

薄壁触媒担体のキャニング技術の開発

The Development of Converter Canning Technology for Thin Wall Substrate

土佐 真一*
Shinichi TOSA

中出 純一*
Junichi NAKADE

岡山 竜也*
Tatsuya OKAYAMA

要 旨

触媒コンバーターケースとしてターニキットタイプを採用し、担体の径に応じてケース径を変化させることで安定した保持面圧を得ることに成功した。また、高温となる担体側に耐熱性の高いアルミナ繊維からなるマットを配置し、その外側にパーミキュライトを配合した従来タイプのマットを配置する、という2層構造によりマット劣化による面圧低下を抑制した。ケース径の可変と2層マットを組み合わせることで1200cell 薄壁担体を破壊することなくキャニングし、かつ、保持機能を満足することができた。

ABSTRACT

By applying a tourniquet type catalytic converter can, which can adapt to the diameter of the substrate, a stable holding pressure can be obtained successfully. Additionally, the use of a double layer mat material, consisting of an inner layer of a high heat resistant alumina fiber and an outer layer of the current vermiculite material, the rate of fall off in the holding pressure due to mat deterioration is reduced. Combination of these two techniques allows the canning of 1200 cells thin wall substrate without breakage as well as enabling in use durability requirements to be met.

1. まえがき

環境問題への対応として排ガス中の有害規制物質低減に対する要求はますます強まってきており、排ガス浄化触媒の性能向上は重要な開発要素である。排ガス浄化触媒の浄化性能を向上させる手法として、担体を高セル密度化・薄壁化して昇温特性を高め早期活性を促すことが有効である⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、薄壁化することで強度が低下し、従来コンバーター技術ではキャニングが困難であった。従来キャニング方法としては、アルミナ-シリカ繊維にパーミキュライトを配合したマット材を担体に巻き、クラムシェルタイプのケースでマット材を圧縮する方法が一般的である。マットが圧縮されることで面圧を発生し、それにて担体が保持される。

従来コンバーター技術が低強度な担体をキャニングできない要因として、次の点が挙げられる。クラムシェルケースによる構造上の問題として、面圧分布が不均一となる等により、安定した面圧を得ることができなかった。また、マット材の問題として、繊維の折れ等の劣化による面圧低下が大きく、初期に劣化分を考慮した高い面圧設定が必要であった⁽³⁾。

本課題に対し、コンバーターケースを構造から見直し、

マットの改良と組合せて低強度な薄壁担体のキャニング技術を開発したことから、その技術内容について紹介する。

2. 薄壁担体の破壊強度

一般に壁厚が薄くなると強度は低下する。更に高セル密度化することにより、担体の押出し成形過程においてセル変形が発生し、変形したセルは座屈しやすいことから強度低下を招く(Fig.1)。セル変形は特に外周壁付近に発生しやすく、これは、スリット加工された口金を担体原料が通過する際の流量の不均一に起因する。担体の強度を評価する指標としてアイソスタティック強度を用いるが、これは、担体外周面を水圧等で均等加圧して破壊が起こる圧力のことを言う。セルに強度の弱い部分があると、アイソスタティック強度はその部分に支配される。

壁厚別のアイソスタティック強度をFig.2に示す。600cell 担体は20kgf/cm²以上の強度を有しており、面圧を20kgf/cm²以下に設定することで破壊することなくキャニングできる。900cell 担体や1200cell 担体においては、強度が弱いことから面圧5kgf/cm²以下でキャニングする必要が有る。

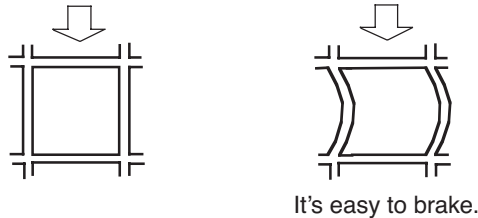
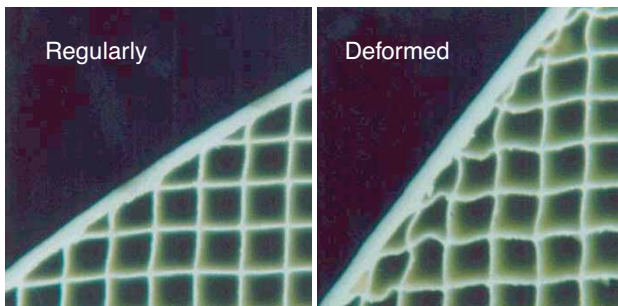


