

炭化珪素質セラミックスハニカムの環境技術への応用

羽山清寿

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター客員教授
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29
株式会社 TYK
〒 507-8607 岐阜県多治見市大畑町 3-1

Application of Silicon Carbide Ceramics Honeycomb for the Environmental Technologies

Seiji Hayama^{1, 2}

1. Guest Professor of Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN
2. TYK Corporation, 3-1 Ohbata, Tajimi, Gifu 507-8607 JAPAN

Silicon carbide honeycomb is expected to be a promising candidate for the environmental technologies owing to the outstanding heat resistance and superior chemical stability with a large surface area by the honeycomb structural characteristics. The development of DPF and spark arrestor for the exhaust after treatment system and honeycomb heater are reviewed as the examples of the application possibility.

1. はじめに

セラミックスハニカム構造体は、高い比表面積、耐熱性、蓄熱性等を有するため、自動車の排ガス浄化触媒担体、リジェネレーター蓄熱体、各種フィルター等、様々な用途に使用されている。材質として炭化珪素を用いた場合、他のセラミックスと比較して、耐熱性、化学的安定性、熱伝導性、に優れるため、高温・腐食性雰囲気等使用環境が厳しい用途に適しており、特にディーゼルパーティキュレートフィルター (DPF) としてはすでに欧州を中心とした乗用車で優れた実績が示されている。今後環境規制は厳しさを増し、排出粒子 (PM) の規制はガソリン車にまで適用される可能性が有り、高性能フィルターの重要性が高まっている。¹⁾ また特殊な用途として、マフラーからの火花の発生を抑止するフィルター (スパークアレスター) としても実用化の可能性が考えられる。さらに炭化珪素は適量の窒素原子のドーブにより導電性を発現しヒーターとして用いることができる。このことからハニカムヒーターとしての利用が考えられ、他の機能と組み合わせることにより広範な応用を可能とするポテンシャルを有している。

本報告では炭化珪素質ハニカムによる DPF、スパークアレスター及びヒーターの開発をレビューする。

2. ハニカム基材の作製

炭化珪素質ハニカム基材の原料として、整粒された純

度 98% 以上の SiC 粉末と、結合材として少量のカーボン粉末、窒化珪素粉末、及び有機バインダーを用いた。これらに適量の水分を加えて混練後、押し出し成形によりハニカム成形体を得た。成形体は乾燥後、所定の長さに切断し、フィルターとする場合には両端の孔を基材とほぼ同様の成分から成る目封じ材で交互に封じ、フィルターエレメントとした。エレメントは脱脂した後、高温窒素雰囲気炉で焼成した。この時、以下のプロセスを経て焼結が進行する。²⁾



1600~1900℃において式 (1) の反応が生じ、マトリックス部での SiC の生成と共に SiC 骨材同士の結合が進行する。次に 2100~2200℃において生成 SiC の高温安定型への転移 (2) が進行する。



この焼成工程は、通常の再結晶化法に比較して短時間、低温で完了するため、粒子の異常粒成長が抑制され、気孔率と細孔径を制御し易い。

焼結されたエレメントは、アッセンブリーを要する場合には側面にセメントを塗布し、所定の本数を集合・接着して基材とした。

3. DPF

SiC-DPF は現在の排気ガス浄化フィルターの中で最もロバスト性に優れ、スス捕集率が高いために欧州の乗

用車では主流となっている。近年、環境規制は、粒子個数制限が導入されるなど益々厳しくなる方向にあり、DPF には更なる高性能化が要求されている。特に再生直後の DPF は壁面がフレッシュである場合ススの捕集

