

# Diesel Particulate Filter의 특성 및 제조방법 ( I )

양 진

쌍용중앙연구소 환경자원연구실  
(1998년 10월 15일 접수)

## Fabrication and Characteristics of Diesel Particulate Filters ( I )

Jin Yang

Ssangyong Research Center, Environment & Resources Research Team,  
100 Shinsung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon  
(Received October 15, 1998)

**요 약 :** 경유자동차에 의한 오염물질의 배출은 주로 입자상물질과  $\text{NO}_x$ 가 문제시되고 있는데 특히 입자상물질은 각종 호흡기질환의 원인 등으로 간주되어 이의 규제가 국내외적으로 강화되고 있다. 본 고에서는 이러한 입자상물질을 제거하기 위하여 사용되는 각종 필터의 특성 및 제조방법에 대하여 알아보려고 하였다. 이를 위하여 먼저 경유자동차에서 발생하는 오염물질 및 이의 규제현황에 대하여 다루었으며 각종 후처리장치의 종류 및 개발현황에 대하여 언급하였다. 다음으로 가장 일반적으로 사용되어지는 필터인 세라믹 하니컴 필터를 중심으로 하여 원료 및 소재, 제조방법 그리고 열팽창계수의 조절 등에 대하여 논하였다.

**Abstract :** The atmospheric pollution by diesel emission is mainly attributed to particulate matters and  $\text{NO}_x$ . Their regulation limits have become tighter. This paper reviews the characteristics and the fabrication method of the diesel particulate filter(DPF) which is used to control the particulate matters of diesel emission. First the constituent of particulate matters and the regulation standard are discussed and then the state of the art post-treatment system is reviewed. The materials, the fabrication method and the control of thermal expansion of the ceramic honeycomb filter, which is widely used as the DPF, are also reviewed.

### 1. 서 언

경유 (디젤)엔진은 긴 수명, 고효율, 고출력의 장점을 지니고 있어 교통, 운수, 농공, 중기 그리고 광산용 등의 많은 분야에서 활용되어지고 있다[1]. 이러한 경유엔진을 이용한 경유자동차의 경우 CO 및 HC (hydrocarbon)이 적게 배출되기 때문에 한 때 휘발유 자동차에 비하여 오히려 청정한 엔진으로 평가받았으나 휘발유자동차의 배기가스에 대한 3원 촉매장치가 개발됨으로써 최근에는 국내의 경우 경유자동차에 의한 오염물질의 배출이 전체 자동차 오염물질의 배출중

약 70%를 차지하는 등 대기오염의 주범으로 인식되고 있는 상황이다. 경유자동차의 경우 휘발유차량에 비하여 CO, HC 등은 훨씬 적게 배출하나 주로 탄소가 주성분인 입자상물질 (particulate matter; PM)과  $\text{NO}_x$ 가 문제가 되고 있다. 이 중 특히 입자상물질은 각종 호흡기질환의 원인으로 간주될 뿐 아니라 발암물질로서의 위험성이 존재하며 시정장애의 주원인으로 여겨지고 있다.

특히 국내의 경우 정책적으로 경유의 가격을 휘발유에 비해 상대적으로 저렴하게 책정하였기 때문에 경유자동차의 비율이 다른 나라에 비해 월등히 높은 상태이며('97. 2월, 32%) 또한 각종 버스 및 화물자동차

차 등의 대형경유차량은 입자상물질의 배출량이 많은 뿐 아니라 일반 승용차에 비해 운행시간이 길어 전체 자동차 댓수의 5%에 불과한 대형경유차량이 전체 자동차 오염물질의 50% 이상을 차지하고 있다.

이러한 입자상물질을 저감하기 위한 노력으로 경유자동차를 CNG (compressed natural gas) 등의 대체연료를 이용한 차량으로의 전환노력이 경주되고 있으나 아직은 연구개발단계에 머무르고 있는 상황이다. 또한 경유자동차의 경우도 입자상물질의 배출을 줄이려는 노력이 다각도로 진행되고 있는데 연료의 개선, 엔진의 개선 그리고 후처리장치의 부착 등이 그것이다. 이 중 연료 및 엔진의 개선기술은 입자상물질을 저감시키는 데 상당한 기여를 하고 있으나 근본적으로 오염물질을 제거하는데 한계가 있어 앞으로 점점 강화되는 규제를 만족시킬 수 없을 것으로 판단된다. 한편 후처리장치의 경우 엔진에서 연소된 배기가스를 정화하는 장치로, 배출되는 오염물질을 근본적으로 제거할 수 있는 것으로 예상되어 국내외적으로 연구개발 및 실증시험이 활발히 진행되고 있다.

이러한 후처리장치의 기능은 크게 두가지로 분류할 수 있는데 입자상물질을 포집하는 여과기능과 포집된 입자를 다시 제거하는 재생 (regeneration) 기능으로 분류할 수 있다. 이러한 여과 및 재생은 일반적으로 입자상물질을 포집, 여과하는 필터 (diesel particulate filter: DPF) 상에서 발생하며 따라서 필터는 이러한 후처리장치에서 핵심적인 부품이라 할 수 있다. 후처리장치용 필터로는 여러가지 특성과 형상을 가진 다양한 제품이 개발되고 있는데 그 재료로는 배기가스의 고온을 견딜 수 있는 세라믹과 금속이 주로 사용되어진다. 이 중 특히 세라믹필터는 고온특성과 내부식성 등 여러 특성이 우수하기 때문에 후처리 장치용 필터로서 가장 많이 사용되고 있는데, 이러한 세라믹필터는 후처리장치용으로 뿐만 아니라 각종 발전소, 소각로 등의 고온가스용 필터, 정수, 폐수처리 등의 수처리용 필터, 멤브레인의 지지체 (support), heat exchanger, 각종 촉매의 담체 등 다양한 용도의 활용이 기대되고 있다. 본 고에서는 이러한 세라믹필터를 비롯하여 다양하게 개발되고 있는 각종 DPF용 필터의 특성 및 제조방법을 중점적으로 다루어 보고자 하였으며 그 외 입자상물질과 규제현황, 후처리장치 개발현황에 관해서는 비교적 간략히 서술하였다.

## 2. 입자상물질 및 규제현황

경유자동차에서 배출되는 화학물질은 확인된 물질만도 100여종이 넘는 것으로 알려져 있으며 이 중 대

표적 공해물질로 분류될 수 있는 것은 CO, HC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 및 입자상물질이다. 이 중에서 CO 및 HC는 경유엔진의 공연비 (air-fuel ratio)가 높아 거의 완전히 산화됨으로써 휘발유자동차에 비해 매우 낮은 농도로 배출되기 때문에 더 이상의 처리가 필요없다. NO<sub>x</sub>의 경우 휘발유자동차에 비하여 경유자동차가 적게 배출하나 최소농도는 비슷하여 이를 제거할 필요성이 있으며 입자상물질의 경우 휘발유자동차에 비하여 근사적으로 30-100배의 많은 양을 배출한다[2].

