



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0095960
(43) 공개일자 2012년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 39/20 (2006.01) *B01D 39/00* (2006.01)
C04B 37/00 (2006.01) *F01N 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7014892

(22) 출원일자(국제) 2010년10월27일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년06월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/054184

(87) 국제공개번호 WO 2011/059699
국제공개일자 2011년05월19일

(30) 우선권주장
61/260,043 2009년11월11일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자
피지크 알렉산더
미국 미시건주 48640 미들랜드 스카보로우 레인
3012

챈겔 니콜라스
미국 미시건주 48706 베이 씨티 이 와일더 로드
1040
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인

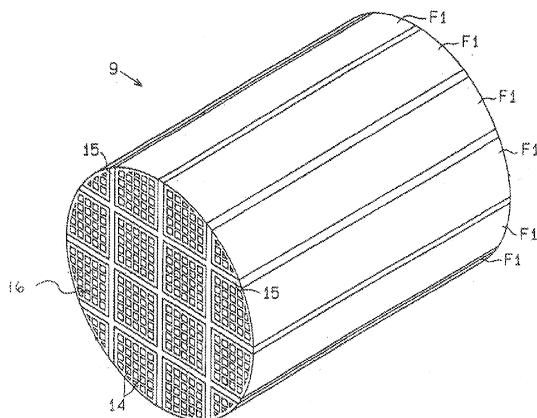
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 내열충격성 세라믹 허니컴 구조물 제조를 위한 개선된 시멘트 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은, 섬유로 구성된 시멘트 층에 의하여 서로 접착된 둘 이상의 개별적인 작은 세라믹 허니컴(honeycomb)으로 구성된, 향상된 세라믹 허니컴 구조물에 관한 것으로서, 상기 시멘트 층은 둘 이상의 상이한 다공성 구역을 갖거나, $0.1 \text{ MPa}^{1/2}/\text{GPa}$ 이상의 인성/영률 비를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

프루니어 쥬니어 아씨 알

미국 미시건주 48640 미들랜드 런우드 드라이브
711

고스 자넷

미국 미시건주 48602 새기노 월라드 스트리트
2323

양 관호

미국 미시건주 48642 미들랜드 스틸메도우 레인
517

특허청구의 범위

청구항 1

섬유로 구성된 시멘트 층에 의하여 서로 접착된 둘 이상의 개별적인 작은 세라믹 허니컴(honeycomb)으로 구성된 세라믹 허니컴 구조물로서, 상기 시멘트 층은 다공성이 다른 둘 이상의 구역을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서,

시멘트가 0.1 이상의 $K_{IC}/\text{인성}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})/\text{영률}(\text{GPa})$ 비율을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 3

제1항에 있어서,

시멘트 층이 더 높은 다공성의 제2 연속 매트릭스 내부에 분산된 더 낮은 다공성 구역을 갖고, 상기 더 낮은 다공성 구역이 약 65% 이하의 다공성을 갖고, 상기 더 높은 다공성 구역이 약 70% 이상의 다공성을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 4

제3항에 있어서,

더 낮은 다공성 구역이 60% 이하의 다공성을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 5

제4항에 있어서,

더 높은 다공성 구역이 75% 이상의 다공성을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 6

제5항에 있어서,

더 높은 다공성 구역이 80% 이상의 다공성을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 7

제6항에 있어서,

더 높은 다공성 구역이 85% 이상의 다공성을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 8

제3항에 있어서,

더 낮은 다공성 구역이 약 300 마이크로미터 이상의 평균 크기를 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 9

제8항에 있어서,

더 낮은 다공성 구역이 약 350 마이크로미터 이상의 평균 크기를 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 10

제2항에 있어서,

시멘트가 0.15 이상의 $K_{IC}/\text{인성}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})/\text{영률}(\text{GPa})$ 비율을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 11

제10항에 있어서,

시멘트가 0.2 이상의 $K_{IC}/\text{인성}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})/\text{영률}(\text{GPa})$ 비율을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 12

제1항에 있어서,

하나 이상의 구역이 미세 균열을 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 13

제12항에 있어서,

미세 균열이 시멘트 층 내부에 파묻힌 입자 주변에 존재하고, 상기 입자가 이들이 파묻힌 시멘트 층과 상이한 열 팽창 계수를 갖는, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 14

제13항에 있어서,

입자가 실리콘 탄화물 입자인, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 15

제14항에 있어서,

더 작은 허니컴이 침형 물라이트인, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 16

제15항에 있어서,

시멘트 층 구역이 침형 물라이트인, 세라믹 허니컴 구조물.

청구항 17

(i) 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 전구체 또는 이들의 조합물로 구성된 응집체로 구성된 제1 섬유 조성물,

(ii) 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 입자형 전구체, 이들의 응집체 또는 이들의 조합물, 및 기공 유도체(porogen)로 구성된 제2 섬유 조성물, 및

(iii) 캐리어 유체

로 구성된 세라믹 시멘트로서,

상기 제1 섬유 조성물의 응집체가 제2 섬유 조성물의 응집체, 무기 섬유, 입자형 전구체 또는 이들의 조합물 보다 5배 이상 큰 평균 크기를 갖는, 세라믹 시멘트.

청구항 18

(a) 제1 허니컴 세그먼트를 하나 이상의 이의 외부 표면 상에서 제17항의 시멘트와 접촉시키는 단계;

(b) 제2 허니컴 세그먼트를 제1 허니컴 세그먼트와 접촉시켜 상기 시멘트가 상기 허니컴 세그먼트들 사이에 위치하고 상기 허니컴 세그먼트들이 접착되도록 하는 단계; 및

(c) 상기 접착된 세그먼트들을 충분히 가열하여 캐리어 유체를 제거하고 제1 및 제2 섬유 조성물을 반응, 결합 또는 이들을 조합시켜 화학적으로 서로 결합된 섬유들로 구성된 시멘트 층에 의하여 상기 세그먼트들을 서

로 접착시키는 단계로서, 상기 시멘트 층이 다공성이 다른 둘 이상의 구역을 갖는 단계를 포함하는 허니컴 구조물의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

제2 섬유 조성물이 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 입자형 전구체 또는 이들의 조합물의 응집체로 구성된, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

제1 및 제2 섬유 조성물의 응집체가 단단한(hard) 응집체인, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

단단한 응집체가 침형 물라이트로 구성된, 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

허니컴 세그먼트가 침형 물라이트인, 방법.

청구항 23

화학적으로 서로 결합된 세라믹 그레인을 포함하는 세라믹 시멘트로서, 상기 시멘트 내의 둘 이상의 구역이 상이한 다공성을 갖고, 상기 시멘트가 0.1 이상의 $K_{IC}/\text{인성}(MPa\cdot m^{1/2})/\text{영률}(GPa)$ 비율을 갖는, 세라믹 시멘트.

청구항 24

제23항에 있어서,

비율이 0.15 이상인, 세라믹 시멘트.

청구항 25

제24항에 있어서,

비율이 0.2 이상인, 세라믹 시멘트.

청구항 26

제1항에 있어서,

시멘트가 세라믹 허니컴 구조물의 외주에 도포되어 표면을 형성하는, 세라믹 허니컴 구조물.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 개선된 내열충격성을 갖는 세라믹 필터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 상기 필터 및 방법은 세라믹 입자형 필터를 함께 조립하여 보다 큰 내열충격성 필터로 제조하기 위한 개선된 세라믹 시멘트의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 출원은, 모든 목적을 위해 본원에서 참고로 인용하는, 2009년 11월 11일자로 출원된 미국 출원 제

61/2760,043 호의 출원일의 이점을 주장한다.

[0003] 디젤 엔진은, 이들의 작동 방식 때문에, 그으름 입자 또는 매우 미세한 응축물 액적 또는 이 둘의 집성체(입자)를 방출할 뿐만 아니라 전형적으로 해로운 가솔린 엔진 배기ガ스(즉, HC 및 CO)를 배출한다. 이러한 "입자들"(이하, 디젤 그으름)에는 응축된 다향 탄화수소가 풍부하며, 이를 중 일부는 발암성일 수 있다.

[0004] 디젤 그으름이 건강에 해롭다는 인식이 디젤 엔진이 제공하는 높은 연료 효율에 대한 요구와 충돌되기 때문에, 방출되는 디젤 그으름의 허용량을 억제하는 규정이 제정되어 왔다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서, 그으름 필터가 사용되고 있다. 이러한 필터를 사용하는 경우, 그으름을 연소시켜 이 필터를 주기적으로 재생해야만 한다. 이러한 그으름의 연소는 축상(axial) 및 방사상(radial) 온도차로 인한 스트레스를 유발하며, 필터의 균열을 야기할 수 있다.

[0005] 이러한 스트레스를 극복하기 위해서, 열 교환기 및 필터와 같은 세라믹 허니컴(honeycomb)은 더 작은 허니컴을 더 큰 허니컴으로 조립함으로써 스트레스 및 허니컴 균열의 가능성을 감소시켰다. 예를 들어, 유럽특허 제 1508355 호에 의해 기술되는 바와 같이 허니컴 사이에 시멘트 층들을 사용하여 열 전도도를 증가시킴으로써, 조립된 허니컴이 도달하는 극한 온도를 감소시킨다. 개선된 열 전도도를 달성하기 위해서, 이러한 시멘트/밀봉층/접착제는 세라믹 입자들을 사용하여 열 질량/전도도 및 작은 허니컴 세그먼트로의 적용의 편의성을 증가시켰다. 미국특허 제 5,914,187 호에 기재된 바와 같이, 종종 이러한 시멘트는 세라믹 섬유, 세라믹 결합제 및 유기 결합제를 포함하여, 소성(firing) 이전의 시멘트의 적용을 촉진시키고(예를 들어, 입자들의 분리(segregation)를 감소시키고) 시멘트의 인성(toughness)과 같은 일부 기계적 특성을 개선시킨다.

