

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 38/00 (2006.01)

B01D 39/20 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910161860.2

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101628824A

[22] 申请日 2005.4.19

[21] 申请号 200910161860.2

分案原申请号 200580011866.1

[30] 优先权

[32] 2004.4.21 [33] US [31] 60/564,011

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 R·T·尼尔森 R·P·齐巴斯

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
代理人 程伟

权利要求书1页 说明书10页

[54] 发明名称

增强多孔陶瓷体的强度的方法和由其形成的陶瓷体

[57] 摘要

由如下方式形成强度增加的多孔陶瓷体：将多孔陶瓷体暴露于硼源和在含氧气氛中加热多孔体到足以形成多孔陶瓷体的温度。多孔陶瓷体在多孔陶瓷体的至少一部分陶瓷颗粒上含有包含硼的氧化物玻璃相。

1. 由熔合在一起的陶瓷颗粒组成的多孔陶瓷体，其中在至少一部分陶瓷颗粒上，存在含硼的氧化物玻璃相，且所述的多孔陶瓷体的孔隙率为 30%至 85%。

2. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷体，其中多孔陶瓷体是具有针形微结构的莫来石。

3. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷体，其中含硼的氧化物玻璃相由稀土金属、Zr、Hf、Sn、Si、N、C、Al 或其组合组成。

4. 如权利要求 3 所述的多孔陶瓷体，其中含硼的氧化物玻璃相由 Nd、Ce、Zr、Sn、Si、N、C、Al 或其组合组成。

5. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷体，其中与不具有含硼的氧化物玻璃相的相同的多孔陶瓷体相比，多孔陶瓷体的热冲击因子增强至少约 20%。

6. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷体，其中多孔陶瓷体的硼数量为多孔陶瓷体的至少约 0.1 重量%。

7. 由权利要求 1 所述的多孔陶瓷体组成的过滤器。

增强多孔陶瓷体的强度的方法和由其形成的陶瓷体

本案是申请号为 200580011866.1，申请日为 2005 年 4 月 19 日，发明名称为“增强多孔陶瓷体的强度的方法和由其形成的陶瓷体”的中国专利申请的分案申请。

发明领域

本发明涉及用于制备例如过滤器的改进的高度多孔陶瓷体。

发明背景

多孔陶瓷用于各种应用如过滤器和催化剂基材。近来更严格的柴油粒子排放标准已经在美国和欧洲公布。为达到这些更严格的柴油粒子排放标准，期望柴油微粒过滤器是必须的。

这些微粒过滤器必须满足多个矛盾的现有要求。例如，过滤器必须具有足够的孔隙率(通常大于 55%孔隙率)同时仍然保留大多数排出的微米尺寸柴油微粒(通常捕集大于 90%的排出微粒)。过滤器必须也具有足够的渗透性使得过量的背压不快速发生，同时仍然能够在再生之前加载大量煤烟。过滤器必须能够长期地承受腐蚀性排气环境。过滤器必须具有初始强度以放入连接到排气系统的容器。

最重要地，过滤器必须能够承受来自快速加热和冷却的热冲击，例如，由于在操作温度下曝露于胶土和为再生过滤器而燃烧煤烟。根据这些严格的标准，陶瓷过滤器是开发柴油微粒过滤器的材料选择。

早先，已开发烧结堇青石的陶瓷过滤器作为可能的柴油微粒过滤器。开发堇青石是由于它的低成本和在汽车排气系统中作为三向催化剂载体的用途。不幸的是，与耐热冲击性和再生和操作期间经历的滥用环境结合，堇青石没有显示高孔隙率、高渗透性和高煤烟加载的能

力。

更近来，与堇青石相比，碳化硅由于其高强度和高熔点作为过滤器材料更有益处。然而，碳化硅的缺点是例如必须在高温下使用昂贵的细碳化硅粉末烧结。尽管具有此改进的强度，SiC 柴油微粒过滤器通过将 SiC 蜂窝的片段胶合在一起制备以通过在胶接剂中优先引起开裂来控制热应力，这与 SiC 蜂窝自身相反。此胶合增加了复杂性和最多是暂时解决方案。

