルター上に、約2mmの厚さで、こて塗りした。膜のあるセグメント式フィルターを、80°で24時間乾燥した。

## 【0082】

セグメント式フィルターは、実施例1および比較例Aで記述したのと同じ方法で加熱して、上述のムライトセメントを生成させた。実施例1Eおよび比較例A Eとともに、この段階では目に見える瑕疵もしくは亀裂を示さなかった。

## 【0083】

それぞれのセグメント式フィルターをキャッシングし(canned)、次いで、2500 rpmおよび4.5バールのB M E P（正味平均等価動力）で作動する4バルブおよびコモンレール噴射系によるフォルクスワーゲン1.9リットル4気筒直接噴射（D I）ディーゼル機関を使用して、同一の形ですすを負荷した。この条件は、排気質量流量約125kg/時および排気温度約300°を出力し、平均中間サイズヨーロッパ乗用車についての一定速度約80km/時による車両運転条件を表している。それぞれのフィルターに、1リットル当たり10グラムのすすを負荷した。

## 【0084】

10

20

30

40

50

上記すすレベルに達すると、セグメント式フィルターの直ぐ上流で排気温度 610 + / - 20 に達するようなポストシリンダー燃料噴射を使用することによって、すすを燃焼除去（再生）する。暴走再生（過酷な熱衝撃）を模擬実験するため、フィルター前後の圧力低下によって示されるすす燃焼が始まるとき直ぐに、機関をアイドリング運転に自動切替えて、後段噴射を非活動状態とする。すすは燃焼し続け、また機関速度は、排気温度がアイドリング状態に安定化されるまで、アイドリングに5分間保持される。

#### 【0085】

この模擬実験した暴走再生の間、それぞれのセグメント式フィルターは、膜からおよびハニカム内の最も熱い場所の、約700と最高温度約1250との最大の温度差を示した。再生後、両DPFを検査した。実施例1Eフィルターは、流路内（ボロスコープにより測定した）、または表面上（倍率200Xの光学顕微鏡によりキャラクタリゼーションした）に、目に見える亀裂または層間剥離を全く示さなかった。暗い流路も観察されなかった。濾過効率は、95~93%の間の実験誤差以内で、そのまま変わらなかった。  
10

#### 【0086】

これに反して、比較例A-Eは、膜表面に多数の垂直および水平亀裂を有し、またいくつかの暗い流路を有していた。さらに、セメント目地の隅部に広範囲の微小亀裂の網目が存在した。セメントとセグメント本体とが分離していることも明らかであった。

#### 【符号の説明】

#### 【0087】

9 ハニカム構造体

20

F1 ハニカムセグメント

15 セメント

100 SDCB試験片

110 V形ノッチ

120 セメント

130 亀裂チップ

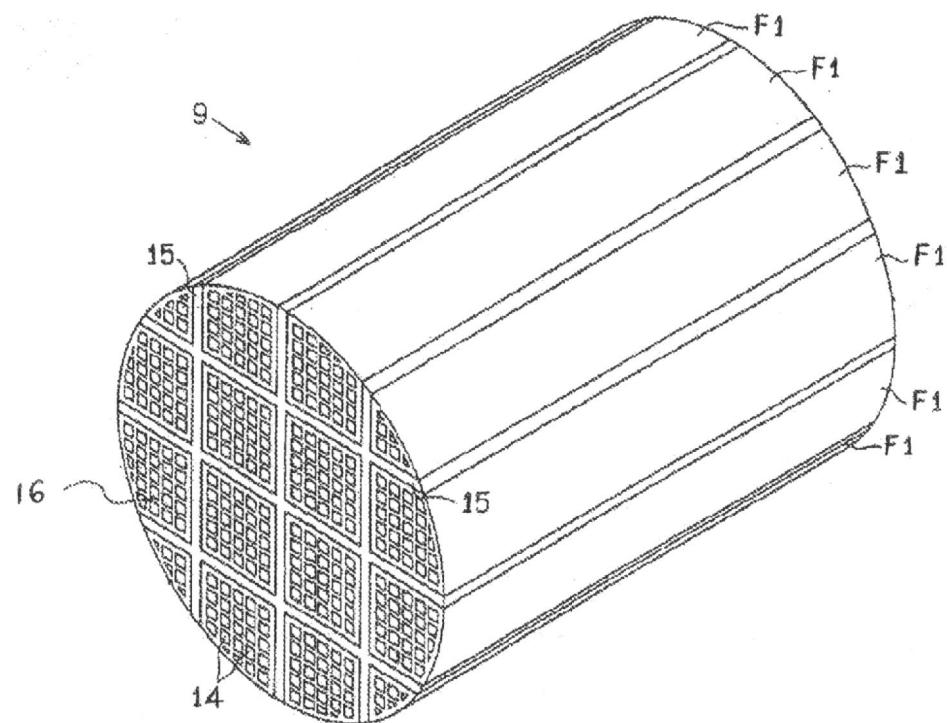
SDCB サンドイッチ型二重片持ちはり

DPF ディーゼル用微粒子フィルター

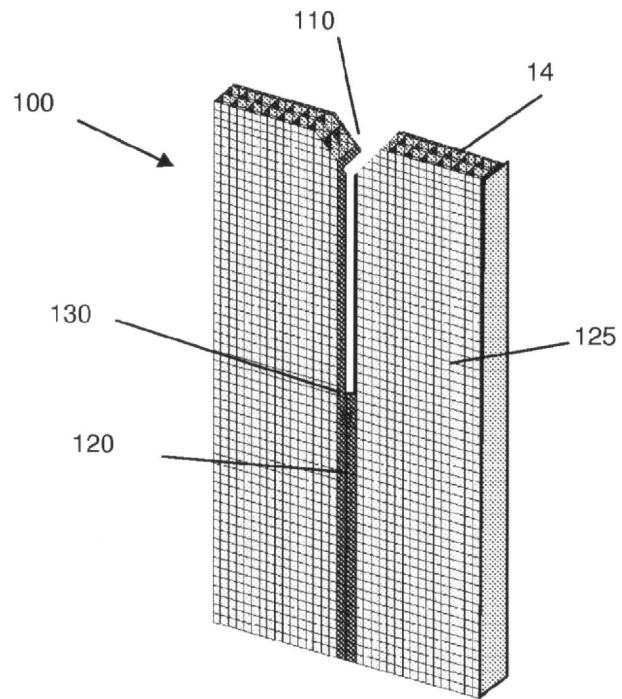
p b w 重量部

【図1】

Figure 1



【図2】

**Figure 2**

---

フロントページの続き

(72)発明者 ピジク , アレクサンダー

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 , ミッドランド , スカボロー レーン 3012

(72)発明者 シンケル , ニコラス

アメリカ合衆国 ミシガン州 48706 , ベイ シティ , イー . ウィルダー ロード 1040

(72)発明者 ブルニエ ジュニア . , アーサー アール .

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 , ミッドランド , リンウッド ドライヴ 711

(72)発明者 ゴス , ジャネット

アメリカ合衆国 ミシガン州 48602 , サギノー , ウィラード ストリート 2323

(72)発明者 ヤン , クワンホ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 , ミッドランド , スティルミドウ レーン 517

審査官 小川 武

(56)参考文献 特表2007-526117 (JP, A)

特表2005-521624 (JP, A)

国際公開第2008/099844 (WO, A1)

国際公開第2007/111280 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C04B 37/00 , 38/00 - 38/10