(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6231911号
(P6231911)

(45)発行日　平成29年11月15日(2017.11.15)　(24)登録日　平成29年10月27日(2017.10.27)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C04B 35/117 | (2006.01) | C04B | 35/117 | |
| B01D 39/20 | (2006.01) | B01D | 39/20 | D |
| B01D 46/00 | (2006.01) | B01D | 46/00 | 302 |
| B01J 35/04 | (2006.01) | B01J | 35/04 | 301J |
| C04B 41/85 | (2006.01) | C04B | 41/85 | D |

請求項の数 10　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-52427(P2014-52427)
(22)出願日　平成26年3月14日(2014.3.14)
(65)公開番号　特開2015-174798(P2015-174798A)
(43)公開日　平成27年10月5日(2015.10.5)
審査請求日　平成28年10月17日(2016.10.17)

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　100088616
弁理士　渡邊　一平
(74)代理人　100089347
弁理士　木川　幸治
(74)代理人　100154379
弁理士　佐藤　博幸
(74)代理人　100154829
弁理士　小池　成
(72)発明者　菊池　芳郎
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】目封止ハニカム構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

流体の流路となる第一端面から第二端面まで延びる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有する柱状のハニカム構造部と、

前記第一端面における所定のセルの開口部、及び前記第二端面における残余のセルの開口部に配設された目封止部と、を備え、

前記隔壁が、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなる、目封止ハニカム構造体であって、

前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、β－スポジュメンの質量割合が３～３０質量％であり、

前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、$MgAl_2O_4$の質量割合が０～２０質量％であり、

前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計の質量割合が７０～９０質量％である、目封止ハニカム構造体。

【請求項２】

前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$の質量割合が５０～８０質量％である、請求項１に記載の目封止ハニカム構造体。

【請求項３】

前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、コージェライトの質量割合が０～１５質量％である、請求項１又は２に記載の目封止ハニカム構造体。

【請求項４】
前記多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量が、４．００～４．５０Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$である、請求項１～３のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
【請求項５】
前記多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が、２．０～６．０ｐｐｍ／Ｋである、請求項１～４のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
【請求項６】
前記多孔体が、下記式（１）の関係を満たす、請求項１～５のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
Ｃ－０．００７×α$^2$　≧　４．００　・・・　（１）
（但し、上記式（１）において、Ｃは、前記多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）を示し、αは、前記多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）を示す。）
【請求項７】
前記多孔体の気孔率が、２０～５０％である、請求項１～６のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
【請求項８】
前記多孔体の平均細孔径が、５～２０μｍである、請求項１～７のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
【請求項９】
前記ハニカム構造部が、前記隔壁を有する柱状のハニカムセグメントを、複数個有し、複数個の前記ハニカムセグメントの互いの側面同士が対向するように隣接して配置された状態で接合されたセグメント構造である、請求項１～８のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
【請求項１０】
前記ハニカム構造部の前記隔壁の表面及び前記隔壁の細孔のうちの少なくとも一方に、排ガス浄化用の触媒が担持されている、請求項１～９のいずれか一項に記載の目封止ハニカム構造体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、目封止ハニカム構造体に関する。さらに詳しくは、高温での使用に際して温度上昇を抑制することができ、耐熱衝撃性に優れた目封止ハニカム構造体に関する。
【背景技術】
【０００２】
ディーゼルエンジン等の内燃機関や各種の燃焼装置等から排出される排ガスには、煤を主体とする粒子状物質（以下、「パティキュレートマター」或いは「ＰＭ」ともいう）が、多量に含まれている。このＰＭがそのまま大気中に放出されると、環境汚染を引き起こすため、排ガスの排気系には、ＰＭを捕集するためのパティキュレートフィルタが搭載されている。例えば、パティキュレートフィルタとしては、ディーゼルエンジンから排出される排ガスの浄化に用いられるディーゼルパティキュレートフィルタ（ＤＰＦ）等を挙げることができる。
【０００３】
このようなＤＰＦには、例えば、排ガスの流路となる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有するハニカム構造体が用いられている。このハニカム構造体は、流体の流出側の端面における所定のセルの開口部と、流体の流入側端面における残余のセルの開口部とに、セルの開口部を封止するための目封止部が配設され、目封止ハニカム構造体として利用される。以下、目封止ハニカム構造体を用いたＤＰＦ等のパティキュレートフィルタを総称して、「ハニカムフィルタ」ということがある。
【０００４】

ＤＰＦ等に用いられるハニカム構造体としては、例えば、隔壁が、ＭｇＯ及び$ＳｉＯ_2$を固溶したチタン酸アルミニウムの主結晶からなるセラミックハニカム構造体が提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、ハニカム構造体としては、例えば、第１相としてのベータ・ユークリプタイトおよび第１相の熱膨張の成分よりも高い熱膨張の正の成分を持つ第２相を有してなるセラミックであって、微小亀裂により特徴付けられるセラミックも提案されている（例えば、特許文献２参照）。更に、ハニカム構造体としては、例えば、比熱ｃ（ｋＪ／ｋｇ・Ｋ）と比重ρ（ｋｇ／$ｍ^3$）の積で表される熱容量Ｃが４００．０～２０００．０（ｋＪ／$ｍ^3$・Ｋ）であり、かつ熱伝導率κが１．０～３０．０（Ｗ／ｍ・Ｋ）であるハニカム構造体も提案されている（例えば、特許文献３参照）。

【０００５】

ＤＰＦ等のハニカムフィルタにおいては、フィルタ内部に経時的に堆積したＰＭによって圧力損失が徐々に増大するため、定期的な間隔で、ハニカムフィルタの内部に堆積したＰＭを燃焼させて除去する再生を行うことがある。例えば、ＤＰＦを再生する方法としては、エンジンから排出される排ガスの温度を上昇させ、その高温の排ガスを利用してＤＰＦを加熱する再生方法が知られている。排ガスの温度を上昇させる方法として、例えば、爆発行程後半又は排気行程において燃料を一時的に過剰に噴射するポスト噴射により、当該過剰燃料を燃焼させて排ガスの温度を上昇させる方法を挙げることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】国際公開第２００９／６３９９７号

【特許文献２】特表２００４－５１０６７６号公報

【特許文献３】特開２００８－１３６９８１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

近年、地球環境保護、資源節約の観点から自動車の燃費向上が求められている。上述したポスト噴射によるＤＰＦの再生は、その再生時に、エンジン出力とは関わりのない燃料を消費するため、再生の頻度が多いほど、自動車の燃費は悪くなる。このため、自動車用のディーゼルエンジンの燃費向上を目的として、上述したＤＰＦ（別言すれば、目封止ハニカム構造体）の再生回数の低減について検討されている。すなわち、ＤＰＦの再生回数を減じた分、再生に必要とされた燃料の消費が抑制され、エンジンの燃費向上を図ることができる。