为减轻与过滤器中煤烟燃烧相关的热应力，已使用煤烟催化剂和发动机控制方案来减轻煤烟燃烧时的温度。虽然如此 SiC 过滤器仍然必须通过将 SiC 蜂窝的片段胶合一起来控制热应力。

需要具有增强的强度同时至少具有相同或改进耐热冲击性的过滤器。耐热冲击性与主体的强度成比例和与弹性模量(即，刚度)和膨胀系数成反比例。遗憾的是，简单地增加多孔体的强度典型地增加了密度(降低了孔隙率)和/或增加了弹性模量，在许多情况下导致耐热冲击性的降低或无改进。

因此，需要提供多孔陶瓷体和形成这样陶瓷体的方法，该陶瓷体例如，具有增加的强度同时具有相同或改进的耐热冲击性，而不会显著地减少过滤器的孔隙率。

发明概述

本发明的第一方面是一种增强多孔陶瓷体的强度的方法，该方法包括：

(a)将由基本化学结合在一起的陶瓷颗粒组成的多孔陶瓷体曝露于硼源和

(b)在含氧气氛中加热多孔体到足以形成具有增加的强度的多孔陶瓷体的温度。

该方法显著增加多孔体的强度而不降低陶瓷体的孔隙率。此外，方法也允许形成更强的多孔体，而不会同时增加它的弹性模量和降低孔隙率，因此令人惊奇地使得陶瓷体可具有改进的耐热冲击性。

本发明的第二方面是由熔合在一起的陶瓷颗粒组成的多孔陶瓷体，其中在至少一部分陶瓷颗粒上，存在含硼的氧化物玻璃相。

发明详述

本发明的方法包括将由基本化学结合在一起的陶瓷颗粒组成的多孔陶瓷体曝露于硼源。基本化学结合在一起的颗粒表示陶瓷颗粒由陶瓷相如玻璃、有序或无序结晶陶瓷相或其组合基本熔合在一起。典型地，陶瓷体由如下方式制备：加热到足以由固态扩散或形成液体陶瓷相将颗粒烧结在一起，该液体陶瓷相将陶瓷颗粒熔合在一起。

多孔陶瓷体可以是任何合适的陶瓷，如本领域已知的那些。例示的陶瓷包括氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅和氮化铝、氧氮化硅和碳氮化硅、莫来石、堇青石、β锂辉石、钛酸铝、硅酸锆铝、硅酸锂铝。优选的多孔陶瓷体包括碳化硅、堇青石和莫来石或其组合。碳化硅优选是 U.S.专利 No. US 6,669,751B1 和 WO 公开 EP1142619A1、WO 2002/070106A1 中描述的碳化硅。其它合适的多孔体由 WO 2004/011386A1、WO 2004/011124A1、US2004/0020359A1 和 WO 2003/051488A1 描述。

莫来石优选是具有针形微结构的莫来石。这样针形陶瓷多孔体的例子包括由 U. S.专利 Nos. 5,194,154; 5,173,349; 5,198,007; 5,098,455; 5,340,516; 6,596,665 和 6,306,335; U. S.专利申请公开 2001/0038810 和国际 PCT 公开 WO 03/082773 描述的那些。

多孔陶瓷体通常的孔隙率为约 30%-85%。优选，多孔陶瓷体的孔隙率为至少约 40%，更优选至少约 45%，甚至更优选至少约 50%，和最优选至少约 55%到优选至多约 80%，更优选至多约 75%，和最优选至多约 70%。

硼源可以在多孔陶瓷体中在加热之前存在，只要硼能够扩散和形成玻璃氧化物相，使得与没有在含氧气氛中加热的多孔体相比，该多孔体的强度增加。通常将多孔体在步骤(b)的加热期间曝露于硼源或将涂料在步骤(b)的加热之前施加到多孔陶瓷。如果多孔陶瓷体在步骤 (b)