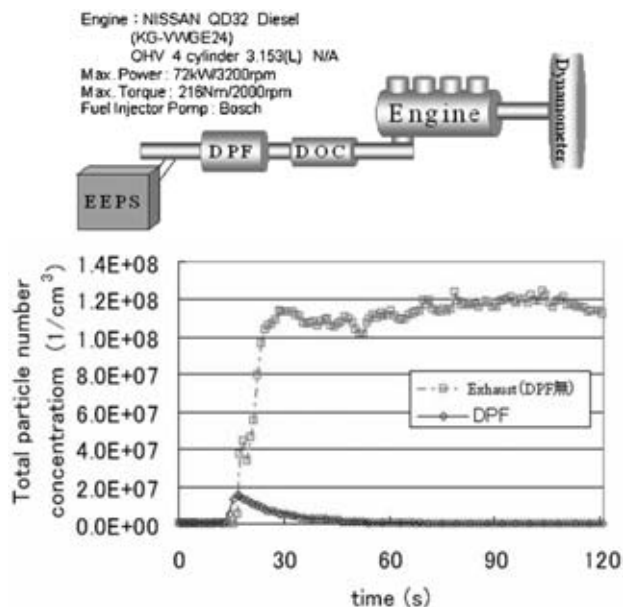


Fig. 1. Schematic of equipments and total particle concentration in the engine exhaust with DPF and without DPF.

効率が低下するため、初期のスス漏れを素早く減少させることが求められている。^{3),4)}

Fig. 1 はディーゼルエンジン排ガス中の粒子濃度の計測により濾過性能を評価したものであり、エンジン始動直後より約 60 秒後までは、DPF に補足されずに通過したススが僅かに検出されていることが示される。通常、スス捕集率を向上させるためには、濾過壁中の細孔径を小さくする、或いは濾過壁の厚みを増大させる方法が一般的であるが、これらは圧損を増大する要因となり易い。そこで、前述の特殊焼結プロセスを用い、気孔率と細孔径を制御することで、圧損上昇を抑制し且つスス捕集性能に優れた DPF の検討を進めた。⁵⁾

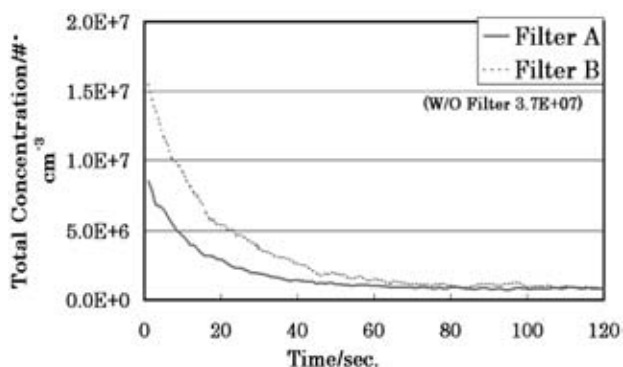


Fig. 2. Total particle concentration in the engine exhaust with developed filter (A) and commercial filter (B).

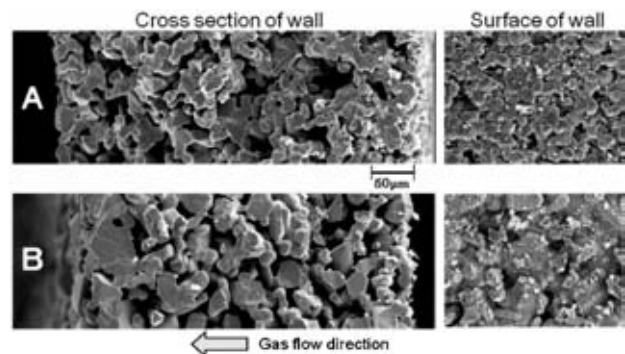


Fig. 3. SEM image of cross section and surface of filter wall of developed filter (A) and commercial filter (B).

その結果、得られた焼結体の気孔率は 42%、平均気孔径は 11µm であり、ほぼ同等の物性値を持つ市販品と比較して初期のスス捕集率が高い性状を示した。両者の排ガス粒子濃度計測結果と計測後フィルターの SEM 像を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。

開発品 A は市販品 B と比較して、フィルター壁表面の気孔径が小さく均一である為に、壁入口でススを捕集し易く、表面でのスス堆積層の生成を促進するとみられる。また壁内には比較的大きな孔が存在し、導かれたススは空間の広がりて生じた乱流の速度差により、壁内面に物理吸着し易い。このような微構造が濾過性能の向上に繋がったものと考えられる。^{6),7)}