입자상물질의 경우 그 크기가 통상 직경 1 μm 이하이며 0.0075-0.056 μm 및 0.056-1.0 μm의 크기에서 주로 분포하는 bimodal distribution을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[3]. 이러한 입자상물질은 일반적으로 dilution tunnel을 통해 입자를 포집한 후 중량분석을 통하여 분석되는데 TPM (total particulate matter)은 주로 탄소로 이루어진 고체 (solid)와 HC (hydrocarbon)으로 이루어진 SOF (soluble organic fraction) 그리고 황화합물로 이루어져 있다. 이 중 고체 (solid)는 sol, solid particulate나 soot라고도 불리우는데 한 입자의 평균 크기는 0.025 μm이나 이들이 20-100개의 집합체 (agglomerate)를 이루어 전형적인 집합체의 크기는 0.1-1.0 μm이며, 배기가스중에는 이러한 개개의 soot와 이들의 집합체가 같이 혼재되어 있다[4]. SOF는 이러한 탄소 입자에 흡착되거나 응축되어 있으며 유기용매에 가용성인 성분으로 대부분 다핵 방향족 탄화수소 (polynuclear aromatic hydrocarbon; PAH)와 니트로 다핵 방향족류 (nitro-PAH)로 구성되어 있다[5]. 또한 황화합물은 대개 황산으로 존재하거나 금속과 결합되어 있는데, 연료중에 포함되어 있는 황은 산소분위기하에서 SO<sub>2</sub> 및 SO<sub>3</sub>를 형성하며 SO<sub>2</sub>는 연소실의 고온분위기하에서 그리고 SO<sub>3</sub>는 온도가 더 낮은 배기파이프에서 잘 생성된다. 이 때 물이 존재하면 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 기상이 생성되며 이러한 황산과 금속이온 황산염이 주로 sulfate (SO<sub>4</sub>)를 형성하는 것으로 알려져 있다[4, 6].

이러한 입자상물질은 앞서 언급한 바와 같이 매우 미세하기 때문에 호흡시 폐 깊숙히 침투하여 장시간 체류한다. 또한 여러 종류의 다핵 방향족 탄화수소 (PHA)중 일부 물질들은 발암물질로 알려져 있으며 쥐를 대상으로 한 실험에서도 입자상물질은 폐종양을 형성하는 것으로 밝혀진 바 있다[7]. 아울러 입자상물질의 주성분인 탄소입자는 빛의 반사와 흡수에 큰 영향을 미치며 대기중 다른 입자보다 3-4배나 큰 빛의 소멸계수를 가지고 있어 시정장애를 일으키고 또한 매연자체가 기름기가 있는 검은 물질이므로 물체표면에 쉽게 달라 붙어 건물, 피부 등을 쉽게 더럽힌다[8].

한편 국내 및 국외를 막론하고 경유자동차의 배출

가스 허용기준은 그에 의한 대기오염이 점점 심각해짐에 따라 단계적으로 강화되는 추세이다. 배출규제는 주요 선진국이 국내보다 엄격하며, 국내의 규제도 국내 대기오염과 자동차수출시장 등을 고려하여 선진국을 따라가는 경향이다[9]. 국내의 경우 경유자동차의 배출가스 규제를 '84년 7월부터 실시한 후 그간 여러 차례 배출가스 허용기준을 강화하여 왔으며 '96년 이전은 농도규제를 실시하다가 '96년부터 중량규제를 실시하고 있다. '96년 우리나라의 중형 경유자동차의 입자상물질 규제는 미국 '90년 수준의 약 170 %, EU '93년 수준의 80%가 완화된 수준이다. 그러나 2002년 이후에는 미국, EU 등과 같은 선진국수준으로 규제가 강화되며 시내버스에 있어서는 '98년에 EU의 '93년 수준, 2000년에 EU의 '96년 수준보다 더 엄격한 수준으로 규제가 강화될 예정이다[7]. 또한 이러한 규제와 더불어 후처리장치의 부착시 장기저리의 융자지원이나 경유차량 등에 부과되는 환경개선부담금의 면제, 매년 단속 면제조치 등의 행정적인 조치도 함께 검토되는 등 경유차량에 의한 오염을 줄이려는 노력이 다각도로 진행되고 있다.

### 3. 후처리장치 개발현황

경유자동차에서 배출되는 입자상물질,  $\text{NO}_x$  및  $\text{SO}_x$  등을 줄이기 위해서는 고압분사, 배기가스 재순환 (EGR; exhaust gas recirculation), 분사시기의 조정 등 엔진 개선 및 연료의 저유황화 등에 의하여 어느 정도까지는 목적을 달성할 수 있으나 점차 강화되고 있는 배기가스 규제치를 만족시키기 위하여는 대부분의 경유자동차에 후처리방법에 의한 제거장치가 필요한 것으로 알려져 있다. 또한 경유자동차의 경우 입자상물질과  $\text{NO}_x$ 의 배출은 역수관계에 있어 입자상물질을 줄이려고 노력하면 반대로  $\text{NO}_x$ 의 배출이 증가되기 때문에 엔진개선에 의한 방법만으로는 한계가 있으며 따라서 후처리방법이 더욱 각광을 받고 있는 상황이다[10].

경유자동차에서 배출되는 입자상물질을 제거하는 방법은 기본적으로 필터를 사용하여 입자상물질을 포함한 배기가스가 다공성필터를 통과시 여과되어 입자상물질이 제거되도록 하는 것이다. 이러한 필터로는 세라믹 및 금속 등을 이용한 다양한 필터가 연구, 개발되고 있는데 이의 설명은 다음 장에서 자세히 다루었다. 한편 입자상물질이 필터에 포획 (trap)되어 필터의 벽에 쌓이면 배압 (back pressure)이 증가하게 되어 엔진의 성능을 떨어뜨리고 연료소비율이 증가하게 된다. 따라서 이를 주기적으로 제거하여 필터를 재생시켜야 한다.

필터의 재생은 축적된 입자상물질을 연소 등의 방법으로 주기적으로 제거함으로써 필터의 성능을 다시 갖도록 하는 과정이다. 입자상물질을 연소시키기 위하여는 이들의 온도를 착화온도까지 올려야 하는데 보통 산소가 충분한 경우 입자상물질의 착화온도는 500-600°C이고 산소가 없는 경우에는 착화온도가 증가한다. 그러나 경유엔진에서 배출되는 배기가스의 온도는 일반적으로 100-350°C로 매우 낮아 배기가스의 열량만으로는 입자상물질을 착화시킬 수 없다. 물론 고부하상태하에서는 배기가스의 온도가 높아져 자연 재생 (self-regeneration)이 발생할 수도 있으나 일반적으로 입자상물질을 연소시키기 위하여는 외부에서 열을 공급하던지 아니면 입자상물질의 착화온도를 배기가스의 온도만으로 연소시킬 수 있는 수준까지 내려야 한다[2].

이 중 배기가스의 온도를 올리는 방법으로는 전기히터나 오일버너 등을 사용하여 외부에서 에너지를 공급하는 방법과 엔진의 throttling에 의하여 일시적으로 배기가스의 온도를 올리는 방법 등이 있다. 여기서 throttling이란 흡기와 배기 throttling으로 나눌 수 있는데 통상 쓰이는 배기 throttling의 경우 배기관에 밸브를 장착하여 일시적으로 배기가스의 흐름을 억제하고 엔진의 부하를 증가시켜 결과적으로 배기가스온도를 높임으로써 연소시키는 방법이다. 이와 같이 필터 트랩 (filter trap)의 온도를 상승시켜 이를 재생시키기 위하여는 통상적으로 자동으로 조절되는 두 개의 트랩을 사용하여 한 개의 트랩에서 입자상물질이 축적되는 동안 다른 트랩에서는 필터를 가열하여 이를 재생시킨다. Fig. 1[11]은 전기히터를 이용하여 재생하는 후처리장치 시스템의 모양을 개략적으로 나타낸 것이다.

한편 입자상물질의 착화온도를 떨어뜨려 필터를 재생하는 방법에는 첨가제를 주기적으로 분사하던지 아니면 연료에 첨가제를 섞는 연료첨가제방법과 필터의 벽에 촉매를 피복시켜 입자상물질을 낮은 온도에서 연소시키는 방법이 있다. 이 중 연료첨가제로는 구리,

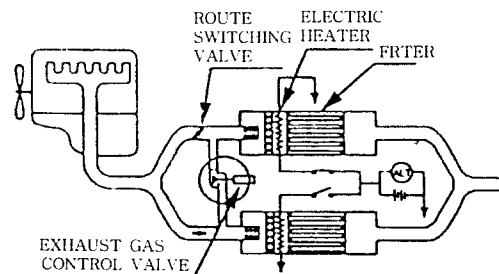


Fig. 1. Schematic of a diesel particulate system utilizing electric heater regeneration.

