

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5103377号
(P5103377)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 37/00 (2006.01)
B O 1 J 35/04 (2006.01)
B O 1 D 39/20 (2006.01)
F O 1 N 3/021 (2006.01)

C O 4 B 37/00 A
 B O 1 J 35/04 3 O 1 J
 B O 1 J 35/04 3 O 1 F
 B O 1 J 35/04 3 O 1 E
 B O 1 D 39/20 D

請求項の数 11 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-507392 (P2008-507392)
 (86) (22) 出願日 平成19年2月15日 (2007.2.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/052786
 (87) 国際公開番号 W02007/111056
 (87) 国際公開日 平成19年10月4日 (2007.10.4)
 審査請求日 平成21年11月19日 (2009.11.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-87263 (P2006-87263)
 (32) 優先日 平成18年3月28日 (2006.3.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (72) 発明者 榊川 直
 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
 (72) 発明者 渡辺 篤
 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
 (72) 発明者 市川 周一
 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】 ハニカム構造体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの複数個が、これらの前記外壁どうしが接合材で接合されることにより一体化されてなる、セラミックスからなるハニカム構造体であって、

前記接合材は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトナイト、バーミキュライトから選ばれる層状粘土鉱物を0.1～10質量%、有機バインダーを0.1～10質量%含み、且つ、キャッソン降伏値が6 Pa以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 2】

前記接合材は、剪断速度を段階的に上昇、下降させた際の、上昇過程の面積をA、下降過程の面積をBとしたとき、無次元ヒステリシス面積 $(A - B) / (A + B)$ が0.01～0.3である請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項 3】

前記接合材は、室温放置での収縮率が3%以下である請求項1 または2 記載のハニカム構造体。

【請求項 4】

前記接合材は、無機バインダー、セラミックス質骨材、セラミックス質ファイバーのいずれかを含む請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項 5】

多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの複数個を、これらの前記外壁どうしを接合材で接合することにより一体化する接合工程を含む、セラミックスからなるハニカム構造体の製造方法であって、

モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトナイト、パーミキュライトから選ばれる層状粘土鉱物が 0.1～10 質量%、有機バインダーが 0.1～10 質量%含まれ、且つ、キャッソン降伏値が 6 Pa 以上である接合材を使用して、ハニカムセグメントに荷重を印加し接合するハニカム構造体の製造方法。

【請求項 6】

前記接合材は、剪断速度を段階的に上昇、下降させた際の、上昇過程の面積を A、下降過程の面積を B としたとき、無次元ヒステリシス面積 $(A - B) / (A + B)$ が 0.01～0.3 である請求項 5 記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 7】

前記接合材は、室温放置での収縮率が 3 % 以下である請求項 5 または 6 記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 8】

前記接合材は、無機バインダー、セラミックス質骨材、セラミックス質ファイバーのいずれかを含む請求項 5～7 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 9】

振動を付与しながら接合する請求項 5～8 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 10】

積層した最外層のハニカムセグメントを加圧して接合する請求項 5～9 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 11】

ハニカムセグメントの隙間に接合材を充填する請求項 5～10 のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハニカム構造体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に好適に用いることができるハニカム構造体、及びその製造方法に関し、更に詳しくは、例えば大型でありながらも、複数個のハニカムセグメントどうしの接合が確実になされているハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関、ボイラー、化学反応機器、及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体、又は排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター（以下、DPF という）等に、セラミックスからなるハニカム構造体が用いられている。

【0003】

この種のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する多数の流通孔を有する多孔質ハニカムセグメントが接着剤層を介して複数個結束されて構成されている（例えば、特許文献 1 参照）。すなわち、セラミックハニカム構造体、四角柱形状の多孔質ハニカムセグメントを、複数列組み合わせることで接着剤層を介して互いに接合することによって構成されている。このときの接合は、多孔質ハニカムセグメントの被接着面間に接着剤層を介在させた後、前記ハニカムセグメントに押圧力を加えつつ振動を付与することにより行う。すなわち、接合工程は、まず被接着面に下地層を形成した第 1 の多孔質ハニカムセグメントを支持治具の切れ込み部の最下部に載置する。次に、1 個の被接着面に