的加热期间曝露，硼源必须在温度下具有足够挥发性以增加强度。

优选，将硼源在多孔体的加热之前在多孔陶瓷体上涂覆。可以使用任何合适的方法如已知的气相沉积、溶液或淤浆涂覆方法涂覆多孔陶瓷体。特别优选使用均匀地涂覆多孔陶瓷体的涂覆方法。例如，将硼源溶于液体，将溶液引入多孔陶瓷体和由已知方法如改变 pH、温度或加入盐将硼源沉淀出。在优选的实施方案中，也在先前由硼源涂覆的多孔体的加热期间单独提供硼源。

例示施加方法包括在 U. S. 专利 Nos. 4,515,758; 4,740,360; 5,013,705; 5,063,192; 5,130,109; 5,254,519; 5,993,762; 和 U. S. 专利申请公开 2002/0044897; 2002/0197191 和 2003/0124037; 国际专利公开 WO97/00119; WO 99/12642; WO 00/62923; WO 01/02083 和 WO 03/011437 和英国专利 No. 1,119,180 中描述的那些。

在将硼源从液体沉积到多孔陶瓷体之后，干燥过量的剩余液体。此干燥可以在环境温度下或至多约 400°C 下进行。时间可以是几秒到几天的任何实际时间。加热方法可以是任何合适的方法如本领域已知的那些。例子包括使用电阻的烘箱、感应、微波加热或其组合。

硼源可以是在加热步骤的温度下，能够形成包含硼的氧化物玻璃相的任何合适来源。例示硼源包括氧化硼、硼酸、有机硼酸酯(如硼酸三甲酯、硼酸三苯酯、硼酸三乙酯)、碳化硼、氮化硼、*o*-碳硼烷、五硼酸铵、四苯基硼酸铵、金属硼化物(如二硼化钛、六硼化钙、六硼化硅、稀土硼化物和硼化铝)、金属硼酸盐(如硼酸钙、硼酸镁、硼酸钠和稀土硼酸盐)或其组合。优选，硼源是碳化硼、氧化硼、硼酸、有机硼酸酯或其组合。更优选，硼源是氧化硼、硼酸或其组合。

如果硼源要在多孔陶瓷体的加热期间单独提供，硼源优选为炉中耐火容器中的粉末形式。当这样提供硼源时，它优选是硼酸、氧化硼、碳化硼或其组合。

硼源的数量可以是任何数量，只要存在足够的数量以形成包含硼的氧化物玻璃来增加强度，但不太多以至使得多孔陶瓷体的孔隙率显著降低(即，孔隙率降低不多于例如，65% 孔隙率到 60% 孔隙率)。孔

隙率在此表示按体积是孔的主体数量。通常，多孔陶瓷体曝露于其的硼源数量是在多孔陶瓷体中增加至少 0.1 重量%硼数量的数量。优选多孔陶瓷体中存在的硼数量增加多孔陶瓷体重量的 0.5%，更优选至少约 2%，最优选至少约 4%到优选至多约 20%，更优选至多约 10%，最优选至多约 6%。

为形成具有增加的强度的多孔陶瓷体，在含氧气氛中加热多孔陶瓷体的温度和时间足以在至少一部分陶瓷颗粒上产生包含硼的氧化物玻璃相。通常，温度是至少 900°C到至多约 1500°C。优选，温度是至少约 950°C，更优选至少约 1000°C和最优选至少约 1050°C到优选至多约 1450°C，更优选至多约 1400°C，最优选至多约 1350°C。

在加热温度下的时间可以是任何可实施的时间如几分钟到几天。典型地时间是至少约 10 分钟，更优选至少约 20 分钟，甚至更优选至少约 30 分钟和最优选至少约 1 小时到优选至多约 2 天，更优选至多约 1 天，甚至更优选至多约 8 小时，和最优选至多约 4 小时。