Fig.1 Cell shape of 1200cells substrate

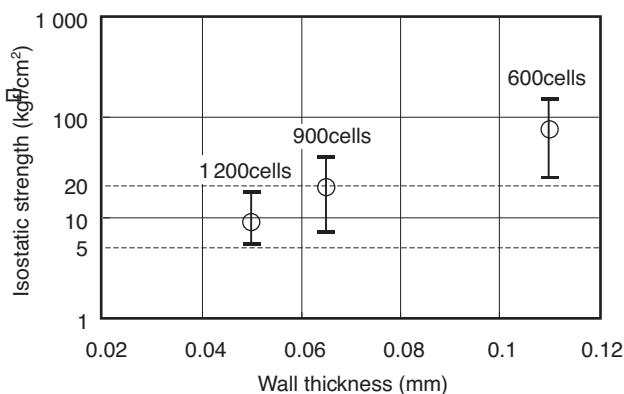


Fig.2 Actual isostatic strength of thin wall substrate

3. 低面圧キャンニングの技術課題

セラミックからなる担体をステンレスケース内に保持する手法として、一般的には、金属メッシュやマット等の保持材をケースと担体の間に挟み込み、それにて発生する面圧で保持する方法が用いられている。

Fig.3に示すように、コンバーター内に圧縮・充てんされたマットは、その充てん密度に応じて面圧を発生する。保持材の発生する面圧(以下、保持面圧という)が担体強度を上回ると担体が破壊する。また、担体には震動や排気ガス圧力により移動させようとする力(以下、移動力という)がかかるため、それに対し保持面圧が不足すると担体を保持できなくなる。従って、コンバーター設計においては面圧設定が最も重要であり、保持面圧は、常に、担体強度以下かつ移動力に対抗しうる圧力以上でなければならない。

Fig.4に担体強度と保持面圧と移動力の関係を示す。図中の帯グラフ表示の高さは、面圧分布の不均一や担体およびケースの寸法バラツキ、マットの重量バラツキによって生じる面圧バラツキを示している。面圧分布不均一や構成部

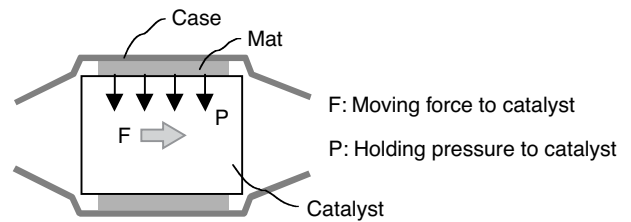
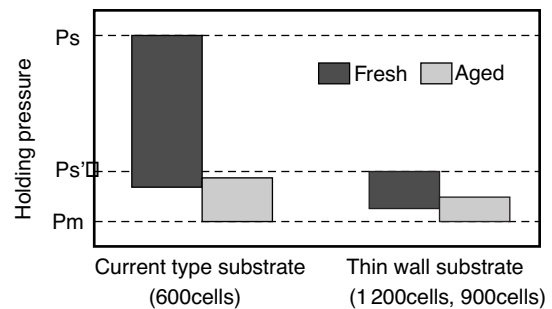


Fig.3 Converter schematic illustrating major design factors



Ps□: Maximum pressure for minimum strength of 600cells substrate □
Ps'□ Maximum pressure for minimum strength of thin wall substrate □
Pm□ Minimum pressure requirement to keep substrate on in the case

Fig.4 Required radial pressure range for thin wall substrate

品のバラツキを含めた最大面圧が、担体強度より設定された上限面圧を超えてはならない。また、並列している帯グラフの右側は、保持材が劣化して面圧低下した状態を表している。最低面圧すなわち構成部品のバラツキを含めた耐久劣化状態において、移動力に対抗するために必要な保持面圧が確保されなければならない。先に述べたように保持面圧設定は、担体強度以下かつ移動力に対抗しうる圧力以上の面圧設定とする必要があり、低強度な高セル密度・薄壁担体ではその範囲が狭くなるためキャンニングが難しい。上述の設計指針を踏まえると、低面圧キャンニングを実現するための技術課題として次の3点が挙げられる。