10

20

30

40

50

下地層を形成し、さらに下地層の上に接着剤を塗布した第2の多孔質ハニカムセグメントを、第1のハニカムセグメントと被接着面同士が接着剤を挟んで対向するようにして密接配置される。この状態で、2個のハニカムセグメントの端面を押圧プレートで押圧して予め位置決めしておく。さらに、後のハニカムセグメントに押圧治具を当接させて鉛直方向に押圧すると共に、被接着面を相互にずれる方向に振動を付与する。これにより第1、第2のハニカムセグメントを接合することができる。

【0004】

次に、1個の被接着面に下地層を形成し、さらに下地層の上に接着剤を塗布した第3の多孔質ハニカムセグメントを、第1のハニカムセグメントの他の被接着面と被接着面同士が接着剤を挟んで対向するようにして密接配置する。この状態で第2のハニカムセグメントと同様にして、第3のハニカムセグメントを第1のハニカムセグメントに接合することができる。さらに、2個の被接着面に下地層を形成し、さらに下地層の上に接着剤を塗布した第4の多孔質ハニカムセグメントを、第2および第3のハニカムセグメント間に密接配置する。この状態で第2および第3のハニカムセグメントと同様にして、第4のハニカムセグメントを第2および第3のハニカムセグメント間に接合することができる。

【0005】

しかしながら、従来の接合方法は、各多孔質ハニカムセグメント毎に押圧と振動を付与して順次接合していくものであるから、積層順位の早い下部のセグメントは最後のハニカムセグメントの接合終了まで振動と加圧力が伝達されることになり、この伝達力は相互に接合しているハニカムセグメントに対して剥がす力となって作用するため、下部のハニカムセグメントを接合している接着剤層が剥離し、ひいては部分的に接着強度の低下を招く、という課題を有している。

【0006】

かかる問題解決のため、各多孔質ハニカムセグメントの積層順位に拘わらず各ハニカムセグメントを接合している接着剤層を積層時のままの状態に維持して、全体のハニカムセグメントを所望の接着強度で均一に接合することを目的として、隔壁により仕切られ軸方向に貫通する多数の流通孔を有する多孔質ハニカムセグメントが、接着剤層を介して複数個結束されて構成されるセラミックハニカム構造体の接合方法であって、前記多孔質ハニカムセグメントの各々は、各々の被接着面間に前記接着剤層を介在させて積層されると共に、所定の個数を積層後、最外層に位置する前記多孔質ハニカムセグメントを介して全体を同時に本加圧することにより接合されることを特徴とするセラミックハニカム構造体の接合方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

しかし、両者とも荷重を印加して接合材を押し延ばすため、接合材に流動性が必要である。それゆえ、接着から接合部の強度を発現する（両者とも熱をかける）までの間に接合材の収縮による接合幅の不均一、あるいは接合部がずれる等の不具合があった。接合幅の不均一、接合部のずれは実使用中に応力集中を起こし、クラックが入る等の不具合が発生し、ハニカム構造体の耐久性を低下させるおそれがあった。

【0008】

【特許文献1】特開2000-7455号公報

【特許文献2】特開2004-262670号公報

【発明の開示】

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、複数個のハニカムセグメントどうしが、これらの接合部においてクラックやずれ等の接合不具合を生ずることなく確実に接合されてなるハニカム構造体、及びこのような特性を有するハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【0010】

[1] 多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの

10

20

30

40

50

複数個が、これらの前記外壁どうしが接合材で接合されることにより一体化されてなる、セラミックスからなるハニカム構造体であって、前記接合材は、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトナイト、バーミキュライトから選ばれる層状粘土鉱物を0.1～10質量%、有機バインダーを0.1～10質量%含み、且つ、キャッソン降伏値が6 Pa以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【0013】

〔2〕前記接合材は、剪断速度を段階的に上昇、下降させた際の、上昇過程の面積をA、下降過程の面積をBとしたとき、無次元ヒステリシス面積 $(A - B) / (A + B)$ が0.01～0.3である前記〔1〕記載のハニカム構造体。

【0014】

〔3〕前記接合材は、室温放置での収縮率が3%以下である前記〔1〕または〔2〕記載のハニカム構造体。

【0015】

〔4〕前記接合材は、無機バインダー、セラミックス質骨材、セラミックス質ファイバーのいずれかを含む前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のハニカム構造体。

