



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0034490
(43) 공개일자 2008년04월21일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 F01N 3/021 (2006.01) B01D 46/00 (2006.01)
 B01D 39/20 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7005057
 (22) 출원일자 2008년02월29일
 심사청구일자 2008년02월29일
 번역문제출일자 2008년02월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/323122
 국제출원일자 2006년11월20일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/086182
 국제공개일자 2007년08월02일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2006-00018587 2006년01월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 이비덴 가부시키키가이샤
 일본 기후켄 오가키시 간다쵸 2쵸메 1반지</p> <p>(72) 발명자
 오야 도모카즈
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이비덴가부시키키가이샤 오가키기타지교쵸 나이</p> <p>가스가 다카후미
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이비덴가부시키키가이샤 오가키기타지교쵸 나이</p> <p>오노 가즈시게
 일본 기후켄 이비군 이비가와쵸 기타가타 1-1 이비덴가부시키키가이샤 오가키기타지교쵸 나이</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

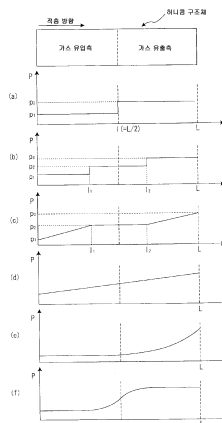
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 허니컴 구조체, 허니컴 구조체의 제조 방법 및 배기 가스정화 장치

(57) 요약

본 발명은 필터 (허니컴 구조체) 내에 퇴적된 PM 을 처리하기 위해서 일정 시간동안 강제 재생을 하여도, 발생되는 열량을 작게 하여 길이 (적층) 방향에서의 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 허니컴 구조체에서의 용손이나 크랙 등의 파손의 발생을 방지하는 것이 가능한 허니컴 구조체를 제공하는 것을 목적으로 하고, 본 발명의 허니컴 구조체는 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 구조체로서, 상기 허니컴 구조체의 길이 방향의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해, 외관의 체적이 분할된 각 부분에 있어서 동일해지도록 상기 허니컴 구조체를 2 분할한 경우, 상기 분할된 각 부분의 외관 밀도가 서로 상이한 것을 특징으로 한다

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 구조체로서,
 상기 허니컴 구조체의 길이 방향의 어느 하나의 단면(端面)과 평행한 평면으로 분할된 각 부분에 있어서, 외관
 의 체적이 동일해지도록 상기 허니컴 구조체를 2 분할한 경우,
 상기 분할된 각 부분의 외관 밀도가 서로 상이한 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 분할된 각 부분의 일방과 상기 분할된 각 부분의 타방의 외관 밀도의 비가 1 : 1.1 ~ 6 인 허니컴 구조
 체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 촉매가 담지되어 있는 허니컴 구조체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 허니컴 구조체는 주로 무기 섬유 및/또는 금속으로 이루어지는 허니컴 구조체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 허니컴 구조체는, 셀 벽으로 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재가, 대응되는 셀이 중첩되도록 복수매 적층
 되어 구성되어 있는 허니컴 구조체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 분할된 각 부분의 일방의 기공률이 75 ~ 95% 이고, 상기 분할된 각 부분의 타방의 기공률이 70 ~ 90%
 이며, 또한, 상기 분할된 각 부분의 일방의 기공률이 상기 분할된 각 부분의 타방의 기공률보다 큰 허니컴 구조
 체.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,
 상기 적층부재는, 주로 무기 섬유로 이루어지는 적층부재, 및/또는, 주로 금속으로 이루어지는 적층부재인 허니
 컴 구조체.

청구항 8

제 4 항 또는 제 7 항에 있어서,
 상기 허니컴 구조체의 양단에, 체크 무늬로 형성된 셀을 갖는 단부용 부재가 배치되어 있는 허니컴 구조체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
 상기 허니컴 구조체에서는, 그 내부를 가스가 통과하고,

상기 분할된 각 부분의 일방이 가스 유입측이고, 상기 분할된 각 부분의 타방이 가스 유출측이며,
상기 가스 유입측의 외관 밀도에 대한 상기 가스 유출측의 외관 밀도의 비가 1 : 1.1 ~ 6 인 허니컴 구조체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
촉매가 담지되어 있는 허니컴 구조체.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,
상기 허니컴 구조체는 주로 무기 섬유 및/또는 금속으로 이루어지는 허니컴 구조체.

청구항 12

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,
상기 허니컴 구조체는, 셀 벽으로 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재가, 대응되는 셀이 중첩되도록 복수매 적층되어 구성되어 있는 허니컴 구조체.

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 가스 유입측의 기공률이 75 ~ 95% 이고, 상기 가스 유출측의 기공률이 70 ~ 90% 이며, 또한, 상기 가스 유입측의 기공률이 상기 가스 유출측의 기공률보다 큰 허니컴 구조체.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,
상기 적층부재는, 주로 무기 섬유로 이루어지는 적층부재, 및/또는, 주로 금속으로 이루어지는 적층부재인 허니컴 구조체.

청구항 15

제 11 항 또는 제 14 항에 있어서,
상기 허니컴 구조체의 양단에, 체크 무늬로 형성된 셀을 갖는 단부용 부재가 배치되어 있는 허니컴 구조체.

청구항 16

셀 벽으로 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 상기 적층부재를 복수매 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,
상기 적층부재의 적층전 및/또는 적층후에, 적어도 일부의 적층부재를 압축함으로써 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 12 항, 제 13 항, 제 14 항 또는 제 15 항에 기재된 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체의 제조 방법.

청구항 17

셀 벽으로 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 상기 적층부재를 복수매 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,
상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 기공률이 상이한 적층부재를 적층시킴으로써 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 12 항, 제 13 항, 제 14 항 또는 제 15 항에 기재된 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체의 제조 방법.

청구항 18

셀 벽으로 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 상기 적층부재를 복수매 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,

상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시킴으로써, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 12 항, 제 13 항, 제 14 항 또는 제 15 항에 기재된 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체의 제조 방법.

청구항 19

셀 벽으로 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 부재의 적어도 일부를 압축함으로써 제 4 항, 제 6 항, 제 11 항, 제 13 항 또는 제 15 항에 기재된 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 하는 허니컴 구조체의 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 허니컴 구조체가 배기 가스 유로에 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화 장치.

명세서

기술분야

- <1> 본 출원은 2006년 1월 27일에 출원된 일본 특허 출원 2006-018587호를 기초 출원으로 하여 우선권 주장하는 출원이다.
- <2> 본 발명은 디젤 엔진 등의 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스를 정화하는 목적으로 이용되는 허니컴 구조체, 그 허니컴 구조체의 제조 방법, 및, 상기 배기 가스 중의 파티클레이트 매터 (이하, PM 이라고도 한다) 를 정화하는 목적으로 사용되는 배기 가스 정화 장치에 관한 것이다.

배경기술

- <3> 디젤 엔진 등의 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스 중에는 매연 등의 PM 이 포함되어 있어, 최근, 이 PM 이 환경이나 인체에 해를 미치는 것이 문제시 되고 있다.
- <4> 그래서, 배기 가스 중의 PM 을 포집하여 배기 가스를 정화하는 필터로서, 코제라이트제나 탄화 규소제 등의 세라믹 허니컴 필터를 이용한 필터가 각종 제안되고 있다. 또, 셀을 갖는 적층부재를 적층시켜 구성된 허니컴 구조체를 이용한 필터도 여러 가지 제안되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 1, 2 참조).
- <5> 일반적으로, 이러한 허니컴 구조체를 이용한 필터에서는, 필터 내에 퇴적된 PM 을 정기적으로 연소 제거하는 처리 (이하, 재생 처리라고도 한다) 가 필요하다. 이러한 재생 처리 방법으로는, 주로 포스트 인젝션 방식이 이용되고, 이 포스트 인젝션 방식에 있어서도, 연료 중에 첨가제를 넣은 것이나, 필터에 귀금속 촉매나 산화물 촉매를 담지시켜, 연소 제거하기 쉽게 한 것 등이 있다.
- <6> 또, 히터 등의 가열 수단을 이용하여 PM 을 연소 제거할 수도 있다.
- <7> 특허 문헌 1 : W02005/000445
- <8> 특허 문헌 2 : W02005/005018

발명의 상세한 설명

- <9> 발명의 개시
- <10> 발명이 해결하려고 하는 과제
- <11> 상기 서술한 바와 같은 종래의 허니컴 구조체에서는, 재생 처리에 있어서, 부위에 따라 온도 상승의 정도가 상이하었다. 구체적으로는, 예를 들어, 배기 가스의 흐름을 따라 PM 의 연소에 의한 열이 가스 유출측에 전해져, 허니컴 구조체의 가스 유입측에 비해 가스 유출측의 온도가 높아지는 경우가 있었다.

- <12> 이와 같이, 허니컴 구조체의 불균일한 온도 상승에 수반하여 필터의 길이 방향을 따라 큰 온도차가 발생한 경우, 큰 열 응력이 허니컴 구조체에 작용하게 되고, 그 결과, 허니컴 구조체에 크랙 등의 파손이 발생하는 경우가 있었다.
- <13> 또, 허니컴 구조체 중에는, 연속 재생 처리 특성 등을 고려하여, 고기공률로 설계되어 있는 것이 있다. 이 경우, 고기공률이기 때문에 허니컴 구조체의 열용량은 작아, 허니컴 구조체의 온도가 매우 높아지는 경향이 있다. 그리고, 이와 같이 허니컴 구조체가 고온에 노출되면, 용손 등의 파손이 발생하는 경우가 있었다.
- <14> 한편, 기공률을 낮추면 연속 재생 처리 특성이 악화되어, 기공률을 낮추지 않은 경우와 동일한 처리 시간이어도, 허니컴 구조체 내에 퇴적되는 PM의 양이 많아지기 쉽다. 퇴적된 PM을 처리하기 위해서 강제 재생 처리를 일정 시간마다 행하면, 발생열이 커져, 저기공률(고기공률)이어도 크랙 등의 파손이 발생되기 쉬웠다.
- <15> 또, 빈번하게 재생 처리를 하면, 발생열은 작고, 파손은 잘 발생되지 않게 되지만, 연비가 악화된다는 문제가 있었다.
- <16> 과제를 해결하기 위한 수단
- <17> 본 발명자들은, 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성되고, 그 내부를 가스가 통과하는 기둥 형상의 허니컴 구조체에 있어서, 예를 들어, 가스 유입측과 가스 유출측에서 양자의 외관 밀도를 상이하도록 구성함으로써, 허니컴 구조체의 가스 유입측과 가스 유출측의 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 연속 재생 처리 특성을 유지한 채 열 응력을 작게 할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명의 허니컴 구조체를 완성하였다.
- <18> 아울러, 이러한 허니컴 구조체의 제조 방법도 알아내었다.
- <19> 즉, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체는, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 구조체로서,
- <20> 상기 허니컴 구조체의 길이 방향의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해 분할된 각 부분에 있어서, 외관 체적이 동일해지도록 상기 허니컴 구조체를 2 분할한 경우,
- <21> 상기 분할된 각 부분의 외관 밀도가 서로 상이한 것을 특징으로 한다.
- <22> 제 1 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 상기 분할된 각 부분의 일방과 상기 분할된 각 부분의 타방의 외관 밀도의 비가, 1 : 1.1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 촉매가 담지되어 있는 것이 바람직하다.
- <23> 제 1 본 발명의 허니컴 구조체는 주로 무기 섬유 및/또는 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- <24> 또, 상기 허니컴 구조체는 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재가, 대응되는 셀이 중첩되도록 복수 매 적층되어 구성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 형태를, 이하 본 명세서에 있어서는 적층형 허니컴 구조체라고도 한다.
- <25> 또, 상기 형태 이외에, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체는 1 개의 허니컴 부재로 구성되어 있는 형태, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 유닛이, 복수 개 접촉되어 형성된 형태(이하, 집합형 허니컴 구조체라고 한다) 나, 1 개의 허니컴 유닛으로 구성되어 있는 형태(이하, 일체형 허니컴 구조체라고 한다)를 취할 수 있다.
- <26> 제 1 본 발명의 허니컴 구조체는, 상기 분할된 각 부분의 일방의 기공률이 75 ~ 95% 이고, 상기 분할된 각 부분의 타방의 기공률이 70 ~ 90% 이며, 또한, 상기 분할된 각 부분의 일방의 기공률이 상기 분할된 각 부분의 타방의 기공률보다 큰 것이 바람직하다.
- <27> 또, 상기 허니컴 구조체가 상기 적층형 허니컴 구조체인 경우, 상기 적층부재는, 주로 무기 섬유로 이루어지는 적층부재, 및/또는, 주로 금속으로 이루어지는 적층부재인 것이 바람직하다.
- <28> 또, 제 1 의 본 발명의 허니컴 구조체의 양단에, 체크 무늬로 형성된 셀을 갖는 단부용 부재가 배치되어 있는 것이 바람직하다.
- <29> 상기 허니컴 구조체에서는, 그 내부를 가스가 통과하고, 상기 분할된 각 부분의 일방이 가스 유입측이고, 상기

분할된 각 부분의 타방이 가스 유출측이며, 상기 가스 유입측의 외관 밀도 (d_a) 에 대한 상기 가스 유출측의 외관 밀도 (d_b) 의 비가 1 : 1.1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 촉매가 담지되어 있는 것이 바람직하다. 이 허니컴 구조체는 주로 무기 섬유 및/또는 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다.

- <30> 가스 유입측과 가스 유출측에서 외관의 밀도가 상이한 상기 허니컴 구조체에서는, 촉매가 담지되어 있는 것이 바람직하고, 상기 허니컴 구조체는 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재가, 대응되는 셀이 중첩되도록 복수 매 적층되어 구성되어 있는 것이 바람직하고, 상기 가스 유입측의 기공률이 75 ~ 95% 이고, 상기 가스 유출측의 기공률이 70 ~ 90% 이며, 또한, 상기 가스 유입측의 기공률이 상기 가스 유출측의 기공률보다 큰 것이 바람직하고, 상기 적층부재는, 주로 무기 섬유로 이루어지는 적층부재, 및/또는, 주로 금속으로 이루어지는 적층부재인 것이 바람직하다. 이 허니컴 구조체의 양단에, 체크 무늬로 형성된 셀을 갖는 단부용 부재가 배치되어 있는 것이 바람직하다.
- <31> 제 2 의 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응하는 상기 셀이 중첩되도록 상기 적층부재를 복수 매 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,
- <32> 상기 적층부재의 적층 전 및/또는 적층 후에, 적어도 일부의 적층부재를 압축함으로써 상기 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <33> 제 3 의 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응하는 상기 셀이 중첩되도록 상기 적층부재를 복수 매 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,
- <34> 상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 기공률이 상이한 상기 적층부재를 적층시킴으로써 상기 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <35> 제 4 의 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응하는 상기 셀이 중첩되도록 상기 적층부재를 복수 매 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,
- <36> 상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시킴으로써 상기 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <37> 제 5 의 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 부재의 적어도 일부를 압축함으로써 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <38> 제 6 의 본 발명의 배기 가스 정화 장치는, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체가 배기 가스 유로에 설치되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <39> 발명의 효과
- <40> 제 1 본 발명의 허니컴 구조체에서는, 분할된 각 부분의 외관 밀도가 서로 상이하기 때문에, 필터 (허니컴 구조체) 내에 퇴적된 PM 을 처리하기 위해서 일정 시간동안 강제 재생을 하여도, 발생하는 열량을 작게 하여 길이 (적층형 허니컴 구조체라면, 적층 방향) 방향에서의 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 허니컴 구조체에 있어서의 용손이나 크랙 등의 파손의 발생을 방지할 수 있다.
- <41> 또, 제 2 ~ 제 5 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에서는, 복잡한 공정이나 고가의 기기 등을 필요로 하지 않고, 적층부재의 적층 전 및/또는 적층 후에 있어서 적어도 일부의 적층부재를 압축하여 적층시키거나, 기공률이나 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시키거나, 허니컴 부재의 적어도 일부를 압축하거나 하는 것만으로, 분할된 각 부분의 일방과 분할된 각 부분의 타방의 외관 밀도 (가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도) 가 상이한 허니컴 구조체를 효율적으로 제조할 수 있다.
- <42> 또한, 제 6 본 발명의 배기 가스 정화 장치에서는, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체가 배기 가스 유로에 설치되어 있기 때문에, 배기 가스를 효율적으로 정화할 수 있음과 함께, 재생 처리시에 있어서, 허니컴 구조체에 불균일한 온도 상승이 발생하지 않기 때문에, 파손의 발생을 방지하면서 허니컴 구조체의 재생을 실시할 수 있다.
- <43> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