- ①面圧分布を均一化する。
- ②構成部品バラツキを吸収し、マット充てん密度を一定化する。
- ③マット劣化による面圧低下を抑制する。

4. 低面圧キャンニングのための技術改良

4.1. 面圧分布の均一化

Fig.5に現行量産のクラムシェルタイプおよびターニキッタイプのカンニングの模式図を示す。

クラムシェルタイプは、マットを担体に巻き付け、上下に分割されたケースを加圧してキャンニングする。担体にマットを巻いた状態の外径 R_m に対しケース外径 R_c を小さく設計しており、ケースと担体の間に圧縮充てんされた

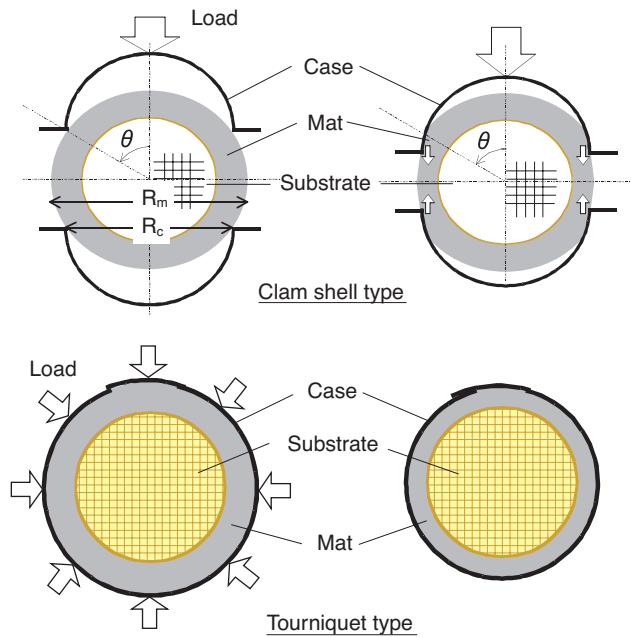


Fig.5 Schematic of canning technology

マットは保持面圧を発生する。しかしながら、ケースがマットに最初に接触するのは鉛直方向から $\theta = \arcsin(R_c/R_m)$ の部位であり、この近傍のマットは鉛直方向に動くケースにひきずられながら圧縮される。よって、マットの充てん密度には偏りが発生し面圧分布が不均一となる。従って、クラムシェルタイプによるキャニングは面圧分布が不均一となり低面圧キャニングには不適切である。

そこで、面圧分布を均一にする構造としてターニキットタイプを検討した。ターニキットタイプは、あらかじめステンレス板を円筒状にロール成形しておいたケースに、マットを巻き付けた担体を挿入し、ケースを圧縮してキャニングする方法である。クラムシェルタイプに比べ、キャニング時に保持材の圧縮方向がハニカム中心方向になるため面圧分布を均一化することができる。

Fig.6に、クラムシェルタイプとターニキットタイプの面圧分布を示す。クラムシェルタイプでは $\theta = 30^\circ$ 付近の低角度域にマットの偏りによる高面圧域が存在し、また、 $\theta = 90^\circ$ の頂点付近にも高面圧域が存在する。頂点付近の面圧の上昇は、ケースが低角度部分のマットをひきずることが原因と推定される。これに対し、ターニキットタイプでは面圧分布が均一になっている。

ターニキットタイプの他に面圧分布を均一化できるケース構造として挿入タイプがある。挿入タイプとは、あらかじめケースを所定の径寸法の円筒に成形しておき、そこにマットを装着した担体を、マットを圧縮しながら挿入することでキャニングする方法である。ケースが円筒であることと、マットを担体中心方向に圧縮することから面圧分布は均一化されるが、ケースに挿入する際にケース内径以下

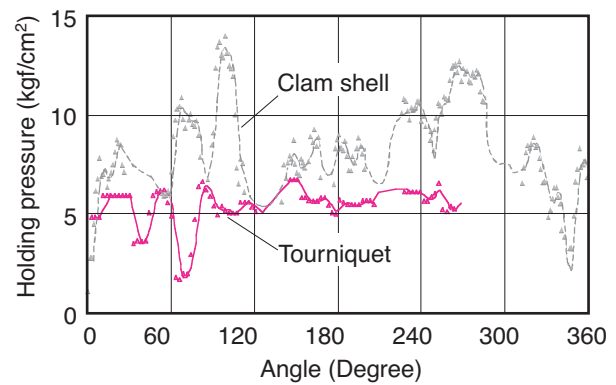


Fig.6 Comparison of clam shell and tourniquet canning techniques

にマットを圧縮する必要があり、キャニング過程において面圧上昇が生じる。

以上の内容をケース構造の比較検討結果として Tabel 1 にまとめた。結果、低面圧キャニングを実現するケース構造として、ターニキットタイプを選択した。また、ターニキットタイプであれば 4.2. で述べるケース径可変制御を容易に行うことができる。