【０００８】

しかしながら、ＤＰＦの再生回数を少なくすると、再生が行われるまでの間隔（別言すれば、再生周期）が長くなるため、再生時において、従来よりも多くの量の煤が隔壁の表面に堆積した状態となる。そして、隔壁の表面に堆積した煤の量が多くなると、当該煤の燃焼に伴う温度上昇が大きくなり、それに伴って、ＤＰＦに生じる熱衝撃も大きくなる。したがって、ＤＰＦの再生回数を少なくすると、ＤＰＦの熱衝撃による破損の可能性が増大する。

【０００９】

ＤＰＦの再生回数の減少に伴う、上述した熱衝撃による破損を防止するためには、ＤＰＦに用いられる目封止ハニカム構造体の隔壁の熱容量を高くする方法が考えられる。例えば、隔壁の熱容量を高くするためには、当該隔壁の気孔率を低下させる方法がある。しかしながら、隔壁の気孔率を低下させると、ＤＰＦの圧力損失が増加してしまうという別の問題を生じてしまう。

【００１０】

隔壁の熱容量を高くする別の方法として、隔壁を構成する材料として、従来の目封止ハニカム構造体の隔壁に用いられる材料よりも、その熱容量が高い材料を用いる方法が考えられる。しかしながら、目封止ハニカム構造体の隔壁の材料として開示されている、従来

公知の材料は、いずれも、ＤＰＦの再生回数の減少に伴う熱衝撃による破損を抑制できるような、十分に高い熱容量を有していない。このため、目封止ハニカム構造体の隔壁として使用可能で、且つ、ＤＰＦの再生回数の減少に伴う熱衝撃による破損を有効に抑制できるような、高い熱容量を有する新たな材料からなる目封止ハニカム構造体の開発が要望されている。

【００１１】

また、例えば、特許文献１，２に記載されたハニカム構造体では、隔壁の材料として、チタン酸アルミニウムやベータ・ユークリプタイトが用いられているが、これらの材料は、結晶方位による熱膨張の異方性が大きい材料である。このため、特許文献１，２に記載されたハニカム構造体は、隔壁に多くの微小亀裂（別言すれば、マイクロクラック）が存在するため、十分な機械的強度を有することが困難であるという問題もあった。例えば、隔壁にマイクロクラックが多く存在すると、目封止ハニカム構造体の初期の強度が低くなるだけでなく、繰り返しの熱応力によって、マイクロクラックが伸展し、目封止ハニカム構造体の耐熱衝撃性が低下することも想定される。

【００１２】

本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものである。本発明は、高温での使用に際して温度上昇を抑制することができ、耐熱衝撃性に優れた目封止ハニカム構造体を提供する。特に、本発明は、温度上昇の抑制、及び高い耐熱衝撃性に加えて、優れた機械的強度を有する目封止ハニカム構造体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上述の課題を解決するため、本発明は、以下の目封止ハニカム構造体を提供するものである。

【００１４】

［１］　流体の流路となる第一端面から第二端面まで延びる複数のセルを区画形成する多孔質の隔壁を有する柱状のハニカム構造部と、前記第一端面における所定のセルの開口部、及び前記第二端面における残余のセルの開口部に配設された目封止部と、を備え、前記隔壁が、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなる、目封止ハニカム構造体であって、前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、β－スポジュメンの質量割合が３～３０質量％であり、前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、$MgAl_2O_4$の質量割合が０～２０質量％であり、前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計の質量割合が７０～９０質量％である、目封止ハニカム構造体。

【００１５】

［２］　前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$の質量割合が５０～８０質量％である、前記［１］に記載の目封止ハニカム構造体。

【００１８】

［３］　前記多孔体を構成する材料１００質量％に対する、コージェライトの質量割合が０～１５質量％である、前記［１］又は［２］に記載の目封止ハニカム構造体。

【００２０】

［４］　前記多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量が、４．００～４．５０Ｊ／Ｋ／$cm^3$である、前記［１］～［３］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

【００２１】

［５］　前記多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が、２．０～６．０ｐｐｍ／Ｋである、前記［１］～［４］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

【００２２】

［６］　前記多孔体が、下記式（１）の関係を満たす、前記［１］～［５］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

$C-0.007\times\alpha^2 \geqq 4.00$　・・・　（１）

（但し、上記式（１）において、Ｃは、前記多孔体を構成する材料の６００℃における熱

容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）を示し、αは、前記多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）を示す。）

【００２３】

［７］　前記多孔体の気孔率が、２０～５０％である、前記［１］～［６］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

【００２４】

［８］　前記多孔体の平均細孔径が、５～２０μｍである、前記［１］～［７］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

【００２５】

［９］　前記ハニカム構造部が、前記隔壁を有する柱状のハニカムセグメントを、複数個有し、複数個の前記ハニカムセグメントの互いの側面同士が対向するように隣接して配置された状態で接合されたセグメント構造である、前記［１］～［８］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

【００２６】

［１０］　前記ハニカム構造部の前記隔壁の表面及び前記隔壁の細孔のうちの少なくとも一方に、排ガス浄化用の触媒が担持されている、前記［１］～［９］のいずれかに記載の目封止ハニカム構造体。

【発明の効果】

【００２７】

本発明の目封止ハニカム構造体は、ハニカム構造部の隔壁が、主相としてα－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなる。本発明の目封止ハニカム構造体に用いられる隔壁の材料は、従来公知の目封止ハニカム構造体に用いられる隔壁の材料に比して、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が高いものである。本発明の目封止ハニカム構造体においては、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が高いため、高温での使用に際して温度上昇を抑制することができ、耐熱衝撃性に優れるという顕著な効果を奏する。また、この多孔体を構成する材料は、結晶方位による熱膨張の異方性が小さい材料から構成されているため、マイクロクラックが少なく、優れた機械的強度を有するという効果を奏するものである。したがって、本発明の目封止ハニカム構造体を、ＤＰＦとして用いた場合に、当該ＤＰＦの再生時における温度上昇を抑制することができ、例えば、ＤＰＦの再生回数を減少させたとしても、熱衝撃による破損が生じ難くなる。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

【図１】本発明の目封止ハニカム構造体の一の実施形態を流入端面側からみた模式的な斜視図である。

【図２】図１に示す目封止ハニカム構造体を流出端面側からみた模式的な斜視図である。

【図３】図１に示す目封止ハニカム構造体を流入端面側からみた模式的な平面図である。

【図４】図１に示す目封止ハニカム構造体を流出端面側からみた模式的な平面図である。

【図５】図１に示す目封止ハニカム構造体の、セルの延びる方向に平行な断面を示す模式的な断面図である。

【図６】隔壁を構成する多孔体を模式的に示す拡大模式図である。

【図７】本発明の目封止ハニカム構造体の他の実施形態を流入端面側からみた模式的な斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

次に本発明を実施するための形態を図面を参照しながら詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【００３０】

