

特集 高強度モノリス担体の開発*

Development of Reinforced Thin Wall Ceramic Substrate

山田 圭一 田中 政一 伊藤 啓司
 Keiichi YAMADA Masakazu TANAKA Keiji ITOU

By focusing on light weight and high coatability, a substrate has been successfully developed that has strong and stiff walls but does not sacrifice porosity. For increasing the isostatic strength, outermost cells of substrate are thickened more than inner cells. Furthermore, for protecting the front section of substrate against abrasion by strong deflected exhaust gas flow or contamination, only several millimeters of the front section are stiffened. This reinforced substrate is stronger and stiffer than the low porosity one, and its coatability is the same as the current substrate.

Key words : Catalyst, Emission, Ceramic substrate, Reinforced structure, Isostatic strength, High coatability

1. はじめに

モノリス担体は、高気孔なセル壁がハニカムを形成したセラミック構造体であり、エンジンから排出されたガスがモノリス担体を通過する際に、内部のセル壁上に担持された触媒により排出ガスを浄化する自動車用触媒の基材として用いられている。

近年、地球環境問題への対応として自動車排出ガス量低減が要求されており、それとともに米国・欧州・日本における自動車排出ガス規制が強化されてきている。そのため自動車触媒には一層の早期活性が要求されており、早期活性を達成する手段として、触媒貴金属の増量や高分散化等の触媒側の取り組みとともに、モノリス担体の軽量化及び高表面積化（高セル数化）が要求されている。これらの要求に対応するにはモノリス担体のセル壁を薄くすることが有効であるが、セルの薄壁化にともなうモノリス担体のアイソスタティック強度（等方的圧力破壊強度）低下が懸念される。

本稿では、独特の強化構造により、高気孔で触媒担持性に優れ、かつ高強度な薄壁モノリス担体の開発について紹介する。

2. 開発の背景と狙い

1996年にセル壁厚が4mil（100 μm）と薄壁化された担体が投入され、その後、従来の6mil（150 μm）担体から4mil担体へ移行している。また最近では、さらに薄壁化された3mil（75 μm）や2mil（50 μm）といった超薄壁と呼ばれる担体も開発されている（Table 1）。

以下、セル壁厚は、mil（milli inch length, 1/1000inch）で、セル数はcpsi（cells per square inch, 平方インチ当たりのセル数）で表す。

Table 1 Cell structure of ceramic substrate

| Type | Standard | Thin wall | | Ultra thin wall | |
|--|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|
| Cell Structure | 400cpsl/4mil | 400cpsl/4mil | 600cpsl/4mil | 600cpsl/3mil | 900cpsl/2mil |
| Bulk density (g/L) | 380 | 280 | 330 | 230 | 180 |
| Surface area (cm ² /cm ³) | 27.8 | 29.0 | 34.8 | 35.7 | 44.0 |

しかし、セル壁厚の薄壁化にともなう、モノリス担体のアイソスタティック強度は低下する。加えて、これら超薄壁担体は早期活性触媒担体として使われる場合が多く、エキマニ直下に搭載されるので、担体は偏流した排出ガス及びエンジン、エキマニ、排気管から発生する異物を前端面に受ける。その結果、担体の前端面がそれらにより風食される可能性がある。

このような強度低下や前端面風食に対し、超薄壁担体においては、セル壁の気孔率を下げ強度を確保することが考えられるが、これは触媒担持性に悪影響を与える。すなわち気孔率が低下すると、Fig.1に示すように触媒担持工程の1回当たりの担持量が減少し、結局担持数回が増えることになる。

そこで我々は、モノリス担体の薄壁化に際し、アイソスタティック強度と高触媒担持性の両立を図るため、外周強化構造（Fig.2）及び端面強化構造（Fig.3）という独特の強化構造により、高気孔で触媒担持性に