[0006] 불행하게도, 이러한 증강 물질의 사용은 시멘트 사용상의 문제점이나 효율 감소를 야기한다. 예를 들어, 유기 결합제의 사용은 시멘트에서 입자 분리의 감소를 돋지만, 부품의 제조 공정을 느리게 하고 또한 유기물의 연소로 인한 열 구배 및 배기 가스로 인한 압력으로부터 유발되는 손상의 위험이 있기 때문에 제거되어야만 한다. 섬유의 사용 또한 시멘트 층의 열 질량 및 열 전도도를 감소시키는 경향이 있는데, 이는 비효율적인 충전성과 과도한 점도의 증가 없이 섬유를 캐리어(carrier) 유체로 충분히 담지시키는 것이 불가능한 데에서 기인한다.

[0007] 따라서, 전술한 하나 이상의 문제점을 방지하는, 더 작은 세라믹 허니컴으로부터 조립된 더 큰 허니컴 및 방법을 제공하는 것이 요구되었다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 하나의 측면은, 섬유로 구성된 시멘트 층에 의해 서로 접착된 둘 이상의 개별적인 작은 세라믹 허니컴(허니컴 세그먼트)으로 구성된 세라믹 허니컴 구조물로서, 상기 시멘트 층이 다공성이 다른 둘 이상의 구역을 갖는다. 구체적인 실시양태에서, 상기 시멘트가 물라이트 섬유의 연속 매트릭스에 의해 둘러싸인 물라이트 섬유의 분리구역을 갖고, 상기 물라이트 섬유의 분리구역이 물라이트 섬유의 연속 매트릭스보다 낮은 다공성을 갖는다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은,

[0010] a) 제1 허니컴 세그먼트를 하나 이상의 이의 외부 표면 상에서 (i) 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 전구체 또는 이들의 조합물로 구성된 응집체로 구성된 제1 섬유 조성물, (ii) 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 입자형 전구체 또는 이들의 조합물, 및 기공 유도체(porogen)로 구성된 제2 섬유 조성물, 및 (iii) 캐리어 유체로 구성된 시멘트와 접촉시키는 단계,

[0011] (b) 제2 허니컴 세그먼트를 제1 허니컴 세그먼트와 접촉시켜 상기 시멘트가 상기 허니컴 세그먼트들 사이에 위치하고 상기 허니컴 세그먼트들이 접착되도록 하는 단계,

[0012] (c) 상기 접착된 세그먼트들을 충분히 가열하여 캐리어 유체를 제거하고 제1 및 제2 섬유 조성물을 반응, 결합 또는 이들을 조합시켜 화학적으로 서로 결합된 섬유들로 구성된 시멘트 층에 의하여 상기 세그먼트를 서로 접착시키는 단계로서, 상기 시멘트 층이 다공성이 다른 둘 이상의 구역을 갖는, 단계

[0013] 를 포함하는 허니컴 구조물의 제조 방법이다.

[0014] 또 다른 측면에서, 본 발명은

[0015] (a) 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 전구체 또는 이들의 조합물로 구성된 응집체로 구성된 제1 섬

유 조성물을 형성하는 단계, 및

[0016] (b) 제1 섬유 조성물, (ii) 무기 섬유 또는 가열 시 무기 섬유를 형성하는 입자형 전구체 및 기공 유도체(porogen)로 구성된 제2 섬유 조성물, (iii) 캐리어 유체를 혼합하는 단계

[0017] 를 포함하는 세라믹 시멘트의 제조 방법으로서, 혼합 동안 상기 응집체가 실질적으로 분쇄되지 않는, 방법이다.

[0018] 본 발명의 추가적인 측면은, 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 전구체 또는 이들의 조합물로 구성된 응집체로 구성된 제1 섬유 조성물, 및 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 입자형 전구체 또는 이들의 조합물 및 기공 유도체로 구성된 제2 섬유 조성물을 갖는 캐리어 액체를 포함하는 세라믹 시멘트로서, 상기 응집체가 실질적으로 개별 섬유 또는 전구체로 분쇄되지 않으면서 캐리어 유체 내에 잔류하는 세라믹 시멘트이다.

[0019] 마지막 측면은, 화학적으로 서로 결합된 세라믹 그레인(grain)을 포함하는 세라믹 시멘트로서, 상기 시멘트가 시멘트 내부에 다공성이 다른 둘 이상의 구역을 갖고, 상기 시멘트가 0.1 이상의 $K_{IC}/\text{인성}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})/\text{영률}$ (Young's modulus)(GPa) 비율을 갖는다.

[0020] 세라믹 허니컴 구조물은 열 교환기, 촉매 지지체 및 필터(예를 들어, 용융 금속 및 그으름 필터)와 같이 고온 기체 또는 액체에 대한 저항성이 요구되는 어떠한 용도로도 사용될 수 있다. 상기 시멘트는 전술한 허니컴 구조물과 같은 개선된 내열충격성이 요구되는 다공성 세라믹을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 상기 시멘트는 허니컴 구조물 또는 허니컴 단일체(monolith)의 외주(outer periphery)(표면)(개방 채널 말단(open channel end)은 제외한다)을 코팅하여 치수적 허용 오차(dimensional tolerance), 내열충격성 또는 이들의 조합을 향상시키는 데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 허니컴 구조물의 투시도이다.

도 2는 세라믹 허니컴 구조물로부터 잘라낸 시멘트의 인성(K_{IC})을 측정하는 데 사용되는 샘플의 예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 세라믹 시멘트

[0023] 본 발명의 시멘트는 제1 섬유 조성물 및 제2 섬유 조성물을 갖는 캐리어(carrier) 액체를 포함한다. 캐리어 액체는, 예를 들어, 물, 임의의 유기 액체, 예컨대 알콜, 지방족 물질, 글리콜, 케톤, 에터, 알데하이드, 에스터, 방향족 물질, 알켄, 알킨, 카복실산, 카복실산 클로라이드, 아미드, 아민, 나이트릴, 나이트로, 살파이드, 살폭사이드, 살폰, 유기금속성 물질 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게, 캐리어 유체는 물, 지방족 물질, 알켄 또는 알콜이다. 더욱 바람직하게, 액체는 알콜, 물, 또는 이들의 조합물이다. 알콜이 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 메탄올, 프로판올, 에탄올 또는 이들의 조합물이다. 가장 바람직하게는, 캐리어 유체는 물이다.

[0024] 사용되는 캐리어 유체의 총량은 후술하는 것과 같은 기타 유기 첨가제, 시멘트 내 제1 및 제2 섬유 조성물의 고체 담지량, 및 세그먼트들을 서로 접촉시키는데 사용되는 기법에 따라 넓은 범위에서 변할 수 있다. 캐리어 액체의 총량은 일반적으로 시멘트의 무기 분획의 약 40 부피% 이상 내지 약 90 부피% 이하이다.

[0025] 시멘트 내 제1 섬유 조성물은 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 전구체 또는 이들의 조합물로 구성된 응집체로 구성된다. 상기 응집체는 단단한(hard) 응집체거나 무른(soft) 응집체일 수 있다.

[0026] 단단한 응집체는 개별 그레인 또는 섬유가 세라믹 결합(예를 들어, Si-O-Si)에 의해 서로 결합된 것들이고, 이들을 구성 성분으로 분해하기 위해서 일반적으로 상당한 에너지 주입이 필요하다(예를 들어, 불 밀링, 마쇄, 파쇄이고, 단순한 혼합 전단 에너지가 아니다). 무른 응집체는 개별 그레인, 입자, 또는 섬유가 세라믹 결합 이외의 결합, 예컨대, 수소 결합, 반 테르 빌스 힘 등에 의해 결합된 것들로서, 적합한 용매 내에서 충분한 전단(혼합)으로 단순히 혼합함으로써 이러한 응집체를 작은 구성 성분으로 분해할 수 있다.

[0027] 시멘트, 특히 무른 응집체가 사용될 때, 응집체간의 결합을 방해하거나 용매화하지 않는 캐리어 액체가 선택

된다. 예를 들어, 무른 응집체가 주로 수소 결합에 의해 서로 결합되면, 캐리어 액체는 바람직하게는, 무른 응집체의 수소 결합을 용매화하지 않는 예컨대 알칸과 같은 비-극성 액체이다. 바람직하게, 상기 응집체는 단단한 응집체이다.

[0028] 특정 양태에서, 상기 응집체는 무기 섬유 또는 무기 섬유 전구체의 단단한 응집체이다. 이러한 응집체는 개별 섬유 또는 섬유를 생성하는 입자를 가열하여 세라믹 결합을 형성함으로써 섬유를 제조될 수 있다. 이러한 결합은 세라믹 결합 상, 예컨대 비정질 또는 결정질 상 결합 상(실례로, 알루미네이트, 실리케이트 또는 알루미노실리케이트)의 사용에 의해 촉진될 수 있다.