本発明の目封止ハニカム構造体の一の実施形態は、図１～図５に示すような、柱状のハ

ニカム構造部４と、セル２の開口部に配設された目封止部５と、を備えた目封止ハニカム構造体１００である。ハニカム構造部４は、流体の流路となる第一端面１１から第二端面１２まで延びる複数のセル２を区画形成する多孔質の隔壁１を有する柱状のものである。目封止部５は、複数のセル２のいずれか一方の開口部に配設され、当該セル２の開口部を封止するものである。図１～図５においては、目封止部５が、第一端面１１における所定のセル２ｂ（以下、単に「セル２ｂ」ともいう）の開口部、及び第二端面１２における残余のセル２ａ（以下、単に「セル２ａ」ともいう）の開口部に配設されている。このように構成された目封止ハニカム構造体１００は、内燃機関、又は各種燃焼装置から排出される排ガスを浄化するパティキュレートフィルタとして用いることができる。図１～図５に示す目封止ハニカム構造体１００は、ハニカム構造部４の最外周に位置する外周壁３を更に有している。

【００３１】

ここで、図１は、本発明の目封止ハニカム構造体の一の実施形態を流入端面側からみた模式的な斜視図である。図２は、図１に示す目封止ハニカム構造体を流出端面側からみた模式的な斜視図である。図３は、図１に示す目封止ハニカム構造体を流入端面側からみた模式的な平面図である。図４は、図１に示す目封止ハニカム構造体を流出端面側からみた模式的な平面図である。図５は、図１に示す目封止ハニカム構造体の、セルの延びる方向に平行な断面を示す模式的な断面図である。図５において、符号Ｇは、セル内を通過する流体（例えば、排ガス）を示し、符号Ｇに示す矢印の方向に流体が移動する。

【００３２】

目封止ハニカム構造体１００は、隔壁１が、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなる。このような多孔体は、従来公知の目封止ハニカム構造体に用いられる隔壁の材料に比して、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が高いものである。本実施形態の目封止ハニカム構造体１００においては、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が高いため、高温での使用に際して温度上昇を抑制することができ、耐熱衝撃性に優れるという顕著な効果を奏する。また、この多孔体を構成する材料は、結晶方位による熱膨張の異方性が小さい材料から構成されているため、マイクロクラックが少なく、優れた機械的強度を有するという効果を奏するものである。したがって、本実施形態の目封止ハニカム構造体１００を、ＤＰＦとして用いた場合に、当該ＤＰＦの再生時における温度上昇を抑制することができ、例えば、ＤＰＦの再生回数を減少させたとしても、熱衝撃による破損が生じ難くなる。

【００３３】

目封止ハニカム構造体１００は、図６に示すように、隔壁１が、骨材７、及び骨材７間に細孔９を形成した状態で骨材７同士を結合する結合材８を有する多孔体１０からなるものであってもよい。そして、この多孔体１０においては、骨材７が、α－$Al_2O_3$を含み、且つ、結合材８が、β－スポジュメンを含む。すなわち、図６に示すような骨材７及び結合材８を有する多孔体１０においては、主相として多孔体１０に含まれるα－$Al_2O_3$によって骨材７が構成され、多孔体１０に更に含まれるβ－スポジュメンによって結合材８が構成されていてもよい。ここで、図６は、隔壁を構成する多孔体を模式的に示す拡大模式図である。なお、上述した骨材７及び結合材８を有する多孔体１０は、本実施形態の目封止ハニカム構造体の隔壁を構成する多孔体の一態様である。したがって、本実施形態の目封止ハニカム構造体の隔壁を構成する多孔体は、例えば、骨材と結合材が明確に区別されないような多孔体であってもよい。

【００３４】

隔壁１を構成する多孔体における「主相」とは、質量割合において４０質量％以上の物質をいう。一方、質量割合において２０質量％未満の物質で、上述した主相に該当せず、且つＸ線回折法で同定された物質を、「副相」ということがある。なお、多孔体における「主相」は、１種類に限られず、上記の条件を満たす物質が２種類存在する場合には、その２種類の物質が、共に「主相」となる。本明細書において、「物質」とは、化学的に見て一定の組成を持ち、物理的操作によって２種以上の物質に分離できないもの（物質）の

ことを意味する。

【００３５】

本明細書において、「α－$Al_2O_3$」や「$MgAl_2O_4$」と記載した場合は、その化学式にて記載された成分以外に、その他の成分が固溶している場合も含む。例えば、固溶しているその他の成分としては、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｓｉ等を挙げることができる。

【００３６】

隔壁を構成する多孔体には、α－$Al_2O_3$、及びβ－スポジュメンの他に、更に、$MgAl_2O_4$やコージェライトが含まれていてもよい。隔壁が、骨材及び結合材を有する多孔体からなるものの場合には、骨材に$MgAl_2O_4$が含まれていてもよく、また、結合材にコージェライトが含まれていてもよい。骨材が、α－$Al_2O_3$を含み、更に$MgAl_2O_4$を含む場合は、当該骨材が、α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$との混合相になる。また、例えば、β－スポジュメンを含む結合材に、コージェライトが更に含まれていても、結晶方位による熱膨張の異方性が小さくなるため、目封止ハニカム構造体は、優れた機械的強度を有するものとなる。結合材が、β－スポジュメンとコージェライトを含む場合は、結合材が、β－スポジュメンとコージェライトとの混合相になる。

【００３７】

多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$の質量割合が５０～８０質量％であることが好ましく、６０～８０質量％であることが更に好ましく、６５～８０質量％であることが特に好ましい。α－$Al_2O_3$の質量割合が少ないと、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が十分に向上しないことがある。一方、α－$Al_2O_3$の質量割合が多いと、多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が大きくなることがある。本実施形態の目封止ハニカム構造体においては、下記式（２）に示す「Ｆ」の値が、４．００以上であることが好ましく、熱容量が低い、又は平均熱膨張係数が大きくなると、この「Ｆ」の値が、４．００未満になってしまうことがある。

【００３８】

$F=C-0.007\times\alpha^2$　・・・　（２）

（但し、上記式（２）において、Ｃは、多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量（Ｊ／Ｋ／$cm^3$）を示し、αは、多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）を示す。）

【００３９】

多孔体を構成する材料１００質量％に対する、β－スポジュメンの質量割合が３～３０質量％であり、３～２０質量％であることが好ましく、１０～２０質量％であることが特に好ましい。β－スポジュメンの質量割合が少ないと、多孔体を構成する材料が低強度となることがある。β－スポジュメンの質量割合が多いと、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が小さくなることがある。

【００４０】

多孔体を構成する材料１００質量％に対する、$MgAl_2O_4$の質量割合が０～２０質量％であり、０～１５質量％であることが好ましい。$MgAl_2O_4$の質量割合が多いと、多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が大きくなることがある。

【００４１】

多孔体を構成する材料１００質量％に対する、コージェライトの質量割合が０～１５質量％であることが好ましく、５～１５質量％であることが更に好ましい。コージェライトの質量割合が少ないと、多孔体を構成する材料が低強度となることがある。コージェライトの質量割合が多いと、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が小さくなることがある。

【００４２】

多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計質量の割合が７０～９０質量％であり、８０～９０質量％であることが好ましい。α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計質量の割合が少ないと、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が小さくなることがある。α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計質量