【0016】

〔5〕多孔質の隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、前記セル構造体の外周に配設された多孔質の外壁とを備えたハニカムセグメントの複数個を、これらの前記外壁どうしを接合材で接合することにより一体化する接合工程を含む、セラミックスからなるハニカム構造体の製造方法であって、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトナイト、バーミキュライトから選ばれる層状粘土鉱物が0.1～10質量%、有機バインダーが0.1～10質量%含まれ、且つ、キャッソン降伏値が6 Pa以上である接合材を使用して、ハニカムセグメントに荷重を印加し接合するハニカム構造体の製造方法。

【0019】

〔6〕前記接合材は、剪断速度を段階的に上昇、下降させた際の、上昇過程の面積をA、下降過程の面積をBとしたとき、無次元ヒステリシス面積 $(A - B) / (A + B)$ が0.01～0.3である前記〔5〕記載のハニカム構造体の製造方法。

【0020】

〔7〕前記接合材は、室温放置での収縮率が3%以下である前記〔5〕または〔6〕記載のハニカム構造体の製造方法。

【0021】

〔8〕前記接合材は、無機バインダー、セラミックス質骨材、セラミックス質ファイバーのいずれかを含む前記〔5〕～〔7〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【0022】

〔9〕振動を付与しながら接合する前記〔5〕～〔8〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【0023】

〔10〕積層した最外層のハニカムセグメントを加圧して接合する前記〔5〕～〔9〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【0024】

〔11〕ハニカムセグメントの隙間に接合材を充填して接合する前記〔5〕～〔10〕のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【0025】

本発明によれば、接合幅のばらつきや接合ずれを抑制することができ、複数個のハニカムセグメントどうしが、これらの接合部においてクラックや剥離等の接合不具合を生ずることなく確実に接合されてなるハニカム構造体、及びこのような特性を有するハニカム構造体の製造方法が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

10

20

30

40

50

【図 1 (a)】本発明のハニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、ハニカムセグメントの斜視図を示す。

【図 1 (b)】本発明のハニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、ハニカム構造体の斜視図を示す。

【図 1 (c)】本発明のハニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、ハニカム構造体の上面図を示す。

【図 2 (a)】本発明のハニカム構造体の製造方法の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【図 2 (b)】本発明のハニカム構造体の製造方法の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【図 2 (c)】本発明のハニカム構造体の製造方法の一実施形態を模式的に示す説明図である。

【符号の説明】

【0027】

1：ハニカム構造体、2：隔壁、3：セル、5：セル構造体、7：外壁、8：接合層、12：ハニカムセグメント、36：接合体、42：ダイヤモンドツール、43：コーティング材、44：均し板、45：シャフト、46：ハンドル、47：押当て治具、48：外周コート機、50：外周壁。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の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、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれることが理解されるべきである。

【0029】

図 1 は、本発明のハニカム構造体の一実施形態を説明する図面であり、図 1 (a) はハニカムセグメントの斜視図、図 1 (b) はハニカム構造体の斜視図、図 1 (c) はハニカム構造体を上面図に示す。本実施形態のハニカム構造体 1 は、多孔質の隔壁 2 によって区画された流体の流路となる複数のセル 3 を有するセル構造体 5 と、セル構造体 5 の外周に配設された多孔質の外壁 7 とを備えたハニカムセグメント 12 の複数個が、これらの外壁 7 どうしが接合材 8 で接合されることにより一体化されてなるものである。

【0030】

粘土とは、一般には、適量の水を含んでいるときに粘性と可塑性を示す微粒の天然物と定義されている。粘土は、その大部分が結晶で、岩石の中の雲母などと基本的には同じ様な整然とした層状構造をもった含水ケイ酸塩鉱物が主体となっている。その化学成分は、主にケイ酸・アルミナ・水であり、ほかに、Fe、Mg、Ca、Na、K などである。粘土中に微粒の鉱物として広く含まれる層状粘土鉱物は、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物、スメクタイト（モンモリロナイト）の三種類及び混合層鉱物と呼ばれる種類のものと分類されている。

【0031】

カオリン鉱物は、一般には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイトという 4 つの鉱物が含まれる。主成分のカオリナイトはシリカとアルミナと水で構成されている。800℃以上で焼成すると再結晶が起こり、カオリナイトはムライトとシリカに変わるという特徴がある。雲母型粘土鉱物には、例えば、イライト、海緑石、セラドナイト、セリサイト、白雲母等がある。スメクタイトには、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトナイト等がある。