- <44> 먼저, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체에 대하여 설명한다. 또한, 허니컴 구조체에 관한 발명은 제 1 본 발명 뿐이기 때문에, 이하에는, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체를 간단히 본 발명의 허니컴 구조체라고도 하는 것으로 한다.
- <45> 본 발명의 허니컴 구조체는, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 구조체로서,
- <46> 상기 허니컴 구조체의 길이 방향의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해 분할된 각 부분에 있어서, 외관의 체적이 동일해지도록 상기 허니컴 구조체를 2 분할한 경우,
- <47> 상기 분할된 각 부분의 외관 밀도가 서로 상이한 것을 특징으로 한다.
- <48> 상기 허니컴 구조체는 기둥 형상체로서, 길이 방향에 두 개의 단면을 갖는다. 본 발명의 허니컴 구조체는 이들 양 단면 중 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해, 허니컴 구조체를 2 분할했을 때, 분할된 각 부분의 외관 밀도가 서로 상이하다.
- <49> 또한, 본 명세서에 있어서, 「기둥 형상」에는, 원 기둥 형상이나 타원 기둥 형상, 다각 기둥 형상 등의 임의의 기둥 형상을 포함하는 것으로 한다.
- <50> 상기 허니컴 구조체의 용도는 특별히 한정되는 것은 아니기 때문에, 가스가 유통되는 통로 이외의 장소에 설치되어도 되는데, 이하에 있어서는, 가스가 유통되는 통로에 상기 허니컴 구조체가 설치된 경우에 대하여 설명하는 것으로 한다.
- <51> 즉, 상기 허니컴 구조체는 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성되고, 그 내부를 가스가 통과하는 기둥 형상의 허니컴 구조체로서,
- <52> 상기 허니컴 구조체의 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해, 외관의 체적이 동일해지도록 상기 허니컴 구조체를 가스 유입측과 가스 유출측으로 2 분할했을 때에, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이한 것을 특징으로 한다.
- <53> 허니컴 구조체의 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해, 외관의 체적이 동일해지도록 상기 허니컴 구조체를 가스 유입측과 가스 유출측으로 2 분할한다는 것은, 가스 유입측의 단면과 가스 유출측의 단면이 평행한지 아닌지의 여부에 관계없이, 어느 하나의 단면에 평행한 면에 의해, 허니컴 구조체를 외관의 체적 기준으로 가스 유입측과 가스 유출측으로 이등분하는 것을 말한다. 또한, 가스 유입측의 단면과 가스 유출측의 단면이 평행한 경우, 허니컴 구조체를 2 분할하기 위해서 채용하는 단면은 어느 단면이더라도 동일하지만, 평행하지 않은 경우에는, 허니컴 구조체를 2 분할하여 얻어지는 각 분할체가, 가능한 한 근사한 형상이 되도록 어느 하나의 단면에서 선택한다.
- <54> 여기서, 가스 유입측의 외관 밀도란, 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 면에 의해 외관의 체적이 동일해지도록 2 분할된 허니컴 구조체의 가스 유입측 전체에 있어서의 외관 밀도를 말한다. 즉, 허니컴 구조체를 2 분할하여 얻어지는 분할체 전체로서의 가스 유입측 전체의 외관 밀도를 말하며, 이 가스 유입측 전체의 질량을 외관의 체적으로 나눔으로써 구할 수 있다.
- <55> 또, 가스 유출측의 외관 밀도란, 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 면에 의해 외관의 체적이 동일해지도록 2 분할된 허니컴 구조체의 가스 유출측 전체에 있어서의 외관 밀도를 말한다. 즉, 허니컴 구조체를 2 분할하여 얻어지는 분할체 전체로서의 가스 유출측 전체의 외관 밀도를 말하며, 이 가스 유출측 전체의 질량을 외관의 체적으로 나눔으로써 구할 수 있다.
- <56> 또한, 본 명세서에 있어서 외관의 체적이란, 대상으로 하는 부분의 최외 형상에 의해 규정되는 외관의 체적으로서, 대상으로 하는 부분 내부의 셀이나 기공이라는 공간이나 공극 등의 체적을 모두 합계한 후의 체적을 말한다.
- <57> 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도는 상이하다.
- <58> 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도는 상이하면 되고, 그 상이한 외관 밀도를 발생시키는 수단·방법은 특별히 한정되지 않는다.
- <59> 상기와 같이 가스 유입측과 가스 유출측에서 상이한 외관 밀도를 발생시키는 수단·방법으로는, 예를 들어, 가스 유입측과 가스 유출측에서 기공률을 바꾸는 방법, 셀 벽의 두께를 바꾸는 방법 등을 들 수 있다. 특히,

적층형 허니컴 구조체의 경우에는, 기공률을 바꾸는 방법으로서, 가스 유입측과 가스 유출측에서 적층부재의 압축 정도를 바꿔 적층시키는 방법, 기공률이 상이한 적층부재를 적층시키는 방법 등을 들 수 있고, 셀 벽의 두께를 바꾸는 방법으로서 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시키는 방법 등을 들 수 있다.

- <60> 이들 방법에 대해서는 이후에 상세하게 서술하는 것으로 하고, 상기와 같은 방법으로, 상기 적층부재의 구조 특성을 변화시킴으로써, 적층부재 집합체의 장소에 따른 외관 밀도를 변화시킬 수 있어, 이로써, 적층부재가 적층된 허니컴 구조체의 가스 유입측과 가스 유출측에 있어서, 상이한 외관 밀도를 발생시킬 수 있다. 외관 밀도를 변화시키는 방법에 관하여, 집합형 허니컴 구조체 및 일체형 허니컴 구조체에 있어서도 동일하게 생각할 수 있다.
- <61> 먼저, 본 발명의 허니컴 구조체가 적층형 허니컴 구조체인 경우를 예로, 가스 유입측과 가스 유출측에서 서로 상이한 외관 밀도를 발생시키는 구체적인 양태를 도면을 참조하면서 설명한다. 또한, 상기 적층형 허니컴 구조체의 양태는, 하기 양태로 한정되는 것은 아니다.
- <62> 도 1(a) ~ (f) 는, 본 발명에 관한 적층형 허니컴 구조체에 있어서, 가스 유입측과 가스 유출측에 있어서 각각 상이한 외관 밀도가 발생하도록 적층부재의 구조 특성이 변화하는 양태를 2 차원 그래프에 나타낸 도면이다.
- <63> 즉, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 가스 유입측의 단부에서 가스 유출측의 단부로 향하는 방향을 적층 방향으로 하고, 가스 유입측의 단부와 가스 유출측의 단부 사이의 거리를 L 로 할 때에, 그 적층 방향을 따른 가스 유입측의 단부로부터의 위치 l (거리 l) 를 가로축, 그리고 임의의 위치 l 에 있어서의 구조 특성 p (예를 들어, 기공률의 역수, 셀 벽의 두께, 적층형 허니컴 구조체라면, 적층부재의 압축 정도 등 : 값을 p 로 한다) 를 세로축으로 하여, 위치 l 와 구조 특성 p 의 관계를 플롯한 2 차원 그래프로서, 이들을 참조하면서 설명한다.
- <64> 제 1 양태로는, 도 1(a) 에 나타내는 바와 같이, 가스 유입측에 있어서의 구조 특성 p 이 일정 ($= p_1$) 하며, 또한, 제 1 구조 특성 p 과는 상이한 값 ($= p_2$) 에서 가스 유출측에 있어서의 구조 특성 p 도 일정하며, 전체적으로 각각 가스 유입측 및 가스 유출측에 있어서의 외관 밀도가 상이한 경우를 들 수 있다.
- <65> 도 1(a) 의 제 1 양태의 경우, 구조 특성 p 이 p_1 에서 p_2 로 변화하는 위치는, 가스 유입측과 가스 유출측의 경계, 즉 $l = L/2$ (가스 유입측의 단부와 가스 유출측의 단부의 중점) 인데, 이것으로 한정되지 않고, $l = L/2$ 이외의 임의의 위치이어도 된다. 어느 위치라도 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하다.
- <66> 제 1 양태에서는, 적층 방향을 따라 구조 특성 p 이 p_1 에서 p_2 로 2 단계에서 변화하고 있는데, 구조 특성 p 의 변화는 2 단계로 한정되지 않고 3 단계 이상의 다단계 변화이어도 된다.
- <67> 구체적으로, 제 2 양태로서 3 단계에서의 구조 특성 p 의 변화를 도 1(b) 에 나타낸다. 도 1(b) 를 참조하면, 크기 (거리) 가 $l_1 < l_2$ 인 위치 l_1 및 l_2 에 있어서, 구조 특성 p 이 각각 p_1 에서 p_2 및, p_2 에서 p_3 으로 변화하고 있다.
- <68> 또, 가스 유입측의 단부와 위치 l_1 사이에서는 구조 특성 p_1 로 일정하고, 위치 l_1 과 l_2 사이에서는 p_2 로 일정하며, 그리고 위치 l_2 와 가스 유출측 단부 사이에서는 구조 특성 p_3 으로 일정하다.
- <69> 이 경우에 있어서도, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이해진다.
- <70> 제 1 양태와 마찬가지로, 구조 특성이 변화하는 위치는 도 1(b) 에 나타내는 l_1 과 l_2 로 한정되지 않고, 임의의 위치에서 변화해도 된다. 또한, 구조 특성을 $p_1 \sim p_4$ 로서 4 단계의 변화를 설정해도 되고, 그 이상으로 다 단계에서 변화하는 구조 특성을 설정해도 된다.
- <71> 다음으로, 제 3 의 양태를 도 1(c) 에 나타낸다.
- <72> 도 1(c) 에서는, 가스 유입측의 단부에 있어서의 구조 특성이 p_1 이며, 구조 특성 p 은 위치 l_1 에 있어서의 구조 특성 p_2 까지 연속적으로 변화하고 있다. 인접하는 영역인 위치 $l_2 \sim l_2$ 사이에서는 구조 특성은 p_2 인 상태로 일정하고, 이어서 구조 특성은 위치 l_2 에 있어서의 p_2 에서 가스 유출측의 단부에서의 p_3 까지 연속적으로 변화하고 있다. 또 제 3 의 양태도 상기 양태와 마찬가지로, l_1 및 l_2 의 위치는 임의이다.

- <73> 또한 제 3 의 양태에서는, 구조 특성 p 를, 가스 유입측의 단부로부터 위치 l_1 까지 일정하게 하고, 위치 l_1 에서 l_2 까지 연속적으로 변화 (예를 들어, 증가) 시켜, 위치 l_1 에서 가스 유출측의 단부까지 다시 일정하게 해도 된다.
- <74> 이와 같이 제 3 의 양태에 있어서도, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도는 상이하다.
- <75> 제 1 양태에서 제 3 의 양태까지는 구조 특성이 불연속적으로 변화하는 양태이었는데, 반대로 구조 특성은 불연속이 아니라 연속적으로 변화해도 된다.
- <76> 가스 유입측의 단부에서 가스 유출측의 단부에 걸쳐 구조 특성이 연속적으로 변화하는 제 4 양태를 도 1(d) ~ (f) 에 예시한다.
- <77> 도 1(d) 에서는, 가스 유입측의 단부에서 가스 유출측의 단부까지 구조 특성이 일차 함수적으로 변화하고 있고, 마찬가지로 도 1(e) 에서는 지수 함수적으로, 그리고 도 1(f) 에서는 시그모이드 함수적으로 변화하고 있다.
또한, 가스 유입측의 단부에서 가스 유출측의 단부까지 구조 특성이 연속적으로 변화하는 양태로는, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이한 한 상기 양태로 한정되지 않고, 2 차 곡선 형상·3 차 곡선 형상· \sin 곡선 형상 등의 임의의 연속 곡선 형상으로 변화하는 양태를 들 수 있다.
- <78> 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이한 양태로서, 제 1 양태에서 제 4 의 양태까지 도 1(a) ~ (f) 를 참조하면서 설명하였는데, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서는 도 1 에 나타내는 양태로 한정되지 않고, 예를 들어, 도 1 에 있어서의 가스 유입측과 가스 유출측의 상대 위치를 바꿔도 된다. 또 가스 유입측의 단부에서 가스 유출측의 단부에 걸쳐 구조 특성이 증가하는 양태가 도 1 에 나타나 있는데 반해, 구조 특성이 감소해도 되고, 증가·일정·감소 등을 조합한 임의의 변화이어도 된다.
- <79> 또한, 구조 특성이 연속적으로 변화하는 영역과 불연속으로 변화하는 영역이 병존해도 되고, 그 변화율도 임의의 변화율이어도 된다.
- <80> 추가로, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 상이한 외관 밀도를 발생시키는 구조 특성 변화의 종류에 대해서도, 본 발명의 허니컴 구조체 전체에 걸쳐 단일 구조 특성 (예를 들어, 기공률만 등) 에서의 변화이어도 되고, 복수 종류의 구조 특성의 조합 (예를 들어, 기공률과 셀 벽 두께의 조합 등) 에 있어서의 변화이어도 된다. 어느 경우에 있어서도, 가스 유입측과 가스 유출측에서 상이한 외관 밀도를 발생시킬 수 있다.
- <81> 여기서, 본 발명의 허니컴 구조체 전체의 형상으로는, 예를 들어, 적층형 허니컴 구조체의 경우, 적층부재의 적층 방향에 따라, 길이 방향에 수직인 방향으로 적층부재를 적층시킨 원 기둥형이나, 길이 방향에 수직인 방향으로부터 소정 각도 경사지도록 적층부재를 적층시켜 얻어지는 경사진 원 기둥형 등의 임의의 형상을 들 수 있다.
그 외의 허니컴 구조체 전체의 형상으로는 특별히 한정되지 않고, 허니컴 구조체의 종별에 관계없이, 타원 기둥 형상, 사각 기둥 형상, 다각 기둥 형상, 그들 경사 형상 등을 들 수 있다.
- <82> 도 2 (a) ~ (d) 는, 본 발명의 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재의 적층 방향이 상이한 경우에 있어서, 분할된 각 부분에 있어서 외관의 체적이 동일해지도록 가스 유입측과 가스 유출측으로 2 분할된 허니컴 구조체를 각각 모식적으로 나타낸 투시 사시도이다. 도 2(a) ~ (d) 에 나타낸 2 분할의 양태는, 적층형 허니컴 구조체는 물론, 집합형 또는 일체형 허니컴 구조체에도 적용할 수 있다.
- <83> 도 2(a) 는, 적층 방향이 단부의 적층부재에 수직 방향인 본 발명의 허니컴 구조체를 2 분할한 도면으로서, 단면에 평행한 평면에 의해 분할된 각 부분에 있어서, 외관의 체적이 동일해지도록 원 기둥형 허니컴 구조체가 2 분할되어 있다. 또, 도 2(b) 에 나타내는 허니컴 구조체는, 단면에 수직 방향인 적층 방향이, 단면에 평행한 평면에 의해 분할된 각 부분에 있어서 외관의 체적이 동일해지는 위치로부터, 그 수직인 방향에 대하여 소정의 각도를 이루는 방향 (도면 중, 상방) 으로 굴절되어 있다. 상기 굴절되어 있는 지점에서 본 발명의 허니컴 구조체는, 단면에 평행한 평면에 의해 분할된 각 부분에 있어서 외관의 체적이 동일해지도록 2 분할되어 있다.
- <84> 또한, 도 2(c) 는, 허니컴 구조체 전체에 걸쳐 만곡된 형상이 되도록 적층부재가 적층된 본 발명의 허니컴 구조체를 나타낸다. 이와 같이 허니컴 구조체가 만곡되어 있는 경우에 있어서도, 단면에 평행한 평면에 의해 허니컴 구조체를 외관의 체적이 분할된 각 부분에 있어서 동일해지도록 2 분할할 수 있다. 또, 도 2(d) 는, 단면에 수직인 방향으로부터 소정의 각도를 이루는 적층 방향을 갖는 본 발명의 허니컴 구조체를 나타낸다.
도 2(d) 에 나타내는 허니컴 구조체는, 원 기둥이 경사진 형상을 갖고 있고, 이 경우에도 단면에 평행한 평면

에 의해 허니컴 구조체를 외관의 체적이 동일해지도록 2 분할할 수 있다.