の割合が多いと、多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が大きくなることがある。

【００４３】

多孔体を構成する材料１００質量％中に、α－$Al_2O_3$、β－スポジュメン、$MgAl_2O_4$、及びコージェライトの４物質以外の物質が含まれる場合には、当該物質の質量割合が、０～５質量％であることが好ましい。このような物質が多く含まれていると、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が小さくなったり、熱膨張係数が大きくなったりすることがある。

【００４４】

多孔体を構成する材料中に含まれる、α－$Al_2O_3$、β－スポジュメン、$MgAl_2O_4$、及びコージェライト等の質量比率は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）の内部標準法にて定量することができる。「Ｘ線回折（ＸＲＤ）の内部標準法」とは、内部標準物質と試料を一定の割合で混合し、物質濃度と回折線強度比との間には直線関係が得られることを利用して、濃度が既知の標準試料で検量線を作成し分析する方法である。

【００４５】

多孔体を構成する材料の真密度が、３．２０～３．８０ｇ／ｃｍ$^3$であることが好ましく、３．３０～３．７０ｇ／ｃｍ$^3$であることが更に好ましく、３．４０～３．７０ｇ／ｃｍ$^3$であることが特に好ましい。例えば、多孔体を構成する材料の真密度が、３．２０ｇ／ｃｍ$^3$未満であると、熱容量が小さくなり過ぎることがあり、３．８０ｇ／ｃｍ$^3$超であると、低強度となり過ぎたり、平均熱膨張係数が大き過ぎたりすることがある。多孔体を構成する材料の真密度は、ＪＩＳ　Ｒ　１６３４に準拠して、アルキメデス法により測定することができる。

【００４６】

多孔体を構成する材料の６００℃における単位体積当たりの熱容量が、４．００～４．５０Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$であることが好ましく、４．２０～４．５０Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$であることが更に好ましく、４．３０～４．５０Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$であることが特に好ましい。このように構成することによって、多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量が、従来公知の目封止ハニカム構造体に用いられる隔壁の材料に比して高いものとなる。多孔体を構成する材料の単位体積当たりの熱容量を高くすることにより、高温での使用に際して温度上昇を抑制することができ、耐熱衝撃性に優れるという顕著な効果を奏する。多孔体を構成する材料の６００℃における単位体積当たりの熱容量が、４．００Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$未満であると、温度上昇を抑制する効果が十分に発現しないことがある。

【００４７】

ここで、「材料の単位体積当たりの熱容量」とは、気孔等が形成されていない密実な材料において計測された熱容量のことを意味する。例えば、多孔体においては、当該多孔体に形成された気孔を考慮せず、多孔体を構成する材料自体の熱容量ということになる。以下、本明細書において、多孔体に形成された気孔を考慮した熱容量については、「多孔体の単位体積当たりの熱容量」と記し、上述した「材料の単位体積当たりの熱容量」とは区別するものとする。「材料の単位体積当たりの熱容量」を、単に「材料の熱容量」ということがある。「多孔体の単位体積当たりの熱容量」を、単に「多孔体の熱容量」ということがある。本明細書において、特に断りのない限り、「熱容量」とは、６００℃における熱容量のことである。本明細書において、特に断りのない限り、「熱容量」及び「単位体積当たりの熱容量」の値は、１ｃｍ$^3$当たりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）として示す。

【００４８】

多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量は、以下の方法によって求めることができる。まず、アルバック理工社製の断熱型比熱測定装置を用いて、多孔体を構成する材料の６００℃における単位質量あたりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｇ）を測定する。得られた単位質量あたりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｇ）に、室温においてアルキメデス法で測定した多孔体を構成する材料の真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）を乗算することで、多孔体を構成する材料の単位体積あたりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）を算出する。熱容量の測定は、隔壁を構成する多孔

体から所定の大きさの試験片（サンプル）を切り出して作製し、当該試験片を用いて行うことができる。

【００４９】

多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が、２．０～６．０ｐｐｍ／Ｋであることが好ましく、３．０～６．０ｐｐｍ／Ｋであることが更に好ましく、３．５～５．０ｐｐｍ／Ｋであることが特に好ましい。多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数が、上記数値範囲であると、目封止ハニカム構造体の耐熱衝撃性が優れたものとなる。平均熱膨張係数が、２．０ｐｐｍ／Ｋ未満であると、熱容量が小さくなり過ぎることがあるのであまり好ましくない。平均熱膨張係数が、６．０ｐｐｍ／Ｋ超であると、耐熱衝撃性が低くなり過ぎることがあるのであまり好ましくない。平均熱膨張係数は、示差検出型の熱膨張計にて測定することができる。

【００５０】

多孔体が、下記式（３）の関係を満たすことが好ましい。

Ｃ－０．００７×$\alpha^2$　≧　４．００　・・・　（３）

（但し、上記式（３）において、Ｃは、多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）を示し、αは、多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）を示す。）

【００５１】

多孔体が、上記式（３）の関係を満たすと、本実施形態の目封止ハニカム構造体において、多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）、及び多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）の双方が好適な値となる。すなわち、熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）は、目封止ハニカム構造体の温度上昇の抑制に有効なパラメータであり、平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）は、目封止ハニカム構造体の耐熱衝撃性の向上に有効なパラメータである。そして、多孔体が、上記式（３）の関係を満たす場合には、温度上昇の抑制効果と耐熱衝撃性の向上効果のバランスを図ることができる。

【００５２】

多孔体の気孔率が、２０～５０％であることが好ましく、２０～４５％であることが更に好ましく、２５～４５％であることが特に好ましい。多孔体の気孔率が、２０％未満であると、目封止ハニカム構造体の圧力損失が増大することがある。多孔体の気孔率が、５０％超であると、目封止ハニカム構造体の隔壁が脆くなり欠落し易くなることがある。また、多孔体の気孔率が高すぎると、多孔体の熱容量が小さくなるため、目封止ハニカム構造体が温度上昇しやすくなることがある。多孔体の気孔率とは、目封止ハニカム構造体の隔壁の気孔率のことである。多孔体の気孔率は、ＪＩＳ　Ｒ　１６３４に準拠して、アルキメデス法により測定することができる。

【００５３】

多孔体の平均細孔径が、５～２０μｍであることが好ましく、８～１５μｍであることが更に好ましく、８～１２μｍであることが特に好ましい。多孔体の平均細孔径が、５μｍ未満であると、目封止ハニカム構造体の圧力損失が大きくなることがある。多孔体の平均細孔径が、２０μｍ超であると、目封止ハニカム構造体をＤＰＦ等のフィルタとして用いた際に、排ガス中のＰＭの一部が隔壁を通過することがあり、当該フィルタの捕集効率が低くなることがある。多孔体の平均細孔径は、ＪＩＳ　Ｒ　１６５５に準拠して、水銀圧入法により測定することができる。

【００５４】

また、目封止ハニカム構造体のハニカム構造部が、隔壁を有する柱状のハニカムセグメントを、複数個有し、複数個のハニカムセグメントの互いの側面同士が対向するように隣接して配置された状態で接合されたセグメント構造であってもよい。セグメント構造のハニカム構造部を備えた目封止ハニカム構造体としては、例えば、図７に示すような目封止ハニカム構造体２００を挙げることができる。図７に示す目封止ハニカム構造体２００は、複数個のハニカムセグメント３６が、互いの側面同士が対向するように隣接して配置された状態で、接合層３７によって接合されたハニカム構造部３４を備えたものである。ハ