망간, 세륨 및 철 등의 유기화합물을 주로 사용하고 촉매로는 귀금속이나 비귀금속 산화물을 사용한다[2]. 이러한 재생방법 외에도 다양한 재생방법이 존재하는데, 배기가스의 흐름과 반대방향으로 고압의 공기를 분사하여 입자를 탈리한 후 포집된 입자를 히터로 입자를 연소시켜 제거하는 리버스 플스 에어 (reverse pluse air)방식도 많이 적용되고 있다. 일반적으로 이 방법은 세라믹 하니컴 필터[12-14]나 멤브레인을 코팅한 하니컴 필터[15-18] 그리고 크로스 플로우 필터 (cross flow filter)[19-21]에 많이 적용되는데 하니컴이 고정되지 않고 회전하면서 하니컴의 일부분에 압축공기를 가해 재생을 시키는 방법[15] 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 이외에 플라즈마 또는 마이크로웨이브[22] 등을 사용하는 방법도 일부 연구되고 있으며 전술한 여러 가지 방법을 혼용하여 사용하는 경우도 많다. 이들 중 일부의 장단점을 Table 1[23]에 간략히 기술하였으나 이는 일반적인 결과를 나타낸 것

으로 실제 시스템의 설계나 사용되어지는 필터의 종류에 따라 그 결과는 다양하게 나타날 수 있다.

일반적으로 재생특성에 영향을 미치는 인자로는 배기가스의 온도, 산소농도, 유동속도 그리고 축적된 입자의 양 등이 있다. 이 중 배기가스는 그 온도가 높을수록 재생이 빠르며 완전재생이 가능하나 너무 높은 온도는 필터트랩의 내구성에 영향을 미친다. 이와 같이 배기가스의 온도는 재생과 밀접한 관계가 있기 때문에 가능한 한 높은 온도를 얻기 위하여 엔진에 가까운 쪽에 필터트랩을 설치하기도 한다. 산소농도의 경우 그 값이 높을수록 재생시 최고온도는 높아지는데, 보통 산소농도가 2%이상일 경우 재생이 가능하고 5%이상이면 좋은 재생효과를 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 배기가스의 유동속도의 경우 그 속도가 빠를수록 재생시 필터내의 최고온도는 낮아지며 이는 유속이 증가함에 따라 재생에 의한 열이 대류열전달에 의해 손실되기 때문이다. 따라서 유속

Table 1. Types of the Regeneration System

재생방식	장점	단점
전기히터 방식	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 시스템이 간단</li> <li>- 연속적, 비연속적 재생이 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- battery의 전원을 사용하므로 충분한 에너지 사용에 제약</li> <li>- 히터의 모양에 따라 미연소 입자가 필터내에 남아 있을 수 있음</li> <li>- 재생시 필터에 손상을 줄 수 있는 고온의 발생을 억제하기 위한 많은 변수의 조절이 필요</li> <li>- 히터 및 관련부품의 내구성 결여</li> </ul>
버너방식	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 경유버너 사용으로 별도의 연료원 불필요</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 연료노즐이 각종 입자 등에 의해 막힐 수 있으며 이 경우 오작동 발생</li> <li>- 시스템이 전반적으로 복잡하며 고가</li> <li>- 재생시 필터에 손상을 줄 수 있는 고온의 발생을 억제하기 위한 많은 변수(버너 가스온도 등)의 조절이 필요</li> </ul>
첨가제 방식	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 입자상물질의 연속적인 연소로 필터의 손상발생 감소</li> <li>- 재생속도가 빠름</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 첨가제 자체의 활성만으로는 입자상물질의 재생이 불충분</li> <li>- 첨가제에 의한 2차 환경오염 우려</li> <li>- 연료에 첨가시 엔진 및 윤활유 등에 대한 내구성 손상 및 연료의 변질 우려</li> <li>- 첨가제 분사장치 사용시 별도의 부가장치 필요</li> </ul>
촉매방식	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 시스템이 간단</li> <li>- 저가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 촉매자체의 활성만으로는 입자상물질의 재생이 불충분</li> <li>- 장기 사용시 촉매의 열화나 내구성저하 우려</li> <li>- 입자상물질을 다량 포함한 배기가스에 대한 저감을 저조</li> </ul>

이 빠를 경우 재생효율은 감소하지만 높은 온도의 상승이 방지되는 등 필터의 내구성에는 좋은 영향을 미치게 된다. 반면 아이들링 현상 등에 의해 배기가스의 유동속도가 느리고 많은 산소가 공급되어질 경우 재생온도가 급격히 상승하여 필터에 손상이 가해질 수 있다. 한편 축적된 입자량의 경우 그 양이 많을 경우 배압이 상승하고 엔진성능의 저하를 초래하여 연료소모율을 상승시킬 뿐 아니라 재생시 높은 발열에너지에 의하여 필터의 용융이나 균열을 초래하게 된다. 또한 축적된 입자의 분포도 중요한데 일부분에 축적된 입자는 국부적인 발열 (hot spot)을 일으켜 그 부분이 녹거나 균열발생의 원인이 될 수 있다. 따라서 가능한 한 입자의 축적량이 적은 상태에서 자주 재생시키는 것이 바람직하나 이 경우 재생을 위한 에너지소모량이 많아지므로 이들의 적절한 조절이 필요하다[24].

#### 4. 후처리장치용 필터의 특성 및 제조방법

경유자동차의 후처리장치용 필터로서는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다. 즉 여과효율이 우수해야 하고 배압이 적어 가능한 한 연료소모율을 상승시키지 말아야 하며 배압상승속도가 적어야 한다. 또한 부피가 작아야 하며 재생시 발생하는 온도를 견딜 수 있는 내열성을 가져야 할 뿐 아니라 내구성이 좋아야 한다[25]. 이러한 특성을 만족시킬 것으로 기대되는 필터로서는 세라믹 하니컴 필터 (ceramic honeycomb filter), 세라믹 화이버 캔들 필터 (ceramic fiber candle filter), 세라믹 폼 (ceramic foam), 세라믹 크로스 플로우 필터 (ceramic cross-flow filter), 와이어 메쉬 필터 (wire mesh filter) 등이 있으며 그 외 다양한 재질 및 형상의 필터가 개발되고 있다.

이들 필터의 여과기구로서는 충돌 (impaction), 차단 (interception) 그리고 확산 (diffusion) 등이 있는데 이 중 충돌이나 확산은 세라믹 화이버 캔들 필터 등의 화이버필터와 와이어메쉬의 여과기구로 입자들은 이러한 필터의 필라멘트에 충돌하여 필라멘트의 표면이나 표면에 미리 포집된 입자에 부착된다. 또한 일부 입자들은 확산에 의해 필라멘트나 미리 포집된 입자의 표면으로 이동하여 포집되어진다. 이러한 필터는 상대적으로 낮은 배압을 보여주나 여과효율이 낮고 입자들을 제거하기 (blow-off)가 힘들다. 한편 차단은 다공성물질에서의 주 여과기구로서 입자들이 기공을 통과시 차단되어지고 축적된 입자들이 다시 필터의 역할을 하여 입자들이 필터의 표면에 축적되어진다. 이 기구는 여과효율과 blow-off특성이 좋으나 배압과

배압의 증가속도가 높은 단점이 있는 것으로 알려져 있다[25].

Table 2[26]는 앞서 언급한 필터의 종류 및 장단점을 나타낸 표이다. 이 중에서 가장 보편적으로 사용되는 것은 하니컴 필터로 본 고에서는 대표적인 세라믹 하니컴 필터를 중심으로 각종 필터의 제조 및 개발현황에 대해 기술하였다.

