

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C04B 41/50

B01J 37/02

B22F 3/26

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100899.3

[45]授权公告日 1999年3月10日

[11]授权公告号 CN 1042417C

[22]申请日 91.2.25 [24]颁证日 99.1.9

[21]申请号 91100899.3

[30]优先权

[32]90.2.28 [33]DE [31]P4006205.8

[32]90.12.15 [33]DE [31]P4040150.2

[73]专利权人 底古萨股份公司

地址 联邦德国哈瑙

[72]发明人 费利克斯·施米特

威尔弗里德·伯姆加纳

雷哈德·曼纳 格哈德·伯蒂夫

埃沃德·迪特里奇

[56]参考文献

US4609,563 1986. 9. 2 B05D1/18

审查员 41 05

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 申

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 用细散固体涂敷陶瓷蜂窝状部件的方法

[57]摘要

本发明涉及一种方法,用一定量的来自涂料悬浮液的细散固体均匀涂敷蜂窝状部件,该固体量低于正常浸渍时的量。为了达到这个目的,将蜂窝件从底部浸没在悬浮液中,保持一段时间后排空,并且吹风。调节注液时间,注液量,浸入时的保持时间,排空时间,以及排空和吹风之间的时间,结果为了增加所沉积的固体量,就增加注液时间,保持时间,抽出时间,以及排空和吹风之间的时间,而减少注液量。

权 利 要 求 书

1.一种用一定量的来自涂料悬浮液的固体均匀涂敷陶瓷或金属蜂窝状部件的方法，给定的恒定密度的涂料悬浮液的固体量低于蜂窝部件与涂料悬浮液达到平衡时的量，其特征在于，将蜂窝件插入一个竖直的带有至少一个可膨胀的密封的浸渍室中，密封该浸渍室，在一段注入时间内将悬浮液抽入直至完全注满，保持一段时间后，将悬浮液在一段抽出时间内抽出，打开密封后，从浸渍室中取出蜂窝件，再通过吹风或虹吸除去过量的悬浮液。

用细散固体涂敷陶瓷蜂窝状部件的方法

本发明涉及一种用一定量的来自涂料悬浮液的固体均匀涂敷陶瓷或金属蜂窝状部件的方法。给定的恒定密度的涂料悬浮液的固体量低于蜂窝部件与涂料悬浮液达到平衡时的量。

当用细散的氧化物，例如活性 Al_2O_3 来涂敷多孔陶瓷整块载体时，在以前的方法中，为了增加所沉积的催化成分的表面积，将载体浸入氧化物的水悬浮液中，或者将载体浸没在悬浮液中，直至孔眼被完全填满。然后用吹风或虹吸的方法除去残留在孔眼中的过量的悬浮液。（Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 第三版，第9卷（1957），第273~274页）。所得到的涂层总是相当于各陶瓷载体的水孔隙体积的完全饱和。在已知方法中，所用的氧化物悬浮液必须是相对低浓度的，即液体，结果为了沉积所需要量的氧化物，重复涂敷和中间干燥是必不可少的。每种情形下在各载体上所用的氧化物的量严格取决于该载体的孔隙度或吸收能力，结果由一个载体到另一个载体所得到的溶液量相当波动。另外，浸入过程必须进行得充分缓慢以避免在浸入中上表面被浸没，而导致在液体悬浮液的上升液柱到达该表面之前，整块蜂窝部件中夹杂空气。

在德国专利 DE-A S 2526489 中描述的一个技术上很复杂的方法中，为了解决整块蜂窝部件的简单浸入问题，将蜂窝部件放入一个气密室中，将该室和其中的蜂窝件即蜂窝件的孔眼抽成真空，

将悬浮液注入该室。在室内建立一个超压以便将悬浮液压入孔眼中。随后除去残留在整块蜂窝件孔眼中的过量的悬浮液。

所援引的说明书没有要求或指出均匀涂敷所需要的固体的数量。

本发明的目的是克服这些缺点，并提供一种涂敷方法。利用该方法可得到所需要数量的均匀分布的涂层，而与多孔陶瓷载体给定的吸收能力或金属载体给定的吸收效应无关。而且可以减少一组载体中注液量之间的分散性。

