

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5525258号
(P5525258)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 41/85 (2006. 01)
B O 1 D 39/20 (2006. 01)
B O 1 D 46/00 (2006. 01)
B O 1 D 53/86 (2006. 01)
B O 1 J 35/04 (2006. 01)

C O 4 B 41/85 Z A B C
 B O 1 D 39/20 D
 B O 1 D 46/00 3 O 2
 B O 1 D 53/36 C
 B O 1 J 35/04 3 O 1 M

請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-515231 (P2009-515231)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月19日 (2008. 5. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/059162
 (87) 国際公開番号 W02008/143225
 (87) 国際公開日 平成20年11月27日 (2008. 11. 27)
 審査請求日 平成23年4月6日 (2011. 4. 6)
 審判番号 不服2013-13813 (P2013-13813/J1)
 審判請求日 平成25年7月18日 (2013. 7. 18)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-133346 (P2007-133346)
 (32) 優先日 平成19年5月18日 (2007. 5. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (74) 代理人 100080012
 弁理士 高石 橋馬
 (72) 発明者 岡崎 俊二
 福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立
 金属株式会社セラミックス事業推進部内
 合議体
 審判長 真々田 忠博
 審判官 川端 修
 審判官 吉水 純子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体の製造方法及びセラミックハニカム構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体の製造方法であって、平均粒径10～63 nm、(長径/短径) 3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子と、平均粒径8～40 μmのセラミック粒子とを含むコート材を前記外周面に塗布し、加湿雰囲気中で誘電乾燥して外周壁部を形成する工程を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材の表面と内部の乾燥が同時に行われることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記誘電乾燥に用いる電磁波がマイクロ波又はRF (ラジオ周波数) 波であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記セラミックハニカム構造体の外径が150 mm以上、長さが150 mm以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 5】

10

20

隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体であって、前記外周壁は、平均粒径10～63 nm、（長径/短径）3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子と、平均粒径8～40 μmのセラミック粒子とを含むコート材を前記外周面に塗布し、加湿雰囲気中で誘電乾燥してなることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項6】

請求項5に記載のセラミックハニカム構造体において、前記セラミックハニカム構造体の外径が150 mm以上、長さが150 mm以上であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用のフィルタに使用されるセラミックハニカム構造体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガス中に含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用の触媒担体や微粒子捕集用のフィルタが使用されている。

20

【0003】

従来のセラミックハニカム構造体20は、図2に示すように、各々直交する隔壁23により形成された多数の流路24と外周壁21とからなり、その流路垂直方向断面の形状は通常ほぼ円形又は楕円形をしている。セラミックハニカム構造体20の前記外周壁21は、金属メッシュ又はセラミックス製のマット等で形成された把持部材(図示せず)で使用中に動かないように把持され、金属製収納容器(図示せず)内に配置されている。

【0004】

セラミックハニカム構造体20は、(1)セラミック原料（例えばコーージェライト粉末）、成形助剤、造孔材等の原料と水を混合及び混練してセラミック坯土を作製する工程、(2)セラミック坯土をハニカム形状口金から押出して、外周壁21と隔壁23とが一体に形成されたハニカム構造を有するセラミックハニカム成形体とする工程、(3)成形体を乾燥及び焼成する工程で製造される。このような工程により、所定の形状と強度を有し、隔壁23に微細な細孔を有するセラミックハニカム構造体20が得られる。

30

【0005】

ディーゼルエンジンからの排気ガスを浄化するフィルタには、図2における外径Dが150 mm以上及び長さLが150 mm以上の大型で、隔壁23の厚さが0.2 mm以下と薄いセラミックハニカム構造体20を使用する場合がある。このような大型で隔壁が薄いセラミックハニカム構造体20を製造する場合、セラミック坯土を押出して得られるセラミックハニカム成形体の強度不足のため、自重によって成形体の外周壁21の周縁部の隔壁23が潰れて変形するという問題が生じる。変形した成形体を焼成しても、所定の強度を有するセラミックハニカム構造体20が得られない。