- <85> 이상과 같이, 본 발명의 허니컴 구조체는 허니컴 구조체의 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해 분할된 각 부분에 있어서, 외관의 체적이 동일해지도록 2 분할했을 때에, 상기 가스 유입측의 외관 밀도와 상기 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하기 때문에, 필터 내에 퇴적된 PM 을 처리하기 위해서 강제 재생을 하여도, 발생하는 열량을 작게 하여 길이 (적층) 방향에서의 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 허니컴 구조체의 용손이나 크랙 등의 파손의 발생을 방지할 수 있다.
- <86> 또한, 적층형 허니컴 구조체에서는, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하도록, 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재 단위에 의해 구조 특성을 변화시킬 수 있기 때문에, 본 발명의 허니컴 구조체에서는 설계 변경에 용이하게 대응할 수 있다.
- <87> 일반적으로, 허니컴 구조체의 재생에는 PM 을 상기 서술한 방법으로 연소시킬 필요가 있다. 필터의 사용 환경이 바뀌면 허니컴 구조체를 포함하는 필터 내부에서의 연소 상태나 발생하는 열의 분포 등이 변화하는 경우가 많다. 그러한 경우에, 종래의 허니컴 구조체라면 허니컴 구조체 전체의 설계를 변경할 필요가 있고, 또, 설계를 변경해도 연소 특성의 변화에 효율적으로 대응하지 못하는 경우가 있었다.
- <88> 그러나, 본 발명의 허니컴 구조체라면, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도를 상이하도록 설계 변경하는 것만으로, 발생한 연소 특성의 변화에 효율적으로 대응할 수 있다. 즉, 본 발명의 허니컴 구조체에서는, PM 의 연소 특성의 변화를 외관 밀도의 변경이라는 설계 변경으로 피드백할 수 있다.
- <89> 본 발명의 허니컴 구조체 (즉, 적층형 허니컴 구조체) 에 있어서, 가스 유입측의 외관 밀도 (d_a) 에 대한 가스 유출측의 외관 밀도 (d_b) 의 비를 분수로 나타낸 것 (d_b/d_a) 은, 1.1 ~ 6 인 것이 바람직하다.
- <90> 가스 유입측의 외관 밀도에 대한 가스 유출측의 외관 밀도의 비가 1.1 미만이면, 가스 유입측과 가스 유출측에서 외관 밀도에 유의한 차가 없기 때문에 본 발명의 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 또, 가스 유출측에서 온도가 상승하여 허니컴 구조체에 크랙이 발생할 우려도 있다. 한편, 상기 비가 6 보다 크면, 가스 유입측에 매연이 축적되기 쉽고, 또한 축적의 정도가 크면 가스 유입측과 가스 유출측의 쌍방에서 크랙 등이 발생한다는 문제도 발생하는 경우가 있다.
- <91> 여기서, 가스 유입측 및 가스 유출측 각각의 외관 밀도는, 바람직한 하한이 $0.04g/cm^2$ 이며, 바람직한 상한이 $0.7g/cm^2$ 이다.
- <92> $0.04g/cm^2$ 미만에서는, 강도가 불충분해져 파괴되기 쉬워지는 경우가 있다. 또, $0.7g/cm^2$ 이하에서는, 연속적으로 PM 을 연소시키는 데 보다 적합하기 때문에 바람직하다.
- <93> 본 발명의 허니컴 구조체에서는, 가스 유입측의 기공률이 75 ~ 95% 이고, 가스 유출측의 기공률이 70 ~ 90% 이며, 또한, 가스 유입측의 기공률이 가스 유출측의 기공률보다 큰 것이 바람직하다.
- <94> 가스 유입측의 기공률이 75% 미만이면, 필터 재생시에 PM 을 연소시키는 데 필요한 온도까지 필터 내 온도가 잘 상승되지 않고, 또, PM 이 기공 내부까지 들어가기 어렵기 때문에, 허니컴 구조체의 연속 재생 능력이 저하될 우려가 있다. 한편, 가스 유입측의 기공률이 95% 보다 크면 기공이 차지하는 비율이 커져, 허니컴 구조체 전체의 강도를 유지하는 것이 어려워진다.
- <95> 가스 유출측의 기공률에 대해서는, 70% 미만이면 상기 가스 유입측과 마찬가지로 허니컴 구조체의 연속 재생 능력이 저하될 우려가 있고, 한편, 90% 보다 크면 열용량이 저하되고 온도가 급격히 상승하여 크랙 등이 발생하는 경우가 있다.
- <96> 또한, 상기 각각의 기공률 범위에서 가스 유입측의 기공률이 가스 유출측의 기공률보다 크면, 필터의 재생시에 허니컴 구조체의 적층 방향에 있어서 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 파손을 방지할 수 있다.
- <97> 상기 적층형 허니컴 구조체에서는, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재가, 상기 셀이 중첩되도록 적층되어 있다.
- <98> 상기 허니컴 구조체의 형상은, 후술하는 바와 같은 원 기둥 형상으로 한정되는 것이 아니라, 예를 들어, 타원 기둥 형상이나 각기둥 형상 등 그 이외의 임의 형상이어도 된다.
- <99> 허니컴 구조체를 엔진 바로 아래에 배치하기에는 스페이스가 매우 한정되기 때문에, 필터의 형상도 스페이스에 맞춰 복잡한 형상으로 할 필요가 있는 경우가 많다. 이러한 경우에, 상기 적층형 허니컴 구조체는, 원하는

구조나 형상으로 가공하는 데 적합하며, 복잡한 형상의 허니컴 구조체를 제조할 수 있다.

- <100> 또, 상기 허니컴 구조체에 있어서, 인접하는 셀간의 거리 (즉, 셀 벽의 두께) 는, 0.2mm 이상인 것이 바람직하다. 0.2mm 미만에서는, 허니컴 구조체의 강도가 저하되는 경우가 있기 때문이다.
- <101> 한편, 상기 인접하는 셀간의 거리 (셀 벽의 두께) 의 바람직한 상한은 5.0mm 이다. 셀 벽의 두께가 5.0mm 를 초과하면 셀의 개구율 및/또는 여과 면적이 작아지고, 그것에 수반하여 압력 손실이 증가하는 경우가 있다. 또, PM 을 연소시켰을 때에 발생하는 애시가, 기공에 깊이 들어가 잘 나오지 않게 된다. 또한 PM 을 침층 여과할 수 있는 범위를 매연 포집에 대한 벽의 유효 영역으로 하면, 허니컴 구조체에 있어서 유효 영역이 차지하는 비율이 저하하게 된다.
- <102> 또, 상기 허니컴 구조체에서의 평균 기공 직경은 특별히 한정되지 않고, 바람직한 하한은 1 μ m 이며, 바람직한 상한은 100 μ m 이다. 1 μ m 미만에서는, 셀 벽 내부의 침층에 있어서 PM 이 여과되지 않아, 셀 벽 내부에 담지된 촉매와 접촉할 수 없는 경우가 있다. 한편, 100 μ m 를 초과하면, PM 이 기공을 빠져나가 버려, 이들 PM 을 충분히 포집할 수 없어, 필터로서 기능하지 못하는 경우가 있다.
- <103> 또한, 기공률이나 평균 기공 직경은, 예를 들어, 수은 포로시미터에 의한 측정, 중량법, 아르키메데스법, 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의한 측정 등, 종래 공지된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- <104> 상기 허니컴 구조체에 있어서, 적층부재의 적층면에 평행한 면에 있어서의 셀 밀도는 특별히 한정되지 않고, 바람직한 하한은 0.16개/cm² (1.0개/in²), 바람직한 상한은 93개/cm² (600개/in²), 보다 바람직한 하한은 0.62개/cm² (4.0개/in²), 보다 바람직한 상한은 77.5개/cm² (500개/in²) 이다.
- <105> 또, 상기 허니컴 구조체 적층부재의 적층면에 평행한 면에 있어서의 셀의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 0.8mm \times 0.8mm, 바람직한 상한은 16mm \times 16mm 이다.
- <106> 본 발명의 허니컴 구조체의 개구율의 바람직한 값은, 하한이 30% 이며, 상한이 60% 이다.
- <107> 상기 개구율이 30% 미만에서는, 허니컴 구조체에 배기 가스가 유입 유출할 때의 압력 손실이 커지는 경우가 있고, 60% 를 초과하면, 허니컴 구조체의 강도가 저하되거나 하는 경우가 있다.
- <108> 다음으로, 본 발명의 허니컴 구조체에 대하여, 도면을 참조하면서 설명한다.
- <109> 도 3(a) 는, 허니컴 구조체의 일례를 모식적으로 나타낸 사시도이며, 3(b) 는, 그 A-A 선 단면도이다.
- <110> 원 기둥 형상의 허니컴 구조체 (10) 는, 벽부 (셀 벽) (13) 에 의해 분리된 다수의 셀 (11) 을 갖는 적층부재가, 상기 셀 (11) 이 중첩하도록 적층되어 구성되어 있다. 적층부재에 형성된 상기 셀 (11) 의 각각은, 허니컴 구조체 (10) 의 길이 방향 (도 3(a) 에 나타내는 양 화살표 X 방향) 의 일방의 단부에서 타방의 단부까지 연통되어 있고, 이 연통되어 있는 셀 (이하, 연통 셀이라고도 한다) 의 어느 하나의 일단은 단부용 부재 (단부용 적층부재) 에 의해 막혀 있다. 또한 단부용 부재 (단부용 적층부재) 에 대해서는 후술한다.
- <111> 본 발명에서는, 단부용 부재에는 단부용 적층부재도 포함되고, 단부용 부재와 단부용 적층부재를 동일한 부재로서 취급하는 것으로 한다.
- <112> 도 3(b) 에 나타낸 바와 같이, 연통 셀 (11) 은 배기 가스의 유입측 또는 유출측에 상당하는 단부 중 어느 하나가 막혀 있고, 하나의 셀 (11) 에 유입된 배기 가스는, 셀 (11) 을 사이에 두는 셀 벽 (13) 을 통과한 후, 다른 셀 (11) 로부터 유출된다. 즉, 셀 벽 (13) 은 필터로서 기능한다.
- <113> 그리고, 허니컴 구조체 (10) 는 두께가 0.1 ~ 20mm 인 적층부재 (10a) 를 적층시켜 구성되어 있는 적층체로서, 셀 (11) 이 중첩하도록 적층부재 (10a) 가 적층되어 있다.
- <114> 또한, 셀이 중첩되도록 적층부재가 적층되어 있다는 것은, 적층부재에 형성된 셀과 인접하는 적층부재에 형성된 셀을 적층부재에 수직으로 투영했을 때에, 각 셀이 적어도 일부 중복되는 영역을 갖도록 적층부재가 적층되어 있는 것을 말한다.
- <115> 또, 적층부재의 재질 등에 따라서도 다르지만, 경우에 따라서는 20mm 를 초과하는 두께의 적층부재를 적층시킴으로써 허니컴 구조체를 제조해도 된다.
- <116> 이와 같이, 허니컴 구조체는 적층부재로 구성되어 있어도 되고, 1 개의 허니컴 부재로 구성되어 있어도 된다.

허니컴 구조체가 1 개의 허니컴 부재로 구성되어 있는 경우에는, 상기 허니컴 부재는 주로 무기 섬유 및/또는 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 허니컴 부재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 적층부재의 두께를 크게 한 부재 등을 이용할 수 있다.

- <117> 적층부재 (10a) 가 적층된 허니컴 구조체의 양단에는, 체크 무늬로 형성된 셀을 갖는 단부용 적층부재 (10b) 가 적층되어 있다 (도 4 참조).
- <118> 또한, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이한 적층 구조를 유지하도록, 적층부재 (10a) 사이에 칸막이판 (10c) 을 적층시켜도 된다 (도 4 참조).
- <119> 본 발명의 허니컴 구조체는, 주로 무기 섬유로 이루어지는 적층부재 (이하, 무기 섬유 적층부재라고도 한다) 및 /또는, 주로 금속으로 이루어지는 적층부재 (이하, 금속 적층부재라고도 한다) 가 적층되어 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 적층부재를 사용함으로써, 내열성이나 고기공률로 한 경우의 강도가 우수한 허니컴 구조체를 제조할 수 있다.
- <120> 각 적층부재를 적층시킬 때에는, 무기 섬유 적층부재만을 적층시켜도 되고, 금속 적층부재만을 적층시켜도 된다. 또한, 무기 섬유 적층부재와 금속 적층부재를 조합하여 적층시켜도 된다. 양자를 조합하여 적층시키는 경우, 그들의 적층 순서는 특별히 한정되지 않는다.
- <121> 상기 무기 섬유 적층부재를 구성하는 무기 섬유의 재질로는, 예를 들어, 실리카-알루미나, 멀라이트, 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아 등의 산화물 세라믹, 질화 규소, 질화 붕소 등의 질화물 세라믹, 탄화 규소 등의 탄화물 세라믹, 현무암 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- <122> 상기 무기 섬유의 섬유 길이의 바람직한 하한은 0.1mm, 바람직한 상한은 100mm, 보다 바람직한 하한은 0.5mm, 보다 바람직한 상한은 50mm 이다. 또, 상기 무기 섬유의 섬유 길이의 바람직한 하한은 0.3 μ m, 바람직한 상한은 30 μ m, 보다 바람직한 하한은 0.5 μ m, 보다 바람직한 상한은 15 μ m 이다.
- <123> 상기 무기 섬유 적층부재는, 상기 무기 섬유에 추가로, 일정한 형상을 유지시키기 위해서 이들 무기 섬유끼리를 결합하는 바인더를 함유해도 된다.
- <124> 상기 바인더로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 규산 유리, 규산 알칼리 유리, 붕규산 유리 등의 무기 유리, 알루미나 졸, 실리카 졸, 티타니아 졸 등을 들 수 있다.
- <125> 상기 무기 섬유 적층부재는, 무기 입자 및 금속 입자를 소량 함유하고 있어도 된다.
- <126> 또, 상기 무기 섬유 적층부재에서는, 무기 섬유끼리가 실리카를 함유하는 무기물 등에 의해 고착되어 있어도 된다. 이 경우, 무기 섬유의 길이 방향을 따라 어느 정도의 길이 범위에 걸쳐 무기 섬유끼리가 고착되어 있는 것이 아니라, 무기 섬유 표면상의 점 또는 점의 근방에서 고착되어 있는 것이 바람직하다. 이로써, 강도 및 유연성이 우수한 무기 섬유 적층부재가 얻어진다.
- <127> 상기 실리카를 함유하는 무기물로는, 예를 들어, 규산 유리, 규산 알칼리 유리, 붕규산 유리 등의 무기 유리를 들 수 있다.
- <128> 상기 금속 적층부재의 재료로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 크롬계 스테인리스나 크롬니켈계 스테인리스 등을 들 수 있다.
- <129> 또, 상기 금속 적층부재는 상기 금속으로 이루어지는 금속 섬유가 3 차원으로 얽혀 구성된 구조체나, 조공(造孔)체에 의해 관통 기공이 형성된 상기 금속으로 이루어지는 구조체, 상기 서술한 바와 같은 금속으로 이루어지는 금속 분말을 기공이 남도록 소결시킨 구조체 등인 것이 바람직하다.
- <130> 적층된 무기 섬유 적층부재나 금속 적층부재의 양단에는, 추가로, 체크 무늬로 형성된 셀을 갖는 단부용 적층부재가 적층되어 있는 것이 바람직하다.
- <131> 상기 단부용 적층부재를 적층시킴으로써, 단부용 적층부재를 적층시키기 전에 단부에 위치하고 있던 적층부재의 셀을 밀봉재 등으로 밀봉하지 않고, 적층부재가 적층되어 형성된 연통 셀의 어느 일방의 단부를 밀봉할 수 있다.
- <132> 또, 적층형 허니컴 구조체 이외의 허니컴 구조체에서는, 단부용 부재를 배치함으로써, 상기 서술한 바와 같은 단부용 적층부재를 적층시키는 것에 의한 효과와 동일한 효과를 얻을 수 있다.

- <133> 상기 단부용 적층부재는 상기 무기 섬유 적층부재나 금속 적층부재와 동일한 재질, 또는 치밀질로 구성되어 있고, 셀이 체크 무늬로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서 치밀질이란, 적층부재를 구성하는 재질보다 기공률이 작은 재질을 말하며, 그 구체적인 재료로는, 예를 들어, 금속이나 세라믹 등을 들 수 있다.
- <134> 상기 치밀질을 이용한 경우에는, 상기 단부용 적층부재를 얇게 할 수 있다.
- <135> 상기 단부용 적층부재로는, 치밀질의 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- <136> 상기 적층부재와 상기 단부용 적층부재의 조합으로는, (1) 상기 적층부재로서 무기 섬유 적층부재를 이용하고, 상기 단부용 적층부재로서, 셀이 체크 무늬로 형성된 무기 섬유 적층부재, 금속 적층부재 또는 치밀질로 이루어지는 단부용 적층부재를 이용하는 조합, (2) 상기 적층부재로서 금속 적층부재를 이용하고, 상기 단부용 적층부재로서, 셀이 체크 무늬로 형성된 무기 섬유 적층부재, 금속 적층부재 또는 치밀질로 이루어지는 단부용 적층부재를 이용하는 조합, (3) 상기 적층부재로서 무기 섬유 적층부재와 금속 적층부재를 조합하여 이용하고, 상기 단부용 적층부재로서, 셀이 체크 무늬로 형성된 무기 섬유 적층부재, 금속 적층부재 또는 치밀질로 이루어지는 단부용 적층부재를 이용하는 조합을 들 수 있다.
- <137> 상기 조합 중 바람직한 조합으로는, 상기 적층부재로서 무기 섬유 적층부재 및/또는 금속 적층부재를 이용하고, 상기 단부용 적층부재로서, 셀이 체크 무늬로 형성된 금속 적층부재 또는 치밀질로 이루어지는 단부용 적층부재를 이용하는 조합이 좋다.
- <138> 또, 상기 단부용 적층부재로서, 치밀질로 이루어지는 단부용 적층부재를 이용한 경우에는, 봉지부로부터 매연이 누출되는 것을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- <139> 또, 상기 적층부재로서 금속 적층부재만을 이용한 경우나, 적층된 무기 섬유 적층부재나 금속 적층부재의 양단에, 추가로 셀이 체크 무늬로 형성된 금속 적층부재나 치밀질의 금속으로 이루어지는 단부용 적층부재를 적층시킨 경우에는, 장시간 사용해도 잘 풍식되거나 침식되지 않는다. 또한, 각 적층부재의 열전도율은 실질적으로 동일이 바람직하다.
- <140> 또, 상기 조합을 이용하면 고온시 (사용시) 에 있어서, 열팽창차에서 기인하여 금속 케이싱과 허니컴 구조체 사이에 간극이 발생하거나, 각 적층부재 사이에 간극이 발생하거나 하는 것을 방지할 수 있다. 그 결과, 배기 가스 중의 PM 이 누출되어, PM 의 포집 효율이 저하되어 버리는 것을 방지할 수 있다.
- <141> 본 발명의 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재의 진밀도는, 적층부재마다 상이해도 되는데, 모든 적층부재가 실질적으로 동일한 것이 바람직하다. 왜냐하면, 진밀도가 실질적으로 동일한 적층부재를 사용함으로써, 기공률 등의 차를 외관 밀도의 차에 반영시킬 수 있어, 가스 유입측과 가스 유출측에서 외관 밀도가 상이한 허니컴 구조체를 제조할 수 있기 때문이다.
- <142> 또, 상기 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재로서 셀의 치수가 상이한 적층부재를 적층시키면, 연통된 셀의 내 표면에 요철이 형성되어 여과 면적이 커지고, PM 을 포집했을 때의 압력 손실을 더욱 낮게 하는 것이 가능해진다. 또, 요철에 의해 배기 가스의 흐름을 난류로 할 수 있기 때문에, 필터 내의 온도차를 작게 하여, 열 응력에 의한 손상을 효과적으로 방지할 수 있다.
- <143> 또한, 상기 셀의 평면에서 보았을 때의 형상에 대해서는 특별히 사각형으로 한정되지 않고, 예를 들어, 삼각형, 육각형, 팔각형, 십이각형, 원형, 타원형, 성형 등의 임의의 형상이어도 된다.
- <144> 또, 적층된 무기 섬유 적층부재나 금속 적층부재 사이에는, 소정의 적층 구조를 유지시킬 수 있도록 칸막이판이 적층되어 있어도 된다.
- <145> 칸막이판에는 셀 벽에 의해 분리된 다수의 셀이 형성되어 있고, 이들 셀의 형성 위치는 무기 섬유 적층부재나 금속 적층부재와 동일하기 때문에, 적층부재를 적층시킴으로써 형성되는 연통 셀 중의 배기 가스의 흐름을 방해하지는 않는다.
- <146> 또한, 칸막이판의 주연부에는 금속 케이싱에 고정시키기 위한 고정구가 구비되어 있다. 허니컴 구조체를 금속 케이싱에 설치하여 배기 가스 정화 장치를 구성할 때에, 상기 고정구를 금속 케이싱의 소정 위치에 고정시켜, 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재의 적층 구조를 유지시킬 수 있다. 고정구의 기구로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 홈 고정, 나사 고정, 래치 고정, 용접, 땀납 또는 이들의 조합 등의 기구를 들 수 있다.