为了解决这个问题，采用来自涂料悬浮液的一定量的固体来均匀涂敷陶瓷或金属蜂窝件的方法。给定的恒定密度的涂料悬浮液的量低于蜂窝件与涂料悬浮液之间达到平衡时的量。该方法的特征是，将蜂窝件插入一个竖直的带有至少一个可膨胀的密封的相似形状的浸渍室中。密封该浸渍室。从下部将悬浮液抽入，保持一段时间后将悬浮液抽出。打开密封后，从浸渍室中取出蜂窝件，并通过吹风或虹吸除去过量的悬浮液。根据被吸收的固体量调节注液时间，注液量，浸没时的保持时间，以及抽出和吹风或通过虹吸而排空之间的时间。结果为了增加固体量，就增加注液时间，保持时间，抽出时间以及抽出和吹风或通过虹吸而排空之间的时间，而减小注液量。这些步骤可以分开进行或者根据需要组合进行。

于是，在涂敷工艺中，可通过以下变量来控制所吸收的固体量：

- a) 注液速度/注液时间
- b) 注液量
- c) 保持时间
- d) 排空(速度和时间)

e) 抽出和吹风之间的时间

各步骤具有的不同效果如下:

a) 注液速度和注液时间

在很低的注液速度, 即很长的注液时间下, 固体在孔道方向的定量分布不佳。随着固体浓度从入口端到出口端的增加, 得到的分布是斜的。这是因为下部区域内流入的悬浮液具有向上减少的冲洗作用, 悬浮液的浓度同时减小。于是, 重要的是向蜂窝件快速注液, 结果, 实际上虹吸效应在整个孔道平面同时发生。

图 1 表示慢速和快速注液时固体的定量分布。

当待涂敷的载体尺寸不同时, 必须相应地调节注液阀的泵流量和开口。已发现, 每个 152.4 mm 长的部件的注液时间为 $4 \sim 5$ 秒是有利的。

b) 注液量

由注液时间或通过测量液面可以调节注液量。后者的方法较好, 因为实际上总是向待涂敷的蜂窝件中抽入相同量的悬浮液。浸渍室优选地是这样设计的, 使蜂窝件的上表面在该室中总是相同高度而且被浸没在相同深度。

已发现, 如果注入不同量的悬浮液 (用注液时间来表示), 相同尺寸的蜂窝件上注入的固体量有变化。这被下面的试验 1 所证实。

试验 1

六个同批加工的用堇青石制成的整块载体有下述尺寸:

$144.8 \times 81.3 \times 127 \text{ mm}$

6 2 孔道 / cm^2

壁厚 0.2 mm

这些载体用 $Y - Al_2O_3$ 悬浮液涂敷。增加注液时间，测量固体的吸收。涂敷在下述条件下进行：

Y - Al_2O_3 悬浮液：	密度 1.568 kg/dm^3
	粘度 $40 - 42$ 厘泊
	温度 22.5°C
保持时间：	0.5 秒
抽出时间：	8.0 秒
从抽空结束至开始 吹风之间的时间：	4.0 秒
涂敷周期长：	20.0 秒
吹风压力	$150, 140, 130$ 毫巴/温 度 45°C

载体重量	吹风后重量	B D 湿吸收	干重量	干吸收	保持时间	固体吸收
g	g	g	g	g	sec	%
569	952	383	754	185	6.7	48.30
569	954	385	755	186	6.7	48.31
541	916	375	721	180	7.7	48.00
544	913	369	721	177	7.7	47.97
543	882	339	703	160	8.7	47.20
543	878	335	701	158	8.7	47.16

如上表所示，当注液量增加时（用给定泵流量下延长的注液时间来表示），固体的吸收减少，并且被吸收的固体与被吸收的水之比倒置，被吸收的水的量较大。

c) 保持时间

保持时间是注液结束与抽出开始之间的时间。在这段时间中，蜂窝件中充满涂料悬浮液，并持续从中吸水。结果，邻近孔道壁的涂层达到高固体浓度。

当蜂窝材料的吸收能力下降时，保持时间的作用也有所下降，因此必须调节蜂窝材料的孔道壁厚。

试验 2

载体和其它调节与试验 1 相同（填料时间 6.7 秒）

载体重量 吹风后重量 B D 湿吸收 干重量 B D 干吸收 保持时间 固体吸收

g	g	g	g	g	g	sec	%
550	940	390	735	185	0.5	47.44	
550	942	392	736	186	0.5	47.45	
550	955	405	742	192	1.0	47.41	
550	957	407	743	193	1.0	47.42	
550	970	420	748	198	2.0	47.14	
550	967	417	747	197	2.0	47.24	