Table 1 Comparison of each case structure to adapt lower level pressure

	Pressure distribution	Increased pressure while canning	Changeable case diameter	Adaptability lower level pressure
Clamshell type	Unevenly	Higher	Difficult	Impossible
Tourniquet type	Uniformity	Lower	Easy	Possible
Insertion type	Uniformity	Higher	Difficult	Impossible

4.2. マット充てん密度の一定化

マットの発生する面圧は圧縮時の充てん密度で決まる。担体径、ケース径、マット面密度各々のバラツキにより充てん密度バラツキが発生し面圧が変化する。面圧を一定化するにはそれらの部品バラツキを吸収する必要がある。そこで、面圧の一定化を効率よく実現する方法を検討するために、各部品のマット充てん密度への影響度合いを算出した。マット充てん密度は次式にて求められる。

$$G.B.D. = \frac{W.A.}{CL} = \frac{2 \times W.A.}{D_{case} - D_{cat}}$$

G.B.D. : マット充填密度

W.A. : マット面密度(単位面積当たり重量)

CL : ケースと担体の間のクリアランス

D_{case} : ケース内径

D_{cat} : 担体外径

3つのパラメータのうち1つをその部品の量産データをもとにバラツキ範囲で変動させ、他の2つを固定して充填密度の変化を計算し、パラメータ毎にその変動幅を比較した。結果を Fig.7 に示す。担体径は押し出し成形時の寸法と焼成時の収縮量により変化してしまうため、寸法の変動幅がケースの寸法変動幅の5倍以上と大きい。従って、担体径がマット充填密度の変動に与える影響が最も大きく、この寸法バラツキを吸収することが効率的である。

以上の検討結果より、個々の担体径を測定し、ケース径をそれに合わせて可変調節することができるターニキットタイプが優れたキャニング方式であるといえる。この方式を採用することにより、マット充填密度の変動幅を 0.062g/cm^3 低減することができ、ケース径を一定とする場合に比べてマット充填密度変動量すなわち面圧変動量を34%低減できた(Fig.8)。

なお、ターニキットタイプのキャニング方法としては上述の寸法で管理する方法に対し、ベルトをケースに巻きつ

けて一定荷重で引っ張ることでキャニングする方法も考えられる。定荷重とすることで部品バラツキを吸収し保持面圧均一化を狙ったアイデアであるが、ケースの弾性、ベルトとケースの摩擦、荷重変動、等のバラツキ影響因子が生じることで、面圧 5kgf/cm^2 以下を目標とした低面圧キャニングとしては有効ではない。

4.3. マット劣化の抑制

最後に、劣化後に必要な保持力を得るための保持材の改良について説明する。現行量産の保持材は、アルミナーシリカのセラミック繊維にパーミキュライトを配合したものである。パーミキュライトとは、金属イオン等を含んだ雲母の平面状結晶が積層構造をなした天然鉱物であり、高温時に適度な膨張特性を有するものをマットに使用している(Fig.9)。パーミキュライトは、ステンレスの金属ケースと