*（社）自動車技術会の了解を得て、2000年春季大会学術講演会前刷集No.54-00、243より一部加筆して転載

優れ、かつ高強度な薄壁モノリス担体の開発に取り組んだ。

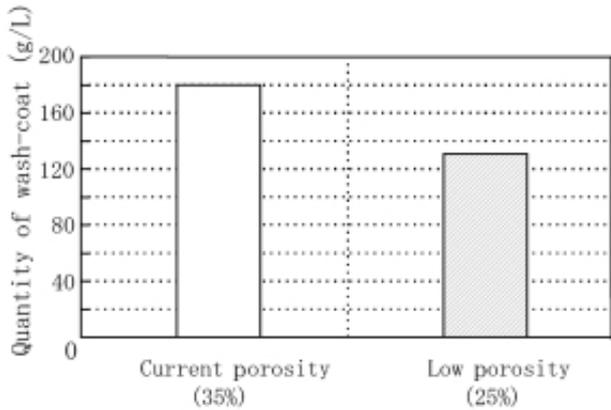


Fig.1 Quantity of a single pass wash-coat for 3mil substrate

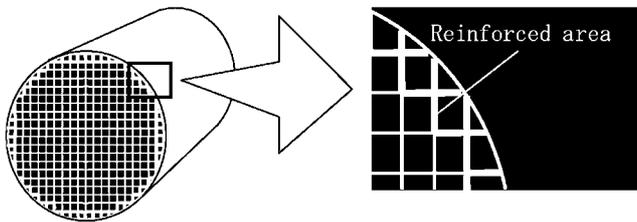


Fig.2 Reinforced structure of outer cells

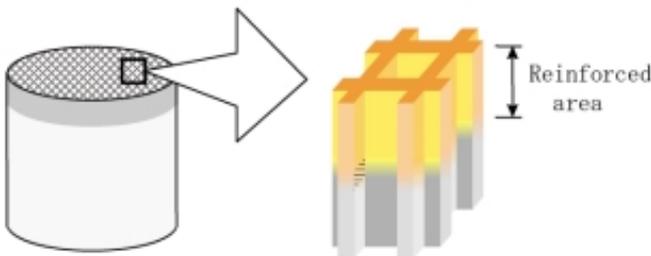


Fig.3 Reinforced structure of front section

3. 外周強化構造

排出ガス規制達成のため、モノリス担体の壁厚はますます薄くなるが、それにともないアイソスタティック強度の低下が懸念される。Fig.4は、担体の壁厚とアイソスタティック強度の関係を示したものである。

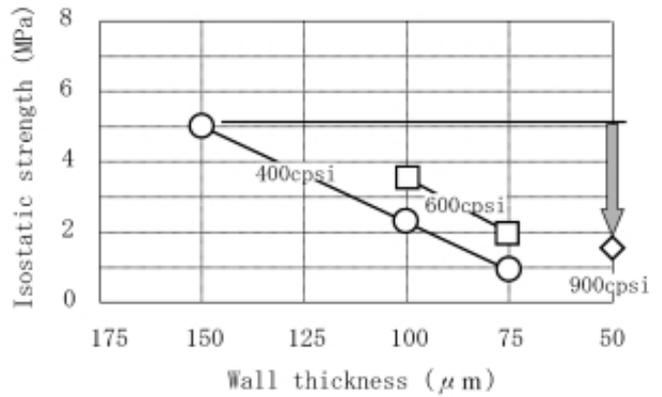


Fig.4 Relationship between wall thickness and isostatic strength

これより3milや2milになると従来の6milに比べて強度は、1/4以下に低下することが分かる。しかし、前述のように低気孔率化による強度確保は、アイソスタティック強度向上に貢献できるものの触媒担持性を犠牲にしてしまう。

そこで我々は以下の外周強化構造について検討した。

- (1) スキン部のみ厚くする
- (2) 外周セルの一部を厚くする

はじめに、(1)のスキン部のみ厚くすることの効果予測するため、3mil/600cpsjについてスキン厚とアイソスタティック強度についてシミュレーションを試みた。強度に関するすべてのシミュレーションは、プロ/メカニカを用いて行った。結果をFig.5に示す。この結果よりスキン厚を厚くすることによる強度への影響は小さいことが分かる。