#### 4.1. 세라믹 하니컴 필터

세라믹 하니컴 필터는 일반적으로 많이 사용되고 있는 휘발유자동차용 하니컴 (flow-through honeycomb)을 필터화한 것으로 1979년 처음으로 제조되어 공급되기 시작되었으며 승용차, 버스, 트럭 외에 광산용차량 등의 off-road 차량, 지게차(forklift), 정지용 엔진 (stationary engine), 소방차 등의 비상용차량 그리고 선박 등 경유차량 및 엔진에서의 사용을 목표로 개발되었다[1]. 이 필터는 세라믹 모노리쓰 필터 (ceramic monolith filter)라고도 불리우는데 여러 가지 모양의 하니컴 필터[27]가 고안되었으나 그의 대표적인 모양을 Fig. 2[14]에 도식적으로 나타내었다. 그림에서와 같이 하니컴필터는 flow-through honeycomb의 양 끝단을 서로 엇갈리게 체크무늬모양으로 밀봉한 것으로 배기가스가 필터를 통과시 끝단이 막혀 있기 때문에 반드시 다공성의 벽을 통과하여 지나가야만 한다. 이 과정에서 입자상물질은 다공성벽에 의해 여과되어 벽에 축적되며 여과된 청정가스는 대기중으로 방출된다. 이 때 벽에 쌓여진 입자상물질은 다시 필터로 작용하여 여과효율을 증가시키는 것으로 알려져 있으며[26] 입자상물질의 여과가 벽을 통하여 발생하기 때문에 wall-flow filter라고도 불리운다.

Table 3[28, 1]은 여러 종류의 하니컴 필터 중 대표적인 제품의 특성을 나타낸 것으로 필터크기의 경우 다양한 제품이 생산되고 있으나 전형적인 필터의 크기는 지름 5.66 inch×길이 6 inch(144×152mm; 2.5 liter)라 할 수 있다. 이러한 하니컴 필터의 경우 그 표

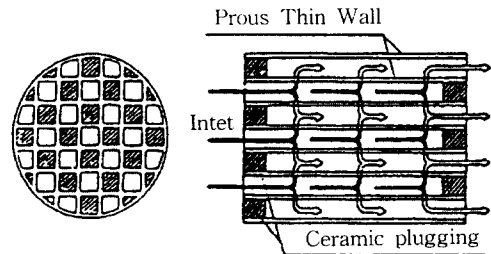


Fig. 2. Schematic of wall-flow type diesel particulate filter.

Table 2. Types of Diesel Particulate Filters

Types of DPF	Advantages	Disadvantages
ceramic honeycomb filter (wall-flow monolith)	- high efficiency - can be catalyst-coated	- moderately high backpressure - very high backpressure rise rate - cracking due to thermal stress
ceramic honeycomb (flow-through monolith)	- low back pressure - can be catalyst-coated - low cost	- lower efficiency
ceramic fiber candle filter	- high efficiency - low backpressure - no thermal cracking	- possible large volume requirement - fiber shedding
ceramic foam filter	- resistant to thermal cracking - low cost - can be catalyst-coated	- high backpressure - lower efficiency
ceramic fiber mat	- very high efficiency - no thermal cracking	- high backpressure - high backpressure rise rate - fiber shedding
metal wire mesh filter	- low backpressure rise rate - self-regeneration capability	- moderately high backpressure - lower efficiency, especially at high speeds
sintered metal	- resistant to mechanical cracking - high efficiency - high thermal conductivity	- high thermal expansion - high cost

Table 3. Structural and Physical Properties of a Typical Ceramic Honeycomb Filter

Structural Properties		Physical Properties	
Cell Shape	Square	Porosity(%)	48
Cell Density(cells/inch <sup>2</sup> )	100	Pore Volume(cc/gm)	0.388
Wall Thickness(mil)	17 (0.43 mm)	Mean Pore Size( $\mu$ m)	12.5
Cell Pitch	2.54 mm	CTE(Z) & CTE(R) ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	3.3, 5.8
Open Frontal Area	34.5 %	MOR(Z) & MOR(R) (psi)	410, 184
Filtering Area	6.5 cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	MOE(Z) & MOE(R) ( $\times 10^6$ psi)	0.75, 0.35

CTE : Coefficient of Thermal Expansion

MOR : Modulus of Rupture

MOE : Modulus of Elasticity

Z : Z-axial axis, R : Radial axis

면적이 다른 필터에 비해 큰 장점이 있으며 배압과 배압상승속도가 높다고 알려져 있으나 배압의 경우 여과효율과 상관관계가 있어 조절이 가능하며 배압상승속도 역시 필터의 크기를 증가시키거나 재생을 자주 할 경우 해결할 수 있다. 가장 문제시되는 것은 열충격에 의한 필터의 균열이나 파손으로, 이러한 열충격은 원기동형태의 필터에서 재생시 필터중심부분의 온도는 높은 반면 열손실이 많은 외부는 온도가 낮아 그 온도차이에 기인하여 발생한다[26]. 이 문제를 해결

하기 위하여 여러 가지의 방법이 모색되고 있는데 재생시스템의 적절한 조절에 의하여 입자의 축적량, 가스의 속도 및 온도 등을 적절하게 조절하기 위한 방법과 필터의 소재 및 구조설계 그리고 포장기술(mounting technique) 등의 향상을 통한 방법으로 크게 분류할 수 있다.

#### 1) 원료 및 소재

세라믹 하니컴 필터의 소재로는 대부분의 경우 코

디어라이트(cordierite;  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )가 사용되는데 이는 코디어라이트의 저열팽창계수, 우수한 내열성 ( $1400^\circ\text{C}$ ) 및 우수한 고온강도를 이용하기 위한 것이다[3]. 즉 후처리장치에서 재생시 고온이 발생되기 때문에 저열팽창계수를 갖는 코디어라이트를 사용함으로써 필터의 내부와 외부간의 열충격을 견딜 수 있도록 한 것이다. 실제 제조되고 있는 하니컴 필터의 화학조성은  $\text{SiO}_2 : 49.7 \pm 1.5 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 36.4 \pm 1.5\%$ ,  $\text{MgO} : 13.5 \pm 1.0\%$ 으로 알려져 있으며 X선 회절에 의한 분석결과는 90%이상의 코디어라이트를 주성분으로 하고 mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )와 alumina 그리고 spinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )이 일부 섞여 있는 조성이다[1].

한편 이와 같은 코디어라이트를 합성하기 위한 원료로는 kaolin, talc, alumina, aluminium hydroxide 그리고 silica 등의 일부 또는 전부가 사용되는데 실제 제조공정에서는 코디어라이트의 stoichiometric 조성과는 다소 다른 조성이 사용된다고 추정된다. 그러나 이러한 조성은 특히 등으로 판단할 수 밖에 없는데 조성에 대한 특허 역시 너무 많이 존재하므로 실제 어느 조성이 가장 적합한가를 판단하기가 쉽지 않다. Table 4 [29-34]는 특허상에 나타난 조성중 그 특성이 우수하거나 또는 조성이 유사하고 사용빈도가 많은 조성들 중 일부를 정리하여 나타낸 것이다.

한편 코디어라이트 외에 SiC를 원료로 한 하니컴 필터 등도 후처리장치용으로 개발되고 있다. SiC를 사용할 경우 배기가스 조건하에서  $900^\circ\text{C}$ 까지 산화가 일어나지 않고 코디어라이트에 비해 고온특성이 우수한 장점이 있어 사용가능한 재생온도의 범위가 넓어지고 재생시 발생하는 필터의 용융이나 균열의 발생이 현저히 줄어드는 것으로 알려져 있다[35]. 또한 SiC는 적당한 전기저항특성을 갖고 있기 때문에 자체의 발열 (self-heating)이 가능하고 온도를 정밀하게 제어할

수 있을 뿐만 아니라 열전도도가 좋기 때문에 재생시 발생하는 필터의 온도구배를 줄여주며 빠른 재생을 가능하게 하는 것으로 보고되어 있다[35, 36, 3]. 그 외에도 SiC는 소결시 코디어라이트에 비해 수축이 적기 때문에 기공크기의 조절이 용이하고 좁은 기공분포를 갖는다는 장점도 가지고 있는 것으로 알려져 있다[35]. 그러나 SiC의 경우 재생시 발생하는 CO를 제거하기 위한 다른 산화촉매가 요구될 뿐만 아니라[36, 3] 코디어라이트에 비해 열팽창계수가 커 균열발생의 우려가 큰 것이 가장 큰 문제점이라 할 수 있다[35]. 따라서 이러한 열팽창계수의 문제를 극복하기 위한 다양한 시도가 있는데 그 중 하나는 여러 개의 SiC 필터 조각 (segment)을 결합한 필터를 사용함으로써 균열을 방지하려는 시도이다. 즉 Okazoe 등[37]은 49개의 사각모양의 SiC필터를 밀봉재로 결합시켜 원기둥형태로 SiC필터를 제조한 결과 재생시 균열이 발생하지 않았으며 배압은 코디어라이트경우에 비해 약 반으로 감소되어 같은 배압이 허용된다면 필터의 크기를 30% 감소시킬 수 있다고 주장하였다.