40

【0006】

特開平5-269388号は、この問題を解決するために、図1(a)及び図1(b)に示すように、隔壁13で囲まれた多数のセル14のうち、外周面に位置するセル14aによって形成される凹溝15にコーージェライト粒子及び/又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物（コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等）とを主成分とし水を加えて混練して得たペースト状のコート材12cを充填し、乾燥又は乾燥及び焼成することで、セラミックハニカム本体11に固着した外周壁12が形成されたハニカム構造体10を開示している。特開平5-269388号は、塗布したコート材12cを大気中で24時間放置し、さらに90℃で2時間乾燥を行って外周壁12を形成する方法を記載している。

50

【0007】

特開平5-269388号に記載されたような外部から加熱して行う乾燥方法では、コート材12cの表層部12sがまず加熱され、徐々に内部12nへ熱が伝わる。このため、コート材12cの表層部12sが先に乾燥し、その後内部12nの水分が表面に移動して、既に乾燥開始している表層部12sから蒸発することによって内部12nの乾燥が進行する。従って、乾燥の途中段階ではコート材12cの表層部12sと内部12nとの間に含水量の差が生じ、乾燥収縮度の差からコート材表面12sにクラック16が生じやすくなるといった問題を生じる。特に、外周壁が厚くなったり、加熱温度を高くして乾燥時間を短縮させようとしたりすると、この含水量の差がより大きくなり、さらにクラック16が生じやすくなる。外周壁がこのようなクラックを有すると、クラックが破壊の起点となって、セラミックハニカム構造体の強度が低下したり、熱衝撃割れの原因となったりするため好ましくない。

10

【0008】

特開2006-298745号は、図1(a)及び図1(b)に示す外周をコート材12cで被覆したセラミックハニカム構造体10を開示している。粒度15～75 μ mのセルペン及び26～34質量%の水分を含有するスラリーをコート材12cとして使用し、外周壁を形成することにより、強制乾燥（遠赤外線及び／又は熱風乾燥）してもコート材12cにクラックが発生しにくく、そのため製造時間を短縮できると記載している。

【0009】

しかしながら、特にディーゼルエンジン等に用いる外径Dが150 mm以上及び長さLが150 mm以上の大型のセラミックハニカム構造体を製造する場合、特開2006-298745号に記載されたセルペンを含むコート材を用いても、遠赤外線及び／又は熱風を用いた強制乾燥では外周壁12を一樣に乾燥させるのは難しく、部分的に乾燥ムラが生じてしまう。そのため乾燥過程でコート材の物質移動が発生して外周壁12の緻密化された部分と緻密化されていない部分が生じ、ハンドリング中の小さな衝撃で、外周壁の強度が低い部分に欠けが生じたり、外周壁の一部が剥離したりする。このため、金属製収納容器中の把持部材での把持力が低下して、セラミックハニカム構造体が使用中に動いてしまい破損することがある。

20

【0010】

外周壁部12に生じたクラックは、例えば特開2005-144284号に記載されているように、セラミック材料を詰め込んで塞ぐことによって手直しすることもできるが、クラックが多数発生した場合は、この手直しの工数が多くなり製造効率が著しく低下する。さらに、コート材中にコロイド状酸化物として球状コロイダルシリカを添加した場合、コート材中のセラミック粒子（骨材）との結合が不十分となり、乾燥後の外周壁部の強度が確保されないことがある。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って本発明の第一の目的は、多数のセルを有するセラミックハニカム構造体に外周壁を設ける際、塗布したコート材の乾燥時にクラックが発生しない製造方法を提供することにある。本発明の第二の目的は、セラミックハニカム構造体を触媒コンバータやフィルタとして使用する際に、ハンドリング中の小さな衝撃で外周壁部に欠けが発生し難く、さらには熱衝撃によるき裂が発生し難い高強度の外周壁を有するセラミックハニカム構造体、及びその製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、細長い形状のコロイダルシリカ粒子を含有するコート材を用いて外周壁を形成することにより、コート材を乾燥する際に生じるクラックの発生を抑え、かつ外周壁の強度を確保することができることを見出し、本発明に想到した。