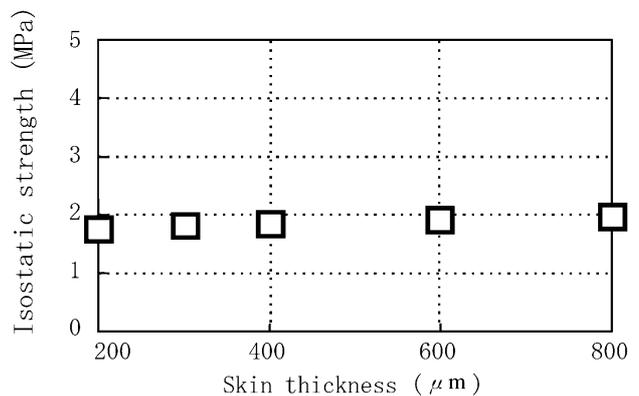


Fig.5 Simulated isostatic strength of 3 mil/600cpsj regarding the skin thickness

次に、(2)の外周セルの一部を厚くした場合についてシミュレーションを行なった結果をFig.6, Fig.7に示す。Fig.6は強化セル数の影響を、Fig.7は強化セルの壁厚の影響を示している。この結果より、セル数・セル壁厚ともに大きくすればアイソスタティック強度は増加することが分かる。

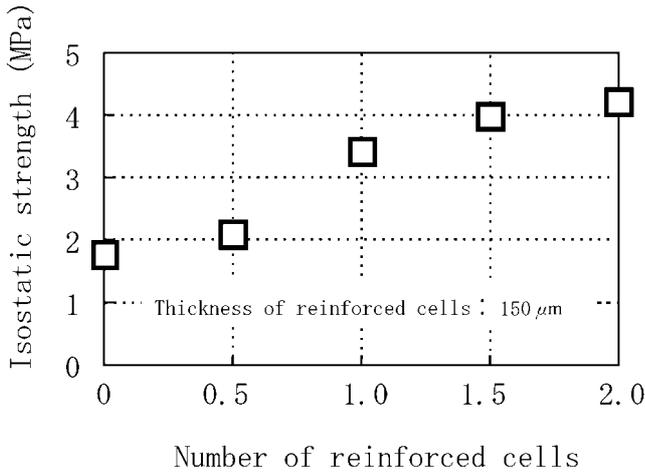


Fig.6 Simulated isostatic strength of 3mil/600cpsi regarding the number of reinforced cells

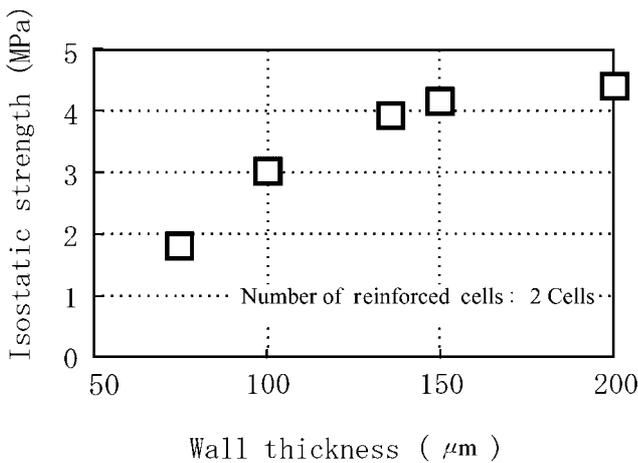


Fig.7 Simulated isostatic strength of 3mil/600cpsi regarding the wall thickness of outer cells

ここで、従来のキャニング工程では2MPa以上のアイソスタティック強度が必要であると言われている。従って、強化セル数は1以上、かつセル壁厚は100μm以上、が必要であると考えられる。