- <147> 상기 칸막이판의 재질로는 특별히 한정되지 않고, 상기 단부용 적층부재에 이용되는 재질과 동일한 재질을 사용할 수 있는데, 특히 상기 치밀질을 이용하는 것이 바람직하다.
- <148> 예를 들어, 2 개의 영역에서 적층 정도가 상이하도록 적층부재를 적층시켜 본 발명의 허니컴 구조체를 구성하는 경우 (예를 들어, 일방의 영역에서는 적층부재가 압축되어 있고, 타방의 영역에서는 적층부재가 압축되어 있지 않은 경우 등) 에, 각 영역의 적층 정도를 유지하도록 칸막이판을 적층시키면, 칸막이판은 적층부재가 압축되어 있는 영역으로부터 압력을 받는다. 이 칸막이판을 금속 케이싱에 고정시키면, 상기 압력에 의해 고정구로부터 응력을 받는데, 칸막이판이 치밀질로 구성되어 있으면 그 응력에서 기인하는 칸막이판의 변형이나 파손을 방지할 수 있다.
- <149> 칸막이판을 적층시키는 수도 특별히 한정되지 않고, 적층 정도가 상이한 영역의 수에 따라 적층시키면 된다.
- <150> 상기 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재에는 촉매가 담지되어 있는 것이 바람직하다.
- <151> 촉매는 모든 적층부재에 담지되어 있어도 되고, 일부의 적층부재에 담지되어 있어도 된다. 또, 단일 적층부재에 대해서는, 적층부재 표면의 전부 또는 일부에 촉매가 담지되어 있으면 된다.
- <152> 상기 촉매로는, 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐 등의 귀금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 산화물, 또는, 이들의 조합을 들 수 있다.
- <153> 또한 상기 산화물로는, CeO_2 , ZrO_2 , FeO_2 , Fe_2O_3 , CuO , CuO_2 , Mn_2O_3 , MnO 등의 금속 산화물이나, 조성식 $A_nB_{1-n}CO_3$ (식 중, A 는 La, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Y 이고, B 는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며, C 는 Mn, Co, Fe 또는 Ni) 으로 표시되는 복합 산화물 등을 들 수 있다. 상기 산화물 촉매를 적층부재에 담지시키면, PM 의 연소 온도를 저하시킬 수 있다.
- <154> 이들 촉매는 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- <155> 상기 허니컴 구조체의 외관 체적에 대한 상기 촉매의 담지량은, 10 ~ 50g/ℓ 가 바람직하다.
- <156> 상기 담지량이 10g/ℓ 미만에서는, 허니컴 구조체에 대하여 촉매가 담지되어 있지 않은 부분이 많이 존재하게 되어, PM 과 촉매가 접촉하는 확률이 저하되기 때문에, PM 의 연소 온도를 충분히 저하시킬 수 없는 경우가 있다. 한편, 50g/ℓ 를 초과하면 촉매량이 과잉해져, PM 과 촉매의 접촉 확률은 그다지 향상되지 않는 경우가 많다.
- <157> 또, 상기 허니컴 구조체는 내열 온도가 1200℃ 이상인 것이 바람직하다.
- <158> 상기 내열 온도가 1200℃ 미만에서는, 특히, 한 번에 다량의 PM (예를 들어, 5g/ℓ 이상) 을 연소시켜 재생 처리를 할 때에, 허니컴 구조체에 용손 등의 파손이 발생하는 경우가 있다. 따라서, 허니컴 구조체의 내열 온도가 낮은 경우에는, 허니컴 구조체의 용손을 피하기 위해서 빈번하게 재생 처리를 할 필요가 있고, 이러한 빈번한 재생 처리는 연비 저하로 연결되게 된다.
- <159> 특히, 허니컴 구조체에 산화물 촉매를 담지시키면 허니컴 구조체의 온도가 상승되기 쉬워지기 때문에, 상기 범위의 내열 온도를 갖는 것이 바람직하다.
- <160> 또한, 내연 기관의 연비 저하를 피하기 위해, 허니컴 구조체의 재생 처리는 PM 이 2 ~ 3g/ℓ 정도 퇴적된 상태에서 실시하는 것이 바람직하다.
- <161> 각 적층부재는 무기 접착제 등을 사용하여 서로 접착되어 있어도 되고, 단지 기계적으로 적층되어 있는 것만으로도 되는데, 단지 기계적으로 적층되어 있는 것만인 것이 바람직하다. 단지 기계적으로 적층되어 있는 것만이면, 접착제 등을 도포한 접합부 (또는 접착부) 가 배기 가스의 흐름을 저해하여 압력 손실의 상승을 일으키는 것을 방지할 수 있다. 또한, 단지 각 적층부재를 기계적으로 서로 적층시켜 적층체로 하려면, 후술하는 금속 케이싱 내에서 적층시켜 압력을 가하면 된다.
- <162> 본 발명의 허니컴 구조체는 적층부재가 적층된 구조를 갖고 있고, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하기 때문에, 재생 처리시 등에 필터 전체에 큰 온도차가 발생하여도, 각각의 적층부재에 발생하는 온도차는 작고, 따라서 열 응력도 작기 때문에, 손상의 발생이 매우 적다.
- <163> 이러한 적층 구조를 갖기 때문에, 본 발명의 허니컴 구조체는 셀 벽에서 심층 여과시키는 것을 목적으로 하여 고기공률로 할 수 있다. 또, 상기 허니컴 구조체에서는, 상기 서술한 바와 같이, PM 의 심층 도달을 용이하

게 달성할 수 있기 때문에, 셀 벽 내부에 담지된 촉매와 PM 이 접촉되기 쉬워져, 보다 많은 PM 을 효율적으로 연소시킬 수 있다.

- <164> 또한 필터를 복잡한 형상으로 한 경우에는, 필터는 열 응력에 대해서 매우 약해지지만, 본 발명의 허니컴 구조체는 복잡한 형상으로 한 경우라도 손상이 잘 발생되지 않는다.
- <165> 상기 허니컴 구조체는, 통상적으로 통 형상의 금속 케이싱 내에 설치된다.
- <166> 상기 금속 케이싱의 재질로는, 예를 들어, 스테인리스, 철 등의 금속류를 들 수 있다.
- <167> 또, 상기 금속 케이싱의 형상은 일체형의 통 형상체이어도 되고, 2 개 또는 그 이상의 분할체로 분할 가능한 통 형상체 (예를 들어, 클램 셀형 금속 케이싱 등) 이어도 된다.
- <168> 다음으로, 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 대하여, 도 4 를 참조하면서 설명한다.
- <169> 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서,
- <170> 상기 적층부재의 적층 전 및/또는 적층 후에, 적어도 일부의 적층부재를 압축함으로써 제 1 본 발명의 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <171> 즉, 제 2 본 발명은 상기 적층부재의 적층 전 및/또는 적층 후에, 적어도 일부의 적층부재를 압축하는 공정을 포함하여 구성되어 있다.
- <172> 이하, 공정 순서로 설명한다.
- <173> (1) 무기 섬유 적층부재, 및, 무기 섬유로 이루어지는 단부용 적층부재의 제조 방법
- <174> 먼저 초조(抄造)용 슬러리를 조제한다. 구체적으로는, 예를 들어, 무기 섬유와 무기 유리 등의 무기물을 충분히 혼합하고, 필요에 따라, 적당량의 물이나 유기 바인더, 무기 바인더 등을 추가로 첨가하여 충분히 교반함으로써 초조용 슬러리를 조제한다.
- <175> 다음으로, 상기 초조용 슬러리를 이용하여, 주로 무기 섬유로 이루어지는 적층부재를 초조한다. 구체적으로는, 먼저, 상기 초조용 슬러리를 메시에 의해 떠올리고, 얻어진 것을 100 ~ 200℃ 의 온도에서 건조시키고, 추가로, 편칭 가공에 의해 거의 전체면에 셀을 등간격으로 형성하고, 그 후, 900 ~ 1050℃ 에서 가열 처리함으로써, 도 4(a) 에 나타내는 바와 같은, 셀이 고밀도로 형성된 소정 두께의 무기 섬유 적층부재 (10a) 를 얻는다.
- <176> 또, 무기 섬유를 이용하여 단부용 적층부재를 제조하는 경우에는, 예를 들어, 상기 초조용 슬러리를 메시에 의해 떠올리고, 얻어진 것을 100 ~ 200℃ 의 온도에서 건조시켜, 추가로, 편칭 가공에 의해 체크 무늬로 셀을 형성한다. 그 후, 900 ~ 1050℃ 에서 가열 처리함으로써, 소정의 셀이 저밀도로 형성된 단부용 적층부재 (10b) 를 제조한다.
- <177> 무기 섬유 적층부재의 기공률을 조정하는 방법으로는, 예를 들어, 상기 무기 섬유의 초조 공정에 있어서, 얻어지는 초조물의 두께를 초조 회수에 의해 조정하거나, 상기 가열 처리 공정에 있어서, 초조된 무기 섬유 적층부재를 압축하면서 가열 처리하거나 하는 방법을 들 수 있다.
- <178> 이러한 방법에 의해, 무기 섬유가 무기 유리 등의 무기물에 의해 서로 고착된 무기 섬유 적층부재 (10a) 및 단부용 적층부재 (10b) 를 제작할 수 있다.
- <179> 가열 처리를 한 무기 섬유 적층부재 및 단부용 적층부재에는, 그 후에 산 처리나 담금질 처리를 해도 된다.
- <180> 필요에 따라, 상기 무기 섬유 적층부재 및 단부용 적층부재의 제조 후에 촉매를 담지시킨다.
- <181> 촉매를 담지시키는 경우에는, 구성 재료인 알루미늄나 파이버 등의 무기 섬유에 미리 촉매를 담지시켜도 된다. 성형 전에 무기 섬유에 촉매를 담지시키면, 보다 균일하게 분산된 상태에서 촉매를 부착시킬 수 있다.
- <182> 구성 재료로서의 상기 무기 섬유, 또는, 상기 무기 섬유 적층부재에 촉매를 담지시키는 방법으로는, 예를 들어, 촉매를 함유하는 슬러리에 무기 섬유 또는 무기 섬유 적층부재를 침지시킨 후, 꺼내어 가열 건조시키는 방법을 들 수 있다. 슬러리에 대한 침지와 가열 건조를 반복함으로써, 무기 섬유 또는 무기 섬유 적층부재의 촉매 담지량을 조절할 수 있다. 촉매는 무기 섬유 또는 무기 섬유 적층부재의 전부 또는 일부의 어느 하나에 담

지되어 있어도 된다. 또, 상기 촉매는 일부의 무기 섬유 적층부재에만 담지시켜도 되고, 모든 무기 섬유 적층부재에 담지시켜도 된다.

- <183> 또한, 촉매는 초조 후에 담지시켜도 된다.
- <184> (2) 금속 적층부재, 및, 금속으로 이루어지는 단부용 적층부재의 제조 방법
- <185> 먼저, 두께가 0.1 ~ 20mm 이고, 주로 금속으로 이루어지는 다공질 금속판을 레이저 가공 또는 펀칭 가공함으로써, 거의 전체면에 셀을 서로 거의 등간격으로 형성하여, 도 4(a) 에 나타내는 바와 같은 셀이 고밀도로 형성된 적층부재 (10a) 를 제조한다.
- <186> 또, 허니컴 구조체의 단면 근방에 위치하고, 셀의 봉지부를 구성하는 단부용 적층부재를 제조하는 경우에는, 레이저 가공시에 셀을 체크 무늬로 형성하고, 셀이 저밀도로 형성된 단부용 적층부재 (10b) 를 제조한다.
- <187> 그리고, 이 셀이 저밀도로 형성된 단부용 적층부재를 1 매 ~ 수 매 단부에 이용하면, 단부의 소정 셀을 막는 공정을 실시하지 않고, 필터로서 기능하는 허니컴 구조체를 얻을 수 있다.
- <188> 단부 적층부재 (10b) 는, 적층부재 (10a) 와 같은 무기 섬유나 다공질의 금속으로 구성된 것이 아니라, 세라믹, 금속 등의 치밀한 소재로 이루어지는 판 형상체이어도 된다.
- <189> 다음으로, 필요에 따라 금속 적층부재에 촉매를 담지시킨다.
- <190> 산화물 촉매를 담지시키는 방법으로는, 예를 들어, CZ($n\text{CeO}_2 \cdot m\text{ZrO}_2$) 10g, 에탄올 1ℓ (리터), 시트르산 5g 및 pH 조정제를 적당량 함유하는 용액에, 금속 적층부재를 5 분 정도 침지시키고, 그 후, 500℃ 에서 소성 처리하는 방법 등을 들 수 있다.
- <191> 또한, 이 경우, 상기한 침지, 소성 공정을 반복함으로써, 담지시키는 촉매량을 조절할 수 있다.
- <192> 또한, 상기 촉매는 일부의 금속 적층부재에만 담지시켜도 되고, 모든 금속 적층부재에 담지시켜도 된다.
- <193> (3) 칸막이판의 제조 방법
- <194> 먼저, 두께가 0.1 ~ 20mm 이고, 주로 금속으로 이루어지는 치밀질 금속판을 레이저 가공 또는 펀칭 가공함으로써, 서로 거의 등간격으로 셀을 형성하고, 도 4(a) 에 나타내는 바와 같은 셀이 고밀도로 형성된 칸막이판 (10c) 을 제조한다.
- <195> 고밀도로 형성된 셀을 갖는 칸막이판을 이용하면, 특히 적층부재를 압축하는 공정을 거쳐 얻어진 허니컴 구조체에 있어서의 원하는 적층 구조를 용이하게 유지시킬 수 있다.
- <196> 칸막이판에는 필요에 따라, 금속 적층부재와 마찬가지로 촉매를 담지시켜도 된다. 또한, 상기 촉매는 일부의 금속 적층부재에만 담지시켜도 되고, 모든 금속 적층부재에 담지시켜도 된다.
- <197> (4) 적층 전 및/또는 적층 후에 적어도 일부의 적층부재를 압축하는 공정
- <198> 제 2 분 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서, 상기 적층부재의 적층 전 및/또는 적층 후에, 적어도 일부의 적층부재를 압축하는 공정을 포함한다.
- <199> 도 4(b) 에 나타내는 바와 같이, 가스 유입측의 단부에 누름용 금구를 갖는 원통형 금속 케이싱 (23) 을 이용하고, (1) 내지 (3) 과 같이 하여 제조한 단부용 적층부재 (10b), 적층부재 (10a) 및 칸막이판 (10c) 을 금속 케이싱 (23) 내에 적층시킨다. 여기서의 적층부재 (10a) 는, 무기 섬유 적층부재이어도 되고 금속 적층부재이어도 되며, 또는, 이들의 조합이어도 된다.
- <200> 먼저, 가스 유입측의 단부에 있어서 누름용 금구에 접하도록 단부용 적층부재 (10b) 를 1 매 ~ 수 매 적층시키고, 적층부재 (10a) 를 소정 매수 적층시키며, 추가로 칸막이판 (10c) 을 적층시킨다. 칸막이판 (10c) 까지 적층시키고 나서 소정의 외관 밀도가 되도록 적층부재의 집합체를 압축하고, 압축된 상태를 유지시키면서, 칸막이판 (10c) 에 구비된 고정구 (10d) 에 의해 칸막이판 (10c) 을 금속 케이싱 (23) 에 고정시킨다.
- <201> 이어서, 고정된 칸막이판 (10c) 에 대하여 소정 매수의 적층부재를 적층시키고, 그 후, 단부용 적층부재 (10b) 를 1 매 ~ 수 매 적층시키며, 필요에 따라 압축하여, 가스 유출측 단부에 있어서 누름용 금구를 설치하여 고정시킴으로써, 가스 유입측과 가스 유출측에서 소정의 적층 구조가 유지된 허니컴 구조체를 제조할 수 있다. 즉, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하도록 적층부재의 압축 정도를 조정함으로써,

본 발명의 적층형 허니컴 구조체를 제조할 수 있다.