在加热期间的气氛必须包含足够数量的氧使得形成包含硼的氧化物玻璃相。例如，其中气氛中氧来自硼源或多孔陶瓷体的静态气氛可能是足够的。优选，气氛是与一种或多种基本不与多孔陶瓷体或硼源反应的气体如氮气和惰性气体(如稀有气体)混合的氧气。在优选的实施方案中，气氛是空气。气体压力可以是任何合适的压力，但提高的压力不是必须的和优选是大气压。

除硼源以外，多孔陶瓷体可以曝露于一种或多种第二化合物以进一步改进强度、耐热冲击性或其它性能如耐酸性。例示第二化合物包括含有一种或多种稀土金属的化合物、 ZrO_2 、 SnO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 或其组合。有利地，第二化合物是稀土化合物，它可以与另一种在加热多孔陶瓷体时引入到包含硼的氧化物玻璃中的化合物加入。优选，第二化合物是 SiC 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Si_3N_4 或其组合。更优选，第二化合物是 SiC 、 SiO_2 、 Si_3N_4 或其组合。

本发明的方法形成由熔合在一起的陶瓷颗粒组成的多孔陶瓷体，其中在至少一部分陶瓷颗粒上，存在含硼的氧化物玻璃相。氧化物玻璃相包含氧和硼以外的元素。这些其它元素可来自陶瓷多孔体(如来自

莫来石体的二氧化硅或铝)、陶瓷多孔体中的杂质(如来自粘土的杂质,用于形成莫来石的二氧化硅或氧化铝)或上述第二化合物。认为硼源与多孔陶瓷体的颗粒表面或玻璃边界相交相互作用,使得它愈合降低主体强度的裂隙部位。它也可具有一些其它未知效果。

通常,包含硼的氧化物玻璃相在多孔陶瓷体中存在的数量为多孔陶瓷体的约3重量%到至多约40重量%。优选,玻璃相的数量为多孔陶瓷体的至少约5重量%和更优选至少约8重量%到优选至多约30重量%,更优选至多约20重量%,和最优选至多约15重量%。玻璃相的数量可以由已知技术如电子显微镜测定。

由于难以通过电子显微镜技术、特别是在低浓度下检测硼的数量,并且这样的检测依赖于分析的材料,硼的数量可以由酸消化(digestion)测定。这可能要求例如,在酸消化之前将一部分非氧化物多孔体研磨和氧化。可以使用核磁共振测定硼的数量。通常,多孔陶瓷体中硼的数量为多孔体的约0.1重量%-约25重量%。优选,硼的数量为多孔陶瓷体的至少约0.5重量%,更优选至少约1重量%,和最优选至少约1.5重量%到优选至多约20重量%,更优选至多约15重量%,最优选至多约10重量%。

通常,与不具有含硼的玻璃相的相同多孔体相比,本发明的多孔陶瓷体的强度增强至少约10%。优选,与不具有含硼的玻璃相的相同多孔体相比,强度增强至少约20%,更优选增强至少约40%和最优选增强至少约60%。

除增加强度以外,方法令人惊奇地也有利地形成具有改进耐热冲击性的多孔陶瓷体。耐热冲击性可以由下式给出的热冲击因子(TSF)计算:

$$TSF = MOR / (E * \alpha)$$

其中MOR是以(Pa)给出的抗折强度(modulus of rupture),E是以(Pa)给出的弹性模量, α 是由(1/°C)给出的热膨胀系数。此因子具有°C的单位,其中数值越高,耐热冲击性越大。

通常,与不具有含硼的玻璃相的相同多孔体相比,本发明的多孔

陶瓷体的热冲击因子增强至少约 10%。优选，与不具有含硼的玻璃相的相同多孔体相比，热冲击因子增强至少约 20%，更优选增强至少约 30%和最优选增强至少约 40%。