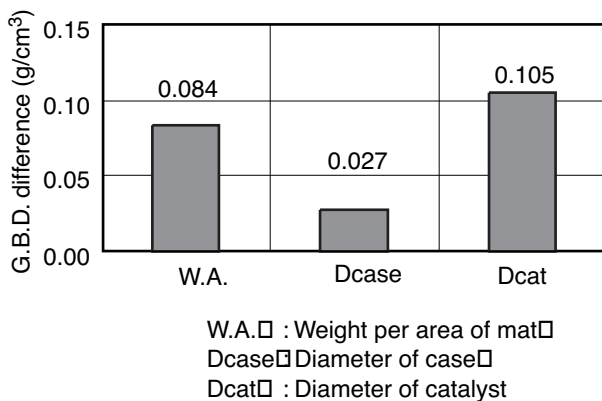


Fig.7 G.B.D. difference effect of each parts' variability

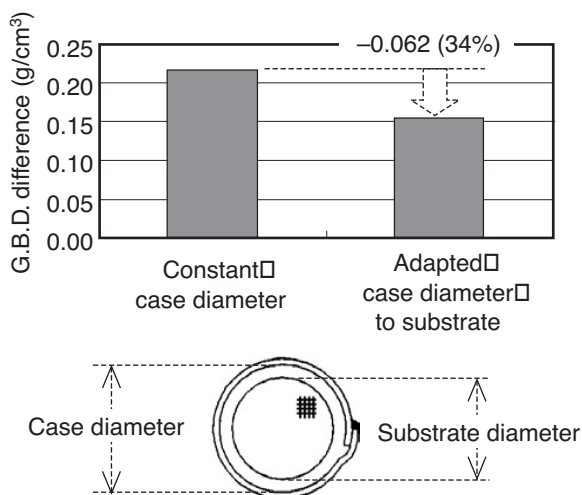
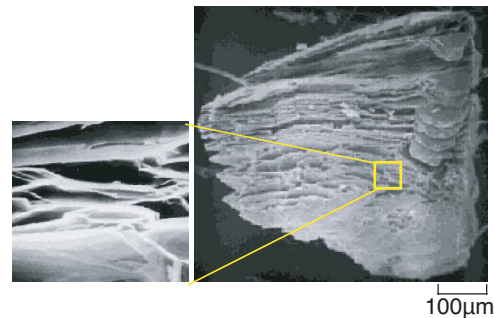


Fig.8 The effect of adapted case diameter to substrate



Chemical formula of vermiculite (example)
 $(\text{Mg}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{Ti}^{4+}_{0.05}\text{K}_{0.1})(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.3})\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_{1/2} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

Fig.9 The microscope photograph of expanded vermiculite

セラミック担体との熱膨張差によって高温時にクリアランスが増大し、保持面圧が低下するのを防ぐ目的で配合している。アルミナーシリカ繊維は、アルミナ含有率が約50%の非晶質材料で、断熱材等に用いられる比較的安価なセラミック繊維である。このようなセラミック繊維は、アルミナシリカの高温融体を圧搾空気または遠心力で繊維状に固めたもので、極めて不規則な構造すなわちガラス状態となっている。ガラス状態とは、液体が過冷却によって結晶化することなく固体に近い粘度に達した状態をいい、このような状態の物質は、加熱することによって軟化・流動・結晶化といった状態変化をおこす。マットのように繊維に強い荷重がかかった状態では、 900°C 以前から軟化による収縮によって繊維の折れや変形が生じる。また 900°C 以上では、ムライト結晶が析出して極端に収縮し、折れや変形による機能低下が著しい。従って、マット改良においては耐熱性に優れた繊維の選定が不可欠である。そこで 900°C 以下での収縮がほとんど無く、適度な弾性を有する繊維として、アルミナ含有

率が高く、結晶化率の小さいもの(以下、アルミナ繊維という)を検討した。Fig.10 にベンチ耐久試験後の繊維の状態(SEM 写真)を示す。マット温度は高温部分で 800℃であったが、アルミナシリカ繊維では折れや変形が発生していることが確認された。この様な状態が多く発現すると、マットは弾性を失って面圧が低下し必要な保持力が得られなくなる。一方、アルミナ繊維は折れや変形が見られず、高温で使用されても弾性が低下しにくい材料であることが分かった。

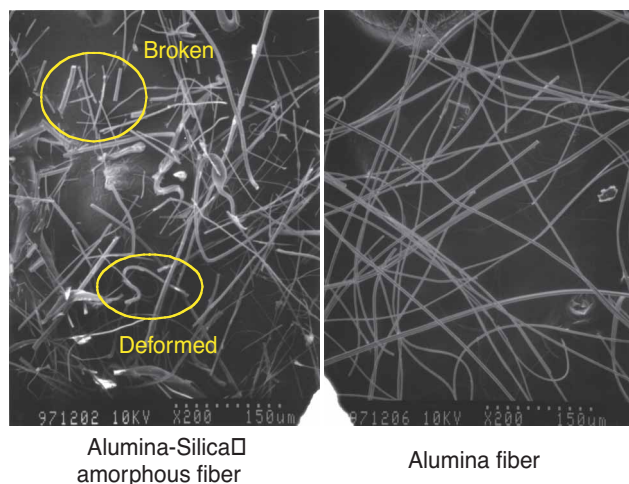


Fig.10 Fiber condition after bench durability test

Fig.11 に面圧保持性能の比較テスト結果を示す。加熱・冷却の繰り返しと同時にケース熱膨張に相当するクリアランスの変化をマット単体に加え、ロードセルで検出した荷重から、面圧の保持率を算出したものである。この結果から、アルミナ繊維を用いたマットの面圧保持性能が優れていることがわかる。また、ベンチ耐久後の繊維の状態を観察した結果も耐久前の初期状態との差異は認められなかったことから、耐熱性が向上していることが確認された。