しかし、セル数・セル壁厚ともに大きくすれば圧力損失は増加する。Fig.8は、強化部を完全に封止し、排出ガスが全く流れないと仮定した時の圧力損失を示

す。3セル以上強化すると圧力損失の増加が見られる。従って、強化セル数は2以下とする必要がある。

さらに、圧力損失と強化セル壁厚との関係についてシミュレーションを試みた結果をFig.9に示す。これより、3mil/600cpsiにおいて圧力損失を増加させない壁厚範囲は、180μm以下であることが分かる。

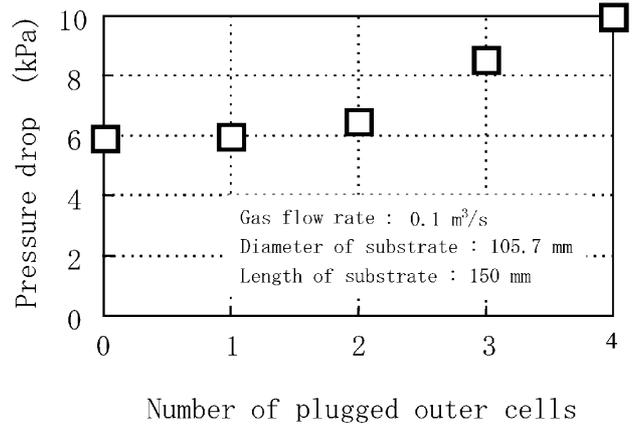


Fig.8 Simulated pressure drop of 3mil/600cpsi regarding the number of plugged outer cells

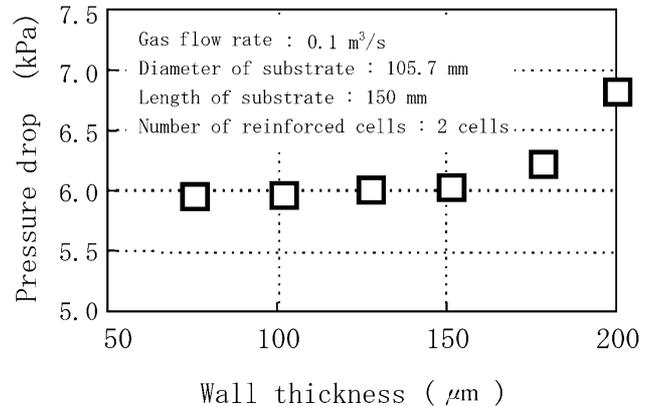


Fig.9 Simulated pressure drop of 3mil/600cpsi regarding the wall thickness of outer cells

以上のアイソスタティック強度と圧力損失の検討結果から、3mil/600cpsiにおいては、強化セル数は2、強化壁厚は100~180μmと決定した。また、同様な解析を2mil/900cpsiについて行った結果、強化セル数は2、強化壁厚は80~160μmであった。

上記シミュレーション結果に基づき、3mil/600cpsi担体を試作し外周強化セル壁厚とアイソスタティック強度の関係について評価した結果をFig.10に示す。この結果より、実測とシミュレーションは良い一致を示

しており、外周セル壁厚を増すことによりアイソスタティック強度向上を図ることができることが確認された。

また、外周セルを強化したこれらの担体について、触媒担持性について一回の触媒担持工程において担持される触媒量を調査した結果、従来担体と同等であることを確認した。(Fig.11)