尽管包含硼的氧化物玻璃相可以仅在中孔陶瓷体的一部分陶瓷颗粒上，优选它在多孔陶瓷体中均匀分布。在一部分陶瓷颗粒上通常表示至少约 10%颗粒含有一些包含硼的氧化物玻璃相。优选，至少约 50%，更优选至少约 75%，甚至更优选至少约 90%和最优选至少 95%的颗粒在其上含有一些包含硼的氧化物玻璃相。

本发明的多孔陶瓷体特别用作微粒(煤烟)捕集器和移动动力应用(如柴油发动机)和静态动力应用(如备用动力装置)的氧化(即，排气)催化剂。多孔陶瓷体当用作柴油微粒捕集器时，其至少一部分陶瓷颗粒由催化剂涂覆。当然，多孔陶瓷体可以用作煤烟捕集器自身而没有任何催化剂。

实施例

实施例 1-5:

从标称 175 cpsi (泡孔每平方英寸) 针形莫来石蜂窝切割弯曲棒试样 2 个泡孔乘 5 个泡孔乘 40-75 mm，它采用与 WO 03/082773A1 的实施例 4 中所述相同的方式制备。蜂窝在形成之后也在 1400°C 下热处理 2 小时，如在 WO 03/082773A1 的实施例 4 中所述。将一套 4-6 个棒采用 4 重量%-10 重量%的 90°C B₂O₃ 水溶液浸渍。将过量溶液吹出槽，在室温下在干燥流动氮气下干燥之前将部件冷却到 0°C。在干燥之后，将棒在空气中在 1400°C 下在覆盖的氧化铝托盘中加热 2 小时。将一套处理两次。一套 23 个棒未处理和在此称为对比实施例 1。这些实施例的结果见表 1。

表 1

实施例	%质量颗粒	强度, MPa	TSF, °C	断裂的棒#
对比实施例 1	N/A	24.6	269	23
实施例 1	2.5	34.9	326	5
实施例 2	3.5	41.8	382	4
实施例 3	4.5	37.8	344	6
实施例 4	6.7	40.9	351	6
实施例 5 ^d	8.6	39.6	332	5

TSF = 热冲击因子

N/A = 不适用

(d) = B₂O₃ 的双应用。

实施例 6: B₂O₃ 在针形莫来石蜂窝上(均匀)

为产生 B₂O₃ 在蜂窝上的均匀涂层,采用上述相同方式制备的 5.66" 直径 x 6"长标称 175 cpsi 针形莫来石蜂窝的壁由 90°C 的 8 重量% B₂O₃ 水溶液填充。将蜂窝放入隔热容器和冷却到 1°C,其中它在 14 天时间内在干燥 N₂ 的缓慢流动下缓慢干燥。然后将干燥的部件在空气中在 1400°C 下加热 2 小时。总质量增加 4%。

蜂窝的热应力测试由如下方式进行:在预热炉中放入部件,使其热平衡,然后从炉取出和在环境条件下在连续更高温度下冷却直到它出现机械故障(即,蜂窝的裂纹可见)。部件的故障在第二循环中在 390°C 下出现。从外部四分之一和蜂窝核切割的机械测试棒分别得到 56.1 MPa 和 338°C 及 55.4 MPa 和 328°C 的统计当量平均强度和热冲击因子。

实施例 7: B_2O_3 在针形莫来石蜂窝上(非均匀)

含有 B_2O_3 非均匀涂层的蜂窝制备如下。采用上述相同方式制备的 5.66"直径 x 6"长标称 175 cpsi 针形莫来石蜂窝的壁由 90°C 的 8 重量% B_2O_3 水溶液填充。将浸渍的蜂窝在 110°C 下在烘箱中干燥。然后将干燥的部件在空气中加热到 1400°C 下 2 小时。质量增加 4%。部件在热应力测试中在第二循环期间在 390°C 下出现故障。从外部四分之一和蜂窝核切割的机械测试棒分别显示 56.1 MPa 和 314°C 及 31.6 MPa 和 209°C 的平均强度和热冲击因子。内部棒的更低强度和热冲击因子归于 B_2O_3 溶液到蜂窝外部在干燥期间的芯吸, 因此在内部棒中留下较少 B_2O_3 。