ニカムセグメント３６は、第一端面４１から第二端面４２まで延びる流体の流路となる複数のセル３２（セル３２ａ，セル３２ｂ）を区画形成する多孔質の隔壁３１及び隔壁３１を取り囲むように配設された外壁３８を有するものである。接合層３７は、隣接して配置されるハニカムセグメント３６の外壁３８同士を接合するためのものである。この接合層３７は、ハニカム構造部３４に生じる熱応力を緩衝するための緩衝材としての機能を有していてもよい。図７に示す目封止ハニカム構造体２００では、複数個のハニカムセグメント３６が接合された接合体の最外周に、外周壁３３が配置されている。

【００５５】

セグメント構造のハニカム構造部においては、複数のハニカムセグメントのうち、少なくとも１つのハニカムセグメントの隔壁が、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなることが好ましい。セグメント構造のハニカム構造部においては、全てのハニカムセグメントの隔壁が、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなるものであってよい。接合層については、従来公知のセグメント構造のハニカム構造部における接合層と同様に構成されたものを用いることができる。

【００５６】

図７に示すような目封止ハニカム構造体２００は、複数個のハニカムセグメント３６を接合した接合体を得、得られた接合体の外周部を研削等によって加工したものであってもよい。接合体の外周部を加工することにより、当該接合体のセル３２の延びる方向に直交する断面の形状を、円形等の所望の形状にすることができる。接合体の外周部を加工した後、最外周にセラミック材料を塗工することによって外周壁３３を配置してもよい。図７は、本発明の目封止ハニカム構造体の他の実施形態を流入端面側からみた模式的な斜視図である。図７において、符号３５は、セル３２の開口部に配設された「目封止部」を示す。このような、所謂、セグメント構造の目封止ハニカム構造体であっても、図１～図５に示すような、所謂、一体型の目封止ハニカム構造体と同様の作用効果を得ることができる。

【００５７】

ハニカム構造部の隔壁の厚さについては特に制限はないが、１００～５００μｍであることが好ましく、１５０～４００μｍであることが更に好ましく、１５０～３００μｍであることが特に好ましい。隔壁の厚さをこのような範囲にすることにより、目封止ハニカム構造体の隔壁の強度を保ちつつ、圧力損失の上昇を抑制することができる。

【００５８】

ハニカム構造部のセル密度については特に制限はないが、１５～１００セル／$cm^2$であることが好ましく、３０～６５セル／$cm^2$であることが更に好ましく、３０～５０セル／$cm^2$であることが特に好ましい。セル密度をこのような範囲にすることにより、目封止ハニカム構造体をＤＰＦ等に用いた場合には、圧力損失を抑制しつつ、捕集効率を向上させることができる。

【００５９】

ハニカム構造部に形成されるセルの形状については特に制限はない。ここで、「セルの形状」とは、ハニカム構造部のセルの延びる方向に直交する断面における、セルの形状のことである。セルの形状としては、例えば、四角形、六角形、八角形、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【００６０】

ハニカム構造部の形状は、特に限定されず、例えば、底面が円形の柱状（円柱形状）、底面がオーバル形状の柱状、底面が多角形（四角形、五角形、六角形、七角形、八角形等）の柱状等の形状とすることができる。

【００６１】

ハニカム構造部の第一端面から第二端面までの長さ、及びハニカム構造部のセルの延びる方向に直交する断面の大きさは、本実施形態の目封止ハニカム構造体を排ガス浄化のフィルタとして用いた際に、最適な浄化性能を得るように適宜選択すればよい。例えば、ハ

ニカム構造部の第一端面から第二端面までの長さは、１００～５００ｍｍであることが好ましく、１００～３００ｍｍであることが更に好ましい。ハニカム構造部のセルの延びる方向に直交する断面の面積は、７０００～７００００ｍｍ$^2$であることが好ましく、７０００～３００００ｍｍ$^2$であることが更に好ましい。

【００６２】

ハニカム構造部の隔壁の表面及び隔壁の細孔のうちの少なくとも一方に、排ガス浄化用の触媒が担持されていてもよい。触媒としては、例えば、多孔質なγ－$Al_2O_3$に白金族金属を担持したものを挙げることができる。なお、ハニカム構造部の隔壁に担持された触媒は、隔壁（別言すれば、多孔体）とは異なる構成要素であるため、これまでに説明した「多孔体を構成する材料」には、当該触媒は含まないものとする。

【００６３】

次に、本実施形態の目封止ハニカム構造体の製造方法について説明する。目封止ハニカム構造体の製造する際には、まず、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体を作製するための成形原料を調製する。成形原料としては、成形原料を焼成することにより得られる焼成体（多孔体）中に、上記２物質が含まれ得るものであれば、特に制限はない。例えば、成形原料としては、$Al_2O_3$、$Al(OH)_3$、カオリン、タルク、$LiOH \cdot H_2O$、$Li_2CO_3$、ＬｉＣｌ、コージェライト、フォルステライト、ＭｇＯ、$SiO_2$等を混合した粉末を用いることができる。また、成形原料には、上述した原料に加えて、分散媒や添加剤を更に加えてもよい。

【００６４】

成形原料に用いる$Al_2O_3$の粉末（以下、「$Al_2O_3$粉末」ともいう）は、その平均粒子径が２０～６０μｍであることが好ましく、２０～５０μｍであることが更に好ましく、３０～５０μｍであることが特に好ましい。$Al_2O_3$粉末の平均粒子径が大きすぎると、成形原料より作製した坏土の押出成形が困難になることがある。一方、$Al_2O_3$粉末の平均粒子径が小さすぎると、得られる目封止ハニカム構造体の初期の圧力損失が大きくなりすぎることがある。隔壁が、骨材及び結合材を有する多孔体からなるものの場合には、例えば、成形原料に用いる$Al_2O_3$粉末が、多孔体の骨材となる。

【００６５】

成形原料に用いるその他の原料粉末は、その平均粒子径が０．０１～２０μｍであることが好ましく、０．０１～１５μｍであることが更に好ましく、０．０１～１０μｍであることが特に好ましい。その他の原料粉末の平均粒子径が大きすぎると、得られる目封止ハニカム構造体の機械的強度が不十分となることがある。その他の原料は、水などの分散媒に溶解するものであってもよい。

【００６６】

添加剤としては、バインダー、造孔材等を挙げることができる。分散媒としては、水等を挙げることができる。

【００６７】

バインダーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。造孔材としては、焼成後に気孔となるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、澱粉、発泡樹脂、吸水性樹脂、シリカゲル等を挙げることができる。

【００６８】

原料粉末の粒子径及び配合量、並びに添加する造孔材粉末の粒子径及び配合量を調整することにより、所望の気孔率、平均細孔径の多孔体を得ることができる。

【００６９】

次に、得られた成形原料を混練して坏土を形成する。坏土を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機等を用いる方法を挙げることができる。