以上の検討により、高气孔率すなわち触媒の高担持性を保持しつつセル壁厚薄化による強度低下を抑制した超薄壁担体を構築できた。

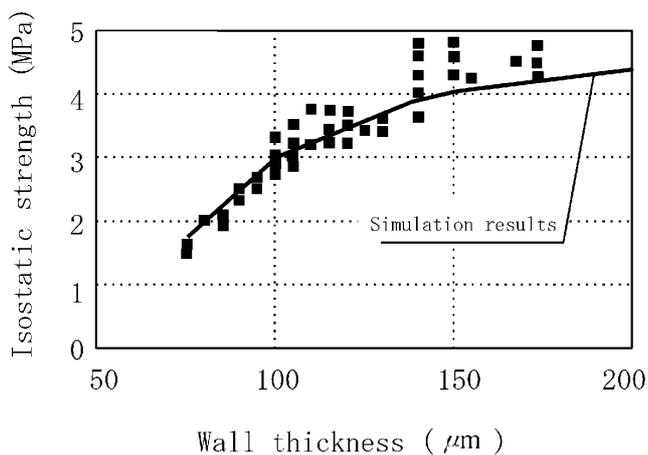


Fig.10 Isostatic strength result of prototypes for 3mil/600cps

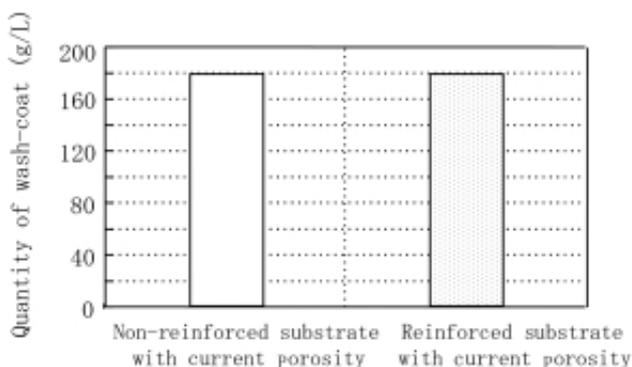


Fig.11 Quantity difference between non-reinforced and reinforced substrate for 3mil

4. 端面強化構造

これまで紹介してきた外周セル強化構造による強度低下抑制に加え、モノリス担体の排出ガスによる偏摩耗を抑制する強化構造について述べる。

排出ガス規制強化にともないC.C. (Close-Coupled)

触媒においては、更なる早期活性の要求に対し、触媒担体がエキゾーストマニホールド直下に搭載されることが多い。この位置においてはモノリス担体の前端面は高圧かつ偏流した排出ガスにさらされる。また、この排出ガスには、エンジン摺動部の摩耗粉、エキゾーストマニホールドや排気管の溶接ビード等の異物が混入されている。一方、前述のように早期活性のニーズの高まりとともに担体セル壁厚は薄化され、それにともない端面部の強度もまた低下する。結果として、超薄壁担体がエキゾーストマニホールド直下に搭載された場合、担体前端面は偏流した排出ガスによって風食されてしまう可能性がある。

そこで前端面の強化構造について検討した。Fig.12は、検討した端面強化方法を示す。

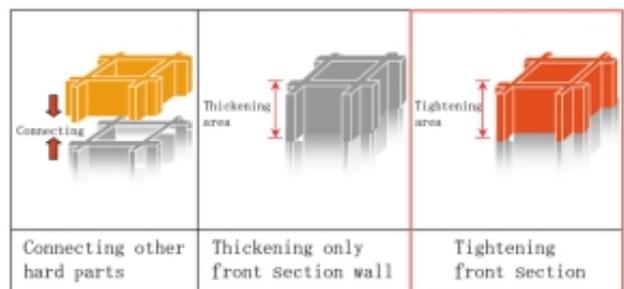


Fig.12 Typical reinforced structure of front section

- (1) 前端面に硬化部を結合する
- (2) 前端面のみ壁厚を厚くする
- (3) 前端面を硬くする

ここで、前端面に硬化部を結合する、という(1)については、別部材が必要となりコストアップとともに結合部の信頼性の低下が懸念される。また、(2)については、圧力損失が増加するという問題がある。従って、(3)前端面を硬くする方法について詳細検討した。

モノリス担体の製造工程をFig.13に示す。工程内において最も効率よく前端面を強化するには、焼成工程と同時に実施する必要がある。そのためのモデルをFig.14に示す。本工程は、乾燥担体に反応促進剤を塗布することにより、焼成と同時に担体端面を強化する。すなわち、前端面部のみに反応促進剤を塗布した乾燥担体が焼成されると、塗布しない部分に比べセラミットの生成温度が下がるため、この部分のみ過焼成となり、緻密化されることにより強化される。