[0029] 결합 상을 갖는 단단한 응집체는 큰 몸체를 형성하고, 요구되는 크기의 섬유와 함께 세라믹 결합이 섬유를 서로 결합시킬 때까지 이러한 구조를 가열하여 제조될 수 있다. 이후, 공지된 방법으로 상기 큰 몸체를 연마하고(예를 들어, 볼 밀) 필요한 크기로 분급한다(예를 들어, 체(sieve)). 단단한 응집체는 또한 스프레이 드레이팅과 같은 공지된 방법으로 섬유 또는 섬유 전구체를 성형 및 사이징(sizing)하고, 가열함으로써 형성될 수 있다. 상기 양태에서, 가열은 섬유를 세라믹 결합시키기 충분한 온도이지만, 너무 높아 섬유가 실질적으로 변성되거나 용융되지 않는 온도인, 통상적으로 약 600 °C 이상, 700 °C 이상 또는 800 °C 이상 내지 약 1800 °C 이하, 1700 °C 이하, 1600 °C 이하, 1500 °C 이하, 1400 °C 이하 또는 1300 °C 이하이다.

[0030] 특정 양태에서, 물라이트는, 예컨대 본원에 참고로 인용되는 미국특허 제5,194,154호; 제5,173,349호; 제5,198,007호; 제5,098,455호; 제5,340,516호; 제6,596,665호 및 제6,306,335호; 미국 특허공개 제2001/0038810호; 및 국제 PCT 공개공보 제W0 03/082773호에 기재된 바와 같이, 침형 그레인(본원에서는 섬유)을 갖도록 형성되고, 이후 공지된 방법에 의해 파쇄(crush), 연마 또는 밀링되고, 공지된 방법에 의해 필요한 크기로 분류된다.

[0031] 결합 상이 사용될 경우, 예를 들어, 가열 시 상기 결합 상을 형성하는 콜로이드일 수 있다. 콜로이드는 1 마이크로미터 미만의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 의미한다. 콜로이드는 결정질 또는 비정질일 수 있다. 바람직하게, 상기 콜로이드는 비정질이고, 시멘트와 세그먼트가 세라믹 결합되는 가열 온도에 따라서 이러한 콜로이드는 비정질 또는 결정화될 수 있는 것으로 이해된다.

[0032] 콜로이드는 바람직하게 실리케이트, 알루미네이트, 알루미노실리케이트 줄이다. 바람직하게, 콜로이드는 염기성 pH를 갖는 실리카 콜로이드 또는 실리카 줄로 일반적으로 지칭되는 것으로, 양이온(알칼리 또는 암모늄) 안정화된 또는 이를 조합의 실리케이트 안정화된 줄이다. 이러한 실리카 콜로이드의 표면 전하는 공지된 전기이동(electrophoretic) 기법에 의해 측정시 음성(negative)이다. 줄이 알루미나 줄/콜로이드인 경우, 산성 pH를 갖는 줄이 바람직하며, 여기서 알루미나 입자는 전기이동 기법에 의해 측정시 양전하를 갖는다. 당업계에 공지된 예시적인 콜로이드로는, 상품명 카실 앤드 엔(KASIL and N, 미국 팬실바니아주 벨리 포즈 피오팍스 840 소재의 PQ 코포레이션(PQ Corporation)에서 입수가능); 잭실(ZACSIL, 미국 오하이오주 클리브랜드 인디펜던스 로드 2981 소재의 재클론 인코포레이티드(Zaclon Incorporated)에서 입수가능); 나트륨 실리케이트(Sodium Silicates, 미국 텍사스주 달拉斯 엘비제이 프리웨이 5005 옥시덴탈 타워 소재의 옥시덴탈 케미칼 코포레이션(Occidental Chemical Corporation)에서 입수가능); 니아콜 넥실 콜로이달 실리카 및 A120 콜로이달 알루미나(미국 매사추세츠주 애쉬랜드 소재의 니아콜 나노테크콜로지 인코포레이티드(Nanotechnologies Inc.)에서 입수가능) 및 아렘코(Aremco) 644A 및 644S(미국 뉴욕주 벨리 코티지 소재의 아렘코 프로덕츠 인코포레이티드에서 입수가능)를 들 수 있다.

[0033] 예를 들어 상기 결합 상을 갖는 상기 응집체를 제조하기 위해 섬유가 사용될 경우, 상기 섬유는 통상적으로 약 20 마이크로미터 이상, 50 마이크로미터 이상, 100 마이크로미터 이상, 150 마이크로미터 이상, 200 마이크로미터 이상 또는 225 마이크로미터 이상 내지 약 900 마이크로미터 이하, 800 마이크로미터 이하, 700 마이크로미터 이하, 600 마이크로미터 이하, 500 마이크로미터 이하 또는 400 마이크로미터 이하의 평균 길이를 갖는다. 또한, 비록 섬유 길이의 분포가 넓어도, 전형적으로 약 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상 내지 실질적으로 전부(예를 들어, 섬유의 1% 미만)의 섬유가 100 내지 500 마이크로미터 사이의 길이를 갖는다. 일반적으로, 섬유의 섬유 직경은 약 0.1 마이크로미터 내지 약 20 마이크로미터이다. 섬유 직경은 약 0.2 마이크로미터 이상, 0.4 마이크로미터 이상, 0.6 마이크로미터 이상, 0.8 마이크로미터 이상, 1 마이크로미터 이상, 2 마이크로미터 이상 또는 4 마이크로미터 이상 내지 18 마이크로미터 이하, 15 마이크로미터 이하, 12 마이크로미터 이하, 10 마이크로미터 이하 또는 8 마이크로미터 이하일 수 있다. 섬유는 또한 약 10 이상의 길이/직경 종횡비(aspect ratio)를 갖는다. 유사하게, 후술하는 바와 같이, 전구체가 사용되고 이후 가열되어 세라믹 허니컴 세그먼트를 서로 접착시키는 섬유를 형성할

경우, 이와 같이 형성된 섬유의 크기는 상기 기재한 섬유와 유사한 크기를 갖는다.

[0034] 섬유는 당업계에 공지된 임의의 유용한 무기 섬유일 수 있다. 섬유는 비정질 또는 결정질 또는 이들의 조합일 수 있다. 미국특허 제5,322,537호에 기재된 바와 같이, 섬유는 초기에 비정질이나, 가열 또는 운전 중(예를 들어, 디젤 입자 트랩) 사용 시, 어느 정도 결정화된다. 일반적으로, 섬유는 비정질 실리케이트 또는 알루미노실리케이트 섬유이며, 이들은 결정화되어 섬유 내부에서 예를 들어 물라이트 결정을 형성하거나 가질 수 있고, 유리에 의해 둘러싸일 수 있다. 섬유는 또한 다른 화합물, 예컨대 희토류, 지르코늄, 알칼리 토류를 상당한 부피로 함유할 수 있다(즉, 1몰% 초과, 바람직하게 약 2몰% 이상, 3몰% 이상, 4몰% 이상, 5몰% 이상, 7몰% 이상, 또는 10몰% 이상 내지 약 40 몰% 이하). 구체적인 예로는, 상품명 파이버프랙스(FIBERFRAX, 미국 뉴욕주 나이아가라 폴 소재의 유니프랙스 엘엘씨(Unifrax LLC)에서 입수가능)로 입수가능한 알루미노실리케이트 섬유; 유니프랙스로부터 입수 가능한 상품명 이소프랙스(ISOFRAX)로 시판 중인 알칼리 토류 섬유(Mg-실리케이트 섬유), 및 사필 리미티드(Saffil LTD; 영국 체사이어 소재)로부터 입수가능한 사필(SAFFIL)(예를 들어, 사필 RF) 알루미나 섬유를 들 수 있다.

[0035] 시멘트는 또한 제2 섬유 조성물로 구성된다. 제2 섬유 조성물은 무기 섬유, 가열 시 무기 섬유를 형성하는 입자형 전구체 또는 이들의 조합물, 및 기공 유도체(porogen)로 구성된다. 무기 섬유는 본원에서 제1 섬유 조성물에 대해 기재된 임의의 것들일 수 있다. 입자형 전구체 또한 제1 섬유 조성물에 대해 기재된 것들 및 하기에서 보다 자세히 기재된 것들과 동일한 것일 수 있다. 일 양태에서, 입자형 전구체는 미국 특허공개 제2006/0197265호에 기재된 물라이트를 형성하는 전구체이다. 일반적으로, 이러한 물라이트를 형성하는 혼합물은 점토(즉, 수화된 알루미늄 실리케이트) 및 전구체 화합물, 예컨대 알루미나, 실리카, 알루미늄 트라이플루오라이드, 플루오로토파즈 및 제올라이트로 구성된다. 바람직하게, 전구체 화합물은 점토, 실리카, 알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 혼합물은 점토 및 알루미나로 구성된다.