【0032】

本発明は、層状粘土鉱物が 0.1～10 質量%含まれる接合材にて接合されたハニカム構造体である。層状粘土鉱物が 0.1～10 質量%含まれる接合材にて接合すると、ハニカムセグメントが加圧接着された後に、層状粘土鉱物は膨潤した状態で配向される。この

10

20

30

40

50

ため、粘土粒子の動きが抑制されることになり、接合材とハニカムセグメント表面との接着力が得られ、位置ズレしない接合部が形成される。

【0033】

本発明は、前記例示の層状粘土鉱物を目的に合わせて用いることができる。流動性抑制の効果は、層状粘土鉱物の膨潤能によるところが大きい為、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトナイト、バーミキュライトである。これらの層状粘土鉱物が接合材中に含まれる量は、0.1～10質量%であり、0.5～7質量%が特に好ましい。

【0034】

本発明は、さらに、有機バインダーが0.1～10質量%含まれる接合材にて接合されたハニカム構造体である。層状粘土鉱物が接合材の流動性を抑制するのに対し、有機バインダーは接合材に流動性を付与する性質がある。有機バインダーが0.1～10質量%含まれる接合材を使用してハニカムセグメントを接合すると、強い荷重をかけた際の流動性を確保できるとともに、ハニカムセグメント表面との接着力を得られるので、位置ズレしない接合部が得られるという効果がある。

【0035】

有機バインダーとは、一般には、有機物である結合剤をいい、結合剤とは、同種又は異種固体を結合あるいは固定して、材料や製品などを形成するのに用いる素材をいう。セラミック製造の場合には、有機バインダーは、セラミックス原料粉末を成形可能にし、その形状維持に必要な強度を与えるために加えられる各種有機化合物を意味している。従って、代表的な有機バインダーとして、天然由来のデンプン、ゼラチン、寒天、半合成のアルキルセルロース（例えば、メチルセルロース）、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸系ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキッド等の合成系の水溶性高分子等を例示することができる。本発明では、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダーを用いることが好ましい。これらの有機バインダーの量は、接合材に0.1～10質量%含まれることが好ましく、0.1～10質量%含まれることがより好ましい。ハニカムセグメントの接合部が位置ズレしないという効果が得られる。

【0036】

本発明は、さらに、キャッソン降伏値が6 Pa以上の接合材にて接合されたハニカム構造体である。キャッソン降伏値は、接合材が流動するために必要な圧力を示す指標であり、その数値が6 Pa以上であると、接合材が流動し難くなるため、強い荷重をかけなければ各ハニカムセグメントが動かなくなる。即ち、位置ズレしない接合部を有するハニカム構造体を得られる。

【0037】

本発明は、さらに、剪断速度を段階的に上昇、下降させた際の、上昇過程の面積をA、下降過程の面積をBとしたとき、無次元ヒステリシス面積 $(A - B) / (A + B)$ が0.01～0.3である接合材にて接合されたハニカム構造体である。JIS R1665に準拠して測定した $(A - B) / (A + B)$ 値が小さいほど、接合材の構造回復が早くなる。すなわち、接合材のスラリーがいったん流動性をもったあと流動性を失うまでの時間が短いことを示している。この値が0.3以下であるスラリーを使用して接合することにより、接合材が流動性を失いやすく、位置ズレしない接合部が得られる。

【0038】

本発明は、さらに、室温放置での収縮率が3%以下である接合材にて接合されたハニカム構造体である。接合材の収縮率が3%以下であると、接合材の流動性が小さいことになる。すなわち、収縮率が3%以下である接合材を用いて接合することにより、位置ズレ、剥離のない接合部が得られる。接合材の収縮率の測定方法としては、撥水性のφ100 mm、高さ20 mmのカップに接合材スラリーを充填し、25℃にて48時間放置した後の、乾燥体の直径、高さを測定し、収縮率を求める。

【0039】

本発明は、さらに、無機バインダー、セラミックス質骨材、セラミックス質ファイバーのいずれかを含む接合材にて接合されたハニカム構造体である。本発明の無機バインダーには、好ましくは、コロイド状酸化物が使用される。例えば、シリカゾル、アルミナゾル、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に好ましくは、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。セラミックス質骨材としては、例えば、炭化珪素（SiC）、窒化珪素（SiN_x）、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、またはFe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属、もしくは金属珪素（Si）-炭化珪素（SiC）複合材等が挙げられる。セラミックス質ファイバーとしては、例えば、ムライト、アルミノシリケート、アルミナ、SiO₂-MgO系、SiO₂-CaO-MgO系等が挙げられる。