【００７０】

次に、得られた坏土を押出成形して、ハニカム成形体を作製する。押出成形は、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて行うことができる。次に、得られた

ハニカム成形体を乾燥させて、当該ハニカム成形体を乾燥させたハニカム乾燥体を得てもよい。乾燥方法は、特に限定されるものではないが、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を挙げることができ、これらの中でも、誘電乾燥、マイクロ波乾燥又は熱風乾燥を単独で又は組合せて行うことが好ましい。また、乾燥条件としては、乾燥温度３０～１５０℃、乾燥時間１分～２時間とすることが好ましい。

【００７１】

次に、得られたハニカム成形体又は当該ハニカム成形体を乾燥したハニカム乾燥体のセルの開口部を、目封止材によって目封止する。セルの開口部を目封止する方法としては、セルの開口部に目封止材を充填する方法を挙げることができる。目封止材を充填する方法としては、従来公知の目封止ハニカム構造体の製造方法に準じて行うことができる。目封止材を形成するためのセラミック原料は、従来公知の目封止ハニカム構造体の製造方法において用いられるセラミック原料を用いることができるが、ハニカム成形体（或いは、ハニカム乾燥体）と同じセラミック原料を用いることが好ましい。なお、目封止材によって形成される目封止部の気孔率や細孔径などを調節するために、セラミック原料粉末の粒子径及び配合量、並びに添加する造孔材粉末の粒子径及び配合量について適宜変更してもよい。

【００７２】

次に、目封止材をセルの開口部に充填したハニカム成形体（或いは、ハニカム乾燥体）を焼成する。得られたハニカム焼成体が、本実施形態の目封止ハニカム構造体となる。焼成温度は、１２００～１４００℃が好ましく、１２５０～１３５０℃が更に好ましい。また、焼成時間は、１～１０時間程度とすることが好ましい。焼成は、例えば、大気中、水蒸気雰囲気中、炭化水素ガス燃焼雰囲気中にて行うことができる。

【００７３】

ハニカム成形体に目封止部を形成する前に、ハニカム成形体を焼成してハニカム焼成体を得、得られたハニカム焼成体のセルの開口部に目封止部を形成した後、更に焼成することによって目封止ハニカム構造体を得ることもできる。以上のようにして、本実施形態の目封止ハニカム構造体を製造することができる。

【実施例】

【００７４】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【００７５】

（実施例１）

実施例１においては、まず、α－$Al_2O_3$粉末、カオリン粉末、タルク粉末、及びＬｉＯＨ・$H_2O$（水酸化リチウム一水和物）を用いて、成形原料を調製した。α－$Al_2O_3$粉末の使用量は３５００ｇとし、カオリン粉末の使用量は１３６５ｇとし、タルク粉末の使用量は６６０ｇとし、ＬｉＯＨ・$H_2O$の使用量は４０ｇとした。表１に、実施例１の成形原料の配合処方（単位：ｇ）を示す。α－$Al_2O_3$粉末の平均粒子径は３２μｍであった。カオリン粉末の平均粒子径は３μｍであった。タルク粉末の平均粒子径は３μｍであった。実施例１においては、表１の配合処方に示す原料の他に、造孔材として澱粉を３５０ｇ、バインダーとしてメチルセルロースを２００ｇ、及び適量の水を添加した。

【００７６】

【表１】

| | $\alpha$-$Al_2O_3$ (g) | カオリン (g) | タルク (g) | $LiOH \cdot H_2O$ (g) | コージェライト (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 3500 | 1365 | 660 | 40 | — |
| 実施例2 | 3500 | — | — | 40 | 1500 |
| 実施例3 | 3000 | — | — | 55 | 2000 |
| 実施例4 | 4000 | — | — | 25 | 1000 |
| 実施例5 | 3500 | 1365 | 660 | 40 | — |

【００７７】

次に、得られた成形原料をニーダーで混練し、次に、真空土練機で土練して、坏土を形成した。次に、得られた坏土を押出成形して、ハニカム成形体を作製した。ハニカム成形体は、焼成後において、隔壁の厚さが３００μｍとなり、セル密度が４６．５セル／ｃｍ$^2$となるものとした。ハニカム成形体のセルの形状は、焼成後において、正方形となるものとした。次に、ハニカム成形体を乾燥させて、ハニカム乾燥体を得た。乾燥は、まず、マイクロ波乾燥を行い、その後、熱風乾燥を行った。次に、得られたハニカム乾燥体のセルの開口部に目封止部を配設した。次に、得られたハニカム乾燥体を脱脂した。脱脂は、大気中、４５０℃で５時間行った。次に、脱脂したハニカム乾燥体を焼成して、目封止ハニカム構造体を得た。焼成は、大気中、１３００℃で４時間行った。

【００７８】

実施例１の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）の組成を、Ｘ線回折（ＸＲＤ）にて測定した。その結果、実施例１の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁は、主相としてα－$Al_2O_3$を含み、更にβ－スポジュメンを含む多孔体からなるものであった。Ｘ線回折（ＸＲＤ）による測定結果を、表２に示す。なお、より具体的には、隔壁を構成する多孔体は、α－$Al_2O_3$、$MgAl_2O_4$、β－スポジュメン、及びコージェライトを含むものであった。多孔体中のα－$Al_2O_3$の質量割合は７３質量％であった。多孔体中の$MgAl_2O_4$の質量割合は１２質量％であった。多孔体中のβ－スポジュメンの質量割合は４質量％であった。多孔体中のコージェライトの質量割合は１１質量％であった。多孔体中の、α－$Al_2O_3$、$MgAl_2O_4$、β－スポジュメン、及びコージェライトの質量比率（質量％）を、表２に示す。なお、実施例１の目封止ハニカム構造体の隔壁は、骨材、及び骨材間に細孔を形成した状態で骨材同士を結合する結合材を有する多孔体からなるものであった。

【００７９】

また、多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計の質量割合は、８５質量％であった。表２の「α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計の質量割合（％）」の欄に、多孔体を構成する材料１００質量％に対する、α－$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計の質量割合を示す。

【００８０】

【表２】

| | $\alpha$-$Al_2O_3$ （質量％） | $MgAl_2O_4$ （質量％） | $\beta$-スポジュメン （質量％） | コージェライト （質量％） | $\alpha$-$Al_2O_3$と$MgAl_2O_4$の合計の質量割合 （質量％） |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 73 | 12 | 4 | 11 | 85 |
| 実施例2 | 66 | 15 | 19 | 0 | 81 |
| 実施例3 | 54 | 18 | 28 | 0 | 72 |
| 実施例4 | 78 | 12 | 10 | 0 | 90 |
| 実施例5 | 73 | 12 | 4 | 11 | 85 |

【００８１】

得られた目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）について、以下の方法で、真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）、熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）、熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）、気孔率（％）、平均細孔径（μｍ）を測定した。測定結果を表３に示す。また、表３の「Ｆ」の欄に、「Ｃ－０．００７×α$^2$」の値を示す。ここで、Ｃは、多孔体を構成する材料の６００℃における熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）を示し、αは、多孔体の４０～８００℃における平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）を示す。