【0013】

すなわち、セラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、隔壁で囲まれた軸方

50

向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体の製造方法であって、平均粒径10～63 nm、（長径/短径）3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子と、平均粒径8～40 μmのセラミック粒子とを含むコート材を前記外周面に塗布し、加湿雰囲気中で誘電乾燥して外周壁部を形成する工程を有することを特徴とする。

【0015】

前記誘電乾燥に用いる電磁波はマイクロ波又はRF（ラジオ周波数）波であるのが好ましい。前記誘電乾燥は加湿雰囲気で行うのが好ましい。

10

【0016】

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体であって、前記外周壁は、平均粒径10～63 nm、（長径/短径）3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子と、平均粒径8～40 μmのセラミック粒子とを含むコート材を前記外周面に塗布し、加湿雰囲気中で誘電乾燥してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

20

本発明の製造方法により、コート材乾燥時のクラック発生を抑えることができるので、触媒コンバータやフィルタとして使用したときに、破損や熱衝撃によるき裂が発生しないセラミックハニカム構造体を得ることができる。さらに外周壁の強度を高めることができるので、ハンドリング中の小さな衝撃では欠けが発生しないセラミックハニカム構造体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1（a）】本発明のセラミックハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

【図1（b）】図1(a)のA部分の拡大断面図である。

【図2】従来のセラミックハニカム構造体の一例を示す斜視図である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

[1] セラミックハニカム構造体の製造方法

セラミックハニカム構造体を製造する本発明の方法は、隔壁で囲まれた軸方向に延びる多数のセルを有するセラミックハニカム本体と、前記セラミックハニカム本体の外周面に形成された外周壁とからなるセラミックハニカム構造体の製造方法であって、平均粒径10～63 nm、（長径/短径）3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子と、平均粒径8～40 μmのセラミック粒子とを含むコート材を前記外周面に塗布し、加湿雰囲気中で誘電乾燥して外周壁部を形成する工程を有することを特徴とする。

40

【0020】

(1) 細長い形状のコロイダルシリカ粒子

セラミック粒子の骨材を結合させる無機バインダーとして、平均粒径10～63 nm、（長径/短径）3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子を用いる。前記細長い形状のコロイダルシリカ粒子を含むコート材を塗布後乾燥すると、前記細長い形状のコロイダルシリカ粒子はコート材のセラミック粒子（骨材）に緻密に絡み合って結合する。このため無機バインダーとしての効果が大きく作用し、コート材の乾燥時にクラックが発生し難くなるとともに、高い強度を有する外周壁が形成される。平均粒径は動的光散乱法を用いて測定する。

50

【0021】

細長い形状のコロイダルシリカ粒子の平均粒径が10 nm未満である場合、コート材のセラミック粒子との結合が強くなりすぎるため、外周壁の強度が高くなりすぎて耐熱衝撃性が低下する。一方、前記径が150 nmを超えると、コート材のセラミック粒子との結合が弱くなり、外周壁の強度が不十分となる。同様の理由から、より好ましい平均粒径の範囲は40~100 nmである。細長い形状のコロイダルシリカ粒子の（長径/短径）が1.5未満の場合は前記細長い形状のコロイダルシリカ粒子がセラミックス粒子に緻密に絡み合う効果が十分でなく、外周壁の強度が不十分となる。一方（長径/短径）が15を超えると、コロイダルシリカ粒子の強度が低下するため、乾燥後の外周壁の強度が不十分となる。同様の理由から、より好ましい（長径/短径）の範囲は2~12である。

10

【0022】

細長い形状のコロイダルシリカは、Na安定型又は、Naを除去した酸性型のコロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカ中の細長い形状のコロイダルシリカ粒子の濃度は10~40質量%が好ましい。細長い形状のコロイダルシリカ粒子を含有するコロイダルシリカ液の粘度は、0.5~150 mPa・sであるのが好ましく、0.8~120 mPa・sであるのがより好ましい。