10

【0040】

本発明は、さらに、前記の接合材を使用して、ハニカムセグメントに荷重を印加し接合するハニカム構造体の製造方法である。さらに、前記接合材を使用して、振動を付与しながら接合するハニカム構造体の製造方法である。さらに、前記接合材を使用して、積層した最外層のハニカムセグメントを加圧することで、全体に加圧力を与えるハニカム構造体の製造方法である。さらに、前記接合材を使用して、一定の隙間をあけて並べたハニカムセグメントの隙間に、接合材を充填するハニカム構造体の製造方法である。

20

【0041】

本発明のハニカム構造体は、ハニカムセグメントを接合材にて接合することによって製造される。ハニカムセグメントは、原料として、例えば、炭化珪素や、炭化珪素-金属珪素複合物を形成するための炭化珪素粉及び金属珪素粉、その他のセラミックス原料に、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤、水等を添加し、これを混練して可塑性の坏土を形成する。次に、得られた坏土を成形工程において押出成形することにより、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するハニカム形状の成形体を成形する。押出成形にはプランジャ型の押出機や二軸スクリュウ型の連続押出機などを用いることができる。二軸スクリュウ型の連続押出機を用いると、坏土化工程と成形工程を連続的に行うことができる。得られたハニカム成形体を、例えばマイクロ波、誘電及び／又は熱風等で乾燥した後、焼成して、ハニカム焼成体を得ることができる。

30

【0042】

本発明において、ハニカムセグメントのセル密度（流路と直交する単位断面積当りのセルの数）は、特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、幾何学的表面積が不足し、大きすぎると圧力損失が大きくなりすぎて好ましくない。セル密度は、0.9～310セル/cm²（6～2000セル/平方インチ）であることが好ましい。また、セルの断面（流路と直交する断面）形状にも特に制限はなく、三角形、四角形、及び六角形等の多角形、円形、楕円形、又はコルゲート等のあらゆる形状とすることができるが、製作上の観点から、三角形、四角形、又は六角形であることが好ましい。また、隔壁の厚さにも特に制限はないが、隔壁の厚さが薄すぎるとハニカムセグメントとしての強度が不足し、厚すぎると圧力損失が大きくなりすぎて好ましくない。隔壁の厚さは、50～2000 μmの範囲であることが好ましい。

40

【0043】

また、ハニカムセグメントの形状にも特に制限はなく、あらゆる形状とすることができる。例えば、図1（a）に示すような四角柱を基本形状として、これを図1（b）に示すように接合一体化させるとともに、ハニカム構造体1の最外周面を構成するハニカムセグメント12の形状を、ハニカム構造体1の外周形状に合わせることが好ましい。また、各ハニカムセグメントの、流路と直交する断面の形状を扇形状とすることもできる。

【0044】

50

また、ハニカム構造体の、流路と直交する断面の形状に特に制限はなく、真円形、楕円形、長円形等の円形や、三角形、四角形、五角形等の多角形、又は無定形等のあらゆる形状とすることができる。更に、本発明のハニカム構造体を、内燃機関、ボイラー、化学反応機器、燃料電池用改質器等に組み込まれる触媒担体として用いる場合には、ハニカム構造体に触媒能を有する金属を担持することも好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）等を挙げることができる、これらのうちの少なくとも一種をハニカム構造体に担持することが好ましい。

【0045】

一方、本発明のハニカム構造体を、DPF等の、排気ガス中に含まれる粒子状物質（スート）を捕集除去するためのフィルターとして用いる場合、所定のセルの開口部が一の端面において目封じされ、残余のセルの開口部が他の端面において目封じされており、端面が市松模様状を呈するように、隣接するセルが互いに反対側となる一方の端部で目封じされていることが好ましい。このように目封じされていることにより、例えば、ハニカム構造体の一の端面側から流入した、スートを含む排気ガスは隔壁を通して他の端面側から流出するが、排気ガスが隔壁を通る際に多孔質の隔壁がフィルターの役目をはたし、スートを捕集することができる。なお、捕集されたスートが隔壁上に堆積してくると圧力損失が上昇するためにエンジンに負担がかかり、燃費、ドライバビリティが低下するので、定期的にヒーター等の加熱手段によってスートを燃焼除去し、フィルター機能を再生させるようにする。この再生時における燃焼を促進させるため、ハニカム構造体に、触媒能を有する前述の金属を担持してもよい。