4. スパークアレスター

スパークアレスターとはエンジン排気管から放出される火の粉の飛散を防ぐ装置である。一般にスパークとは、金属または炭素を主成分とする粒子が高温溶融または燃焼しながらエンジン排出ガス流に乗ってマフラーから放出される現象であり、北米等では森林火災の原因になるものとして適切なフィルターの装着が義務付けられている。後付けのディーゼル排ガス処理システムにおいては、稀に金属製または低融点セラミックス製 DPF の異常燃焼時に大量に発生することがある。そのためこのような緊急時でもスパークの排出を完全に捕捉し得る適切なフィルターが必要となる。

Fig. 4 の様な適用において、フィルターの材質及び構造には多くの種類が存在するが、異常燃焼により高温且つ多量に発生するスパークを止めるためには、高融点材質且つ高濾過面積を有するフィルターが必要であり、この目的において炭化珪素質 DPF は最も適した選択であると考えられる。しかし一般に炭化珪素質 DPF は高ロバスト性、高濾過性能を目指した設計になっているため気孔率が低く、また堅牢なセル構造であることにより圧力損失が比較的大きい。そのまま使用するとエンジンへの負荷が大きく、燃費悪化につながるため、できるだけ低圧損化することが望ましい。そこで、炭化珪素質 DPF の技術をベースとし、材料の高気孔化とハニカムセル構



Fig. 4. Configuration of the spark arrestor applied in a metal DPF system.

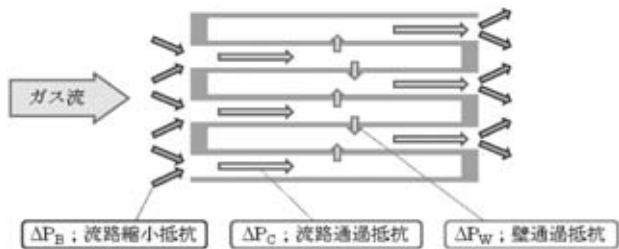


Fig. 5. Composition factors of the pressure drop in a wall flow filter.

造の最適化による低圧損化の検討を行い、所定の実用レベルを目指した。

フィルターの圧力損失を生ずる要因は Fig. 5 に示される 3 要素から成る。すなわち、圧力損失 ΔP は ΔP_B (流路縮小抵抗)、 ΔP_C (流路通過抵抗)、 ΔP_W (壁通過抵抗) の総和であり、影響度は $\Delta P_W > \Delta P_B \geq \Delta P_C$ の順であることが知られている。これは一般式 (3) の中で⁸⁾、一定の条件を定めた場合には、材料のガス透過性 (K) とセルの壁厚 (Ws) 及びセル幅 (a) の影響が大きいことを示している。

$$\Delta P = \frac{\mu Q}{2Vc} (a + Ws)^2 \left[\frac{Ws}{Ka} + \frac{8FL^2}{3a^4} \right] + \frac{2\zeta \rho Q^2 (a + Ws)^4}{Vc^2 a^2} \left(\frac{L}{a} \right)^2 \quad (3)$$

- ΔP : 圧力損失 (KPa)
- Q : 体積ガス流量 (m^3/s)
- μ : ガス動粘性
- Vc : 有効セル容量 (m^3)
- a : セル幅 (mm)
- Ws : セル壁厚 (mm)
- F : 定数
- L : 外径 (mm)
- K : 壁ガス透過性
- ζ : 縮膨慣性損失係数
- ρ : ガス密度 (kg/m^3)

すなわち ΔP を下げるためには、壁ガス透過性を増し、セル壁厚を薄く且つセル幅を広げることが有効である。

4.1. ガス透過性の増大

ベースのフィルター材料 (F1: 気孔率 42%、気孔径 12 μm) による試験品 (サイズ: $\phi 11.25'' \times L4''$ 、セル形

状: 300cps/10mil) の ΔP は 0.54KPa (at 570Nm³/hr) であった。目標値 0.3KPa (at 570Nm³/hr) に対しては大幅な低減が必要であるため、まずガス透過性の高い高気孔率材 (D5: 気孔率 47%、気孔径 17 μm) により同形状の試験品を作製した。その結果 ΔP は 0.37 ~ 0.45KPa へ低下した。