- <202> 외관 밀도가 상이한 영역을 3 이상 존재시키는 경우에는, 상기 적층 공정에 있어서, 칸막이판을 금속 케이싱에 고정시키고, 소정 매수의 적층부재를 적층시켜 압축하고, 이 압축된 상태를 유지시키면서 다른 칸막이판에 의해 고정시킨다는 공정을 반복하면 된다. 이 적층 공정에서는, 대응되는 셀이 중첩되도록 각 적층부재를 적층시킨다. 또, 단부용 적층부재로서 금속제 치밀체의 판 형상체를 이용한 경우에는, 이것을 용접함으로써 누름용 금구로 할 수도 있다.
- <203> 가스 유입측과 가스 유출측에 있어서의 외관 밀도를 조정하기 위한 압축 공정의 순서로는, 상기와 같이, 적층부재를 적층시킨 후에 소정의 외관 밀도가 되도록 적층부재의 집합체를 압축해도 되는데, 미리 소정의 외관 밀도로 압축한 적층 부재를 적층시키는 순서이어도 된다. 적층부재의 적층 이후 양 단계에 있어서 압축 공정을 형성해도 된다.
- <204> 이상과 같이, 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에서는, 상기 적층부재의 적층 전 및/또는 적층 후에 적어도 일부의 적층부재를 압축하는 공정을 거침으로써, 가스 유입측과 가스 유출측에서 외관 밀도가 상이한 허니컴 구조체를 효율적으로 제조할 수 있다.
- <205> 다음으로, 제 3 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- <206> 제 3 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서, 상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 기공률이 상이한 상기 적층부재를 적층시킴으로써 제 1 본 발명의 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <207> 즉, 제 3 본 발명은 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 기공률이 상이한 상기 적층부재를 적층시키는 공정을 포함한다.
- <208> 즉 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 있어서, 적층부재의 압축 정도를 변화시킴으로써 외관 밀도를 조정하는 것 대신에, 제 3 본 발명에서는, 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 기공률이 상이한 적층부재를 적층시켜 허니컴 구조체의 외관 밀도를 조정한다.
- <209> 또한, 각 공정의 순서는 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에서 상세하게 서술하였으므로 생략한다.
- <210> 구체적으로는, 가스 유입측의 단부에 단부용 적층부재의 필요한 매수를 적층시키고, 그것에 소정의 기공률을 갖는 적층부재를 소정 매수 적층시킨다. 이어서, 가스 유입측의 단부로부터 적층시킨 적층부재와는 상이한 기공률을 갖는 적층부재를 소정 매수 적층시키고, 가스 유출측의 단부에 단부용 적층부재를 적층시킨다. 여기서, 그 사이에서 기공률이 변화하는 적층부재 사이에 상기 칸막이판을 적층시켜도 되고, 적층시키지 않아도 된다. 단, 기공률의 변화를 일으킬 수 있기 때문에, 적층부재의 압축은 필요 최소한의 범위에서 실시해도 된다.
- <211> 상이한 기공률을 갖는 적층부재의 제조 방법으로는, 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에서의 설명을 참조하여 간결하게 이하의 방법을 예시할 수 있다. 예를 들어, 무기 섬유 적층부재의 경우라면, 무기 섬유의 초조시의 초조 두께의 조정이나, 초조물의 압축 가열 처리에 의해 기공률을 조정할 수 있고, 또 금속 적층부재의 경우라면, 펀칭 가공에 사용되는 다공질 금속판으로서 기공률이 상이한 금속판을 사용함으로써 기공률을 조정할 수 있다.
- <212> 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법과 마찬가지로, 기공률이 상이한 영역을 3 이상 형성하면, 기공률이 상이한 적층부재를 순서대로 적층시키면 된다.
- <213> 이와 같이, 제 3 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에서는, 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 기공률이 상이한 적층부재를 적층시키는 공정을 거침으로써, 본 발명의 허니컴 구조체를 간편하게 제조할 수 있다.
- <214> 이어서, 제 4 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- <215> 제 4 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀을 갖는 적층부재를 복수 매 제조하여, 각 적층부재의 대응되는 셀이 중첩되도록 적층시키는 허니컴 구조체의 제조 방법으로서, 상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 상기 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시킴으로써 제 1 본 발명의 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.

- <216> 즉, 제 4 본 발명은 상기 적층부재의 적층시에, 적어도 일부에 상기 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시키는 공정을 포함한다.
- <217> 본 제조 방법에서는, 상기 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 있어서, 적층부재의 압축 정도를 변화시킴으로써 외관 밀도를 조정하는 것 대신에, 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 적층시켜 허니컴 구조체의 외관 밀도를 조정한다. 셀 벽의 두께를 두껍게 하면 적층부재의 공극 부분 (즉, 셀) 이 차지하는 체적이 감소하여, 결과적으로 외관 밀도는 증가한다. 반대로, 셀 벽의 두께를 얇게 하면 외관 밀도는 감소한다.
- <218> 셀 벽의 두께를 변화시키려면, 적층부재의 제조 공정에 있어서 펀칭 가공에 의해 형성시키는 셀의 크기를 변화시키면 된다. 따라서, 셀의 크기를 작게 하면 외관 밀도는 상승되고, 한편, 셀의 사이즈를 크게 하면 외관 밀도는 감소된다.
- <219> 이와 같이 하여 제조하여 얻어진 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를, 원하는 외관 밀도가 되도록 적층시켜 본 발명의 허니컴 구조체를 제조한다.
- <220> 셀 벽의 두께가 상이한 복수 종류의 적층부재를 단단계로 적층시키면, 적층시킴으로써 형성되는 연통 셀의 내부 표면이 요철 형상이나 계단 형상이 되어, 연통 셀의 내부 표면적을 증대시킬 수 있다. 그 결과, 배기 가스의 여과 면적이 증가하기 때문에, 배기 가스 정화를 보다 효율적으로 실시할 수 있다. 이 경우에는, 소정의 영역에서 셀 벽의 두께 평균이 상이하도록, 적층부재를 적층시킨다.
- <221> 또한, 적층부재의 압축에 대해서는 필요에 따라 실시하면 된다. 또, 유효 여과 면적의 감소를 방지하기 위해서 칸막이판은 적층시키지 않는 경우가 많다.
- <222> 여기서, 제 2 ~ 제 4 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 상기에서 서술한 바와 같이 각각의 제조 방법을 단독으로 실시해도 되고, 조합하여 실시해도 된다. 각 제조 방법을 조합하여 실시하는 경우로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법과 제 3 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법을 조합하여 실시하는 경우를 들 수 있고, 간결하게는 이하의 공정을 예시할 수 있다.
- <223> 금속 케이싱에 단부용 적층부재를 적층시키고, 다음으로 소정 매수의 적층부재를 적층시켜 압축하고, 칸막이판을 적층시켜 고정시킨다 (제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법). 이어서, 고정된 칸막이판에 기공물이 상이한 적층부재를 소정 매수 적층시키고, 그 후, 단부용 적층부재를 적층시킨다 (제 3 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법).
- <224> 이들 공정의 순서는 예시한 순서로 한정되지 않고, 제 3 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법을 실시하고 나서 제 2 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법을 실시해도 된다.
- <225> 이어서, 제 5 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- <226> 제 5 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법은, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 부재의 적어도 일부를 압축함으로써 제 1 본 발명의 허니컴 구조체를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <227> 제 5 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에서는, 상기 허니컴 부재의 적어도 일부를 압축하는 것만으로, 원하는 외관 밀도를 갖는 허니컴 구조체를 제조 할 수 있다.
- <228> 이상, 본 발명의 허니컴 구조체로서, 적층형 허니컴 구조체 등에 대하여 설명해 왔는데, 이것에 한정되지 않고, 집합형 허니컴 구조체 또는 일체형 허니컴 구조체라도 본 발명 효과를 얻을 수 있다.
- <229> 집합형 허니컴 구조체란, 상기 서술한 바와 같이, 셀 벽에 의해 분리된 복수의 셀이 길이 방향을 따라 형성된 기둥 형상의 허니컴 유닛이, 복수 개 접촉되어 형성된 허니컴 구조체로서, 일체형 허니컴 구조체란, 하나의 허니컴 유닛으로 구성되어 있는 허니컴 구조체이다.
- <230> 먼저, 집합형 허니컴 구조체에 대하여 설명한다.
- <231> 도 6 은, 집합형 허니컴 구조체의 일례를 모식적으로 나타내는 사시도이며, 도 7(a) 는, 도 6 에 나타난 허니컴 구조체를 구성하는 허니컴 유닛의 사시도이며, 7(b) 는, 7(a) 에 나타난 허니컴 유닛의 B-B 선 단면도이다.
- <232> 도 6 에 나타내는 바와 같이, 허니컴 구조체 (40) 는 탄화 규소질 세라믹 등으로 이루어지는 허니컴 유닛 (50) 이, 시일재층 (접착재층) (41) 을 개재하여 복수 개 조합되어 원 기둥 형상의 세라믹 블록 (43) 을 구성하고,

이 세라믹 블록 (43) 주위에 시일재층 (코트층) (42) 이 형성되어 있다.

- <233> 도 6 에 나타낸 허니컴 구조체 (40) 에서는, 세라믹 블록의 형상은 원 기둥 형상이지만, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 세라믹 블록은 기둥 형상이면 원 기둥 형상으로 한정되지 않고, 예를 들어, 타원 기둥 형상이나 각기둥 형상 등 임의의 형상인 것이어도 된다.
- <234> 허니컴 유닛 (50) 은 도 7(a), (b) 에 나타낸 바와 같이, 복수의 셀 (51) 이 셀 벽 (53) 을 사이에 두고 길이 방향으로 나열 형성된 허니컴 유닛에 있어서, 셀 (51) 의 어느 하나의 단부가 밀봉재 (52) 로 봉지된 것으로서, 셀 (51) 끼리를 분리하는 셀 벽 (53) 이 필터로서 기능하도록 되어 있다. 즉, 허니컴 유닛 (50) 에 형성된 셀 (51) 은 도 7(b) 에 나타낸 바와 같이, 배기 가스의 입구측 또는 출구측 단부 중 어느 하나가 밀봉재 (52) 에 의해 막히고, 하나의 셀 (51) 에 유입된 배기 가스는, 반드시 셀 (51) 을 분리하는 셀 벽 (53) 을 통과한 후, 다른 셀 (51) 로부터 유출되도록 되어 있다.
- <235> 이 집합형 허니컴 구조체 (40) 는, 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해, 외관의 체적이 동일해지도록, 허니컴 구조체 (40) 를 가스 유입측과 가스 유출측으로 2 분할했을 때에, 상기 가스 유입측의 외관 밀도와 상기 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하다.
- <236> 이와 같이 구성함으로써, 필터 (허니컴 구조체) 내에 퇴적된 PM 을 처리하기 위해서 일정 시간동안 강제 재생을 하여도, 발생하는 열량을 작게 하여 길이 (적층) 방향에서의 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 허니컴 구조체에 있어서의 용손이나 크랙 등의 파손의 발생을 방지할 수 있다.
- <237> 이러한 구성의 허니컴 구조체로 하는 방법으로는, 상기 서술한 바와 같이, 가스 유입측과 가스 유출측에서 밀봉재의 중량이나 형상을 변화시키는 방법, 기공률을 변화시키는 방법, 셀 벽의 두께를 변화시키는 방법 등을 들 수 있다.
- <238> 집합형 허니컴 구조체 (40) 는 주로 다공질 세라믹으로 이루어지고, 그 재료로는, 예를 들어, 질화 알루미늄, 질화 규소, 질화 붕소, 질화 티탄 등의 질화물 세라믹, 탄화 규소, 탄화 지르코늄, 탄화 티탄, 탄화 탄탈, 탄화 텅스텐 등의 탄화물 세라믹, 알루미늄, 지르코니아, 코세라이트, 멀라이트, 실리카, 티탄산 알루미늄 등의 산화물 세라믹 등을 들 수 있다. 또, 허니컴 유닛은 실리콘과 탄화 규소의 복합체로 형성되어 있는 것이어도 된다. 실리콘과 탄화 규소의 복합체를 이용하는 경우에는, 실리콘을 전체의 0 ~ 45 중량% 가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.
- <239> 특히, 상기 집합형 허니컴 구조체를 필터로서 사용하는 경우, 상기 허니컴 유닛의 재료로는, 내열성이 높고, 기계적 특성이 우수하며, 또한, 열전도율도 높은 탄화 규소질 세라믹이 바람직하다. 또한, 탄화 규소질 세라믹이란, 탄화 규소가 60중량% 이상인 것을 말하는 것으로 한다.
- <240> 셀 벽 (53) 의 두께는 그 하한이 0.1mm 이고, 또한, 상한이 0.4mm 인 것이 바람직하다.
- <241> 셀 벽 (53) 의 두께가 0.1mm 미만에서는, 셀 벽 (53) 의 강도가 지나치게 낮아져, 크랙 등의 파손이 일어나는 경우가 있고, 한편, 셀 벽 (53) 의 두께가 0.4mm 를 초과하면, 개구율을 높게 유지할 수 없어, 그 결과, 압력 손실이 지나치게 커지는 경우가 있다.
- <242> 집합형 허니컴 구조체 (40) 의 기공률은 45 ~ 55% 인 것이 바람직하다.
- <243> 상기 기공률이 45% 미만에서는, 압력 손실이 커지는 경우가 있고, 한편, 상기 기공률이 55% 를 초과하면, 강도가 저하되는 경우가 있다.
- <244> 또한, 상기 기공률은 예를 들어, 수은 압입법, 아르키메데스법 및 주사형 전자 현미경 (SEM) 에 의한 측정 등의 종래 공지된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- <245> 집합형 허니컴 구조체 (40) 의 평균 기공 직경은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 μ m 이며, 바람직한 상한은 50 μ m 이다. 보다 바람직한 하한은 5 μ m 이며, 보다 바람직한 상한은 30 μ m 이다. 평균 기공 직경이 1 μ m 미만이면, 압력 손실이 높아지고, 한편, 평균 기공 직경이 50 μ m 를 초과하면, PM 이 기공을 빠져나가기 쉬워져, 그 PM 을 충분히 포집할 수 없어, PM 의 포집 효율이 저하되는 경우가 있다.
- <246> 집합형 허니컴 구조체 (40) 의 단부를 봉지하는 밀봉재 (52) 와 셀 벽 (53) 은, 동일한 다공질 세라믹으로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 양자의 밀착 강도를 높일 수 있음과 함께, 밀봉재 (52) 의 기공률을 셀 벽 (53) 과 동일하게 조정함으로써, 셀 벽 (53) 의 열 팽창률과 밀봉재 (52) 의 열 팽창률의 정합을 도모할 수 있어, 제조시나 사용시의 열 응력에 의해 밀봉재 (52) 와 셀 벽 (53) 사이에 간극이 발생하거나, 밀봉재

(52) 나 밀봉재 (52) 에 접촉하는 부분의 셀 벽 (53) 에 크랙이 발생하거나 하는 것을 방지할 수 있다.

- <247> 밀봉재 (52) 의 길이는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 밀봉재 (52) 가 다공질 탄화 규소로 이루어지는 경우, 바람직한 하한은 1mm 이며, 바람직한 상한은 20mm 이다.
- <248> 상기 밀봉재의 길이가 1mm 미만에서는, 셀의 단부를 확실하게 봉지할 수 없는 경우가 있고, 한편, 20mm 를 초과 하면, 허니컴 구조체에 있어서의 유효 여과 면적이 저하되기 때문이다.
- <249> 집합형 허니컴 구조체 (40) 에 있어서, 시일재층 (접착재층) (41) 은 허니컴 유닛 (50) 사이에 형성되고, 배기 가스가 누출되는 것을 방지하는 기능을 갖고, 또한, 복수 개의 허니컴 유닛 (50) 끼리를 결속시키는 접착재로서 기능하는 것이며, 한편, 시일재층 (코트층) (42) 은 허니컴 블록 (43) 의 외주면에 형성되고, 허니컴 구조체 (40) 를 내연 기관의 배기 통로에 설치했을 때, 허니컴 블록 (43) 의 외주면으로부터 셀을 통과하는 배기 가스가 누출되는 것을 방지하기 위한 밀봉재로서 기능하고, 또, 허니컴 블록 (43) 의 외주 형상을 정돈시킴과 함께 외주부를 보강하는 보강재로서도 기능하는 것이다.
- <250> 또한, 집합형 허니컴 구조체 (40) 에 있어서, 접착재층 (41) 과 코트층 (42) 은 동일한 재료로 이루어지는 것이어도 되고, 상이한 재료로 이루어지는 것이어도 된다. 또한, 접착재층 (41) 및 코트층 (42) 이 동일한 재료로 이루어지는 것인 경우, 그 재료의 배합비는 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또, 치밀질이어도 되고, 다공질이어도 된다.
- <251> 접착재층 (41) 및 코트층 (42) 을 구성하는 재료로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 무기 바인더와 유기 바인더와 무기 섬유 및/또는 무기 입자로 이루어지는 것 등을 들 수 있다.
- <252> 상기 무기 바인더로는, 예를 들어, 실리카 졸, 알루미늄 졸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 무기 바인더 중에서는, 실리카 졸이 바람직하다.
- <253> 상기 유기 바인더로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 유기 바인더 중에서는, 카르복시메틸셀룰로오스가 바람직하다.
- <254> 상기 무기 섬유로는, 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 유리, 티탄산칼륨, 봉산알루미늄 등으로 이루어지는 세라믹 파이버 등이나, 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 멀라이트, 탄화 규소 등으로 이루어지는 위스커 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 무기 섬유 중에서는, 알루미늄 파이버가 바람직하다.
- <255> 상기 무기 입자로는 예를 들어, 탄화물, 질화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 탄화 규소, 질화 규소, 질화 붕소 등으로 이루어지는 무기 분말 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 무기 입자 중에서는, 열전도성이 우수한 탄화 규소가 바람직하다.
- <256> 또한, 시일재층을 형성하기 위해서 이용하는 페이스트에는, 필요에 따라 산화물계 세라믹을 성분으로 하는 미소 중공 구체인 벌룬이나, 구상 아크릴 입자, 그라파이트 등의 조공체를 첨가해도 된다.
- <257> 상기 벌룬으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알루미늄 벌룬, 유리 마이크로 벌룬, 시라스 벌룬, 플라이 애시 (FA 벌룬), 멀라이트 벌룬 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 알루미늄 벌룬이 바람직하다.
- <258> 또, 본 발명의 집합형 허니컴 구조체에는, 촉매가 담지되어 있어도 된다. 상기 촉매로는, 적층형 허니컴 구조체의 항에서 설명한 촉매를 들 수 있다.
- <259> 또, 상기 집합형 허니컴 구조체에 상기 촉매를 부착시킬 때에는, 미리 그 표면을 알루미늄 등의 촉매 담지층으로 피복한 후에, 상기 촉매를 부착시키는 것이 바람직하다. 이로써, 비표면적을 크게 하고, 촉매의 분산도를 높여, 촉매의 반응 부위를 늘릴 수 있다. 또, 촉매 담지층에 의해 촉매 금속의 신터링을 방지할 수 있다.
- <260> 상기 촉매 담지층으로는, 예를 들어, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 실리카 등의 산화물 세라믹을 들 수 있다.
- <261> 다음으로, 상기 집합형 허니컴 구조체의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- <262> 먼저, 상기 서술한 바와 같은 세라믹을 주성분으로 하는 원료 페이스트를 이용하여 압출 성형을 하여, 사각 기둥 형상의 세라믹 성형체를 제작한다.