[0036] 물라이트 제조를 위한 이러한 혼합물은 또한 성질 강화 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 성질 강화 화합물은, 산화물 또는 물라이트 혼합물이 공기 중에서 가열될 때 산화물을 형성하는 임의의 화합물일 수 있고, 상기 화합물은 Mg, Ca, Fe, Na, K, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Y, Sc, La 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소를 함유한다. 열거된 원소에서 Al과 Si가 없으므로, 상기 화합물은 반드시 전구체 화합물은 아니다(즉, 점토 또는 알루미나가 아님). 성질 강화 화합물은 산화물, 무기 금속 염(예를 들어, 염화물, 불화물, 질산염, 염소산염, 탄산염) 또는 아세트산염과 같은 유기 금속 화합물일 수 있다. 바람직하게, 상기 화합물은 산화물, 수산화물, 질산염, 아세트산염, 탄산염 또는 이들의 조합이다. 가장 바람직하게, 상기 화합물은 산화물이다. 특정 바람직한 양태에서, 상기 성질 강화 화합물을 활석(talc)(수화 Mg 실리케이트)이다. 활석이 성질 강화 화합물로서 사용될 때, 활석 내에 Si가 존재하므로 전구체 화합물에서의 Si 양은 조절되어야 한다.

[0037] 제2 섬유 조성물은 또한 기공 유도체(porogen)로 구성된다. 기공 유도체는 캐리어 액체가 쉽게 제거되는 온도에서(예를 들어, 캐리어 액체로서 물이 사용될 때 100 °C) 임의의 고체 입자형 물질이고, 적합한 대기에서 충분한 가열 시 기공 유도체 입자의 일반적 모양의 공극을 남기고 시멘트로부터 제거된다. 적합한 기공 유도체의 예는 세라믹 업계에서 공지된 것으로서, 예를 들어 탄소(예를 들어, 흑연질(graphitic) 또는 비정질), 가루(예를 들어, 목재, 밀 및 쌀), 합성 유기 중합체 입자/비드(bead)(예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 및 폴리스타이렌)를 포함한다.

[0038] 기공 유도체는 필수적으로 제1 및 제2 섬유 조합물 응집체의 다공성으로 들어가지 못하는 크기이다. 기공 유도체의 평균 등가 구형 직경은 일반적으로 세라믹 시멘트 내의 최소 응집체 크기의 약 절반 이상 시멘트 내의 최대 응집체 크기 이하이다. 통상적으로, 기공 유도체는 약 1 마이크로미터 이상, 2 마이크로미터 이상, 3 마이크로미터 이상, 4 마이크로미터 이상, 5 마이크로미터 이상, 10 마이크로미터 이상, 20 마이크로미터 이상, 25 마이크로미터 이상 또는 50 마이크로미터 이상 내지 1000 마이크로미터 이하, 750 마이크로미터 이하, 500 마이크로미터 이하, 400 마이크로미터 이하, 300 마이크로미터 이하, 250 마이크로미터 이하 또는 200 마이크로미터 이하이다.

[0039] 기공 유도체는 제2 섬유 조성물 내에 존재하여 시멘트가 가열된 후 하기 기재된 고 다공성을 갖는 구역을 형성한다. 통상적으로, 제2 섬유 조성물로부터 시멘트 내의 기공 유도체의 양은 시멘트 무기 분획(가열 후 시멘트 층을 형성하거나 남아있는 분획들)의 1 부피% 이상이다. 바람직하게, 기공 유도체의 양은 시멘트 무기 분획의 약 2% 이상, 3% 이상, 4% 이상, 5% 이상, 6% 이상, 7% 이상, 8% 이상, 9% 이상, 10% 이상, 15% 이상,

20% 이상, 25% 이상 또는 심지어 50% 이상이고, 일반적으로 약 80% 이하이다.

[0040] 바람직하게, 제1 섬유 조성물의 응집체는 제2 섬유 조성물의 응집체 크기의 약 5배 이상, 6배 이상, 7배 이상, 8배 이상, 9배 이상, 10배 이상, 15배 이상, 20배 이상 또는 심지어 25배 이상의 평균 구형 직경을 갖는다. 이는 특히, 제1 및 제2 섬유 조성물 응집체가 유사하거나 동일한 미세구조를 갖는 단단한 응집체일 때 바람직하다. 이는 시멘트의 필요한 다공성 형성을 유발하여 제1 섬유 조성물의 큰 응집체는 응집체 내부에 작은 다공성을 갖고, 제2 섬유 응집체는 더 작은 제2 섬유 조성물 응집체에 의해 결합된 큰 다공성을 갖는 매트릭스를 형성한다.

[0041] 섬유를 제조하는 전구체와 대조적으로 응집체 제조를 위하여 섬유가 사용될 때, 통상적으로 섬유는 우선 상기 기재한 것과 같이 요구되는 크기로 분쇄된다. 임의의 적합한 방법, 예컨대 볼/페블(pebble) 밀링, 마쇄, 제트 밀링 등이 그러한 특정 방법에 대해 당업자에게 자명한 조건에서 사용될 수 있다.

[0042] 예를 들면, 전술한 파이버프랙스(FIBERFRAX) 또는 이소프랙스(ISOFRAX)와 같은 시판 중인 섬유가 지르콘, 알루미나, 석영 골재, 지르코니아 또는 유해한 불순물을 도입하지 않는 임의의 기타 분쇄 매체를 사용하여 볼 밀에서 건식 분쇄된다.

[0043] 이후, 적당한 길이의 섬유는 통상적으로 캐리어 유체 내에서 비정질 콜로이드 무기 입자와 혼합되어 전술한 바와 같이 형성된 시멘트 및 응집체를 생성한다.

[0044] 시멘트는 예컨대 세라믹 페이스트를 제조하기 위해 당업계에 공지된 다른 유용한 성분들을 함유할 수 있다. 다른 유용한 성분들의 예로는, 분산제, 해교제, 응집제, 가소화제, 소포제, 윤활제 및 방부제, 예컨대 제이.리드, 존 월리 및 선즈 저자의 "세라믹 공정 원리의 개요"(NY, 1988)의 10 내지 12장에 기재된 것을 포함한다. 유기 가소화제가 사용되는 경우, 폴리에틸렌 글리콜, 지방산, 지방산 에스터 또는 이들의 조합이 바람직하다.

[0045] 시멘트는 추가로 결합제를 함유할 수 있다. 결합제의 예로는 셀룰로즈 에터, 예컨대 제이.리드, 존 월리 및 선즈 저자의 "세라믹 공정 원리의 개요"(NY, 1988)의 11장에 기술된 것을 들 수 있다. 바람직하게, 상기 결합제는 예컨대 상품명 메토셀(METHOCEL) 및 에토셀(ETHOCEL)로서 더 나중 케미칼 사(The Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 메틸셀룰로즈 또는 에틸셀룰로즈이다. 바람직하게, 결합제는 캐리어 액체에 용해된다.

[0046] 시멘트는 반응하여 섬유를 형성하지는 않지만 유리하게 필요한 성질을 부가할 수 있는 다른 무기 입자를 함유할 수 있다. 예를 들어, 입자들은 상이한 열 팽창 계수를 가져서 서로 결합된 허니컴 구조물이 생성되고 냉각되면, 하기 기술할 시멘트 층에서 미립자 주변의 국부 미세 균열이 발생한다. 이러한 "비활성" 입자는 일반적으로 직경 약 0.2 마이크로미터 이상 내지 약 250 마이크로미터 이하의 크기 및 약 10 이하의 종횡비를 갖고, 일반적으로 결정질이다. 상기 입자들은 섬유 또는 세그먼트가 서로 결합하는데 중요하게 기여하지 않지만, 결합 상에 의하여 섬유 및 세그먼트와 함께 결합할 수 있다. 이러한 다른 무기 입자의 예는 알루미나, 실리콘 탄화물, 실리콘 질화물, 물라이트, 코디어라이트(cordierite) 및 알루미늄 티탄산염이다. 특정 양태에서, 입자는 물라이트 시멘트 층에서 실리콘 탄화물이다.

[0047] 시멘트는 일반적이고 바람직하게 전단 담화(shear thinning) 거동을 보인다. 전단 담화란 높은 전단 속도에서의 점도가 낮은 전단 속도에서의 점도보다 낮은 것을 의미한다. 예시적으로, 낮은 전단 속도(즉, 약 5s^{-1})에서의 점도는 통상적으로 약 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, $25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, $75 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 또는 심지어 $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상이고, 높은 전단 속도(즉, 약 200s^{-1})에서의 점도가 통상적으로 약 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하, $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하, $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하, $0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하, 또는 심지어 $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하이다. 이러한 점도 측정치는 본원에 기술된 바와 같은 전단 속도 및 점도에서 이러한 시멘트를 측정하기 위한 유량계에 의해 측정될 수 있다.

[0048] 본원에 기재된 시멘트가 충분히 가열되어 세라믹을 형성할 때(화학적 결합), 세라믹 시멘트는 화학적으로 서로 결합된 세라믹 그레인을 포함하도록 생성되고, 상기 시멘트는 시멘트 내부에 상이한 다공성을 갖는 둘 이상의 구역을 갖고, 시멘트는 0.1 이상의 $K_{IC}/\text{인성}(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})/\text{영률}(\text{GPa})$ 비를 갖는다. 이러한 비율은 놀랍게도 본원에 기재된 세라믹 허니컴 구조물이 물라이트와 같은 높은 열 팽창 계수를 갖는 세라믹에 대해서도 우수한 내열충격성을 갖도록 한다. 바람직하게, 상기 비율은 0.15 이상 또는 심지어 0.2 이상이다.