实施例 8: B_2O_3 在 Ce-掺杂的针形莫来石上

在此实施例中, 使用标称 175 cpsi 二氧化铈-掺杂的针形莫来石蜂窝 (4%重量% CeO_2)。二氧化铈掺杂的蜂窝采用与 WO 03/082773A1 的实施例 4 中所述相同的方式制备, 区别在于将足够的乙酸铈(III)加入挤出混合物以生产 CeO_2 含量为 4 重量%的针形莫来石。采用对于实施例 1-5 所述的相同方式制备弯曲棒, 其中 8 重量% B_2O_3 水溶液用于处理弯曲棒。在加热到 1400°C 下 2 小时之后, 棒质量增加 2.9%。这些 B_2O_3 处理的棒的平均强度为 64.0 MPa 和平均 TSF 为 344°C , 同时来自相同蜂窝的未处理棒 (即, 对比实施例 2)的平均强度为 39.9 MPa 和平均 TSF 为 240°C 。

实施例 9: B_2O_3 和 Nd_2O_3 处理的针形莫来石

弯曲棒试样如在实施例 1-5 中所述制备和处理, 区别在于包含 8 重量% B_2O_3 和 6 重量% $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的水溶液用于浸渍。在 1400°C 下热处理 2 小时之后测量的质量增量是 7.1%。棒的平均强度为 36.0 MPa 和平均 TSF 为 340°C 。来自相同蜂窝的未处理棒(即, 对比实施例 3) 的平均强度为 22.6 MPa 和平均 TSF 为 266°C 。

实施例 10: B_2O_3 在 SiC 上

弯曲棒试样如在实施例 1-5 中所述制备和处理, 区别在于使用标称 200 cpsi 碳化硅, 购自 Ibiden Co., LTD, Ogaki-shi, Japan 柴油微粒过滤器和 8 重量% B_2O_3 水溶液。 B_2O_3 处理的棒的平均强度为 90.6 MPa 和平均 TSF 为 176°C, 而来自相同蜂窝的未处理棒(对比实施例 4)的平均强度为 59.8 MPa 和平均 TSF 为 128°C。

实施例 11: B_2O_3 在堇青石上

弯曲棒试样如在实施例 1-5 中所述制备和处理, 区别在于使用标称 200 cpsi 堇青石柴油微粒过滤器 (Corning Incorporated, Corning, NY) 和 10 重量% B_2O_3 水溶液。 B_2O_3 处理的棒的平均强度为 17.8 MPa 和平均 TSF 为 703°C, 而来自相同蜂窝的未处理棒(对比实施例 5)的平均强度为 9.2 MPa 和平均 TSF 为 671°C。

实施例 12: B_2O_3 和 SiC 在针形莫来石上

弯曲棒如实施例 1-5 所述制备和由如下方式由聚合物 SiC 前体(烯丙基氢基聚羰硅烷) (Starfire Systems Inc., Watervliet, NY, SP-Matrix Polymer)涂覆: 在前体中浸渍每个棒, 吹出过量物质, 然后在 110°C 下干燥。将干燥的棒在氮气下缓慢加热到 1000°C 下一小时, 然后在 5°C/min 下冷却到室温。方法产生了 SiC 涂层, 其中棒的重量每个增加约 8%。然后如实施例 1-5 所述, 将 SiC 涂覆的棒采用 90°C 8 重量% B_2O_3 水溶液浸渍、冷却、干燥和在空气中热处理。在 SiC 和 B_2O_3 处理之后, 棒总量增加约 11.6%。棒的平均强度为 58.3MPa 和平均 TSF 为 314°C。