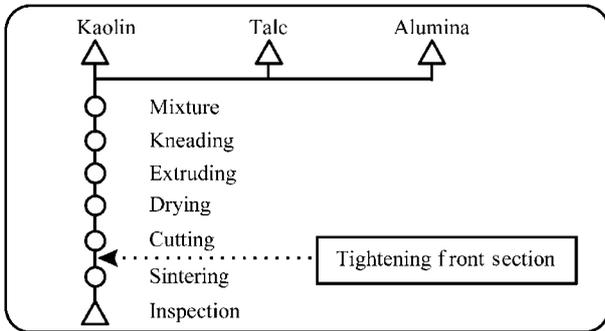


Fig.13 Manufacturing process of ceramic substrate

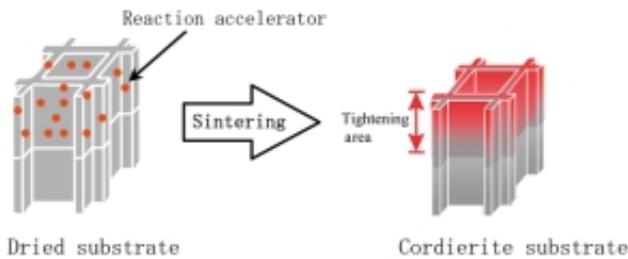


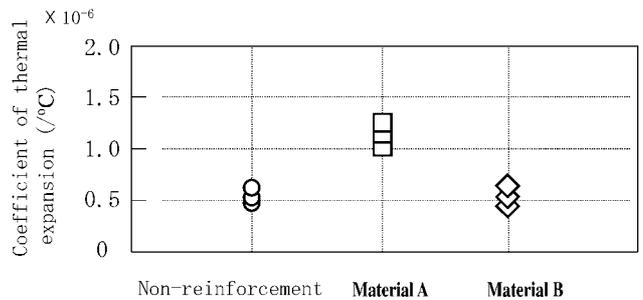
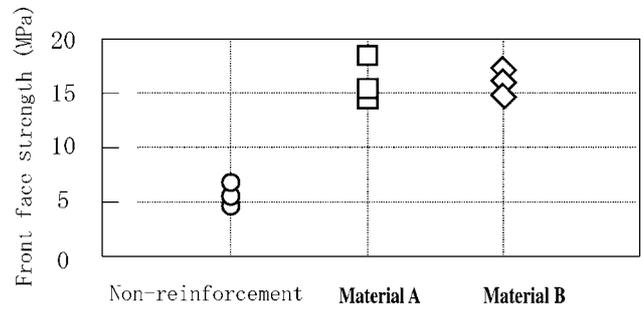
Fig.14 Tightening model by reaction accelerator

そこで、数多くの反応促進剤について検討し、絞り込んだ2タイプの端面強化部の破壊強度及び熱膨張係数について測定した結果をFig.15及びFig.16に示す。端面の破壊強度は、8の丸棒を押し当てた際の破壊強度を測定した。

この結果、A剤、B剤ともに端面強度の向上を図ることができるが、A剤においては熱膨張係数が増加することが分かった。これは、モノリス担体の耐熱衝撃性が低下することを意味しており、エキゾーストマニホールド直下に搭載された場合の環境下においては担体割れが起こる可能性がある。従って、反応促進剤としてB剤を選択した。

Fig.17は、 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ の3成分状態図を示しており¹⁾、反応促進剤による端面強化部の組成は、生成温度が低温側に移動しており、狙いどおりこの領域は強化されたことを示している。

さらに、端面強化部における触媒担持層についても観察した。Fig.18は、触媒担持後の端面強化有無部の触媒担持状態を示すSEM写真であり、触媒層厚さにほとんど差が無いことが確認された。これは、強化前は壁内に小さな気孔が数多くあるのに対し、強化後の壁内では気孔数は減るが、大きな気孔が存在しており、そのため担持性がほぼ同等であったと考える。