[0049] 허니컴 구조물

- [0050] 더 작은 세라믹 허니컴 F1(즉, 허니컴 세그먼트)은 예를 들어 디젤 그으름의 필터링과 관련된 분야에 공지된 바와 같은 임의의 적합한 다공성 세라믹일 수 있다. 예시적인 세라믹으로는 알루미나, 지르코니아, 규소 탄화물, 규소 질화물 및 알루미늄 질화물, 규소 옥시나이트라이드 및 규소 카보나이트라이드, 뮬라이트, 코르디어라이트, 베타 스포듀민, 알루미늄 티타네이트, 스트론튬 알루미늄 실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트를 포함한다. 바람직한 다공성 세라믹체는 규소 탄화물, 코르디어라이트, 알루미늄 티탄산염, 물라이트 또는 이들의 조합물을 포함한다. 규소 탄화물은 바람직하게는 미국특허 제6,669,751 B1호, 유럽 공개 제1142619호, 국제 공개 제WO 2002/070106 A1호에 기술된 것이다. 다른 적합한 다공체(porous body)는 미국특허 제4,652,286호; 미국특허 제5,322,537호; 국제 공개 제WO 2004/011386 A1호; 국제 공개 제WO 2004/011124 A1호; 미국특허 제2004/0020359 A1호 및 국제 공개 제WO 2003/051488 A1호에 기재되어 있다.
- [0051] 물라이트는 바람직하게 침형 미세구조를 갖는 물라이트이다. 이러한 침형 세라믹 다공체의 예로는 미국특허 제5,194,154호; 제5,173,349호; 제5,198,007호; 제5,098,455호; 제5,340,516호; 제6,596,665호 및 제6,306,335호; 미국특허 공개 제2001/0038810호; 및 국제 PCT 공개 제WO 03/082773호에 의해 기재된 것을 포함한다.
- [0052] 허니컴 세그먼트 F1을 구성하는 세라믹은 일반적으로 약 30% 내지 85%의 다공도를 갖는다. 바람직하게, 상기 다공성 세라믹은 약 40% 이상, 더욱 바람직하게 약 45% 이상, 더욱 바람직하게 약 50% 이상, 가장 바람직하게 약 55% 이상이고, 바람직하게 약 80% 이하, 더욱 바람직하게 약 75% 이하, 가장 바람직하게 약 70% 이하의 다공도를 갖는다.
- [0053] 허니컴 구조물(9)내 세그먼트 F1은 세라믹 열교환기, 촉매 및 필터 분야에 공지된 것과 같은 임의의 유용한 양, 크기, 배열 및 형태일 수 있고, 그 예로는 미국특허 제4,304,585호; 미국특허 제4,335,783호; 미국특허 제4,642,210호; 미국특허 제4,953,627호; 미국특허 제5,914,187호; 미국특허 제6,669,751호; 및 미국특허 제7,112,233호; 유럽특허 제1,508,355호; 유럽특허 제1,508,356호; 유럽특허 제1,516,659호; 및 일본특허 공개 제6-47620호에 기재되어 있다. 추가로, 세그먼트 F1은 앞서 언급한 분야 및 미국특허 제4,416,676호 및 미국특허 제4,417,908호에 기재된 바와 같은 임의의 유용한 크기 및 형태를 갖는 채널(14)을 가질 수 있다. 벽(16)의 두께는 전술한 바 및 미국특허 제 4,329,162 호에 기술된 바와 같이 임의의 유용한 두께일 수 있다.
- [0054] 시멘트 층(15)의 두께는 앞 단락의 첫번째 문장의 분야에서 기술한 바와 같이 임의의 유용한 두께일 수 있다. 시멘트는 연속성 또는 불연속성일 수 있다(불연속성의 예는 미국특허 제 4,335,783 호에 기술되어 있다). 통상적으로, 시멘트 층(15)의 두께는 약 0.1 mm 내지 약 10 mm이다. 통상적으로, 층의 두께는 0.2 mm 이상, 0.5 mm 이상, 0.8 mm 이상 또는 1 mm 이상 내지 약 8 mm 이하, 6 mm 이하, 5 mm 이하, 4 mm 이하 또는 3 mm이다.
- [0055] 세그먼트 F1은 시멘트 층(15)에 의해 서로 접착된다. 시멘트 층은 상이한 다공성의 둘 이상의 별개의 구역을 갖는다. 통상적으로, 더 낮은 다공성(예를 들어, 제1 섬유 조성물) 구역 내의 다공도 양은 더 높은 다공성 구역(제2 섬유 조성물)에서보다 5% 이상 낮은(65% 다공성 대 70% 다공성) 다공도를 갖는다. 통상적으로, 다공성 차이는 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상 또는 심지어 25% 이상이다. 통상적으로 더 낮은 다공성 구역은 65% 이하, 60% 이하 또는 심지어 55% 이하의 다공성을 갖고, 더 높은 다공성 구역은 통상적으로 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상 또는 심지어 85% 이상이다.
- [0056] 특정 양태에서, 더 높은 다공성 구역은 시멘트 층(15) 내부의 분산된 도메인(domain)(예를 들어, 제1 섬유 조성물의 응집체에 대응)을 갖는 연속 매트릭스이다. 통상적으로, 더 낮은 다공성 구역 또는 도메인의 도메인은 적합한 현미경 기술에 의해 측정 시 약 250 마이크로미터 이상, 300 마이크로미터 이상, 350 마이크로미터 이상, 400 마이크로미터 이상, 500 마이크로미터 이상 또는 심지어 1000 마이크로미터 이상의 평균 직경을 갖는다. 일반적으로, 시멘트 층(15) 내부의 더 높은 다공성 구역의 양은 시멘트 층(15)의 약 10 부피% 내지 약 90 부피%이고, 바람직하게 시멘트 층(15)의 약 50% 내지 약 80%이다.
- [0057] 놀랍게도, 시멘트 층(15)는, 균일한 다공성 분포를 갖는 시멘트에 비하여 특정 영률에서 더 큰 인성 및 더 높은 기계적 완전성(integrity)을 갖는다. 발명을 제한하지 않으면서 연속적인 높은 다공성 매트릭스는 카타스트로픽(catastrophic) 균열 성장의 발생 전에 더 높은 변형(strain)을 허용하는 높은 컴플라이언스(compliance)(낮은 모듈러스)를 제공하는 것으로 믿어진다. 더 높은 컴플라이언스는 또한 시멘트 내부의 고밀도 응집체 주위의 시멘트 내 미세균열 때문일 수 있다. 분리된 고밀도 응집체는 또한 상기 고밀도 응집체 주변의 균열을 막아서 시멘트의 인성을 향상시킬 수 있다. 또한, 낮은 다공성 매트릭스 내부에 분산된 고밀도 응집체는 종합적으로 더 강성의 시멘트를 가능하게 할 수 있고, 이는 서로 결합된 필터의 기계적 완전성에

도움을 줄 수 있다.

[0058] 일반적으로, 더 높은 다공성 구역의 모듈러스는 더 낮은 다공성 구역의 모듈러스보다 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상, 30% 이상 또는 심지어 50% 이상 낮다. 복합 시멘트의 결합 모듈러스는 두 상의 부피 분획에 의존하고 이를 사이 어딘가에 위치한다. 그러나, 특정 모듈러스(다양한 다공성의 두 개의 상을 이용하여 제조된 시멘트에서 수득)에서, 대응하는 파괴 인성은 동일한 모듈러스의 균일한 물질(전반적으로 단일 다공성의 시멘트)보다 크다. 이는 동일한 파괴 인성의 시멘트 물질이 이들이 두 개의 분리된 다공성 구역을 갖는지 하나의 구역만을 갖는지에 따라 상이한 모듈러스 값을 갖는 것을 의미한다. 예시적으로, 본 발명 시멘트는 약 1 GPa과 동일한 영률에서 $0.25 \text{ MPa}^{\frac{1}{m}}$ 의 인성에 이를 수 있다. 대조적으로, 동일한 인성에 도달하기 위하여, 섬유 기반 균일 시멘트의 영률은 통상적으로 약 2 내지 3 GPa 이상이고, 균일한 입자 기반 시멘트는 약 4.5 내지 6.0 GPa이다.

[0059] 일반적으로, 본 발명의 시멘트는 시멘트 인성에 영향을 주지 않고 150% 감소(유사 다공성 섬유 함유 시멘트를 본 발명의 시멘트와 비교) 및 500% 감소된(유사 다공성 1-상 입자 기반 시멘트를 본 발명의 시멘트와 비교) 모듈러스를 갖는다. 특정 인성에서 이러한 낮은 모듈러스는 연소하여 제거하기 전에 더 많은 그으름이 보유될 수 있도록 한다. 본원에서 사용되는 인성은 하기 실시예에서 참조한 것과 같은 자명한 방법으로 측정한 인성 K_{IC} 이다.