4.2. セル壁厚の減少及びセル幅の増大

セル形状 300cps/10mil の壁厚は 0.25mm であり、フィルターとしては充分薄い領域である。通常、DPF の場合にはロバスト性を付与するために一定の壁体積を考慮することから、壁厚を低減する場合にはセル幅を減少 (セル密度を増大) して容量を維持する設計となる。一方スパークアレスターの場合ロバスト性は不要であり、したがって壁厚を薄く、セル幅の増大 (セル密度の減少) を検討することができるが、このことはすなわち壁体積を減少させることであり、ハニカム成形性とのバランスを考慮して体積の最小化を目指す必要がある。特に押し出し成形後の保形性を維持することが重要である。

Fig. 6 は 36mm \times 36mm \times 24.5mm のハニカム体の壁体積とセル形状の関係を示している。右側の領域には壁体積の大きい 300cps/10mil, 169cps/16mil 等 DPF 用の代表的なセル形状が含まれており、比較的圧損が高い領域であることを示している。一方左側領域のセル形状はセル密度に対して壁が薄過ぎるため押し出しが困難、或い

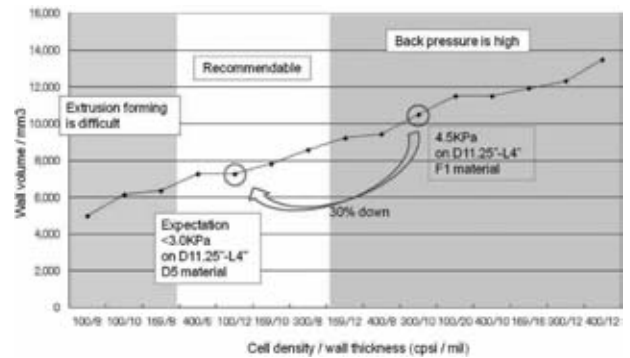


Fig. 6. Relation between the wall volume of honeycomb body and cell structures.

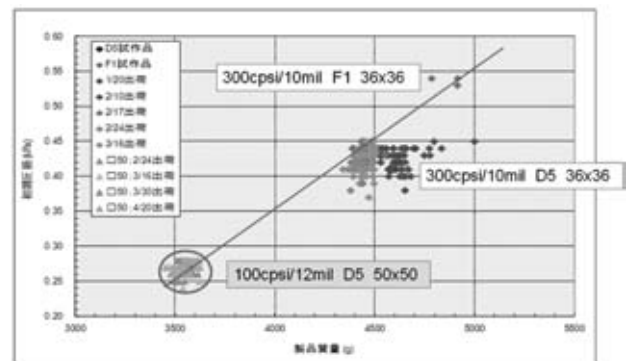


Fig. 7. Relation between the initial pressure drop and the weight of filters.

は成形後の保形が困難となる領域である。したがってこの領域を避けた 400cps/6mil 及び 100cps/12mil が候補となるが、ここでは成形が比較的容易な 100cps/12mil を選定している。

ガス透過性の増大とセル壁厚の減少及びセル幅の増大の検討結果を Fig. 7 に示す。これは初期圧損とフィルターの重量の関係をプロットしたものであり、高气孔率材と低体積化により軽量化したフィルター 100cps/12mil D5 において、0.25 ~ 0.28KPa を示し、目標値 0.3KPa (at 570Nm³/hr) をクリアする結果が得られた。

5. ハニカムヒーター

当焼結工程は窒素雰囲気下において炭化珪素の反応合成を経て粒子の結合を図っているため、反応結合層に窒素原子が固溶する。一般に炭化珪素の結晶格子中に窒素など 5 価の元素がドーパントとして導入されると、その濃度に比例した伝導電子が生成し、n 型半導体となる。実際には式 (1) の反応焼結で発生する N₂ 及び焼成雰囲気中の N₂ で抵抗を制御することになる。