Figs.15 and 16 Test results of front section strength and coefficient of thermal expansion

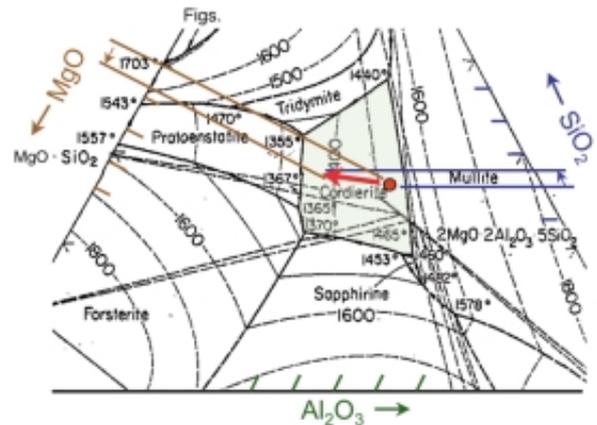


Fig.17 $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ phase after reinforcement

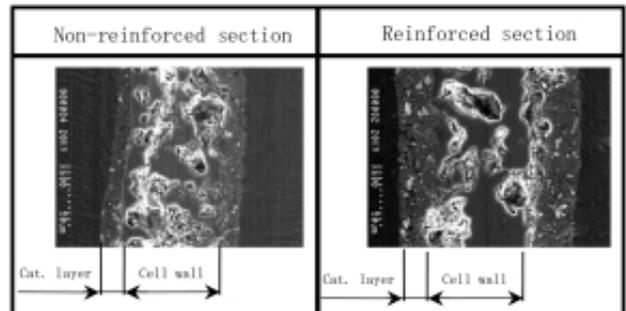
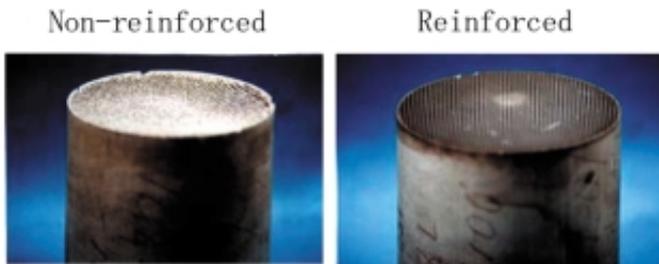


Fig.18 Cross section of cell wall with catalyst layer

以上の結果を基に試作品を作製し、エンジン耐久試験を行った。運転条件は入りガス850 × 8分、続けて150 × 7分の冷熱サイクルを2000サイクル実施した。その結果、Fig.19に示すように、強化された前端面は風食による偏摩耗が無く、全く問題無いことを確認した。



[Test condition]

- Inlet gas : 850℃-8min, 150℃- 7min
- 2000 cycles

Fig.19 Engine durability test result

5. まとめ

モノリス担体の薄壁化要求に対し、外周強化構造及び端面強化構造という独特の強化構造により、触媒担持性を低下させることなく高強度な超薄壁モノリス担体を開発した。

本強化構造は、サイズやセル仕様にかかわらず適用でき、これからの排出ガス規制強化にともなう環境の変化やニーズに対応可能な技術であると考えます。今後更なる改良を重ね、規制強化にともなうモノリス担体への要求に応えるべく技術の向上に努めていきたい。

最後に、本検討にあたり、多大なるご協力を頂いた社内外の皆様には厚く感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) Ernest M. Levin, Howard F. McMurdie :“ Phase Diagrams for Ceramics 1975 supplement ”, THE AMERICAN CERAMICS SOCIETY, INC . (1975)

<著 者>



山田 圭一
(やまだ けいいち)
セラミック技術部
モノリス担体開発設計に従事



田中 政一
(たなか まさかず)
セラミック技術部
モノリス担体開発設計に従事



伊藤 啓司
(いとう けいじ)
セラミック技術部
モノリス担体開発設計に従事