【0023】

細長い形状のコロイダルシリカ粒子は、特開2001-150334号公報、特開2002-3212号公報等に記載の方法を参考にして製造することができる。特に本発明の目的には、アルコキシドの加水分解による液相合成によって製造するのが好ましい。

20

【0024】

(2) セラミック粒子

コート材に含まれるセラミック粒子は、コージェライト、アルミナ、ムライト、シリカ、炭化珪素、チタニア、チタン酸アルミからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。セラミック粒子の平均粒径が5 μm未満の場合、セラミック粒子とコロイダルシリカ粒子との結合が強すぎるため、外周壁部の強度が高くなりすぎて、耐熱衝撃性が低下してしまう。一方、60 μmを超える場合、セラミック粒子とコロイダルシリカとの結合が弱くなり、外周壁部の強度が不十分となる。セラミック粒子の平均粒径は同様の理由から8~40 μmとする。セラミックハニカム構造体の隔壁がコージェライト、チタン酸アルミニウム等の耐熱、低熱膨張材料を主成分とする場合は、コート材中のセラミックス粒子としては、隔壁と外周壁の熱膨張係数を整合させる観点から、隔壁と同様のコージェライト、チタン酸アルミニウム、又は非晶質シリカを用いるのがより好ましい。またコート材にはセラミックス粒子及びコロイダルシリカ粒子に加えて、セラミックファイバーなどを加えても良い。

30

【0025】

(3) 乾燥方法

誘電乾燥は、コート材の内部に含まれる水にマイクロ波等の電磁波を照射して水分子の電気双極子を振動・回転させ、直接加熱して乾燥させる方法である。この方法は、水分子自体を直接加熱することができるので、熱伝導による加熱に比べてコート材内部の乾燥速度が速く、かつ乾燥ムラを生じさせないでほぼ一様に水分を蒸発させることができる。このため、表面と内部の乾燥がほぼ同時に行われ、コート材表面にクラックが生じ難い。

40

【0026】

誘電乾燥に用いる電磁波は、マイクロ波又はRF（ラジオ周波数）波であるのが好ましい。マイクロ波又はRF波をエネルギー源として使用することで、コート材に含まれる水分子を効率よく加熱することができ、コート材内部からほぼ一様に速やかに水分を蒸発させることができる。

【0027】

誘電乾燥は加湿雰囲気で行うものとする。塗布した後のコート材を誘電乾燥することによって、コート材表面及び内部からほぼ一様に乾燥させることができるが、コート材のご

50

く表面の乾燥を防止することは困難である。加湿雰囲気中で誘電乾燥することによって、コート材のごく表面の乾燥を防止することができ、クラックの発生をより抑えることができる。誘電乾燥は、50%RH以上の雰囲気で行うのが好ましく、70%RH以上の雰囲気で行うのがより好ましい。誘電乾燥の開始から終了までの全ての期間加湿を行っても良いが、全乾燥時間の60%以上行えばクラックの発生を効果的に防止できる。50%RH未満では、乾燥後の外周壁表面に発生するクラックを十分に防止できない場合がある。

【0028】

[2] セラミックハニカム構造体

本発明のセラミックハニカム構造体は、図1(a)及び図1(b)に示すように、隔壁13で囲まれた軸方向に延びる多数のセル14を有するセラミックハニカム本体11と、前記セラミックハニカム本体11の外周面に形成された外周壁12とからなり、セラミックハニカム本体11の外周面に位置するセル14によって形成された軸方向に延びる凹溝15にコート材12cが充填され外周壁12が形成されている。セラミックハニカム構造体10は、例えば、外径Dが280 mm、全長Lが300 mm、隔壁13の厚さが0.2 mm及びセルピッチが1.5 mmである。セラミックハニカム本体11の周縁部（図示せず）を加工により除去して外周部11aを形成し、この外周部11aにコート材12cを塗布して外周壁12を形成する。隔壁13はコーゼライト質であるのが好ましく、48～52質量%の SiO_2 、33～37質量%の Al_2O_3 、12～15質量%の MgO の組成を有するコーゼライト生成原料粉末を用いて製造するのが好ましい。外周壁12はコーゼライト粒子、並びに平均粒径10～63 nm及び（長径/短径）3～5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子を含んでいるコート材を用いて形成される。コート材12cに使用するコーゼライト粒子は平均粒径約30 μm のものが好ましい。