이외에 저열팽창성의 LAS (lithia-alumina-silica)계 화합물을 하니컴이나 세라믹 폼 등에 이용하려는 시도가 있으나 이 화합물은 일반적으로 화학적내구성이 코디어라이트에 비해 떨어지는 것으로 알려져 있다[38].

## 2) 제조방법

하니컴 필터는 전술한 원료들을 기공특성을 조절하기 위한 조공제 및 성형조제(결합제, 윤활제 등) 그리고 물 등을 첨가하여 혼합, 반죽한 후 일반적인 압출 과정을 거쳐 성형된다. 압출된 시편은 일반적인 대기 상태에서 건조시 수축률의 차이로 인하여 제품의 파괴가 일어나기 쉽고 장시간이 소요되기 때문에 실제 제조시에는 통상 dielectric drying을 실시하며, 건조

Table 4. Examples of Extruded Cordierite Compositions From Various Patents

	ref. 29	ref. 30	ref. 31	ref. 32	ref. 32	ref. 33	ref. 34
Kaolin	-	25.5	25.08	25.15	25.18	15	25.14
Calcined Kaolin	13.53	20.8	21.24	21.17	11.89	31	21.16
Delaminated Kaolin	13.87	-	-	-	-	-	-
Talc	-	40.0	40.08	40.21	40.25	40	40.20
Calcined Talc	36.8	-	-	-	-	-	-
Alumina	28.4	13.7	13.59	13.47	17.65	14	13.50
Silica	7.4	-	-	-	5.03	-	-

**Table 5.** Permissible and Preferable Range of Impurities for Low-expansion Cordierite

Impurities	Permissible Range	Preferable range
Total Alkaline Earth (Ca+Sr+Ba)	0.06 %	0.03 %
Each Alka line Earth	0.02 %	0.01 %
Total Alkali Metal (Li+Na+K)	0.6 %	0.3 %
Iron	0.5 %	
Ti	1 %	0.5 %
CaO+K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O		0.15 %
CaO in Talc	0.3 %	0.15 %

가 완료된 제품은 1340-1450℃[39, 40]에서 일차소결함으로써 flow-through honeycomb을 제조한다. 여기까지는 조공제를 첨가한다는 것 외에는 일반적인 하니컴의 제조와 크게 다르지 않다. 그러나 하니컴필터를 제조하기 위하여는 flow-through honeycomb의 양 끝단의 구멍 (cell)들을 체크무늬 모양으로 선택적으로 밀봉해야 하며 이 공정을 플러깅 (plugging)이라 한다. 만약 현저히 다른 물질로 하니컴의 셀을 밀봉한다면 열팽창계수의 차이 때문에 재생과정중 붕합된 부위가 손상 또는 파괴된다. 따라서 밀봉재료의 경우도 일반적인 소지 (body)의 재료와 조성상에서 크게 차이가 나지 않는 코디에라이트를 사용하는 것이 일반적이다.

이러한 플러깅공정은 제품의 제조시 가장 어려운 공정중의 하나로, 이는 압출후 하니컴의 각 셀의 위치는 균일하다고 볼 수 있으나 이를 소결시 성형밀도의 불균일, 자중, 소결온도의 불균일 그리고 적재시의 위치 등에 따라 하니컴의 벽이 상당부분 불규칙하게 휘는 현상이 발생하기 때문이다. 하니컴 필터의 경우 휘발유 자동차용 flow-through honeycomb에 비하여 일반적으로 벽의 두께가 두껍기 때문에 이런 현상은 다소 덜 발생할 수도 있으나 결과적으로 플러깅을 해야 하는 셀의 위치가 불균일한 현상이 발생하여 자동화가 쉽지 않은 상황이다.

이러한 플러깅공정의 방법은 각 제조회사마다 다른 것으로 알려져 있으나 기존에 발표된 특허 등을 종합해 볼 때 다음과 같은 방법이 적용되는 것으로 추정

된다. 첫 번째는 마스크를 이용하는 방법[41]으로 하니컴의 셀중 밀봉해야 하는 부분에 구멍을 낸 마스크나 또는 밀봉해야 하는 부분에는 구멍이 있고 다른 부분에는 돌기가 형성된 마스크를 사용하는 방법이다. 후자의 경우 이러한 마스크는 신축성이 뛰어난 폴리머로 제조하는데 이는 돌기가 형성된 부분이 하니컴의 일정하지 않은 셀부위로 유연하게 삽입되게 하기 위함이다. 따라서 일정한 압력으로 마스크에 생성된 돌기를 하니컴의 셀에 삽입하고 하니컴 셀위치의 변화로 말미암아 잘 삽입되지 않은 돌기는 인위적으로 마스크를 조정하여 삽입함으로써 마스크상의 구멍이 난 부분이 밀봉재가 투입되어야 하는 셀과 잘 일치하도록 한 후, 반죽 상태의 밀봉재를 마스크의 구멍으로 가압, 주입하여 플러깅을 하는 방법이다.

두 번째의 방법은 천공 등을 이용하는 방법[42]이다. 즉 하니컴의 셀 표면에 종이나 테이프, 폴리에스테르 필름 등을 밀착시킨 후 적당한 도구를 이용하여 밀봉재가 삽입되어야 하는 부위를 한꺼번에 천공하거나 용융시킨다. 그 다음은 위의 경우와 마찬가지로 반죽 상태의 밀봉재를 천공 또는 용융된 구멍으로 가압, 주입하여 플러깅을 하는 방법이다. 첫 번째와 두 번째의 방법에서와 같이 반죽상태의 밀봉재를 사용하는 경우 물의 양이 너무 많으면 건조시 수축에 의해 하니컴과 플러그가 분리되어지고 물의 양이 너무 적으면 반죽의 강도가 너무 높아 하니컴의 파괴우려가 있다. 또한 가압, 주입의 경우 일정한 깊이(통상 10 mm)로 삽입이 되어야 하는데 이를 위하여는 밀봉재의 탈기 및 수분의 균질화가 요구되고 마스크나 테이프 등의 천공시 형성되는 구멍의 모양을 일정하게 유지시키는 것이 필요하다[23].

세 번째 방법은 슬러리를 이용하는 방법[23]이다. 즉 두 번째의 방법 등으로 천공을 형성한 후 밀봉재의 슬러리에 하니컴을 담가 구멍이 나 있는 부위로만 슬러리가 함침되도록 하는 방법이다. 이 방법은 슬러리에 함침시키기 때문에 플러그의 길이 조정이 용이하고 그 길이가 균일하다는 장점이 있으나 건조과정에서 길어 제조시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. 그밖에 천공방법 등을 이용하여 일단 슬러리를 셀의 표면에만 일부 함침시킨 다음 다시 반죽상태의 밀봉재를 이용하여 플러깅함으로써 셀과 밀봉재와의 결합을 향상시키고자 하는 방법[43]도 제시되고 있다.