- <263> 상기 원료 페이스트로는 특별히 한정되지 않지만, 제조 후의 허니컴 유닛의 기공률이 45 ~ 55% 가 되는 것이 바람직하고, 예를 들어, 상기 서술한 바와 같은 세라믹으로 이루어지는 분말에, 바인더, 분산매액 등을 첨가한 것을 들 수 있다.
- <264> 상기 세라믹 분말의 입경은 특별히 한정되지 않지만, 이후의 소성 공정에서 수축이 적은 것이 바람직하고, 예를 들어, 3 ~ 70 μ m 의 평균 입경을 갖는 분말 100 중량부와 0.1 ~ 1.0 μ m 의 평균 입경을 갖는 분말 5 ~ 65 중량부를 조합한 것이 바람직하다. 또, 상기 세라믹 분말은 산화 처리된 것이어도 된다.
- <265> 상기 바인더로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.
- <266> 상기 바인더의 배합량은, 통상적으로 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 1 ~ 15 중량부가 바람직하다.
- <267> 상기 분산매액으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 벤젠 등의 유기 용매, 메탄올 등의 알코올, 물 등을 들 수 있다.
- <268> 상기 분산매액은, 상기 원료 페이스트의 점도가 일정 범위 내가 되도록 적당량 배합된다.
- <269> 이들 세라믹 분말, 바인더 및 분산매액은 애트라이터 등으로 혼합하고, 니더 등으로 충분히 혼련한 후, 압출 성형한다.
- <270> 또, 상기 원료 페이스트에는, 필요에 따라 성형 보조제를 첨가해도 된다.
- <271> 상기 성형 보조제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 텍스트린, 지방산 비누, 지방산, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- <272> 또한, 상기 원료 페이스트에는, 필요에 따라 산화물계 세라믹을 성분으로 하는 미소 중공 구체인 벌룬이나, 구상 아크릴 입자, 그라파이트 등의 조공제를 첨가해 된다.
- <273> 상기 벌룬으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알루미늄 벌룬, 유리 마이크로 벌룬, 시라스 벌룬, 플라이애시 벌룬 (FA 벌룬), 멀라이트 벌룬 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 알루미늄 벌룬이 바람직하다.
- <274> 다음으로, 상기 세라믹 성형체를, 마이크로파 건조기, 열풍 건조기, 유전 건조기, 감압 건조기, 진공 건조기, 동결 건조기 등을 이용하여 건조시켜, 세라믹 건조체로 한다. 이어서, 입구측 셀군의 출구측 단부, 및 출구측 셀군의 입구측 단부에, 밀봉재가 되는 밀봉재 페이스트를 소정량 충전하여 셀을 막는다.
- <275> 상기 밀봉재 페이스트로는 특별히 한정되지 않지만, 후공정을 거쳐 제조되는 밀봉재의 기공률이 30 ~ 75% 가 되는 것이 바람직하고, 예를 들어, 상기 원료 페이스트와 동일한 것을 이용할 수 있다.
- <276> 또, 이 공정에서는, 충전시키는 페이스트량을 조정함으로써, 후공정을 거쳐 형성되는 밀봉재의 길이를 조정할 수 있다.
- <277> 다음으로, 상기 밀봉재 페이스트가 충전된 세라믹 건조체를, 소정의 조건에서 탈지 (예를 들어, 200 ~ 500 $^{\circ}$ C), 소성 (예를 들어, 1400 ~ 2300 $^{\circ}$ C) 함으로써, 전체가 하나의 소결체로 구성되고, 복수의 셀이 셀 벽을 사이에 두고 길이 방향으로 나열 형성되고, 상기 셀의 어느 일방의 단부가 봉지된 허니컴 유닛 (50) 을 제조할 수 있다.
- <278> 상기 세라믹 건조체의 탈지 및 소성의 조건은, 종래로부터 다공질 세라믹으로 이루어지는 필터를 제조할 때에 이용되고 있는 조건을 적용할 수 있다.
- <279> 다음으로, 허니컴 유닛 (50) 의 측면에, 접착재층 (41) 이 되는 접착재 페이스트를 균일한 두께로 도포하여 접착재 페이스트층을 형성하고, 이 접착재 페이스트층 상에, 순서대로 다른 허니컴 유닛 (50) 을 적층시키는 공정을 반복하여, 소정 크기의 허니컴 유닛 집합체를 제작한다. 또한, 허니컴 유닛 (50) 간의 스페이스를 확보하기 위해서, 허니컴 유닛 (50) 상에 공극 유지재를 부착하고, 공극 유지재를 개재하여 복수의 허니컴 유닛 (50) 을 조합함으로써 집합체를 제작한 후, 허니컴 유닛 (50) 간의 공극에 접착재 페이스트를 주입하는 방법도 있다.
- <280> 또한, 상기 접착재 페이스트를 구성하는 재료로는, 이미 설명하였으므로 여기에서는 그 설명을 생략한다.
- <281> 다음으로, 이 허니컴 유닛 집합체를 가열하여 접착재 페이스트층을 건조, 고체화시켜 접착재층 (41) 으로 한다.

- <282> 다음으로, 다이아몬드 커터 등을 이용하고, 허니컴 유닛 (50) 이 접착재층 (41) 을 개재하여 복수개 접착된 허니컴 유닛 집합체에 절삭 가공하여, 원 기둥 형상의 세라믹 블록 (43) 을 제작한다.
- <283> 그리고, 세라믹 블록 (43) 의 외주에 상기 시일재 페이스트를 이용하여 코트층 (42) 을 형성함으로써, 허니컴 유닛 (50) 이 접착재층 (41) 을 개재하여 복수 개 접착된 원 기둥 형상의 세라믹 블록 (43) 의 외주부에 코트층 (42) 이 형성된 허니컴 구조체 (40) 를 제조할 수 있다.
- <284> 그 후, 필요에 따라, 허니컴 구조체에 촉매를 담지시킨다. 상기 촉매의 담지는 집합체를 제작하기 전의 허니컴 유닛에 실시해도 된다.
- <285> 촉매를 담지시키는 경우에는, 허니컴 구조체의 표면에 높은 비표면적의 알루미늄나막을 형성하고, 이 알루미늄나막의 표면에 조(助)촉매, 및, 백금 등의 촉매를 부여하는 것이 바람직하다.
- <286> 상기 집합형 허니컴 구조체의 표면에 알루미늄나막을 형성하는 방법으로는, 예를 들어, $Al(NO_3)_3$ 등의 알루미늄을 함유하는 금속 화합물 용액을 허니컴 구조체에 함침시켜 가열하는 방법, 알루미늄 분말을 함유하는 용액을 허니컴 구조체에 함침시켜 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- <287> 조촉매를 부여하는 방법으로는, 예를 들어, $Ce(NO_3)_3$ 등의 희토류 원소 등을 함유하는 금속 화합물 용액을 허니컴 구조체에 함침시켜 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- <288> 촉매를 부여하는 방법으로는, 예를 들어, 디니트로디안민 백금 질산 용액 ($[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$, 백금 농도 4.53 중량%) 등을 허니컴 구조체에 함침시켜 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- <289> 또, 미리 알루미늄 입자에 촉매를 부여하여, 촉매가 부여된 알루미늄 분말을 함유하는 용액을 허니컴 구조체에 함침시켜 가열하는 방법으로 촉매를 부여해도 된다.
- <290> 또한, 알루미늄나막을 형성하지 않고, 산화물을 담지시켜도 된다. 상기 산화물로는, 예를 들어, CeO_2 , ZrO_2 , FeO_2 , Fe_2O_3 , CuO , CuO_2 , Mn_2O_3 , MnO 등의 금속 산화물이나, 조성식 $A_nB_{1-n}CO_3$ (식 중, A 는 La, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Y 이며, B 는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며, C 는 Mn, Co, Fe 또는 Ni) 으로 표시되는 복합 산화물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- <291> 상기 집합형 허니컴 구조체의 기공률, 셀 벽의 두께를 변화시키는 경우, 상기 서술한 바람직한 범위 내에서 변화시키는 것이 바람직하다. 상기 집합형 허니컴 구조체의 기공률을 변화시키는 구체적 방법으로는, 허니컴 성형체를 제작할 때에, 소성 후에 기공률이 상이한 2 종류의 허니컴 성형체를 제작해 두고, 성형체의 단계에서 접착시키는 방법을 들 수 있다. 소성 후에 무기 접착재 등을 개재하여 접착시켜도 된다.
- <292> 셀 벽의 두께를 변화시키는 경우에도, 처음에 셀 벽이 두꺼운 허니컴 유닛의 성형체를 제작해 두고, 성형체의 단계에서 셀에 가공을 하여 셀 벽의 두께를 변화시키는 방법을 들 수 있다. 소성 후의 허니컴 유닛에 가공을 해도 된다.
- <293> 다음으로, 일체형 허니컴 구조체에 대하여 설명한다.
- <294> 이 일체형 허니컴 구조체는, 가스 유입측 또는 가스 유출측의 어느 하나의 단면과 평행한 평면에 의해, 외관의 체적이 동일해지도록, 상기 허니컴 구조체를 가스 유입측과 가스 유출측으로 2 분할했을 때에, 상기 가스 유입측의 외관 밀도와 상기 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하다.
- <295> 상기 일체형 허니컴 구조체는, 허니컴 구조체 전체가 접착재 등을 개재하지 않고, 일체적으로 제조된 허니컴 구조체로 이루어진다. 따라서, 이 일체형 허니컴 구조체는 집합형 허니컴 구조체를 구성하는 1 개의 허니컴 유닛으로 이루어지는 허니컴 구조체로 생각할 수 있다. 단, 그 크기는 집합형 허니컴 구조체와 동일한 크기이며, 그 형상은 허니컴 구조체로서 요구되는 형상, 즉 원 기둥 형상, 타원 기둥 형상 등의 형상이 된다.
- <296> 따라서, 그 구조나 요구 특성 등은, 상기 서술한 집합형 허니컴 구조체와 거의 동일하며, 그 제조 방법도 허니컴 유닛을 제조하는 방법과 거의 동일하다. 단, 그 주위에, 소결체에 이후부터 형성된 시일재층을 구비하고 있어도 된다.
- <297> 또, 이들은 일체적으로 형성된 대응적 세라믹이기 때문에, 팽창률이 낮고, 크랙 등이 잘 형성되지 않는 재료로 이루어지는 것이 바람직하고, 예를 들어, 코제라이트 등이 바람직하다.
- <298> 이 일체형 허니컴 구조체를 가스 유입측의 외관 밀도와 상기 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하도록 형성하는

방법으로는, 집합형 허니컴 구조체와 마찬가지로, 기공률을 변화시키는 방법, 셀 벽의 두께를 변화시키는 방법 등을 들 수 있고, 그 구체적 방법은 집합형 허니컴 구조체의 경우와 동일하다.

- <299> 이러한 일체형 허니컴 구조체에서는, 필터 (허니컴 구조체) 내에 퇴적된 PM 을 처리하기 위해서 일정 시간동안 강제 재생을 하여도, 발생하는 열량을 작게 하여 길이 (적층) 방향에서의 온도차가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 허니컴 구조체에 있어서의 용손이나 크랙 등의 파손의 발생을 방지할 수 있다.
- <300> 본 발명의 허니컴 구조체의 용도는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 차량의 배기 가스 정화 장치에 이용할 수 있다.
- <301> 다음으로, 상기 허니컴 구조체를 이용한 제 6 본 발명의 배기 가스 정화 장치에 대하여 설명한다.
- <302> 제 6 본 발명의 배기 가스 정화 장치는, 배기 가스 유로에 제 1 본 발명의 허니컴 구조체가 설치되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <303> 도 5 는, 제 1 본 발명의 허니컴 구조체가 설치된 차량용 배기 가스 정화 장치의 일례를 모식적으로 나타낸 단면도이다.
- <304> 도 5 에 나타낸 바와 같이, 배기 가스 정화 장치 (200) 는 주로 허니컴 구조체 (20), 허니컴 구조체 (20) 의 외측을 덮는 금속 케이싱 (23) 으로 구성되어 있고, 금속 케이싱 (23) 의 배기 가스가 도입되는 측의 단부에는, 엔진 등의 내연 기관에 연결된 도입관 (24) 이 접속되어 있으며, 금속 케이싱 (23) 의 타단부에는, 외부에 연결된 배출관 (25) 이 접속되어 있다. 또한, 도 5 중, 금속 케이싱 (23) 내의 배기 가스 유로에 대하여 허니컴 구조체 (20) 의 상류측에 위치하도록, 임의의 구성 요소인 촉매 담체 (30) 가 도시되어 있다. 이 촉매 담체 (30) 에는 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐 등의 귀금속 촉매가 담지되어 있다. 또 화살표는 배기 가스의 흐름을 나타내고 있다.
- <305> 배기 가스 정화 장치 (200) 에서는, 디젤 엔진 등의 내연 기관에서 배출된 배기 가스가, 도입관 (24) 을 지나 금속 케이싱 (23) 내에 도입되어, 촉매 담체 (30) 내를 통과한 후, 가스 유입측 셀로부터 허니컴 구조체 (20) 내에 유입되고, 셀 벽을 통과하여 PM 이 포집되어 정화된 후, 가스 유출측 셀로부터 허니컴 구조체 밖으로 배출되어, 배출관 (25) 을 지나 외부로 배출된다.
- <306> 배기 가스는 촉매 담체 (30) 내를 통과함으로써, 배기 가스 중의 유해한 가스 성분인 CO, HC 및 NOx 등을 정화할 수 있다. 또, PM 의 연소를 돕는 촉매가 담지된 촉매 담체 (30) 내를 통과함으로써, 허니컴 구조체 (20) 내에서 PM 을 보다 용이하게 연소 제거할 수 있다.
- <307> 본 발명의 배기 가스 정화 장치에서는, 외관의 체적이 동일해지도록 2 분할했을 때에 가스 유입측과 가스 유출측에서 상이한 외관 밀도를 갖는 허니컴 구조체가 설치되어 있기 때문에, PM 의 연소에 수반되는 적층 방향에서의 온도차의 발생을 효율적으로 억제시키고, 그것에 수반되는 크랙의 발생 등을 방지하면서, 배기 가스에 함유되는 PM 의 정화를 유효하게 실시할 수 있다.

실시예

- <308> 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로만 한정되지 않는다.
- <309> (I) 적층부재 A ~ G 의 제조
- <310> (a) 무기 섬유 적층부재 A 의 제조
- <311> (1) 초조용 슬러리의 조제 공정
- <312> 먼저, 알루미늄나 파이버 50 중량부, 유리 파이버 (평균 섬유 직경 : 9 μ m, 평균 섬유 길이 : 3mm) 50 중량부 및 유기 바인더 (폴리비닐알코올계 섬유) 10 중량부를 충분한 물에 분산시키고, 충분히 교반함으로써 초조용 슬러리를 조제하였다.
- <313> (2) 초조 공정 및 셀 형성 공정
- <314> 공정 (1) 에서 얻어진 슬러리를, 직경 143mm 의 메시에 의해 떠올리고, 얻어진 것을 135 $^{\circ}$ C 에서 건조시킴으로써, 시트 형상 무기 복합체를 얻었다.