このアルミナ繊維を使用し、さらに面圧保持性能の向上を図った。

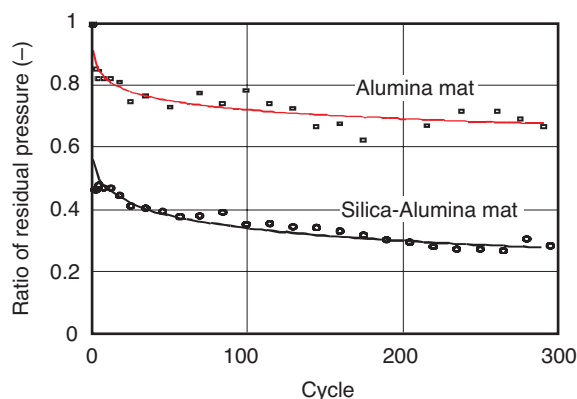


Fig.11 Durability test on thermal cyclic condition

温度変化とクリアランス変化を与えた面圧試験の結果を Fig.12 に示す。パーミキュライトを配合したアルミナシリカ繊維からなるマット(以下、従来マットという)は、1 サイクル目高温時に最大面圧を発生する。アルミナ繊維マットは初期常温時点で最大面圧を発生する。ともに最大面圧比を 1 とし、5 サイクルまでの面圧保持率を求めた。従来マットでは高温時 2 サイクル以降の面圧低下が大きく、5 サイクル目で面圧保持率は 30% になっている。一方、アルミナ繊維マットはパーミキュライト未配合のため、高温時のクリアランスの増大により面圧低下が生じ、高温時の面圧保持率は 30% になっている。繰り返しによる面圧低下はほとんどみられないものの、結果としては面圧保持性能は改善されていない。

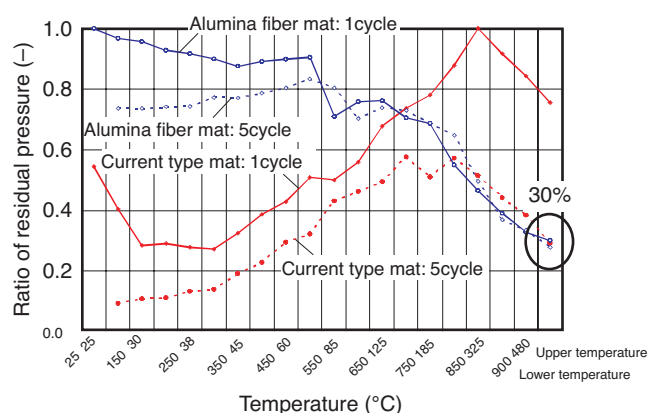


Fig.12 Pressure test on thermal cyclic condition

このことよりケース熱膨張への追従の必要性が分かり、Fig.13 に示すような 2 層構造を検討した。高温となる担体側に耐熱性の高いアルミナ繊維マットを配置し、ケース側に従来タイプのマットを配置した。従来タイプマットのパーミキュライトがケース熱膨張時の面圧低下を防ぐと

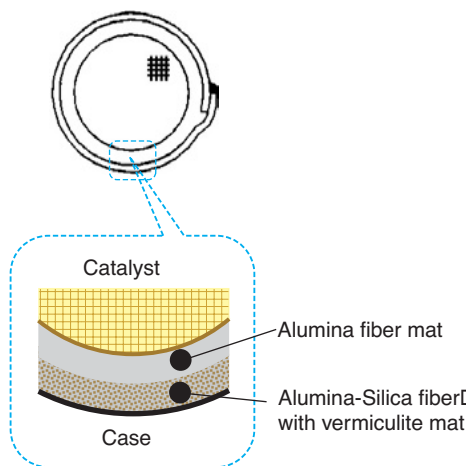


Fig.13 Illustrating of double layer mat

もに、アルミナ繊維マットが断熱材となって劣化を抑制する。また、アルミナ繊維マットもその弾性により保持面圧を発生する。この2層構造化により、高温時のケース熱膨張状態でも面圧が低下せず、かつ、劣化による面圧低下も抑制できる。