[0060] 특정 양태에서, 시멘트 층(15)는 내부에 전술한 입자를 갖고, 바람직하게 이러한 입자는, 예를 들어, 입자와 이들이 파묻힌 다공성 구역 사이의 상이한 열 팽창 계수 때문에 상기 입자 주변에 미세 균열을 유발한다. 예를 들어, 더 높은 다공성 구역인 침형 물라이트 내부에 파묻힌 실리콘 탄화물 입자는 시멘트 층에 미세 균열을 유발하여, 시멘트 층의 유효 탄성 계수를 저하시킨다. 이러한 유효 영률의 저하는 열 충격 손상에 저항하는 허니컴 구조물의 능력을 추가적으로 강화시킨다고 여겨진다. 이와 같이 전술한 "비활성" 입자의 양은 임의의 유효한 양일 수 있지만, 일반적으로 시멘트 층(15)의 약 20 부피% 이하, 15 부피% 이하 또는 10 부피% 이하이다.

허니컴 구조물의 제조 방법

[0062] 본 발명의 허니컴 구조물 제조에 있어서, 사용되는 캐리어 유체의 총량은, 후술하는 것과 같은 기타 유기 첨가제, 섬유의 고체 담지량 및 세그먼트들을 서로 접촉시키는데 사용되는 기법에 따라 넓은 범위에서 변할 수 있다. 유체(예를 들어, 물)의 총량은 일반적으로 시멘트의 무기 분획의 약 40 부피% 이상 내지 약 90 부피% 이하이다.

[0063] 시멘트는 세라믹 페이스트를 제조하기 위해 당업계에 공지된 것과 같은 다른 유용한 성분들을 함유할 수 있다. 다른 유용한 성분들의 예는 분산제, 해교제, 응집제, 가소화제, 소포제, 윤활제 및 방부제, 예컨대, 제이.리드, 존 월리 및 선즈 저자의 "세라믹 공정 원리의 개요"의 10 내지 12장에 기재된 것을 포함한다. 유기 가소화제가 사용되는 경우, 폴리에틸렌 글리콜, 지방산, 지방산 에스터 또는 이들의 조합물이 바람직하다.

[0064] 시멘트는 추가로 결합제를 함유할 수 있다. 결합제의 예로는, 셀룰로즈 에터, 예컨대, 제이.리드, 존 월리 및 선즈 저자의 "세라믹 공정 원리의 개요"의 11장에 기술된 것을 포함한다. 바람직하게, 상기 결합제는, 예컨대 상품명 메토셀(METHOCEL) 및 에토셀(ETHOCEL)로서 더 이후 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 메틸셀룰로즈 또는 에틸셀룰로즈이다. 바람직하게, 결합제는 캐리어 액체에 용해된다.

[0065] 시멘트는 일반적이고 바람직하게 전단 담화 거동을 갖는다. 전단 담화란 높은 전단 속도에서의 점도가 낮은 전단 속도에서의 점도보다 낮은 것을 의미한다. 예시적으로, 낮은 전단 속도(즉, 약 5s^{-1})에서의 점도는 통상적으로 약 5 Pa·s 이상, 10 Pa·s 이상, 25 Pa·s 이상, 50 Pa·s 이상, 75 Pa·s 이상 또는 심지어 100 Pa·s 이상이고, 높은 전단 속도(즉, 약 200s^{-1})에서의 점도가 통상적으로 약 1 Pa·s 이하, 0.5 Pa·s 이하, 0.1 Pa·s 이하, 0.05 Pa·s 이하, 또는 심지어 0.01 Pa·s 이하이다. 이러한 점도 측정치는 본원에 기술된 바와 같은 전단 속도 및 점도에서 이러한 시멘트를 측정하기 위한 유량계에 의해 측정될 수 있다.

[0066] 세그먼트 또는 세그먼트들이 이들의 외부 표면에서 시멘트와 접촉한 후, 상기 세그먼트는 임의의 적당한 방법에 의해 세그먼트들 사이에 위치한 시멘트와 접촉한다. 특정 양태에서, 세그먼트는 먼저 순수한 캐리어 유체에 노출되어 시멘트(페이스트)가 상기 표면과 접촉할 때 습윤화된다. 특정 양태에서, 바로 전술한 캐리어 유체의 습윤화는 전술한 것과 같은 콜로이드성 콜을 사용함으로써 바람직하게 수행된다. 이러한 양태에서, 콜로이드는 각각의 세그먼트 전반에 걸쳐 존재하고, 디젤 엔진으로부터 방출되는 그으름의 액체 입자 분획을 포

획하는 테 유용한 것으로 확인되었다. 콜로이드성 졸은 허니컴 구조물이 제조된 이후에 허니컴 구조물의 세그먼트 내부로 도입될 수 있다. 사용된 방법은 유체를 적용하기 위한 적절한 방법, 예를 들어 침지, 분사, 주입, 브러싱, 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 졸은 본원에서 이미 기재한 것 중 하나 일 수 있다.

[0067] 예시적으로, 세그먼트가 예를 들어 사각형 단면을 갖는 경우, 세그먼트를 지그(jig)에 고정시키고, 상기 세그먼트들 사이의 간격에 시멘트를 뿌리거나 주입할 수 있다. 상기 세그먼트는 목적하는 외부 표면에 쌓인 시멘트를 갖고, 이후 지그를 사용하여 세그먼트들을 함께 끼워서 세그먼트의 최초의 열과 행을 조정한다. 지그는 또한 스페이서를 가질 수 있어서 세그먼트가 실질적으로 동등한 간격으로 이격되어 보다 균일한 시멘트 층 두께를 형성할 수 있다. 다르게는, 상기 세그먼트를 평평한 표면에 위치시키고, 벽돌쌓기와 유사하게 쌓아 올릴 수 있고, 이는 또한 세그먼트들 사이의 스페이서의 사용에 의해 도움받을 수 있다.

[0068] 일단 세그먼트들이 접착되면, 가열 또는 임의의 적합한 방식(이는, 주변 온도에서의 증발 또는 당업계에 공지된 바와 같은 임의의 다른 유용한 방법)으로 캐리어 유체를 제거한다. 캐리어 유체의 제거는 시멘트 요소 및 세그먼트를 함께 화학적으로(세라믹적으로) 결합하기 위한 가열 중에도 발생할 수 있다. 가열은 또한 세그먼트 또는 시멘트 내부의 임의의 유기 첨가제를 제거하기 위해서 사용될 수도 있다. 이러한 가열은 당업계에 공지된 적합한 어떠한 것일 수도 있고, 시멘트와 세그먼트간의 세라믹적 결합을 위한 가열 동안에도 발생할 수 있다. 시멘트와 세그먼트의 세라믹적 결합을 위하여, 가열은 예컨대 섬유 내 결정화 발생(필요하지 않는 한) 또는 허니컴의 휩과 같은 유해한 효과를 발생시키는 너무 높은 온도가 아니어야 한다. 통상적으로 상기 온도는 약 600°C 이상, 650°C 이상, 700°C 이상, 750°C 이상 또는 800°C 이상 내지 약 1200°C 이하, 1150°C 이하, 1100°C 이하, 1050°C 이하 또는 1000°C 이하이다.

[0069] 특정 양태에서, 허니컴 세그먼트 F1은 침형 물라이트이고 시멘트는 물라이트를 형성하는 입자형 전구체로 구성된다. 이러한 양태에서, 가열은 불소 함유 대기 하에서 수행된다. 일반적으로, 이 방법에 있어서, 시멘트(15)와 결합된 세라믹 허니컴은 다공성체 내의 전구체 화합물을 플루오로토파즈로 전환시킬 충분한 시간 동안 제1 온도로 가열되고, 이후 물라이트 조성물을 형성하기에 충분한 제2 온도로 상승된다. 완전한 물라이트 제조를 확실히 하기 위하여, 온도는 제1 및 제2 온도 사이를 순환할 수도 있다. 제1 온도는 약 500 °C 내지 약 950 °C일 수 있다. 바람직하게, 제1 온도는 약 550 °C 이상, 더욱 바람직하게 약 650 °C 이상, 가장 바람직하게 약 725 °C 이상 내지 바람직하게 850 °C 이하, 더욱 바람직하게 약 800 °C 이하 및 가장 바람직하게 약 775 °C 이하이다.

[0070] 제2 온도는 SiF₄의 부분 압력과 같은 변수에 따라 적합한 임의의 온도일 수 있다. 일반적으로, 제2 온도는 약 960 °C 이상 내지 약 1700 °C 이하이다. 바람직하게, 제2 온도는 약 1050 °C 이상, 더욱 바람직하게 약 1075 °C 이상 및 가장 바람직하게 약 1100 °C 이상 내지 바람직하게 약 1600 °C 이하, 더욱 바람직하게 약 1400 °C 이하, 가장 바람직하게 약 1200 °C 이하이다.

[0071] 일반적으로, 제1 온도로 가열하는 동안, 별도로 제공되는 플루오로 함유 기체가 바람직하게 도입되는 약 500 °C까지 대기는 비활성(예를 들어, 질소) 또는 진공이다. 제1 온도로 가열하는 동안, 유기 화합물 및 물은 제거될 수 있다. 이는 또한 제이. 리드 저자의 세라믹 공정 이론의 개요(Wiley Interscience, 1988)에 기재된 바와 같이 당업계에 공지된 별도의 가열 단계에서 제거될 수 있다. 이러한 별도의 가열 단계는 보통 결합제 번아웃(burnout)이라고 칭한다.