- <315> 다음으로, 펀칭 가공에 의해, 셀 밀도가 12.4개/cm² (80개/inch²), 셀 벽의 두께 (셀 간격) 가 1.1mm 가 되도록 시트 형상 무기 복합체의 거의 전체면에 셀을 형성하였다 (개구율 37.5%).
- <316> (3) 가열 처리 공정
- <317> 공정 (2) 에서 얻어진 시트 형상 무기 복합체를 가압하면서 950℃ 에서 1 시간 가열 처리하여, 무기 섬유 적층 부재를 얻었다. 또한, 이 공정을 거침으로써, 유리를 개재하여 알루미늄나 파이버가 서로 고착된다.
- <318> (4) 산 처리 및 담금질 처리
- <319> 공정 (3) 에서 얻어진 무기 섬유 적층부재를 90℃, 4mol/L 의 HCl 용액에 1 시간 침지시킴으로써 산 처리를 하고, 추가로 1050℃ 에서 5 시간의 조건으로 담금질 처리를 하였다.
- <320> 이로써, 기공률이 95% 이고, 두께가 1mm 인 무기 섬유 적층부재 A (개구율 37.5%) 를 제작하였다.
- <321> (b) 무기 섬유 적층부재 B ~ D 의 제작
- <322> 무기 섬유 적층부재 A 의 제작 순서에 따르면서, 가열 처리 공정 (3) 에 있어서의 가압 정도를 조정하여 기공률이 각각 90%, 80% 인 무기 적층부재 B 및 C (개구율 37.5%) 를 제작하고, 공정 (2) 에 있어서의 펀칭 가공시의 셀끼리의 간격을 조정하여 셀 벽의 두께가 1.3mm 인 무기 적층부재 D (개구율 29.4%) 를 제조하였다.
- <323> (c) 금속 적층부재 E ~ G 의 제작
- <324> Ni-Cr-W 계 합금 제 3 차원 그물 형상 금속 다공체 (미츠비시 마테리얼사 제조, 상품명 : MA23, 평균 기공 직경 35μm, 기공률 90% · 80% · 70% 의 3 종류, 두께 1mm) 를 직경 143mm 의 원반 형상으로 가공한 후, 레이저 가공함으로써, 셀 밀도가 12.4개/cm² (80개/inch²), 셀 벽의 두께 (셀 간격) 가 1.1mm 가 되도록 셀을 거의 전체면에 형성하여, 금속 적층부재 E ~ G 를 제조하였다.
- <325> 각 적층부재 A ~ G 의 물성 등을 표 1 에 나타낸다.

표 1

적층부재	재료	진밀도 [g/cm ³]	기공률 [%]	두께 [mm]	셀벽두께 [mm]	셀밀도 [cps]	개구율 [%]
A	무기섬유	2.78	95	1	1.1	80	37.5
B	무기섬유	2.78	90	1	1.1	80	37.5
C	무기섬유	2.78	80	1	1.1	80	37.5
D	무기섬유	2.78	90	1	1.3	80	29.4
E	금속	8.97	90	1	1.1	80	37.5
F	금속	8.97	80	1	1.1	80	37.5
G	금속	8.97	70	1	1.1	80	37.5

- <326>
- <327> (II) 단부용 적층부재 (금속판 형상체) 의 제작
- <328> Ni-Cr 합금제 금속판을, 직경 143mm × 두께 1mm 의 원반 형상으로 가공한 후, 레이저 가공함으로써, 셀 밀도가 약 6.2개/cm² (40개/inch²), 셀 벽의 두께 (셀 간격) 가 약 2mm 가 되도록 셀을 체크 무늬로 형성한 단부용 적층 부재 (금속판 형상체) 를 제조하였다.
- <329> 또한, 단부용 적층부재에서는, 셀을 체크 무늬로 형성하고 있기 때문에, 셀 밀도는 적층부재 A ~ G 의 대략 절반이다.
- <330> (III) 칸막이판의 제작
- <331> 셀 밀도가 12.4개/cm² (80개/inch²), 셀 벽의 두께 (셀 간격) 가 1.1mm 가 되도록 셀을 전체면에 형성한 것 이의 는, 상기 (II) 단부용 적층부재와 동일하게 하여 칸막이판을 제작하였다.
- <332> (IV) 적층부재에 대한 촉매의 담지
- <333> 먼저 각종 적층부재에, 산화물 촉매로서 LaCoO₃ 을 담지시켰다. 0.01mol의 La(NO₃)₃ · 6H₂O, 0.01mol 의

$\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.024mol 의 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (시트르산) 를 20ml 의 비율로, 에탄올 용매 중에서 혼합 교반하여, LaCoO_3 전구체 졸을 조제하였다. 이 졸에 허니컴 구조체를 침지시키고, 꺼낸 후, 여분의 졸을 흡인에 의해 제거하여, 100℃ 에서 건조시키고, 600℃ 에서 1 시간 소성 처리를 하는 방법을 이용하였다.

<334> 또한, X 선 회절 측정에 의해, LaCoO_3 의 페로브스카이트 구조가 확인되었다.

<335> 상기 촉매가 담지된 적층부재를 사용하여 허니컴 구조체를 제작하였다.

<336> (실시예 1)

<337> 먼저, 가스 유입측에 누름용 금구가 장착된 금속 케이싱 (원통 형상 금속 용기) 을, 금구가 장착된 측이 아래가 되도록 세웠다. 그리고, 상기 (II) 의 공정에서 얻은 단부용 적층부재 (금속판 형상체) 를 1 매 적층시킨 후, 상기 (I) 의 공정에서 얻은 무기 섬유 적층부재 A 를 35 장 적층시키고 (적층 길이 35mm), 이어서 상기 (III) 의 공정에서 얻은 칸막이판을 1 매 적층시켜, 고정구에 의해 칸막이판을 금속 케이싱에 고정시켰다.

<338> 다음으로, 칸막이판에 무기 섬유 적층부재 C 를 53 장 적층시키고 (이 시점의 적층 길이는 53mm), 이 적층체를 적층 길이 35mm 까지 압축하여, 마지막에 단부용 적층부재 (금속판 형상체) 1 매를 적층시키고, 그 후, 가스 유출측에도, 누름용의 금구를 설치·고정시킴으로써, 외관 밀도가 2 단계에서 변화하는 적층 전체 길이 70mm 의 허니컴 구조체를 얻었다. 실시예 1 의 허니컴 구조체에는 외관 밀도가 상이한 영역이 2 개 존재하고, 이들 영역은 외관의 체적이 동일해지도록 허니컴 구조체를 2 분할했을 때의 각각의 분할체에 대응하는 것이 된다.

<339> 가스 유입측의 기공률은 95% 이며, 외관 밀도는 0.0869 (g/cm^3) 인데 반해, 가스 유출측의 기공률은 70% 이며, 외관 밀도는 0.521 (g/cm^3) 이었다. 이로써, 가스 유입측의 외관 밀도에 대한 가스 유출측의 외관 밀도의 비는 6.00 이었다. 또한, 모든 적층 공정에 있어서 셀이 중첩되도록 각 적층부재를 적층시켰다.

<340> (실시예 2 ~ 8)

<341> 기본적으로는 실시예 1 과 동일한 공정을 실시하여, 무기 섬유 적층부재의 적층 매수와 압축 정도를 조정하여, 표 2 에 나타내는 바와 같이, 외관 밀도가 2 단계에서 변화하는 적층 구조를 갖는 허니컴 구조체를 제조하였다.

<342> 또한, 실시예 2 ~ 8 의 허니컴 구조체에 있어서, 외관 밀도의 비의 최소값은 1.10 이며, 최대값은 3.00 이었다.

<343> (실시예 9)

<344> 실시예 1 과 동일한 순서로, 무기 섬유 적층부재의 적층 매수와 압축 정도를 조정하여, 표 2 에 나타내는 바와 같이, 각 단계의 적층 길이가 23mm 이며, 외관 밀도가 3 단계에서 변화하는 적층 구조를 갖는 허니컴 구조체를 제조하였다. 또한, 가스 유입측과 가스 유출측은 적층부재의 적층면에 평행한 면에 의해 허니컴 구조체를 균등하게 2 등분하여 구별되기 때문에, 본 실시예에서는, 2 단계의 적층 집합체의 적층 방향에 있어서의 중점에 가스 유입측과 가스 유출측의 경계가 존재하게 된다.

<345> 실시예 9 의 허니컴 구조체에 있어서의 외관 밀도의 비는 2.00 으로 하였다.

<346> (실시예 10)

<347> 실시예 9 와 마찬가지로, 무기 섬유 적층부재의 적층 매수와 압축 정도를 조정하여, 각 단계의 적층 길이를 17mm 로 하고, 표 2 에 나타내는 바와 같이 외관 밀도가 4 단계에서 변화하는 허니컴 구조체를 제조하였다.

<348> 실시예 10 의 허니컴 구조체에 있어서의 외관 밀도의 비도 2.00 이었다.

<349> (실시예 11 ~ 14)

<350> 실시예 11 ~ 14 에서는, 가스 유입측과 가스 유출측에 있어서, 각각 기공률이 상이한 적층부재를 사용하여 허니컴 구조체를 제작하였다. 즉 표 2 에 나타내는 바와 같이, 가스 유입측보다 기공률이 낮은 적층부재를 가스 유출측에서 적층시켜, 가스 유출측에 있어서 외관 밀도가 보다 높은 적층 구조 (적층 전체 길이 70mm) 를 얻었다.

<351> 적층부재를 압축하고 있지 않은 것, 및, 칸막이판을 적층시키지 않은 것을 제외하고 제작 순서는 실시예 1 과

동일하다.

- <352> 실시예 11 ~ 14 에 있어서 얻어진 각각의 외관 밀도의 비는, 실시예 11 ~ 13 이 2.00 이며, 실시예 14 에서는 1.50 이었다.
- <353> (실시예 15)
- <354> 실시예 15 에서는, 가스 유입측과 가스 유출측에 있어서, 각각 셀 벽의 두께가 상이한 적층부재를 사용하여 허니컴 구조체를 제작하였다. 즉 표 2 에 나타내는 바와 같이, 가스 유입측보다 셀 벽의 두께가 두꺼운 적층 부재를 가스 유출측에서 적층시켜, 가스 유출측에 있어서 외관 밀도가 보다 높아지는 적층 구조 (적층 전체 길이 70mm) 를 얻었다.
- <355> 적층부재를 압축하지 않은 것, 및, 칸막이판을 적층시키지 않은 것을 제외하고 제작 순서는 실시예 1 과 동일하다.
- <356> 실시예 15 에서 얻어진 외관 밀도의 비는 1.13 이었다.
- <357> (참고예 1 및 2)
- <358> 실시예 1 과 기본적으로 동일한 공정을 실시하여, 무기 섬유 적층부재의 적층 매수와 압축 정도를 조정하여, 표 2 에 나타내는 바와 같이, 외관 밀도가 2 단계에서 변화하는 적층 구조를 갖는 허니컴 구조체를 제조하였다.
- <359> 또한, 참고예 1 및 2 의 허니컴 구조체에 있어서, 외관 밀도의 비는 각각 1.05 와 8.00 이었다.
- <360> (비교예 1 ~ 4)
- <361> 실시예 1 과 기본적으로 동일한 공정을 실시하여, 비교예 1 ~ 4 에서는, 가스 유입측과 가스 유출측에서 외관 밀도가 상이하지 않은 허니컴 구조체, 즉 외관 밀도의 비가 1.00 인 허니컴 구조체를 제작하였다. 즉 표 2 에 나타내는 바와 같이, 비교예 1 ~ 3 에서는 1 단계의 적층 구조에 있어서 적층부재의 적층 매수와 압축 정도를 변화시키고, 비교예 4 에서는 1 단계와 2 단계의 적층 구조를 동일하게 하였다. 또한, 비교예 1 ~ 3 에서는 칸막이판을 적층시키지 않았다.

표 2

	방식	1단		2단		3단		4단		적층의 전체 길이 [mm]	
		적층부재	매수	적층길이 [mm]	적층부재	매수	적층길이 [mm]	적층부재	매수		적층길이 [mm]
실시에	압축	A	35	35	C	53	-35			70	
		A	30	-25	C	45	45			70	
		B	35	35	B	39	-35			70	
	기공률	B	35	35	C	53	-35			70	
		B	45	45	C	30	-25			70	
		B	53	-35	C	35	35			70	
	셀벽두께	C	61	-35	C	53	-35			70	
		C	53	-35	C	62	-35			70	
		A	35	-23	B	35	-23	C	26	→23	69
	압축	A	17	17	B	26	-17	A	26	→17	68
		A	35	35	B	35	35			70	
		B	35	35	C	35	35			70	
	기공률	B	35	35	C	35	35			70	
		E	35	35	F	35	35			70	
		F	35	35	G	35	35			70	
셀벽두께	B	35	35	D	35	35			70		
	C	35	35	C	37	-35			70		
	A	35	35	C	70	-35			70		
참고예	압축	B	71	71					71		
		B	107	-71					71		
비교예		C	89	-71					71		
		F	35	35	F	35	35		70		

※ 표 중, 적층길이의 앞에 화살표를 붙인 경우, 적층부재를 압축하고 있는 것을 의미한다.

<362> (평가)

<364> (1) 평가 방법

<365> 적층형 허니컴 구조체를 금속 케이싱에 설치·고정시켜 캐닝하고, 이어서, 2L 의 디젤 엔진으로부터의 거리가 0.5mm 가 되도록 캐닝한 적층형 허니컴 구조체를 배기 가스 유로에 설치하였다. 설치 후, 회전수 3000rpm, 토크 50Nm 로 디젤 엔진을 24 시간 연속 운전시키면서 PM 을 포집하였다 (축매에 의한 연속 재생). 그 후, 포스트인젝션에 의해 필터 내에 모인 PM 을 강제 재생시켰다. 그리고 필터를 제거하고, 적층부재를 육안으로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 또한, 모든 필터에 있어서, 필터의 후방에서 파티클레이트 매터 카운터를 이용하여, PM 의 누출을 측정 한 결과, 검출되지 않았다.

<366> 평가 기준

<367> ○ : 셀 벽의 파손을 확인하지 못함

<368> △ : 일부의 셀 벽이 조금 가늘어짐

<369> × : 셀 벽의 파손을 확인함

표 3

	방식	가스유입(제1)측		가스유출(제2)측		전체		
		평균외관 밀도 [g/cm ³]	기공률 [%]	외관 밀도 [g/cm ³]	기공률 [%]	평균외관 밀도 [-]	판정	파손지점
실시에	압축	1	95	0.521	70	6.00	○	-
		2	90	0.348	80	2.00	○	-
		3	90	0.191	89	1.10	○	-
		4	90	0.522	70	3.00	○	-
		5	90	0.348	60	2.00	○	-
		6	85	0.348	80	1.33	○	-
		7	75	0.521	70	1.20	○	-
		8	70	0.608	65	1.17	○	-
		9	90	0.348	80	2.00	○	-
		10	90	0.348	80	2.00	○	-
	기공률	11	95	0.174	90	2.00	○	-
		12	90	0.348	80	2.00	○	-
		13	90	1.121	80	2.00	○	-
		14	80	1.680	70	1.50	○	-
		15	셀벽두께	90	0.196	90	1.13	○
참고예	압축	1	80	0.365	79	1.05	△	후방
		2	95	0.695	60	8.00	△	전방
비교예		1	90	0.174	90	1.00	×	후방
		2	85	0.261	85	1.00	×	후방
		3	75	0.434	75	1.00	×	후방
		4	80	1.121	80	1.00	×	후방

<370>

<371>

표 3에 나타난 바와 같이, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하기 때문에, 실시예에서 제조한 허니컴 구조체에서는 셀 벽의 파손은 확인되지 않았다. 한편, 비교예에서 제조한 허니컴 구조체에서는 셀 벽의 파손이 확인되었다. 이와 같이, 제 2, 제 3, 제 4 본 발명의 허니컴 구조체의 제조 방법에 의해 제조된 허니컴 구조체에 있어서, 가스 유입측의 외관 밀도와 가스 유출측의 외관 밀도가 상이하기 때문에, 외관 밀도의 차를 발생시키는 방식이 압축·기공률·셀 벽의 두께의 어느 하나이어도 셀 벽의 파손을 유효하게 방지할 수 있다.

<372>

또한, 참고예에서 제조한 허니컴 구조체에서는, 셀 벽의 파손까지는 도달하지 않았지만, 일부의 셀 벽에서 조금 가늘어진 부분이 확인되었다. 이것은, 참고예 1의 허니컴 구조체에서는 외관 밀도의 차가 유의한 차가 아니고, 또, 참고예 2의 허니컴 구조체에 있어서는 외관 밀도의 차가 지나치게 큰 것이 원인인 것으로 생각된다. 이상으로부터, 가스 유입측의 외관 밀도에 대한 가스 유출측의 외관 밀도의 비가 1.1 ~ 6의 범위에 있는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<373>

도 1(a) ~ (f)는, 본 발명의 허니컴 구조체에 있어서, 가스 유입측과 가스 유출측에 있어서의 외관 밀도가 상이하도록, 적층부재의 구조 특성이 변화하는 양태를 2차원 그래프로 나타낸 도면이다. 도 1(a) ~ (f)에 있어서, 적층 방향을 따른 가스 유입측의 단부로부터의 위치 1 (거리 1)를 가로축, 그리고 임의의 위치 1에 있어서의 구조 특성 P (값을 p로 한다)를 세로축으로 하여, 위치 1와 구조 특성 p의 관계를 플롯하고 있다.