次に、パーミキュライトの配合量および2層の面密度比率の最適化を行った。

先に述べた様にパーミキュライトは高温時のケース熱膨張による面圧低下を防止するために配合しているが、その量が少ないと十分に効果が出ず、逆に多すぎると膨張力過大となってしまう。よって、パーミキュライトは過不足なく配合することが望ましい。Fig.14 は、温度差を伴った上下熱盤にマットを挟み込み、熱盤温度に依存してクリアランスを増大させた条件において、熱盤温度と2層マットの面圧変化の関係を確認試験したものである。パーミキュライトが膨張する前はゆるやかに面圧低下しているが、上下の平均温度が350°Cになるころから面圧上昇に転じ、600°C付近で最高面圧に達する。パーミキュライト配合量の異なるマットを試作し、常温時の面圧と600°C付近の最高面圧との差を確認試験した。この試験の結果、パーミキュライトを2層トータルの面密度において10~15%配合することによって、初期常温時の面圧と高温時の最高面圧が同等になることが分かった (Fig.15)。

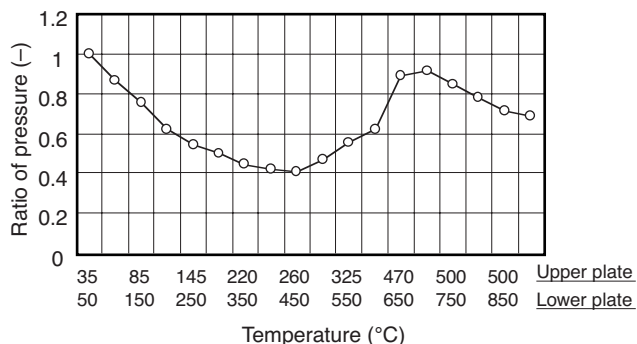


Fig.14 Pressure balance of room temperature and high temperature

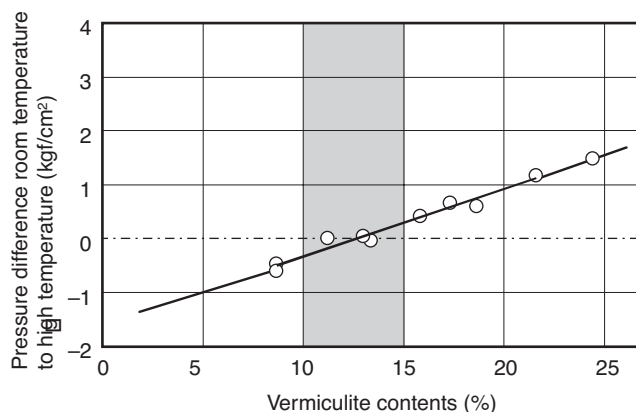


Fig.15 Best content of vermiculite

ここで設定したパーミキュライト配合量を基に、今度は2層マットの面密度比率を検討した。アルミナファイバーマットの面密度を変化させた2層マットを作製し、Fig.14同様の温度変化とクリアランス変化を与えた条件の繰り返しテストを行って600サイクル後の面圧を求めた。その結果 Fig.16 に示す通り、2層の比率(アルミナ繊維マット：従来タイプマット)が4:6の場合に最高の面圧保持性能が得られることが分かった。アルミナ繊維マットの面密度比率が高い程サイクル毎の高温時の面圧低下は小さくなるが、40%を超えるとその効果は小さくなっていく。これは、従来マット層に対する断熱層としての寄与度合いが小さくなることによると思われる。一方、アルミナ繊維マットの面密度比率が高いと、1サイクル目の高温時最高面圧到達後の面圧低下が若干大きくなる傾向にある。本来マットは面圧が最高点に達した後わずかに面圧低下を生じるものであり、これをマットのクリープ特性と呼んでいる。特に1サイクル目高温時は、マット内に繊維の粘結材として入れているバインダーが焼失し、繊維がバインダーの拘束から開放されることや、繊維自身が熱膨張することによって動き、荷重が弱くなるように再配置が起こり、クリープが大きい。このことから、アルミナ繊維は折れ・変形が少なく、従来マットに比べると1サイクル目高温時のクリープが大きくなると推定される。結局、サイクル毎の高温時の面圧保持性能と1サイクル目高温時のクリープによる面圧低下が相殺され、初期常温から600サイクルの全過程において、40%が最も面圧保持性能が高くなっているものと考えられる。