[0072] 냉각 후에, 세라믹 허니컴 구조물은 잔류 강도를 향상시키기 위하여 추가적으로 열처리될 수 있다. 이러한 열 처리는 강도를 향상시키기에 충분한 시간 동안 공기, 수증기, 산소, 비활성 기체 또는 이들의 혼합물에서 수행될 수 있다. 비활성 기체의 예는 질소 및 영족 기체(즉, He, Ar, Ne, Kr, Xe 및 Rn)을 포함한다. 바람직하게, 열 처리 대기는 비활성 기체, 공기, 수증기 또는 이들의 혼합물이다. 더욱 바람직하게, 열 처리 대기는 질소, 공기 또는 공기 함유 수증기이다.

[0073] 열 처리 온도에서의 시간은 열 처리 대기, 특히 선택된 물라이트 조성물 및 온도의 함수이다. 예를 들어, 습한 공기(약 40 °C에서 수증기로 포화된 공기) 내 열 처리는 일반적으로 1000 °C에서 수 시간 초과 내지 48 시간까지의 시간이 요구된다. 반면, 주변 공기, 건조 공기 또는 질소(상온에서 약 20% 내지 80%의 상대 습도를 갖는 공기)는 바람직하게 약 2 시간 이상 동안 1400 °C로 가열된다.

[0074] 일반적으로, 열 처리 온도에서의 시간은 약 0.5시간 이상이고 사용되는 온도에 의존한다(즉, 일반적으로 온도가 높아질수록, 시간은 줄어든다). 바람직하게, 열 처리 온도에서의 시간은 약 1시간 이상, 더욱 바람직하게 약 2 시간 이상, 더욱 바람직하게 약 4 시간 이상 및 가장 바람직하게 약 8시간 이상 내지 바람직하게 약 4일

이하, 더욱 바람직하게 약 3일 이하, 더욱 바람직하게 약 2.5일 이하 및 가장 바람직하게 약 2일 이하이다.

[0075] 실시예 1:

[0076] 물라이트 전구체의 300 마이크로미터 응집체 30.0 중량%(성분 A), 미시간 디트로이트 소재의 커밍 무어 카본사(Cumming Moore Carbon Inc.)로부터 A625라는 상품명으로 입수 가능한 약 30 마이크로미터의 평균 입자 크기를 갖는 그라파이트(graphite) 14.74 중량%(성분 B), 마쇄된 알루미나 및 점토 7.89 중량%(성분 C) 셀룰로즈 에터 결합제 메토셀(METHOCEL) A4M (미시간 미드랜드 소재의 다우 케미컬 사로부터 입수 가능) 1.05 중량%(성분 D) 및 물 46.32%를 혼합하여 시멘트를 제조하였다.

[0077] 토드 다크(Todd Dark) 볼 점토(켄터키 테네시 클레이 사로부터) 53 중량%, 조지아주 수와니 소재의 셀렉토 사로부터의 카파(kappa) 알루미나 44 중량% 및 휘테커-클라크-다니엘 사로부터의 활석 MB-50-60 3%를 이용하여 구성 C의 마쇄된 혼합물을 제조하였다. 분말은 500 ml 컨테이너에서 5 mm 이트륨(yttrium) 안정화 지르코니아 볼을 사용하고 실험실 분쇄기(attributor)(오하이오주 애크론 소재의 유니온 프로세스 사로부터 입수 가능)를 사용하여 500 rpm에서 3시간 동안 밀링하였다. 마쇄된 분말은 2 내지 3 마이크로미터 사이의 평균 입자 크기를 가졌다.

[0078] 물라이트 전구체 응집체(구성 A)는 큰 하소된(calcined) 침형 물라이트 허니컴을 파쇄하고 커피 연마기(미스터 커피)에서 1분 동안 이를 연마하여 제조하였다. 연마 허니컴 응집체는 40 메쉬 스크린을 통해, 그 다음 60 메쉬 스크린을 통해 걸러졌다. 60 메쉬 스크린 상에 남아 있는 응집체가 사용되었고 약 300 마이크로미터 직경의 평균 응집체 크기를 가졌다(본원의 직경 또는 평균 크기는 등가 구형 직경을 나타냄).

[0079] 물라이트 전구체를 갖는 허니컴 세그먼트($1.5 \times 1.5 \times 6$ 인치)는 미국 특허 제 7,425,297호의 실시예에 기재된 것과 유사 방법으로 규소 사플루오르화물 대기 하에서 가열 전에 제조되었다(하소된 허니컴 세그먼트). 4개의 이러한 하소된 허니컴 세그먼트는 각각의 면 상에 전술한 시멘트로 코팅되고 서로 합쳐지고 가압되어 대략 1.5 밀리미터 두께의 접합층을 생성하였다. 과량의 시멘트는 긁어내었다. 상온에서 밤새 건조하고 110 °C에서 24시간 추가적으로 건조하였다. 건조 후에, 샘플은 공기(하소된) 내 1065 °C에서 4시간 동안 추가적으로 가열되어, 예를 들어 그라파이트 기공 유도체를 제거하고, 시멘트와 세그먼트를 가볍게 결합시켜 하소된 세라믹 허니컴 구조물을 형성하였다.

[0080] 상기 하소된 세라믹 허니컴 구조물을 이후 SiF_4 400 torr 대기 하에서 1100 °C로 가열하여 세그먼트와 시멘트를 상이한 다공성 구역을 갖는 화학적으로 결합된 침형 물라이트 그레인으로 전환시켰다. 이러한 물라이트를 형성하는 데 사용되는 조건은 미국 특허 제7,425,297호의 실시예에서 사용된 것과 유사하다. 마지막으로, 물라이트화된 세라믹 허니컴 구조물을 공기에서 1400 °C로 추가적으로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지하였다.

[0081] 시멘트는 약 70%의 전체 다공성을 가졌다. 응집체와 관련된 구역은 화학적으로 서로 결합된 약 65%의 다공성을 갖는 물라이트 니들(needle)을 갖고, 이는 허니컴 세그먼트 자체와 근본적으로 동일하였다. 이러한 구역은 그라파이트 기공 유도체를 갖는 밀링된 분말로부터 제조된 침형 물라이트 침형 그레인과 서로 결합된 매트릭스 내에 분산되었다. 이러한 매트릭스 구역은 약 83 내지 87%의 다공성을 가졌다. 전체 다공성을 물 수침법에 의해 측정된다. 상기 구역 및 매트릭스의 다공성은 물 수침법에 의해 측정되었고, 개별 요소는 별도로 실험되었다.

[0082] 그 결과의 침형 물라이트 세라믹 허니컴 구조물은 바(bar) 형태로 절단되어 본 발명의 최종 시멘트의 영률을 측정하였다. 시멘트의 영률은 ASTM C1259-94, "진동의 충격 여기(excitation)에 의한 개선된 세라믹의 동탄성(dynamic) 영률, 전단 모듈러스, 및 푸아송 비를 위한 기준 측정 방법"에 개성된 방법에 따라 측정되었다.

[0083] 시멘트의 파괴 인성은 도 2에 나타낸 그리고 후술하는 허니컴/시멘트/허니컴 샌드위치된 이중 캔틸레버 범(double cantilever beam, SDCB) 방법을 사용하여 측정하였다. 상기 방법은 세그먼트를 서로 결합시키는 시멘트 내에서 균열이 성장하도록 하고, 시멘트의 균열 성장 저항성 커브(R-커브)의 계산은 예컨대, 지.드.위스의 "모노리스(monolith) 및 접합(joint)에 적용 가능한 소형-견본 이중-캔틸레버-빔 테스트," J.Am. Ceram. Soc, 72 [4] 710-12 (1989) 및 에이.제이. 무어헤드 및 피.에프.베체어의 "세라믹 물질에서 납 접합의 파괴 인성 측정을 위한 DCB 테스트 개조," Journal of Materials science, 22 3297-3303 (1987)에 기재된 공지된

방법으로 수행되었다.

[0084] 도 2에 나타낸 바와 같이, SDCB 견본(100)이 본 실시예의 세라믹 허니컴 구조물로부터 절단되었고 수직적으로 위치하였다. V-노치(110)가 시멘트(120) 및 허니컴 세그먼트(125)에 가공되었고, 균열 텁(130)은 가는 다이 아몬드-팁형 와이어로 성형되었다. SDCB 견본(100)은 약 1"(25.4 mm) 넓이, 2"(50.8 mm) 높이, 0.223"(5.66 mm) 두께였다. V-노치는 약 3/16"(4.76 mm)의 깊이 및 약 3/8"(9.52 mm) 폭을 가졌다.

[0085] 샘플은 8500 서보(servo)-수압의 인스트론 테스트 프레임 상에서 시험하였다. 테스트 팩스처(fixture)는 평평한 규소 탄화물 플래턴(platen)과 함께 규소 탄화물 하부 푸시 로드(push rod)로 구성되었고, 그 위에 샘플이 놓여졌다. 테스트 팩스처의 상부 부분은 끝에 구멍이 뚫린 규소 탄화물 로드를 사용하였고, 이는 0.25"(6.35 mm) 규소 탄화물 펀을 수용하였다. 샘플은 하부 플래턴 상에 위치하였고, 크로스헤드(crosshead)는 수동적으로 상승하였고, 펀과 함께 샘플(100)의 V-노치(110)를 중심에 두었다. 샘플(100)은 펀과 V-노치(110)의 면 사이의 우수한 접촉을 보증하기 위하여 1 파운드(4554 그램)로 예비-하중되었다. 시험법은 0.001 인치/분(0.0254 mm/min)의 변위 속도 및 2 헤르츠의 데이터 샘플 속도를 사용하였다. 컴퓨터 제어 프로그램이 개시되고 하중-변위 커브를 얻었다. 매우 느린 변위 속도 때문에 시험 동안 안정한 균열 성장이 가능하였다.