【0029】

参考例1

カオリン、タルク、シリカ及びアルミナの粉末を調製し、50質量%の SiO_2 、35質量%の Al_2O_3 、及び13質量%の MgO を含むコーゼライト生成原料粉末とし、バインダーとしてメチルセルロース及びヒドロキシプロピルメチルセルロース、潤滑剤、及び造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、水を添加し、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作製した。このセラミック杯土を押出成形し、所定長さに切断し、周縁部と隔壁とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体を得た。この成形体の周縁部を加工により除去して外周部11aを形成し、乾燥及び焼成し、外径Dが280 mm、全長Lが300 mm、隔壁厚が0.3 mm、セルピッチが1.5 mm、気孔率が60%、平均細孔径が20 μm のコーゼライト質のセラミックハニカム本体11を得た。

【0030】

次に、平均粒径20 μm のコーゼライト粒子100質量部に対して、平均粒径が40 nmで長径/短径の比が5の細長い形状のコロイダルシリカ粒子を含有する20質量%のコロイダルシリカを20質量部配合し、1.5質量部の有機バインダー（メチルセルロース）及び水を加え、ハニカム本体11に塗布可能なペースト状のコート材（水分約30質量%）を調製した。このコート材を、セラミックハニカム本体11の外周部11aに2.5 mmの厚さで塗布し、大気中で24時間放置した後、90℃の熱風で2時間乾燥し、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体10を作製した。乾燥後の外周壁の厚さは2.0 mmであった。

【0031】

参考例2及び3

平均粒径20 μm のコーゼライト粒子100質量部に対する細長い形状のコロイダルシリカ粒子を含有する20質量%のコロイダルシリカの配合比をそれぞれ10質量部及び30質量部とした以外は参考例1と同様にして、参考例2及び3のセラミックハニカム構造体を作製した

。

【0032】

参考例4～8

コロイダルシリカ粒子の平均粒径及び（長径/短径）、及び熱風乾燥の温度を表1に示すように変更した以外は参考例1と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。

【0033】

参考例9

コーゼライト粒子の代わりに、平均粒径18 μ mの非晶質シリカ粒子を用いた以外は参考例1と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。

【0034】

参考例10

コート材の乾燥を、マイクロ波(出力30 kW、周波数2450 MHz)を用いた乾燥装置でコート材中の水分が5質量%以下になるまで行った以外は参考例1と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。マイクロ波乾燥装置は、成形体を複数個収納できる乾燥槽と、この乾燥槽内にマイクロ波を供給するマイクロ波発信装置と、乾燥槽内を加湿雰囲気とする加湿装置とを有している。加湿装置は、ボイラから延設した吹出口を乾燥槽内に開口させたもので、前記吹出口から蒸気を吹き出すことにより乾燥槽内を80℃以上で60%RH以上に調節することができる。参考例10では、加湿を行わないでマイクロ波乾燥を行った。

【0035】

参考例11

コート材の乾燥を、マイクロ波の代わりにRF（ラジオ周波数、13.56 MHz）波を用いた乾燥装置で行った以外は参考例10と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。

【0036】

実施例1

コート材の乾燥を、マイクロ波を照射しつつ乾燥装置内を70%以上の加湿雰囲気となるようにして行った以外は参考例10と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。

【0037】

実施例2～6及び参考例12～13

セラミック粒子及びコロイダルシリカ粒子を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。

【0038】

比較例1～4

バインダーとして細長い形状のコロイダルシリカ粒子の代わりに、表1に示す平均粒径（動的光散乱法）を有する球状コロイダルシリカ粒子を使用し、表1に示す乾燥条件でコート材の乾燥を行った以外は参考例1と同様にして、外周壁が形成されたセラミックハニカム構造体を作製した。