以上の結果をまとめると、2層マット構成成分の最適比率は次式で表される。

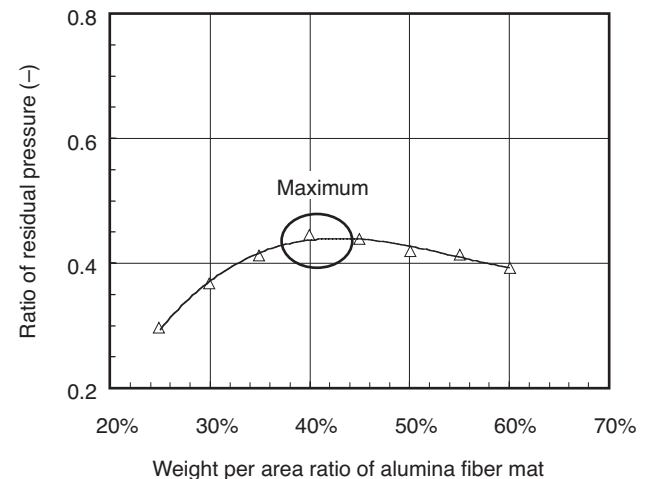


Fig.16 Pressure keeping performance with weight per area ratio of alumina fiber mat

$$\begin{aligned} W.A(\text{total}) &= W.A(a) + W.A(c) \\ &= W.A(a) + W.A(cf) + W.A(cv) \end{aligned}$$

$$W.A(a)/W.A(\text{total}) = 40\% (\pm 10\%)$$

$$W.A(cv)/W.A(\text{total}) = 10 \sim 15\%$$

W.A(a) : アルミナ繊維マットの面密度

W.A(c) : 従来タイプマットの面密度

W.A(cf) : 従来タイプマットの繊維とバインダーの面密度

W.A(cv) : 従来タイプマットのパーミキュライトの面密度

W.A(total) : 2層マット全体の面密度

最後に、構成成分を最適化した2層マットと従来マットの面圧保持性能比較結果を Fig.17 に示す。従来マットが400サイクルで面圧が0に低下しているのに対し、2層マットは1000サイクルでも約50%という高い面圧保持性能が得られた。

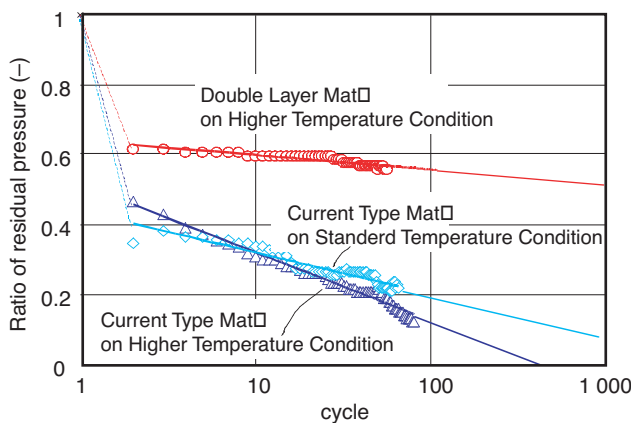


Fig.17 Pressure test on thermal cyclic condition

5. 結言

薄壁担体のキャニング技術の開発を進め、以下の結果を得た。

- ・ターニキットタイプのケース構造は面圧分布を均一化することができ、低面圧キャニングに適している。
- ・ターニキットタイプにおいて、ケース径を担体径に合わせて可変調節することでマット充填密度変化を34%低減し、面圧を一定化することができる。
- ・アルミナ繊維のマットをキャタ側に配置し、2層構造のマットとすることで、マット劣化による面圧低下を抑制することができる。更に2層の比率とパーミキュライト配合比率を最適化することで、常温-高温の繰り返し1000サイクルで50%の面圧保持率を得ることができる。
- ・上記を組合せることで、面圧 5kgf/cm² 以下でのキャニ

ングを実現した。これにより、1200cellのような低強度な薄壁担体を採用することができる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり多大なご協力をいただいた、(株)ユタカ技研、住友スリーエム(株)の関係者の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) Kishi, N. et. al. : Technology for Reducing Exhaust Gas Emissions in Zero Level Emission Vehicles, SAE Paper 1999-01-0772
- (2) Kikuchi, S. et. al. : High Cell Density and Thin Wall Substrate for Higher Conversion Ratio Catalyst, SAE Paper 1999-01-0268
- (3) 菊池伸一ほか：高性能触媒における超高セル密度担体の研究，自動車技術会 学術講演会前刷集，990127

■著 者■



土佐真一



中出純一



岡山竜也