【0046】

なお、ハニカムセグメントを接合して形成したハニカム構造体（接合体）の外周の少なくとも一部を、必要に応じて除去してもよい。具体的には図2（a）に示すように、例えば最外周から2セル分以上のセル3を除去することが好ましく、2～4セル分のセル3を除去することが更に好ましい。ここで、セルを除去するとは、そのセルを形成する隔壁の少なくとも一部を除去して、隔壁により四方が完全に囲繞されていない状態とすることを意味する。除去は、例えば接合体36をその外周から、ダイヤモンドツール42等の研削手段を用いて研削し、複数のセル3を含む除去部41を取り除くことにより行うことができる。

【0047】

前述の接合体36の外周の少なくとも一部を除去した場合には、図2（b）、図2（c）に示すように、その部分にコーティング材43を塗布して、ハニカム構造体1の外周壁50を形成する。コーティング材43は、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、セラミックス繊維、及びセラミックス粒子の中の少なくとも一種を含むものであることが好ましい。セラミックス粒子としては、例えば、炭化珪素等の粒子を挙げることができる。

【0048】

コーティング材の塗布に際しては、図2（b）に示すような外周コート機48を使用することにより、均一な壁厚を有する外周壁を形成することができる。具体的には、外周の一部を除去した接合体36の両端面を、ナイロン、塩化ビニル等からなる押当て治具47でマスキングするとともに、その一端に回転用のハンドル46が取り付けられたシャフト45で接合体36を保持・固定する。次いで、ハンドル46を回転させるとともに、接合体36の外周に、均し板44で均一にコーティング材43を塗布することができる。なお、形成される外周壁の厚みは、接合体36のサイズに対する押当て部材47のサイズを適宜調整することにより設定することができる。

【実施例】

【0049】

以下、本発明について実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0050】

1. ハニカムセグメントの製造

ハニカムセグメント原料として、炭化珪素粉末及び珪素粉末を80：20の質量割合で混合し、これに造孔剤として澱粉、発泡樹脂を加え、さらにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坯土を作製した。この坯土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁の厚さが310 μ m、セル密度が約46.5セル/cm²（300セル/平方インチ）、断面が一辺35mmの正四角形、長さが152mmのハニカムセグメント成形体を得た。このハニカムセグメント成形体を、端面が市松模様状を呈するように、セルの両端面を目封じした。すなわち、隣接するセルが、互いに反対側の端部で封じられるように目封じを行った。目封じ材としては、ハニカムセグメント原料と同様な材料を用いた。セルの両端面を目封じし、乾燥させた後、大気雰囲気中約400℃で脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気中で約1450℃で焼成して、SiC結晶粒子をSiで結合させた、多孔質構造を有するハニカムセグメントを得た。

10

【0051】

2. 接合材の調製と特性

一方、無機粒子としてSiC粉末、無機バインダーとしてシリカゲル40質量%水溶液、セラミックス質ファイバーとしてアルミノシリケート質ファイバーを40：30：30の質量比で添加し、さらに層状粘土鉱物としてモンモリロナイト、有機バインダーとしてポリビニルアルコールを表1に示す質量比にて混合し、水を加えてミキサーを用いて30分間混練を行い、表1に示す組成の接合材A～Fを得た。得られた接合材のスラリー特性は、円錐－平板形回転粘度計（東機産業（株）製）を使用して評価し、キャッソンプロットを得た。また、ヒステリシスの測定および無限ヒステリシス面積（A－B）／（A＋B）はJIS R1665に従い算出した。

20

【0052】

【表1】

接合材No.	層状粘土鉱物 [質量%]	有機バインダー [質量%]
A	2.0	3.0
B	0.6	0.2
C	0.3	4.0
D	0.1	0.1
E	0.0	3.0
F	0.0	0.0

30

【0053】

3. ハニカムセグメントの接合と評価

次に、表1に示す接合材を用いてハニカムセグメントを16本接合し、200℃、2時間乾燥した後に、外周部を円筒状に研削し、そこにコーティング材を施し500℃にて2時間熱処理することにより、ハニカム構造体を得た。このハニカム構造体の24箇所の接合部を目視にて観察し、接合部に5mm以上のずれがある箇所の数を数えた。実用上、ずれの箇所が観察箇所の概ね20%以下（5箇所以下）であると合格品となる。好ましくは、3箇所以下であり、観察箇所の10%以下（2箇所以下）であることが特に好ましい。