【0039】

評価試験

実施例1～6、参考例1～13及び比較例1～4において、コート材乾燥時のクラック発生度、作製した外周壁の強度及び耐熱衝撃性を以下のように評価した。それらの結果を表1に示す。

【0040】

＜コート材乾燥時のクラック発生度の評価＞

コート材乾燥時のクラック発生度の評価は、コート材が乾燥した後の外周壁を目視で観察して行った。各実施例及び比較例に対して3個の試料を用いて、以下の基準で評価した。

3個ともクラック発生がないもの・・・◎

10

3個のうちの1個でも長さ3 mm未満のクラックのあるもの・・・○

3個のうちの1個でも長さ3 mm以上5 mm未満のクラックのあるもの・・・△

3個のうちの1個でも長さ5 mm以上のクラックのあるもの・・・×

【0041】

＜強度の評価＞

外周壁の強度は、外周壁の硬度をもって評価した。B型デュロメータ硬度に準拠 (ASTM D 2240規格) した高分子計器株式会社製のアスカーゴム硬度計B型の押針を各ハニカム構造体10の外周壁部12の表面に押し付け、硬度を測定した。得られた測定値に対して、以下の基準で硬度の評価を行った。

90以上・・・◎

20

85以上で90未満・・・○

80以上で85未満・・・△

80未満・・・×

【0042】

＜耐熱衝撃性の評価＞

耐熱衝撃性の評価は、各ハニカム構造体10を電気炉で500℃に30分間加熱し、その後室温に急冷してクラックの発生の有無を目視で観察することにより行った。クラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25℃上昇させて同様の試験を行い、この操作をクラックが発生するまで繰り返した。各試料につき試験数を3個で行い、少なくとも1個のハニカム構造体の外周壁に熱衝撃によるクラックが発生した温度と室温の差（加熱温度－室温）を耐熱衝撃温度とし、以下の基準で評価した。

30

耐熱衝撃温度が650℃以上であったもの・・・◎

耐熱衝撃温度が600℃以上650℃未満であったもの・・・○

耐熱衝撃温度が550℃以上600℃未満であったもの・・・△

耐熱衝撃温度が550℃未満であったもの・・・×

【0043】

総合評価として、クラック、硬度、耐熱衝撃性の評価のうち、

1つでも◎の評価がある場合を◎、

○の評価が2つ以上、又は◎と○とがある場合を○、

△の評価が2つ以上ある場合を△、

40

×の評価が1つでもある場合を×とした。結果を表1に示す。

【0044】

表1

区分	セラミック粒子		20 質量%のコロイダルシリカ			
	種類	平均 粒径 (μm)	添加量 (質量部*)	コロイダル シリカ粒子 の形状	平均 粒径** (nm)	長径/ 短径
参考例 1	コーゼライト	20	20	細長い形状	40	5
参考例 2	コーゼライト	20	10	細長い形状	40	5
参考例 3	コーゼライト	20	30	細長い形状	40	5
参考例 4	コーゼライト	20	20	細長い形状	10	3
参考例 5	コーゼライト	20	20	細長い形状	63	5
参考例 6	コーゼライト	20	20	細長い形状	84	7
参考例 7	コーゼライト	20	20	細長い形状	52	2
参考例 8	コーゼライト	20	20	細長い形状	52	14
参考例 9	非晶質シリカ	18	20	細長い形状	40	5
参考例 10	コーゼライト	20	20	細長い形状	40	5
参考例 11	コーゼライト	20	20	細長い形状	40	5
実施例 1	コーゼライト	20	20	細長い形状	40	5
実施例 2	非晶質シリカ	18	20	細長い形状	40	5
実施例 3	コーゼライト	15	20	細長い形状	10	3
実施例 4	コーゼライト	30	20	細長い形状	63	5
実施例 5	非晶質シリカ	13	20	細長い形状	10	3
実施例 6	非晶質シリカ	35	20	細長い形状	63	5
参考例 12	コーゼライト	20	20	細長い形状	5	15
参考例 13	コーゼライト	20	20	細長い形状	84	7
比較例 1	コーゼライト	20	20	球状	80	—
比較例 2	コーゼライト	20	20	球状	3	—
比較例 3	コーゼライト	20	20	球状	300	—
比較例 4	コーゼライト	20	20	球状	300	—