5.1. 通電発熱挙動

焼結体断面の SEM 像を Fig. 8 に示す。淡色部は再結晶化した SiC 層であり、窒素がドーパされた導電層を形

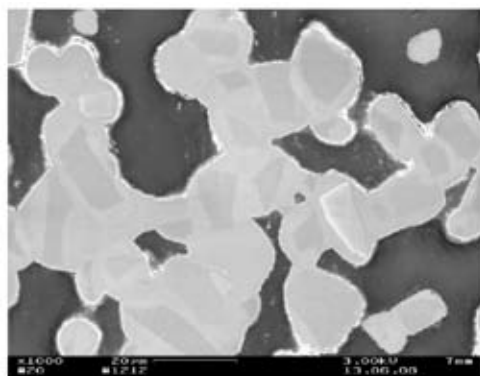


Fig. 8. SEM image of cross section on the sintered body.

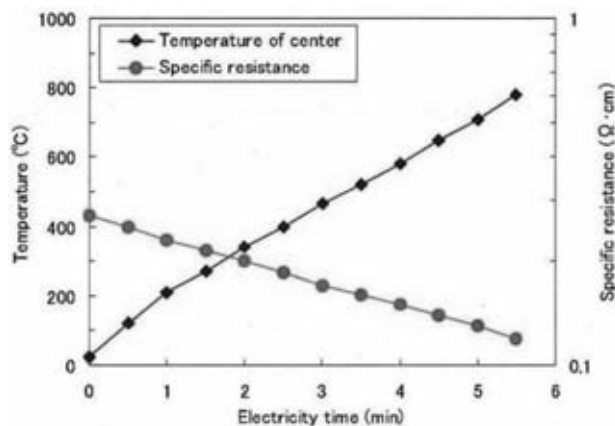
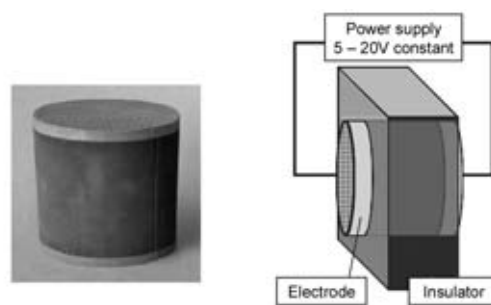


Fig. 9. Change of temperature and specific resistance.



Honeycomb size ; $\Phi 85\text{mm} \times \text{L}75\text{mm}$
 Volume ; 0.43 Liters
 Cell density ; 169cps
 Electrode ; End face, 10mm on skin
 Applied voltage ; 5, 10, 15, 20V
 Constant voltage by AC power supply

Fig. 10. Example of honeycomb heater and test method of heating characteristics..

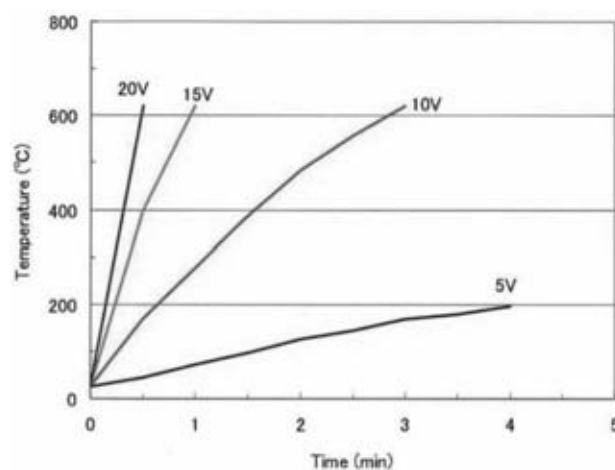


Fig. 11. Relation between voltage and temperature rise.