【００８２】

真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）、及び気孔率（％）は、アルキメデス法（ＪＩＳ　Ｒ　１６３４）により測定した。真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）は、多孔体を構成する材料の真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）である。平均細孔径（μｍ）は、水銀圧入法（ＪＩＳ　Ｒ　１６５５）により測定した。熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）は、示差検出型の熱膨張計にて、４０～８００℃の多孔体の平均熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）を測定することにより求めた。

【００８３】

熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）は、以下の方法で測定した。まず、アルバック理工社製の断熱型比熱測定装置を用いて、多孔体を構成する材料の６００℃における単位質量あたりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｇ）を測定した。次に、得られた単位質量あたりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｇ）に、室温においてアルキメデス法で測定した多孔体を構成する材料の真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）を乗算することで、多孔体を構成する材料の単位体積あたりの熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）を算出した。

【００８４】

また、実施例１の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）の強度（ＭＰａ）を、以下の方法で測定した。測定結果を表３に示す。まず、目封止ハニカム構造体の隔壁を所定の大きさに切り出し、強度測定用の試験片を作製した。作製した試験片を用いて、３点曲げ試験にて強度（ＭＰａ）を測定した。

【００８５】

【表３】

| | 真密度 (g/cm$^3$) | 熱容量 (J/K/cm$^3$) | 熱膨張係数 (ppm/K) | F | 気孔率 (%) | 平均細孔径 (μm) | 強度 (MPa) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 3.63 | 4.37 | 4.4 | 4.23 | 41 | 12 | 28 |
| 実施例2 | 3.48 | 4.24 | 3.6 | 4.15 | 43 | 9 | 30 |
| 実施例3 | 3.30 | 4.04 | 2.0 | 4.01 | 38 | 11 | 39 |
| 実施例4 | 3.70 | 4.46 | 6.0 | 4.21 | 48 | 9 | 21 |
| 実施例5 | 3.63 | 4.37 | 4.4 | 4.23 | 29 | 8 | 48 |
| 比較例1 | 3.54 | 3.84 | 0.5 | 3.84 | 45 | 9 | 8 |
| 比較例2 | 3.22 | 3.76 | 4.5 | 3.62 | 39 | 9 | 53 |
| 比較例3 | 2.52 | 3.19 | 0.5 | 3.19 | 41 | 12 | 14 |

【００８６】

（実施例２～５）

表１に示すような成形原料の配合処方とした以外は、実施例１と同様の方法で目封止ハニカム構造体を製造した。ただし、実施例５においては、表１に示す成形原料の他に添加する造孔材（澱粉）の量を、３５０ｇから５０ｇに変更して成形原料を調製した。表１に示すように、実施例２～４においては、成形原料にコージェライト粉末を用いた。コージェライト粉末の平均粒子径は２μｍであった。実施例２～５の目封止ハニカム構造体の隔壁は、骨材、及び骨材間に細孔を形成した状態で骨材同士を結合する結合材を有する多孔体からなるものであった。隔壁を構成する多孔体の組成を、Ｘ線回折（ＸＲＤ）にて測定した。測定結果を表２に示す。

【００８７】

実施例２～５の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）について、実施例１と同様の方法で、真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）、熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）、熱膨張係数（ｐｐｍ

／Ｋ）、気孔率（％）、平均細孔径（μｍ）を測定した。測定結果を表３に示す。また、表３の「Ｆ」の欄に、「Ｃ－０．００７×α$^2$」の値を示す。また、実施例２～５の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）の強度（ＭＰａ）を、実施例１と同様の方法で測定した。測定結果を表３に示す。

【００８８】

（比較例１）

比較例１においては、まず、α－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末、ＴｉＯ$_2$粉末、タルク粉末、及びマイカ粉末を用いて、成形原料を調製した。α－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末の使用量は２５５０ｇとし、ＴｉＯ$_2$粉末の使用量は１９５０ｇとし、タルク粉末の使用量は３５０ｇとし、マイカ粉末の使用量は１５０ｇとした。α－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末の平均粒子径は３２μｍであった。ＴｉＯ$_2$粉末の平均粒子径は０．４μｍであった。タルク粉末の平均粒子径は３μｍであった。マイカ粉末の平均粒子径は４２μｍであった。比較例１においては、上述した原料の他に、造孔材として澱粉を５０ｇ、バインダーとしてメチルセルロースを２００ｇ、及び適量の水を添加した。このように調製した成形原料を用い、且つ、ハニカム乾燥体の焼成を、大気中、１５００℃で４時間行ったこと以外は、実施例１と同様の方法で目封止ハニカム構造体を製造した。

【００８９】

（比較例２）

比較例２においては、まず、平均粒子径が１２μｍのα－ＳｉＣ粉末を３０００ｇ、平均粒子径が２μｍのα－ＳｉＣ粉末を２０００ｇ、バインダーとしてのメチルセルロースを３００ｇ、適量の水を添加して成形原料を調製した。このように調製した成形原料を用い、且つ、ハニカム乾燥体の焼成を、アルゴン雰囲気中、２２００℃で２時間行ったこと以外は、実施例１と同様の方法で目封止ハニカム構造体を製造した。

【００９０】

（比較例３）

比較例３においては、まず、カオリン粉末を１１１０ｇ、タルク粉末を２１３５ｇ、アルミナ粉末を１２１０ｇ、シリカ粉末を５４０ｇ、この他に造孔材を５０ｇ、バインダーとしてのメチルセルロースを２００ｇ、水を添加して成形原料を調製した。カオリン粉末の平均粒子径は３μｍであった。タルク粉末の平均粒子径は２４μｍであった。アルミナ粉末の平均粒子径は６μｍであった。シリカ粉末の平均粒子径は２１μｍであった。このように調製した成形原料を用い、且つ、ハニカム乾燥体の焼成を、大気中、１４２０℃で４時間行ったこと以外は、実施例１と同様の方法で目封止ハニカム構造体を製造した。

【００９１】

比較例１～３の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）について、実施例１と同様の方法で、真密度（ｇ／ｃｍ$^3$）、熱容量（Ｊ／Ｋ／ｃｍ$^3$）、熱膨張係数（ｐｐｍ／Ｋ）、気孔率（％）、平均細孔径（μｍ）を測定した。測定結果を表３に示す。また、表３の「Ｆ」の欄に、「Ｃ－０．００７×α$^2$」の値を示す。また、比較例１～３の目封止ハニカム構造体を構成する隔壁（多孔体）の強度（ＭＰａ）を、実施例１と同様の方法で測定した。測定結果を表３に示す。

【００９２】

（結果）

比較例１の目封止ハニカム構造体は、マイクロクラックが多いため、低強度なものであった。比較例２，３の目封止ハニカム構造体は、熱容量が小さいものであった。実施例１～５の目封止ハニカム構造体の全ては、比較例１の目封止ハニカム構造体に比して、マイクロクラックの発生が抑制されていた。また、実施例１～５の目封止ハニカム構造体の全ては、比較例１の目封止ハニカム構造体に比して、強度が高かった。また、実施例１～５の目封止ハニカム構造体の全ては、比較例１～３に比して、熱容量が高かった。ここで、熱容量は、目封止ハニカム構造体の温度上昇の抑制に有効なパラメータであり、熱膨張係数は、目封止ハニカム構造体の耐熱衝撃性の向上に有効なパラメータである。したがって、実施例１～５の目封止ハニカム構造体は、比較例１～３の目封止ハニカム構造体と比較