플러그의 건조가 끝난 하니컴은 밀봉재의 소결을 위한 2차 소결이 실시되어야 하는데 이의 소결온도는 1차소결시와 비교하여 다소 낮아 예를 들면 1210℃에서 30분정도의 시간으로 소결하는 것으로 알려져 있



다[31]. 이와 같은 플라깅 및 2차 소결과정은 하니컴 필터 원가상승의 중요한 요인으로 알려져 있다. 따라서 이를 개선하기 위하여 하니컴의 압출성형체에 직접 플라깅을 한 후 한 번의 소결만으로 제조하는 방법 등이 고려되고 있으나 이 경우 성형체의 강도가 너무 낮아 성형체가 파손되거나 밀봉재가 완전한 밀봉을 하기 힘든 점이 우려되고 있다. 실제 마스크방법 등의 플라깅 방법으로 제조된 하니컴 필터의 경우에도 후처리장치에 사용시 일부 밀봉재가 빠져나가는 상황이 발생하기도 한다. 이 경우 수천개의 셀 중 일부만이 파손된다고 하더라도 이를 통하여 입자상물질이 직접 대기로 방출될 뿐만 아니라 이 부분의 유속이 빨라짐에 따라 부분적으로 입자상물질이 많이 축적되고 그 결과 재생시 국부적인 고온이 발생됨으로써 이 부분이 용융되거나 파손될 위험이 존재한다. 따라서 밀봉재의 밀봉효과를 높이면서 제조원가를 절감할 수 있는 방법의 연구개발이 매우 중요하다 할 수 있다.

### 3) 열팽창계수의 조절

전술한 바와 같이 하니컴 필터의 주성분으로는 저열팽창계수의 코디에라이트가 주로 사용되고 있다. 그러나 열충격에 의한 하니컴 또는 하니컴필터의 파괴를 방지하기 위하여 보다 낮은 열팽창계수가 요구되며 이를 달성하기 위한 다각도의 노력이 경주되고 있는데, 원료 및 조성의 개선, 불순물의 감소, 소결조건 개선 그리고 결정방향의 배열이나 마이크로크래킹(microcracking)을 이용한 방법 등이 그것이다.

먼저 원료의 경우를 보면 활석 등 마그네시아 원료 분말의 크기가 커질수록 코디에라이트의 열팽창계수는 감소한다고 보고되어 있다[33]. 즉 마그네시아 원료 분말이 크고 소결속도가 빠를수록 생성된 액상이 고상으로 잘 확산되어 액상자리는 기공으로 용이하게 변하기 때문에 큰 기공이 형성됨과 동시에 코디에라이트의 형성이 잘 일어나 열팽창계수가 낮아진다. 반면 반대의 경우 즉 마그네시아 원료분말이 작고 소결속도가 느릴수록 마그네시아 입자와 실리카/알루미나 물질의 계면에서 생성된 액상이 액상/고상 계면에서만 코디에라이트를 형성하고 형성된 코디에라이트는 액상으로부터 코디에라이트의 연속적인 형성을 방해한다. 결과적으로 후자의 경우 액상의 점도가 높아져 그 결과 큰 기공이 형성되지 않을 뿐 아니라 코디에라이트의 형성이 방해되어 열팽창계수가 낮아진다. T. Matsuhsa 등[33]은 이 방법을 이용하여 26-80 $\mu\text{m}$ 의 활석입자를 사용시  $1.6 \times 10^6$

/ $^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위)이하의 열팽창계수를 갖는 코디에라이트를 제조할 수 있었으며 이러한 크기 이상의 활석을 사용시에는 오히려 열팽창계수가 증가한다고 보고하였다. 한편 조성의 경우 코디에라이트의 정확한 stoichiometric조성인 경우보다  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{MgO}$ 가 다소 많은 조성이 오히려 열팽창계수가 더 작은 것으로 알려져 있으며[46] 또한 열팽창계수는 함유하고 있는 유리상의 농도에 의존하며 이의 감소가 중요한 것으로도 보고되어 있다[45].

다음으로 불순물의 경우 열팽창계수에 악영향을 주는 물질은  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  그리고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등 주로 알칼리 및 알칼리토류산화물이며 이 중 주로 활석에 포함되어 있는  $\text{CaO}$ [46]는 소결시 액상형성온도를 낮추고 일부 존재하는 유리상을 안정화시킴으로써 코디에라이트의 형성을 방해하여 결과적으로 열팽창계수를 높이는 것으로 알려져 있다[38]. 따라서 실제 하니컴의 제조시에는 이러한 불순물의 조절이 중요한데 특히상에 나타난 이들의 허용범위 및 선호범위를 Table 5 [38, 47]에 나타내었다.

한편 열팽창계수를 낮추기 위하여 사용하는 다른 방법으로 결정방향의 배열을 들 수 있는데, 이는 코디에라이트 열팽창계수의 이방성을 이용한 방법으로 Lachmann과 Lewis [39]가 최초로 제안하여 실용화된 기술이다. 즉 코디에라이트의 결정구조는 엄격하게는 orthorhombic 구조이나 pseudohexagonal로 볼 수 있으며 이의 열팽창계수는 c축방향으로  $-1.10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위), a축방향으로  $2.90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위)로[46], 이러한 이방성을 이용하여 전체적으로 열팽창계수를 줄이는 것이 가능하다. 즉 일반적으로 하니컴은 압출에 의하여 제조되는데 점토원료 등(주로 kaolin)의 분쇄를 통하여 stack형태의 점토를 판상형태로 만든 후 압출을 하면 판상구조의 kaoline결정이 하니컴의 압출방향으로 눕게 되고 따라서 kaoline의 c축은 압출방향과 수직으로 배열된다. 이를 소결시 육각 판상구조의 코디에라이트는 그 c축이 kaoline결정의 c축과 직교되도록 생성된다. 따라서 코디에라이트의 a축 중의 하나는 벽면과 수직하게 배향하게 되며, c축과 다른 하나의 a축은 하니컴의 압출방향, 즉 벽면과 평행한 방향으로 배향하게 된다. 그 결과 하니컴의 얇은 벽의 수직방향, 즉 두께방향으로는 열팽창계수가 큰 a축이 배열하게 되어 하니컴의 기하학적 형상에 의해 하니컴에 미치는 영향이 적게 되는 반면, 모든 벽면방향(압출방향)으로의 열팽창계수는 다른 하나의 a축과 그 값이 작은 c축의 평균값으로 정해져 결과적으로 하니컴의 벽두께 방향으로의 열팽창계수는 다소 증가하더라도 하니컴전체의 축방향이나 반경방향의 열

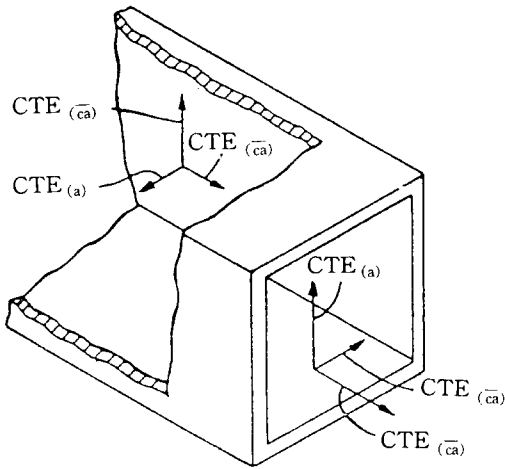


Fig. 3. Coefficient of thermal expansion of cordierite crystals in extruded honeycomb.

팽창계수의 값은 작아지게 된다[48, 49, 39, 46]. Fig. 3 [39]는 이러한 상황을 도식적으로 나타낸 그림으로 CTE(coefficient of thermal expansion)는 열팽창계수를 나타낸다. 이들은 이러한 현상을 이용하여 조성에 따라  $11.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위)이하의 열팽창계수 및 배향된 방향으로의 열팽창계수가  $5.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위)이하인 하니컴을 제조할 수 있었다고 보고하였다[39].