成している。一方濃色部は原料 SiC の粗粒部であり非導電層である。Fig. 9 はこのハニカム体に通電した場合の発熱温度と比抵抗の関係を示す。抵抗温度特性としては、一般の炭化ケイ素質発熱体の特性として知られるような 1000°C 付近までの温度上昇と共に抵抗値が低下する NTC 特性を示している。

Fig. 10 にはハニカムヒーターとその発熱特性の測定方法の一例を示した。両端面に電極処理を施したハニカム体の側胴部を断熱材で覆い、5V から 20V までの一定電圧を与えた時の中心部の温度上昇を測定した。測定結果を Fig. 11 に示す。

5.2. 実用化例

このハニカムヒーターの実用化例としては、岐阜県保健環境研究所、岐阜大学、(株)TYK、加藤電気炉材(有)の共同開発による VOC 分解処理装置がある⁹⁾。これはハニカムヒーターによるガス加熱と触媒フィルターを用いた VOC 分解処理装置であり、200V、最大 24A でガスを 300°C に加熱し、白金系、パラジウム系触媒と組み合わせ

せることにより、VOC 分解率 95%を達成した。(型式：VC-01、処理量：80m³/hr)

大気汚染防止法の改正に伴い、印刷・金属塗装工程などから排出される VOC の規制施行に向けて開発された省エネ型装置で、バーナー燃焼法式に比べ安全性が高く、伝熱速度が速いのでガス加熱時間が短い。またコンパクトであり、中小規模の VOC 排出事業場に適している。

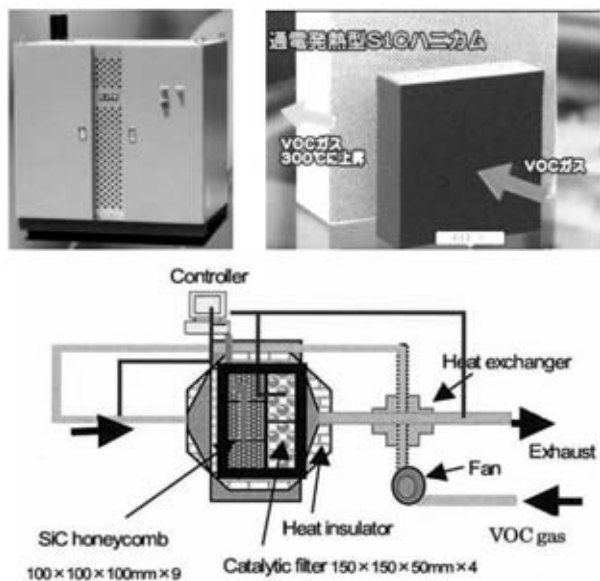


Fig. 12. Appearance and structure of the VOC decomposition treatment system.

6. まとめ

炭化珪素質セラミックスハニカムは優れた特性を有し、多くの可能性を秘めている。本稿では自動車排ガス浄化

用フィルター (DPF) 及びスパークアレスタの開発事例、また通電加熱によるヒーターとしての応用例を示したが、その他にも高性能触媒担体及び熱交換体など種々の開発が進められており、今後も環境技術を支える重要な部材として、応用展開が期待される。

参考文献

- 1) M. M Maricq, et al., Environ. Sci. Technol.,**36**, 283 (2002).
- 2) K. Isozaki, et al., J. Patent #3, 689, 408 (2003).
- 3) Wirojsakunchai, E., Schroeder, E., Kolodziej, C., Foster, D.E. et al., SAE Technical Paper 2007-01-0320 (2007).
- 4) Karin, P., Cui, L., Rubio, P., Tsuruta, T. et al., SAE Int. J. Fuels Lubr. 2(1):661-669 (2009).
- 5) K.H. Thiemann, W. Schafer "Ceramic Components for Environmentally Friendly Internal Combustion Engines", cfi/Ber. DKG **80**, (2003).
- 6) Tsuruta T., Hanamura K., "Visualization Study of PM Trapping and Reaction Phenomena in Micro-structural Pores through Cross Section of DPF Wall," SAE No.2007-01-0917, (2007).
- 7) Perry, R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O., Eds. Perry's Chemical Engineer's Handbook; 6th Ed.; McGraw-Hill: New York, (1984).
- 8) Konstandopoulos, A. and Johnson, J., "Wall-Flow Diesel Particulate Filters - Their Pressure Drop and Collection Efficiency," SAE Technical Paper 890405, (1989).
- 9) 西川治光, 高原康光、通電発熱 SiC ハニカムによるガス加熱と触媒フィルターを用いた VOC 分解処理装置の開発、日本機械学会東海支部総会講演会講演論文集 Vol.58, pp313-314 (2009).