して、温度上昇の抑制効果と耐熱衝撃性の向上効果のバランスが良好なものであることが分かる。表３に示す「Ｆ」の値を、実施例１～５及び比較例１～３で比較すると、実施例１～５の目封止ハニカム構造体は、当該「Ｆ」の値が、４．００以上であった。したがって、「Ｆ」の値が４．００以上であると、目封止ハニカム構造体の温度上昇の抑制効果と耐熱衝撃性の向上効果のバランスを図ることができると推察される。

【産業上の利用可能性】

【００９３】

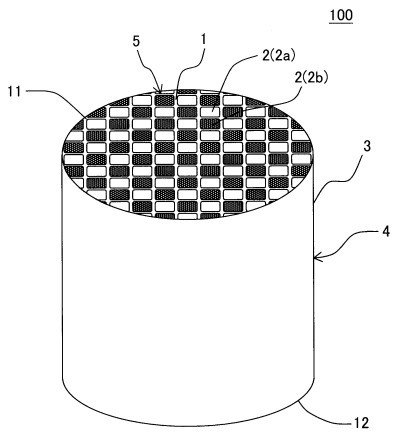
本発明の目封止ハニカム構造体は、排ガスを浄化する排ガス浄化用のフィルタとして利用することができる。

【符号の説明】

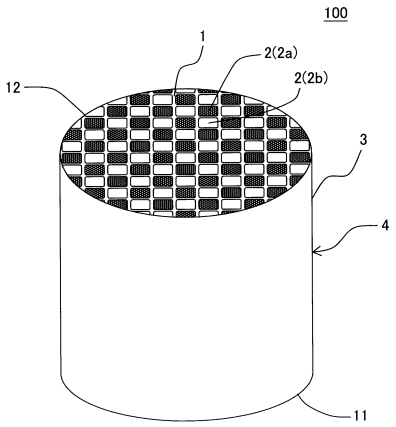
【００９４】

１，３１：隔壁、２，３２：セル、２ａ，３２ａ：セル、２ｂ，３２ｂ：セル、３，３３：外周壁、４，３４：ハニカム構造部、５，３５：目封止部、７：骨材、８：結合材、９：細孔、１０：多孔体、１１，４１：第一端面（端面）、１２，４２：第二端面（端面）、３６：ハニカムセグメント、３７：接合層、３８：外壁（ハニカムセグメントの外壁）、１００，２００：目封止ハニカム構造体。

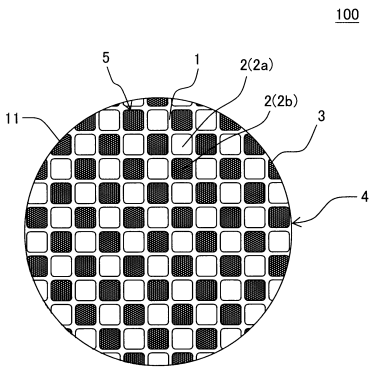
【図１】



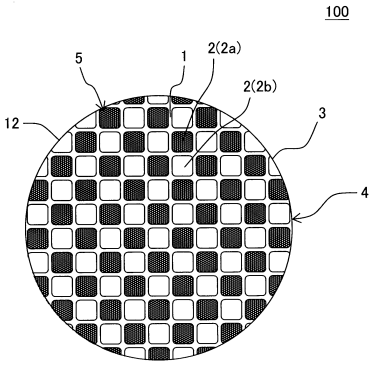

【図２】



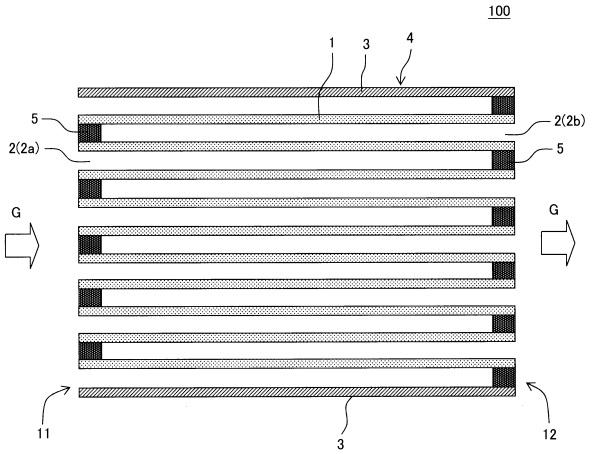

【図３】



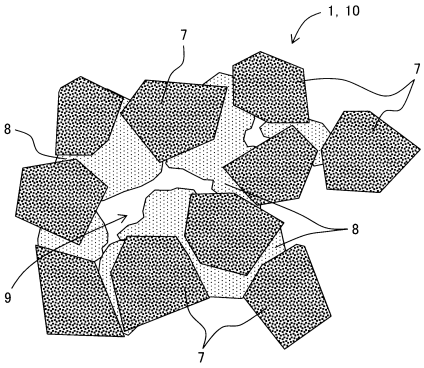
【図４】


100
5
1
2(2a)
2(2b)
12
3
4

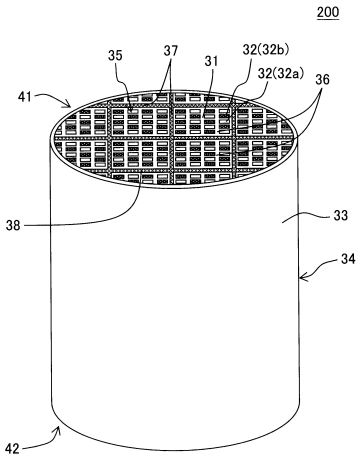
【図５】


100
1
3
4
5
2(2b)
2(2a)
5
G
G
11
3
12

【図６】


1, 10
7
7
8
8
9
7

【図７】


200
35
37
31
32(32b)
32(32a)
36
41
38
33
34
42

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | FI | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ***F01N*** | ***3/022*** | ***(2006.01)*** | F01N | 3/022 | B |
| ***C04B*** | ***38/06*** | ***(2006.01)*** | C04B | 38/06 | D |

審査官　小川　武

(56)参考文献　特開２００９－１５５１５６（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／０１６９８０５（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１３／１４７２７１（ＷＯ，Ａ１）
特開２００２－０９８４８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２９８０７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２６７７７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０３７６４５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０４１９４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１１７３２２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００４／００４５２６７（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１１／０１３０２７７（ＵＳ，Ａ１）
特開平０４－１３００６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２８１０３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ　３５／００－３５／８４，３８／００－３８／１０
Ｂ０１Ｄ　４６／００
Ｂ０１Ｊ　３５／０４
Ｆ０１Ｎ　３／０２２