또한 Inoguchi 등[50]은 앞서의 방법과 유사하게 활석을 분쇄하여 (001)방향으로 delamination시킨 판상모양의 활석을 원료로 사용함으로써 특정방향으로의 열팽창계수가  $7.0-10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위)인 코디어라이트를 제조할 수 있었다고 보고하였다. 이 경우 역시 소결시 코디어라이트의 c축이 활석의 c축과 수직되게 위치한다는 점을 이용한 것으로 활석이외의 다른 원료의 경우 판상일 필요가 없으며 활석보다 큰 원료 입자나 다른 판상의 입자가 있으면 활석의 배향성(orientation)을 방해하므로 다른 원료는 판상이 아닌 작은 입자가 선호된다고 하였다. 그 외에 이들은 성형 전에 미리 1100-1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소한 판상모양의 활석을 사용하여 활석중의 물을 미리 제거함으로써 소결수축을 감소시킬 수 있다고 보고하였는데, 이 경우 활석을 분쇄하여 판상모양으로 만든 후 하소하는 것이 중요하며 반대로 하소를 한 후 분쇄할 경우 판상모양의 활석이 생성되지 않아 열팽창계수가 증가된다고 하였다. 이러한 현상의 원인으로 그들은 하소시 활석으로부터 생성되는 enstatite ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )가 활석과 같이 특정한 방향으로 분쇄되지 않아 판상모양을 형

성하지 못하기 때문이라고 설명하였다.

열팽창계수에 영향을 미치는 다른 인자로 소결조건을 들 수 있다. 소결시 코디어라이트의 생성과정은 조성에 따라 다르나 1250-1325 $^{\circ}\text{C}$ 에서 일부 코디어라이트가 생성되고 1325 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 코디어라이트가 급격히 생성되는 것으로 알려져 있다. 이는 상평형도(phase diagram)상에서는 공융점(eutectic temp.)이 1365 $^{\circ}\text{C}$ 이나 사용되는 원료에 포함된 일부 불순물의 영향으로 실제 공정에서는 공융점이 1325 $^{\circ}\text{C}$  정도로 낮아짐을 의미한다. 소결조건중 승온속도가 빠를수록 열팽창계수는 감소하는 경향을 보이고 이러한 경향은 불순물이 많을 경우 더욱 현저한 것으로 알려져 있는데 이는 공융점이상에서의 코디어라이트의 급격한 생성과 관련이 있는 것으로 추정된다[46]. 또한 소결온도의 경우 일반적으로 1340-1450 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 선호되는데 소결온도가 높을수록 낮은 열팽창계수를 갖는 조성의 면적이 넓어지는 것으로 알려져 있으나 1450 $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 forsterite와 mullite 결정이 생성되면서 오히려 열팽창계수가 감소하는 것으로 보고되어 있다[44].

한편 열팽창계수를 낮추고 필터의 파괴를 방지하기 위한 방법으로 마이크로크래킹(microcracking)도 많이 사용되며, 이러한 마이크로크랙은 코디어라이트결정의 축방향에 따른 열팽창계수의 이방성때문에 냉각시 생기는 stress로 인하여 발생한다. 즉 결정이 같은 방향으로 정렬된 도메인(domain)으로 말미암아 큰 이방성이 발생함으로써 마이크로크랙이 발생하는데 일단 마이크로크랙이 발생하면 결정상들의 열팽창을 이크랙이 상충함으로써 결과적으로 열팽창계수가 적어지는 것으로 보고되어 있다. 따라서 도메인크기가 커질수록 마이크로크래킹은 커지고 열팽창계수는 적어진다[47]. 또한 이러한 마이크로크래킹은 잘 알려진 세라믹의 강인화기구중 하나로 균열이 전파시 마이크로크래크와 만나면 균열선단에서의 곡률반경이 증가되고 결국 균열선단에서의 응력이 감소되어 파괴강도가 증가되며 결과적으로 열충격저항성이 증가되는 결과를 나타낸다[51].

이러한 마이크로크래킹을 발생시키기 위한 여러 방법이 개발되었는데 그 중 하나는 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등 강산을 사용하여 코디어라이트상으로부터 MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제거함으로써 마이크로크랙 또는 void를 형성하는 방법이다. Elmer[52]는 이 방법을 사용한 결과 열팽창계수가  $5.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25-1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위)이하로 감소되었으며 highly siliceous phase가 형성되어 strain tolerance(곡강도 대 탄성계수의 비)가 증가됨으로써 열충격저항성이 향상되었다고 보고한 바 있다. 그러나

이 방법은 과도한 leaching시 코디어라이트입계에 silica gel이 형성되어 다시 열팽창계수가 높아지는 것으로 알려져 적절한 조절이 필요하며[52] 또한 산을 취급하기 위한 특별한 시스템이 필요하고 아울러 기계적강도를 저하시킬 우려가 있는 것으로 알려져 있다[45].

마이크로크랙을 얻기 위한 다른 방법으로 고순도의 비정질 실리카를 사용하는 방법도 제시되었는데 이를 이용시 코디어라이트 결정이 더 높은 온도에서 생성되어 결과적으로 더 큰 도메인이 생성된다고 보고되어 있다[53]. Harada 등[53]은 이 방법을 이용하여 실험한 결과 코디어라이트의 c축을 따라 생성되는 마이크로크랙의 양이 많아짐으로써 하니컴의 길이나 반경방향으로의 열팽창계수를 감소시켜 길이 및 반경방향으로의 열팽창계수가 각각  $0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (40-800°C 범위),  $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (40-800°C 범위)인 하니컴을 제조할 수 있었다고 보고하였다.

이외의 또 다른 방법으로 물이나 수증기를 이용하는 방법도 보고되어 있는데 이는 코디어라이트의 열팽창계수의 이방성으로 인한 내부 스트레스가 물이나 수증기의 존재하에서는 stress corrosion을 일으켜 마이크로크랙을 확장시키고 이에 따라 열팽창계수가 저하되는 방법으로 알려져 있다. 이 방법을 이용하여 Bush 등[45]은 하니컴을 90°C 이상의 물에 8시간이하 접촉함으로써  $1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  (25-800°C 범위)의 열팽창계수를 얻을 수 있었다고 보고하였다. 한편 Fritsch, Jr 등[38]은 마이크로 크랙의 연구를 통하여, 코디어라이트에 있어 기계적강도를 손상시키지 않은 범위내에서 저열팽창계수를 얻기 위한 적당한 마이크로크랙의 크기와 빈도(frequency)는 각각 15-150 $\mu\text{m}$ , 0.25개/ $\mu\text{m}$ 이하라고 하였으며, 너무 빠른 냉각은 너무 큰 크랙과 크랙빈도를 나타내므로 500-1000°C까지는 시간당 30-150°C, 그 이하의 온도에서는 air-quenching을 시키는 것이 적당하다고 주장하였다.