<374>

도 2(a) ~ (d)는, 본 발명의 적층형 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재의 적층 방향이 상이한 경우에 있어서, 외관의 체적이 동일해지도록 가스 유입측과 가스 유출측으로 2분할한 허니컴 구조체를 각각 모식적으로 나타낸 투시 사시도이다.

<375>

도 3(a)는, 본 발명의 적층형 허니컴 구조체의 일례를 모식적으로 나타낸 사시도이며, 도 3(b)는 그 A-A 선 단면도이다.

<376>

도 4(a)는, 본 발명의 적층형 허니컴 구조체를 구성하는 적층부재를 모식적으로 나타낸 사시도이며, 도 4(b)는 도 4(a)에 나타내는 적층부재를 적층시켜 허니컴 구조체를 제조하는 모습을 나타내는 사시도이다.

<377>

도 5는, 본 발명의 배기 가스 정화 장치의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

<378>

도 6은, 본 발명의 집합형 허니컴 구조체의 일례를 모식적으로 나타낸 사시도이다.

<379>

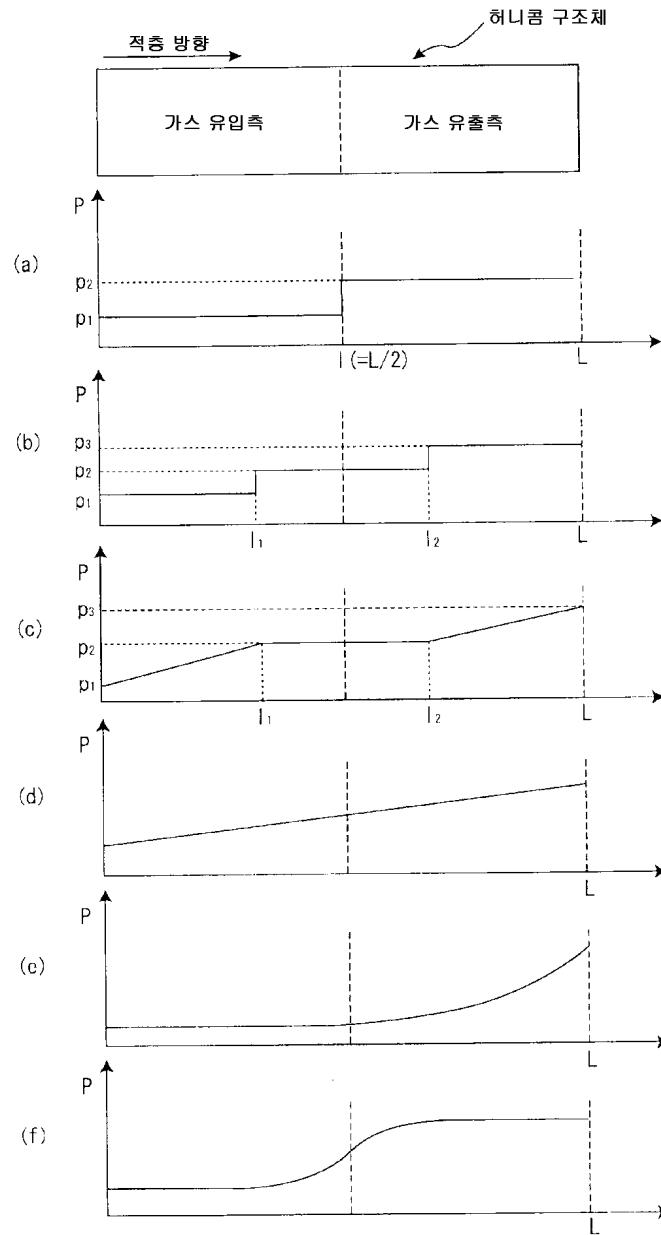
도 7(a)는, 본 발명의 집합형 허니컴 구조체를 구성하는 허니컴 유닛을 모식적으로 나타낸 사시도이며, 도

7(b) 는 그 B-B 선 단면도이다.

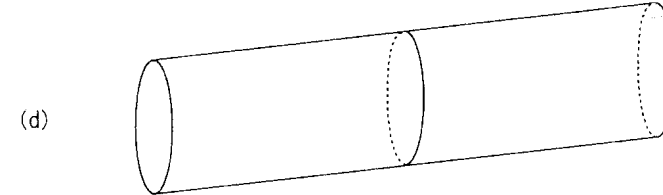
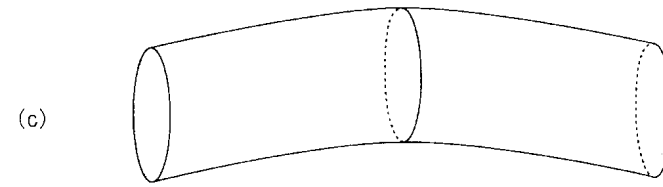
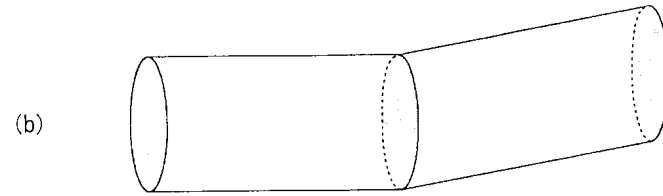
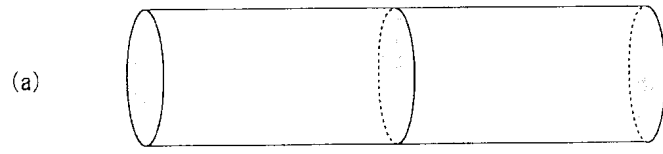
- <380> 부호의 설명
- <381> 10, 20, 40 히니컴 구조체
- <382> 10a 적층부재
- <383> 10b 단부용 적층부재
- <384> 10c 칸막이판
- <385> 10d 고정구
- <386> 11, 51 셀
- <387> 13, 53 셀 벽
- <388> 200 배기 가스 정화 장치
- <389> 23 금속 케이싱
- <390> 24 도입관
- <391> 25 배출관
- <392> 30 촉매 담체
- <393> 41 접착재층
- <394> 42 시일재층
- <395> 43 세라믹 블록
- <396> 50 히니컴 유닛
- <397> 52 밀봉재

도면

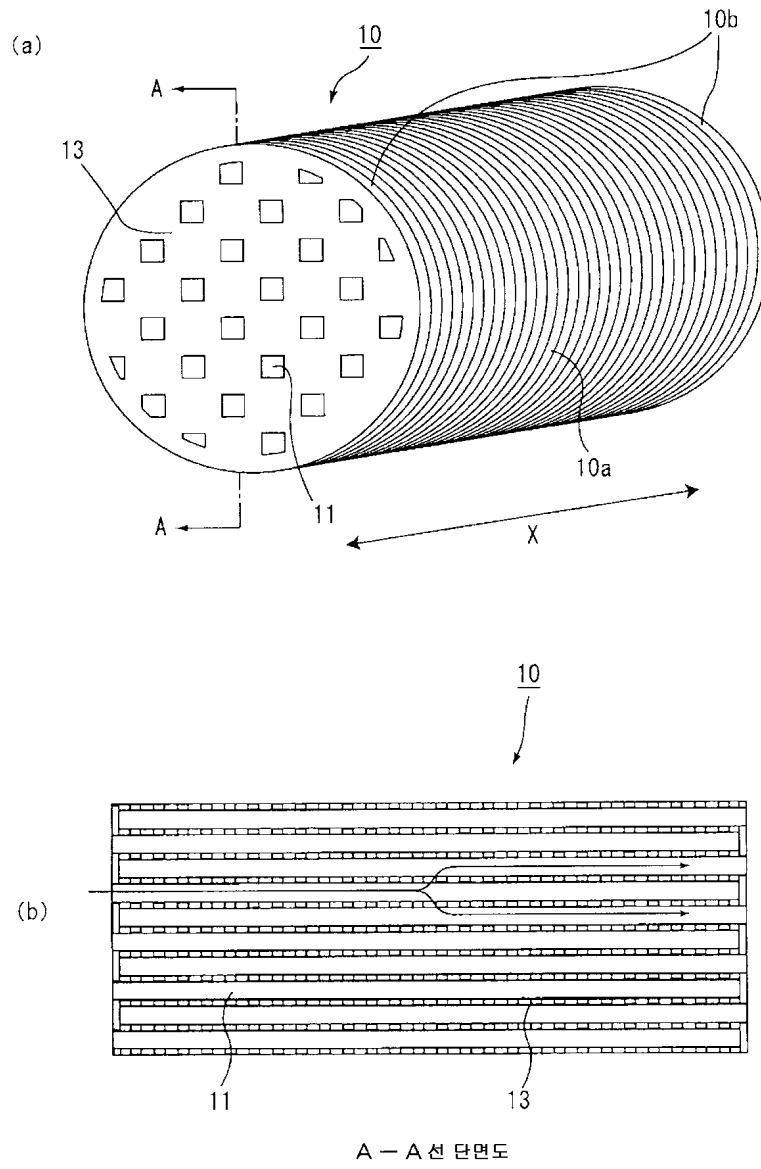
도면1



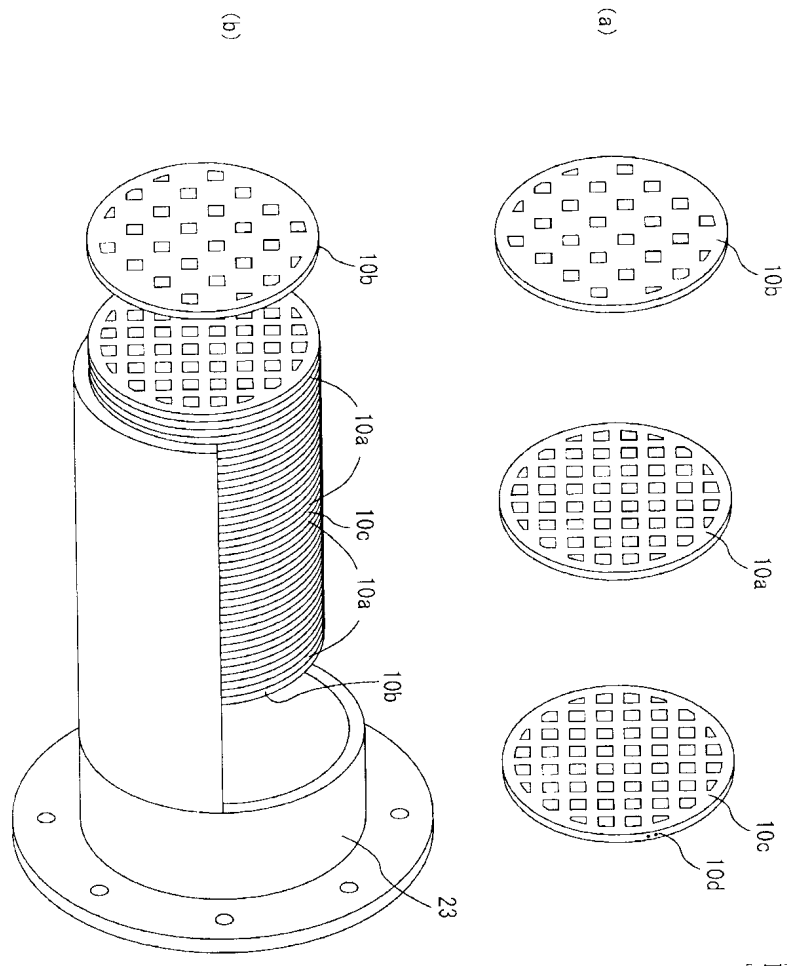
도면2



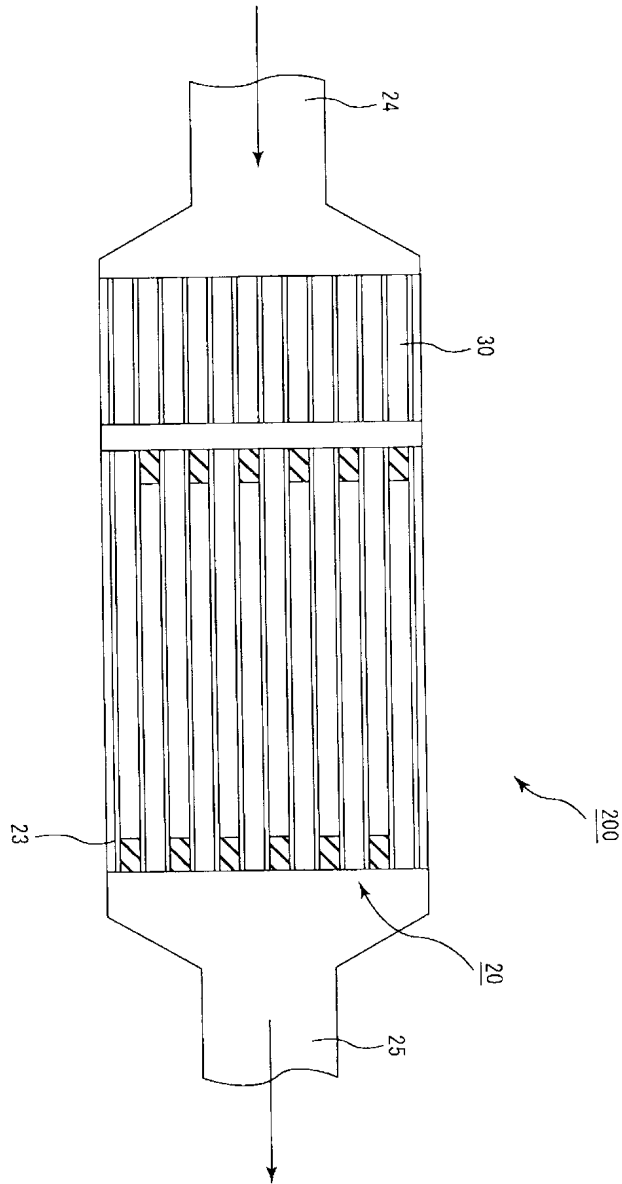
도면3



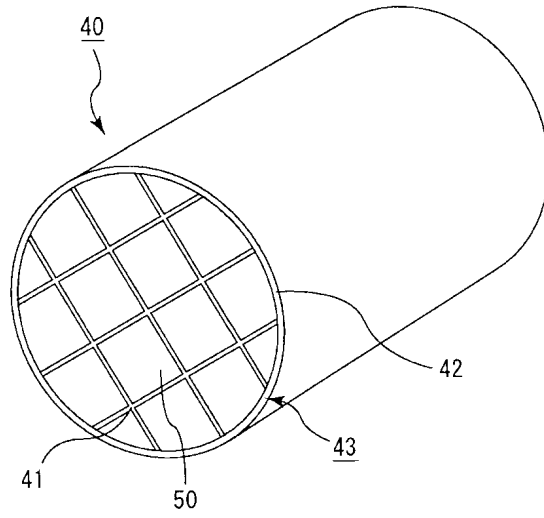
도면4



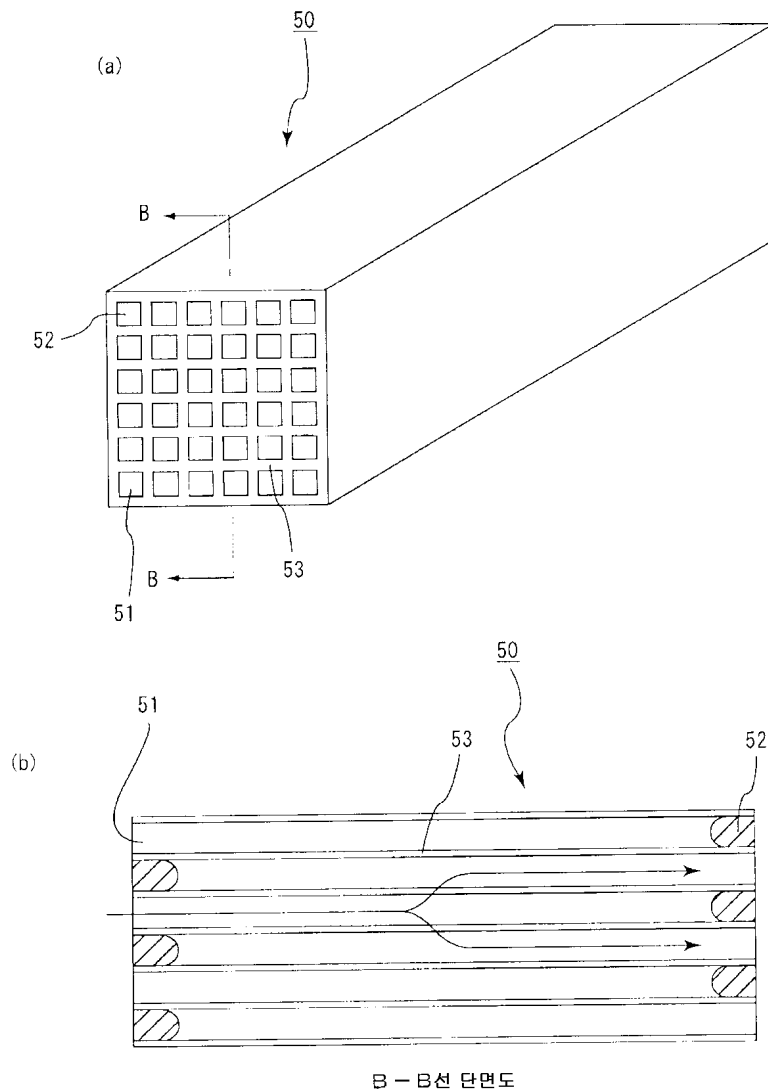
도면5



도면6



도면7



B-B선 단면도