注*：セラミック粒子100質量部に対する20質量%のコロイダルシリカの質量部

注**：動的光散乱法で測定した平均粒径

【0045】

表1（続き）

区分	乾燥方法	評価結果			総合評価
		クラック	硬度	耐熱 衝撃性	
参考例 1	90℃熱風(2時間)	△	○	△	△
参考例 2	90℃熱風(2時間)	△	△	○	△
参考例 3	90℃熱風(2時間)	△	○	△	△
参考例 4	100℃熱風(2時間)	△	○	△	△
参考例 5	120℃熱風(2時間)	△	○	△	△
参考例 6	110℃熱風(2時間)	△	△	△	△
参考例 7	90℃熱風(2時間)	△	△	△	△
参考例 8	90℃熱風(2時間)	△	△	△	△
参考例 9	90℃熱風(2時間)	△	○	○	△
参考例 10	マイクロ波	○	○	○	○
参考例 11	RF 波	○	○	○	○
実施例 1	マイクロ波 +加湿(70%RH)	◎	◎	○	◎
実施例 2	マイクロ波 +加湿(70%RH)	◎	◎	◎	◎
実施例 3	マイクロ波 +加湿(70%RH)	◎	◎	○	◎
実施例 4	マイクロ波 +加湿(70%RH)	◎	○	◎	◎
実施例 5	マイクロ波 +加湿(70%RH)	◎	◎	○	◎
実施例 6	マイクロ波 +加湿(70%RH)	◎	○	◎	◎
参考例 12	マイクロ波 +加湿(70%RH)	○	○	△	○
参考例 13	マイクロ波 +加湿(70%RH)	○	△	○	○
比較例 1	90℃熱風(2時間)	×	△	△	×
比較例 2	マイクロ波	○	△	×	×
比較例 3	マイクロ波	○	×	△	×
比較例 4	マイクロ波 +加湿(70%RH)	○	×	△	×

10

20

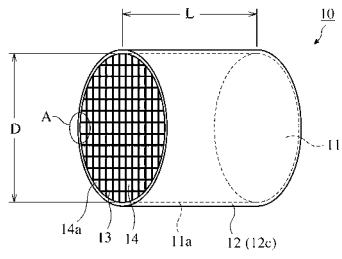
30

【0046】

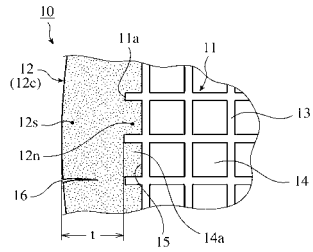
表1から、実施例1～6及び参考例1～13のセラミックハニカム構造体10は、コート材12c塗布後の乾燥時に発生するクラックが少なく、外周壁部12の強度が高いため、耐熱衝撃性に優れていることが分かる。特に、実施例1～6及び参考例12～13は、マイクロ波乾燥に加えて加湿雰囲気中で乾燥したので、コート材の表面が先行して乾燥するのを防止され、乾燥時のクラック16の発生がより抑えられていた。一方、比較例1～4のセラミックハニカム構造体は、コート材12cを塗布後の乾燥時に発生するクラックが多く、強度が不十分であるため、耐熱衝撃性が低かった。

40

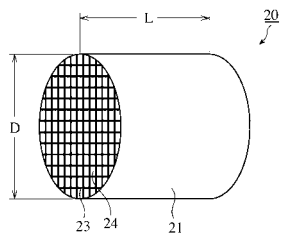
【図 1 (a)】



【図 1 (b)】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	37/34	(2006.01)	B 0 1 J	35/04 3 0 1 P
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	B 0 1 J	37/34
C 0 9 D	201/00	(2006.01)	C 0 9 D	7/12
			C 0 9 D	201/00

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

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C04B 41/80-41/91