(다음호에 계속)

## 참 고 문 헌

1. Corning Brochure, "Corning-Imagine what we can do together," 1992.
2. 김상환, "디젤자동차의 배기가스 정화기술," *화학공업과 기술*, 10(2), 76-88 (1992).
3. L.M. Sheppard, "Ceramics for Controlling Diesel Emissions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72(6), 28-33 (1993).
4. K.J. Baumgard and J.H. Johnson, "The Effect of Fuel and Engine Design on Diesel Exhaust Particulate Size Distribution," *SAE (Society of Automotive Engineering)* 960131, 37-50 (1996).
5. K. Hironari, "디젤기관에서의 배출물질 측정," *첨단환경기술*, 4, 35-41 (1996).
6. J.H. Johnson, S.T. Bagley, L.D. Gratz and D.G. Leddy, "A Review of Diesel Particulate Control Technology and Emissions Effects," *SAE* 940233, 1-35 (1994).
7. K. Yoshinori 외, "디젤차 배출가스에 의한 폐발암성," *첨단환경기술*, 4, 30-34 (1996).
8. 조강래, "국내 자동차 배출가스 저감대책 및 기술개발 현황", *첨단환경기술*, 4, 2-11 (1996).
9. 황의상, 신동길, "경유자동차 후처리장치 기술현황," *기계와 재료*, 10(1), 49-60 (1998).
10. J.S. Howitt and M.R. Montierth, "Cellular Ceramic Diesel Particulate Filter," *SAE* 810114, 493-501 (1981).
11. Y. Kumagai, N. Nakashima, O. Miyata and T. Ikeda, "Development of PM Trap System for Urban Buses," *SAE* 960470, 141-150 (1996).
12. T. Yamada, M. Machida and Y. Ichikawa, "Development of Wall-Flow Type Diesel Particulate Filter System with Reverse Pulse Air Regeneration," *SAE* 940237, 67-74 (1994).
13. Y. Ichikawa, S. Yamada and T. Yamada, "Development of Wall-Flow Type Diesel Particulate Filter System with Efficient Reverse Pulse Air Regeneration," *SAE* 950735, 155-164 (1995).
14. Y. Ichikawa, I. Hattori and Y. Kasai, "The Regeneration Efficiency Improvement of the Reverse Pulse Air Regenerating DPF System," *SAE* 960127, 1-10 (1996).
15. Y.A. Levendis, T. Panagiotou and M.E. Taslim, "Development of a Self-Cleaning Particle Trap for Diesel Engine Particulate Control," *SAE* 900601, 195-201 (1990).
16. N. Khalil and Y.A. Levendis, "Development of a New Diesel Particulate Control System with Wall-Flow Filters and Reverse Cleaning Regeneration," *SAE* 920567, 217-231 (1992).
17. S.H. Kim and Y.A. Levendis, "Design of a Diesel Particulate Trap-Incinerator with Simultaneous Filtration and Compressed Air Regeneration

- (CAR)," *SAE* 930367, 183-194 (1993).
18. S. Mehta, F. Oey, C. Sumbung, C. Li and Y.A. Levendis, "An Aerodynamically Regenerated Diesel Particulate Trap with a Flow-Through Soot Incinerator Section," *SAE* 940461, 235-248 (1994).
  19. K. Takesa, T. Uchiyama and S. Enamito, "Development of Particulate Trap System with Cross Flow Ceramic Filter and Reverse Cleaning Regeneration," *SAE* 910326, 109-120 (1991).
  20. T. Uchiyama, S. Enamito, K. Takesa, S. Muramoto and S. Tanii, "Development of Particulate Trap System with Cross Flow Ceramic Filter and Reverse Flow Cleaning Regeneration 2," *SAE* 940463, 249-260 (1994).
  21. A. Matsunuma, T. Takizawa, K. Takeuchi and K. Yokota, "Status of Particulate Trap System for a Heavy Duty Diesel Truck," *SAE* 910132, 29-35 (1991).
  22. F.B. Walton, P.J. Hayward and D.J. Wren, "Controlled Energy Deposition in Diesel Particulate Filters During Regeneration by Means of Microwave Irradiation," *SAE* 900327, 131-140 (1990).
  23. 김은옥 외, "자동차(가솔린, 디젤)배기가스 저감장치 기술개발에 관한 연구," 동서산업 신소재연구소, 1992.
  24. 조강래 외, "자동차 배출가스 저감기술 보고서," 국립환경연구원 자동차공해연구소, 1993.
  25. W.R. Wade, J.E. White and J.J. Florek, "Diesel Particulate Trap Regeneration Technique," *SAE* 810118, 502-523 (1981).
  26. C. Weaver, "Trap-Oxidizer Technology for Light-Duty Diesel Vehicles: Status, Prospects, and Current Issues," *SAE* 831713, 1-18 (1983).
  27. W.H. Pitcher, Jr., "Honeycomb Filter and Method of Making It," *USP* 4,417,908, 1983.
  28. M.J. Murtagh, D.L. Sherwood and L.S. Socha, Jr., "Development of a Diesel Particulate Filter Composition and Its Effect on Thermal Durability and Filtration Performance," *SAE* 940235, 43-53 (1994).
  29. D.L. Guile, "Method of Making Diesel Particulate Filters," *USP* 5,183,608, 1993.
  30. K. Hamaguchi, T. Harada and T. Hamanaka, "Porous Ceramic Honeycomb Filter and Method of Producing the Same," *EP* 0,354,721 (1990).
  31. W.H. Pitcher, Jr., "Diesel Particulate Trap," *USP* 4,329,162 (1981).
  32. R.I. Frost, I.M. Lachman and P.H. Rieth, "Method of Preparing Crack-Free Monolithic Polycrystalline Cordierite Substrates," *USP* 4,001,028 (1977).
  33. T. Matsuhisa and S. Soejima, "Cordierite Ceramic," *USP* 4,280,845 (1981).
  34. R.I. Frost and M.R. Montieth, "Diesel Particulate Filters for Use with Smaller Diesel Engines," *USP* 4,415,344 (1983).
  35. A. Itoh, K. Shimato, T. Komori, H. Okazoe, T. Yamada, K. Niimura and Y. Watanabe, "Study of SiC Application to Diesel Particulate Filter (Part 1): Material Development," *SAE* 930360, 111-119 (1993).
  36. L.M. Sheppard, "Porous Ceramics: Processing and Applications," pp. 3-23, Porous Materials.
  37. H. Okazoe, T. Yamada, K. Niimura, Y. Watanabe, A. Itoh, K. Shimato and T. Komori, "Study of SiC Application to Diesel Particulate Filter(Part 2): Engine Test Results," *SAE* 930361, 121-128 (1993).
  38. C.W. Fritsch, Jr. and S.T. Buljan, "Low Thermal Expansion Coefficient Synthetic Cordierite-Containing Ceramic Bodies and Method for Producing Same," *USP* 3,979,216 (1976).
  39. I.M. Lachmann and R.M. Lewis, "Anisotropic Cordierite Monolith," *USP* 3,885,977 (1975).
  40. I.M. Lachman and R.D. Bagley, "Pore Size Control in Cordierite Ceramic," *USP* 3,950,175 (1976).
  41. R.I. Frost and R.J. Paisley, "Method for Selectively Charging Honeycomb Structures," *USP* 5,021,204 (1991).
  42. R.T. Bonzo, "Method for Selectively Manifolding Honeycomb Structures," *USP* 4,557,773 (1985).
  43. Y. Ogawa and S. Yamada, "Method of Sealing Open End of Ceramic Honeycomb Structural Body," *USP* 4,559,193 (1985).
  44. R.J. Beals and R.L. Cook, "Low-Expansion Cordierite Porcelains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(2), 53-57 (1952).
  45. E.A. Bush and R.I. Frost, "Expansion Reduction of Cordierite," *USP* 5,275,771 (1994).
  46. I.M. Lachman, R.D. Bagley and R.M. Lewis, "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 202-205

- (1981).
47. G.A. Merkel and M.J. Murtagh, "Fabrication of Low Thermal Expansion, High Porosity Cordierite Body," *USP* 5,258,150 (1993).
48. 北川 潤, "自動車排氣ガス淨化用 セラミックスハニカム," *工業材料*, **38**(9), 49-53 (1990).
49. 色川秀勇, "セラミックスの製造プロセス-壓出成形法とその應用," *セラミックス*, **18**(8), 699-705 (1983).
50. K. Inoguchi, T.Nakanishi and M. Asano, "Method for Producing a Cordierite Body," *USP* 4,434,117 (1984).
51. 황운석, 권오양, 오태성, 김우진, "재료과학의 이해와 응용," pp. 456-458, 반도출판사, 1997.
52. T.H. Elmer, "Ultra-Low Expansion Ceramic Articles," *USP* 3,958,058 (1976).
53. T. Harada, T. Hamanaka, K. Hamaguchi and S. Asami, "Cordierite Honeycomb-Structural Body and a Method for Producing the Same," *USP* 4,869,944 (1989).