[0086] 유한 요소법(finite element analysis, FEA)을 사용하여, SCDB 견본(100)의 허니컴 및 시멘트의 기하학적 치수 및 기계적 성질에 근거한 모델이 개발되었다. 컴퓨터의 과단 기계적 분석(로드아일랜드주의 프로비던스 소재의 시뮬리아(SIMULIA)로부터 입수 가능한 아바쿠스(ABAQUS) 소프트웨어 사용)을 사용하여, 균열 길이 및 이동 균열 텁에 의한 대응하는 스트레스 강도 요소(SJP)의 함수로서 캠플라이언스 커브가 얻어졌다. 하중-변위 커브에서의 실험 데이터에서, 실험적 및 수치적 캠플라이언스를 매칭하고 SIF로서 과단 저항성을 계산하여 균열 길이를 측정하였다. 이러한 방법으로, 반복 데이터 처리를 통해 R-커브를 생성하였고, R-커브의 최고점이 파괴 인성으로 보고되었다.

[0087] 시멘트의 파괴 인성은 $0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다. $0.25 \text{ mPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 최대 인성에 도달될 때까지 균열이 확장함에 따라서, R-커브는 균열 전파에 대한 상승된 거동(더 큰 저항성)을 나타내었다. 시멘트의 영률은 약 1 GPa였다. 인성($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 대 모듈러스(GPa)의 비율은 0.25였다.

비교 실시예:

[0089] 비교 목적으로서, 다수의 다른 시멘트 결합된 세라믹 세그먼트를 제조하고 시험하였다. 모든 비교 실시예 시멘트는 그 시멘트 전체에 걸쳐 근본적으로 오직 하나의 다공성을 갖는다.

[0090] 탄소 기공 유도체가 밀링된 분말 혼합물을 첨가되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 구성 요소로부터 비교 물질 A가 제조되었다. 시멘트는 약 65%의 근본적으로 하나의 균일 다공성을 갖는 결합된 침형 물라이트 그레이인을 함유하도록 제조하였다. 시멘트의 모듈러스는 약 18 GPa이었고, 인성은 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다. 비록 인성 값이 실시예보다 높았지만, 모듈러스는 훨씬 커으며, 그 결과 시멘트 및 세라믹 허니컴 구조물의 저하된 내열충격성이 초래되었다. 또한, R-커브는 평평했고, 시멘트는 취성 방법에 있어서 실패하였다. 높은 영률 때문에 인성/영률 비는 0.04에 불과했다.

[0091] 비교 실시예 B는 일본 나고야 소재의 NGK 인슐레이터 사로부터 입수 가능한 상업적 규소 탄화물 허니컴 구조물이었다. 이러한 허니컴 구조물은 세라믹 섬유 기반 시멘트에 의해 결합된 규소 탄화물 허니컴 세그먼트를 가졌다. 인성은 약 $0.24 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었고, R-커브가 증가했고 영률은 약 2.7 GPa이었다. 물질의 다공성은 근본적으로 샘플 전반에 걸쳐 동일하였다. 인성 대 모듈러스의 비는 0.09였다.

표 1

	시멘트 인성 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	시멘트 모듈러스 (GPA)	비율 (인성/모듈러스)
실시예 1	0.25	1	0.25
비교 실시예 A	0.7	18	0.04
비교 실시예 B	0.24	2.7	0.09

[0093] * 모듈러스=영률

[0094] 실시예와 비교에 각각의 데이터를 요약한 표 1로부터, 본 발명의 세라믹 허니컴 구조물 내의 시멘트 비율이 현저히 높은 인성/영률 비와 낮은 모듈러스를 갖는 것이 자명하였다.

[0095] 세그먼트 필터의 엔진 시험:

[0096] 실시예 1(실시예 1E)에 기재된 시멘트 및 비교 실시예 A(비교 실시예 AE)에 기재된 시멘트를 사용하여, 16개의 개별 $1.5 \times 1.5 \times 7$ 인치 침형 물라이트 허니컴을 접착시켜 두 개의 침형 물라이트 세그먼트 DPF를 제조하였다. 시멘트 결합된 어셈블리(assembly)로부터, 결합제를 제거하고 시멘트 결합을 강화시키기 위하여 1065 °C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소 후에, 어셈블리를 5.6 인치 직경 및 6인치 세그먼트 입자형 필터로 연마하였다. 시멘트 표면이 두 세그먼트 입자형 필터에 도포되었다. 325 메쉬 평균 입자 크기를 갖는 물코아(MULCOA) 물라이트 분말(조지아주 앤더슨빌 소재의 CE 미네랄스) 62 중량부(pbw), 4.8 pbw의 WF-7 산업상너트(Nut) 분말(캘리포니아주 로스앤젤레스 소재의 아그라헬), 다우 케미컬 사로부터 입수 가능한 1.4 pbw 메토셀(METHOCELL) A15L 셀룰로즈 에터 결합제 및 물 31.9 pbw로 구성된 표면 시멘트를 혼합하여 페이스트(paste)를 제조하였고, 이를 각각의 세그먼트 입자형 필터에 약 2 mm 두께로 미장(trowel) 하였다. 이 세그먼트 필터는 80 °C에서 24시간 동안 건조되었다.

[0097] 세그먼트 필터는 실시예 1 및 비교 실시예 A에 기재된 방법과 동일하게 가열되어 전술한 물라이트 시멘트를 형성하였다. 실시예 1E 및 비교 실시예 AE 모두 이 단계에서는 가시적인 손상이나 균열이 나타나지 않았다.

[0098] 세그먼트 필터 각각을 캔으로 밀봉하고, 2500 rpm 및 4.5 바 BMEP(브레이크 평균 등가 전력, Brake Mean Equivalent Power)에서 작동하는 4-멜브, 커먼 레일 분사 방식의 폭스바겐 1.9-리터 4-실린더 직접 분사(DI) 디젤 엔진을 이용하여 동일한 방법으로 그으름이 가해졌다. 이러한 조건은 평균 중형 크기 유럽 승용 자동차가 ~80 km/h의 일정 속도로 주행하는 조건인 ~125 kg/h의 배기 질량 유량 및 약 300 °C의 배기 온도이다. 각각의 필터는 리터 당 약 10 g의 그으름이 가해졌다.

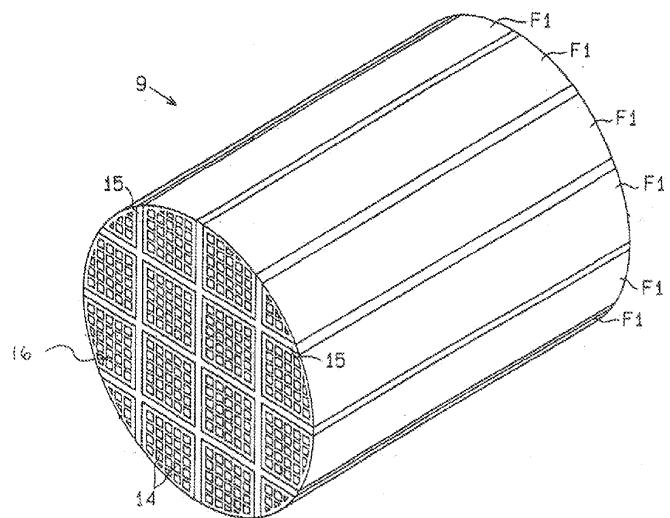
[0099] 상기 그으름 수준에 도달하면, 이후 실린더 연료 분사를 이용하여 그으름을 연소하고(재생), 배기 온도가 세그먼트 필터의 상류에서 610 °C +/- 20 °C에 도달한다. 런어웨이(runaway) 재생(여러 열 충격)의 시뮬레이션을 위해, 필터를 통한 압력 하강으로 나타나는 그으름의 연소가 시작하자마자, 엔진은 자동적으로 공회전으로 전환되고 후분사가 불활성되었다. 배기 온도가 공회전 조건에서 안정화될 때까지 그으름은 계속하여 연소하였고 엔진 속도는 5분간 공회전을 유지하였다.

[0100] 이러한 시뮬레이션된 런어웨이 재생 동안, 각각의 세그먼트 필터는 표면과 허니컴 내 최고 온도 지점(spot)으로부터 700 °C의 최대 온도 차이가 나타나고, 약 1250 °C의 최대 온도를 나타내었다. 재생 후에 DPF 모두가 점검되었다. 실시예 1E 필터는 채널(보어스코프(boroscope)로 측정) 또는 표면(200X 배 광학 현미경으로 특정)에서 가시적인 균열이나 박리가 나타나지 않았다. 흑백 채널은 관찰되지 않았다. 여과 효율은 95 내지 93% 사이의 실험 오차로 동일하였다.

[0101] 반면에, 비교 실시예 AE는 표면에 다수의 수직 및 수평 균열이 있었고 흑백 채널이 있었다. 또한, 시멘트 결합 코너에 광범위한 미세 균열 네트워크가 존재하였다. 또한, 시멘트와 세그먼트체가 명백히 분리되었다.

도면

도면1



도면2