40

また、これらのハニカム構造体をディーゼルエンジンの排気管に取り付け、スートを10g/L貯め、ハニカム構造体の中心部が1300℃となるようなスート再生を行なった。試験後のハニカム構造体に対し、接合層の外観を光学顕微鏡にて観察して、クラックの有無を調べた。これらの観察結果を表2に示す。

【0054】

【表 2】

	接合材No.	キャッソン降伏値 [Pa]	(A-B) / (A+B)	ずれ [箇所]	接合層外観
実施例 1	A	10.2	0.15	0	クラック無
実施例 2	B	8.5	0.05	1	クラック無
実施例 3	C	7.3	0.01	2	クラック無
実施例 4	D	6.2	0.10	3	クラック無
比較例 1	E	3.1	0.50	7	クラック有
比較例 2	F	1.5	0.10	12	クラック有

【0055】

表 2 から、層状粘土鉱物を添加することにより、接着から接合強度を発現するまでの間に接合部がずれる不具合を抑制することができ、ハニカム構造体の耐久性を向上させることがわかる。

【0056】

また、表 2 から、接合材に含まれる層状粘土鉱物の量は、0.3 質量%以上が好ましいことがわかる。また、0.6 質量%以上が特に好ましいことがわかる。さらに、接合材に含まれる層状粘土鉱物の量が 2 質量%の場合は、クラックの発生もなく接合部がずれる不具合もないことがわかる。

【0057】

また、表 2 から、層状粘土鉱物が 0.1 質量%以上含まれ、有機バインダーが 0.1 質量%以上含まれる接合材にて接合されたハニカム構造体は、クラックの発生もなく接合部

10

20

30

40

50

がずれる不具合もないことがわかる。

【0058】

また、表2から、キャッソン降伏値が6.2 Pa以上の接合材にて接合されたハニカム構造体ハニカム構造体はクラックの発生がないことがわかる。また、キャッソン降伏値が7.3 Pa、8.5 Pa、10.2 Paと大きな値になるにつれ、接合部がずれる箇所も2, 1, 0となることがわかる。すなわち、キャッソン降伏値が6.0 Pa以上の接合材にて接合されたハニカム構造体が好ましいことがわかる。

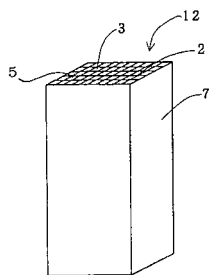
【産業上の利用可能性】

【0059】

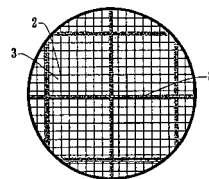
本発明のハニカム構造体及びその製造方法は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルター等に好適に用いることができる。

10

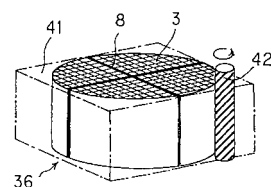
【図1(a)】



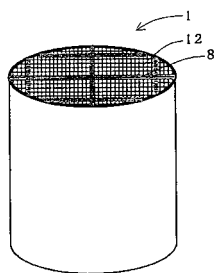
【図1(c)】



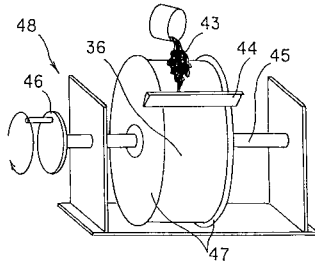
【図2(a)】



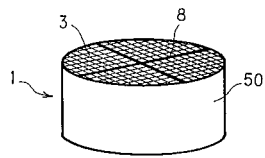
【図1(b)】



【図 2 (b)】



【図 2 (c)】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/02 3 0 1 B

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開平 0 3－1 9 2 1 7 6 (J P, A)
特開平 0 7－2 6 7 7 4 6 (J P, A)
特開平 0 9－0 4 0 4 7 6 (J P, A)
特開昭 5 9－1 3 7 3 7 4 (J P, A)
特開 2 0 0 0－1 0 3 6 8 7 (J P, A)
特開 2 0 0 0－0 0 7 4 5 5 (J P, A)
特許第 2 7 7 7 7 0 7 (J P, B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C04B 37/00 -37/02