延长保持时间。被蜂窝材料所吸收的固体/水系统变为对水有利。但是，湿吸收和干吸收也相应地提高了。

d) 抽出(速度和时间)

在保持时间结束时，通过抽出而排空蜂窝件也影响到所吸收的涂层的量。排空过程取决于泵流量和时间。

在下一个试验中，抽出时间逐步增加，结果孔道的排空改善。作为剩余吸收能力的结果，沉积的涂层更有效地固定在蜂窝件的孔道壁上。

试验 3

调节和载体如试验 1。(注液时间为 6.7 秒)

载体重量	吹风后重量	B D 湿吸收	干重量	B D 干吸收	抽出时间	吸收的固体
g	g	g	g	g	sec	%
573	956	383	753	180	8.0	47.00
573	959	386	744	171	8.0	44.30
557	937	380	738	181	9.0	47.63
558	950	392	744	186	9.0	47.45
573	968	395	701	188	10.0	47.60
575	990	415	775	200	10.0	48.19

e) 抽出和吹风之间的时间

抽出和随后的吹风清除或虹吸之间的时间也影响到固体的吸收。特别是如果前面的步骤进行得很快，并且所吸收的水的量相当当地未达到饱和的话。

试验 4 检验该效应。

载体和调节如试验 1。

(充入时间为 6.7 秒)

载体重量 吹风后重量 B D 湿吸收 干重量 B D 干吸收 间歇时间 吸收的固体

g	g	g	g	g	sec	%
570	953	383	753	183	4.0	47.78
572	956	384	756	184	4.0	47.92
573	952	379	755	182	4.0	48.02
573	963	390	760	187	6.0	47.92
574	966	392	762	188	6.0	47.98
572	957	385	757	185	6.0	48.03
571	968	397	762	191	8.0	48.10
570	965	395	760	190	8.0	48.09
568	967	399	760	192	8.0	48.08

在抽出之后，残留在孔道内的悬浮液的数量也有影响。该影响取决于抽出时间和装置的泵流量（在试验中抽空泵的理论泵流量为 $3 \text{ m}^2/\text{n}$ ）。

本发明参照附图和实施例作更详细的解释。这些图是：

图 1 表示固体的定量分布

a) 现有技术中通常的慢速注液以及

b) 本发明中的快速注液；

图 2 表示本发明中所用的装置；

图 3 表示实施例 1 中所得到的涂层的纵向分布；

图 4 表示实施例 2 中所得到的涂层的径向分布；

图 5 表示实施例 3 中所得到的涂层的表面分布；

图 6 表示实施例 4 中所得到的涂层的纵向分布；

图 7 表示实施例 5 中用现有技术的方法得到的涂层的平均吸收，对相当大量的蜂窝部件，以及

图 8 表示实施例 5 中用本发明方法得到的涂层的平均分布，对相当大量的蜂窝部件。

本方法的涂敷方法中所用的浸渍室具有下列结构，如图 2：一个矩形的，竖直的浸渍室壳体 16 与一个矩形基板 15 相连接，矩形基板 15 的尺寸略大于浸渍室壳体的横截面。基板上有一个中心孔，其中拧入一个用折式风箱 18 保护的滑动的套筒 19，以接受向上和向下可移动的活塞 3。注入和抽空线 9 也延伸通过基板。在其顶端，活塞轴顶着一块板 2 以支撑蜂窝部件。矩形内壳体 11 具有一个向内突出的上环形边缘，它与壳体紧密配合，并且组成了“永久的”下浸渍室垫圈。它限定了一个预浸渍室 10。

可换垫圈 1 2, 1 3, 1 4 可放在内壳体垫圈 1 1 之上。它们是盘形的, 开口宽度略大于蜂窝件 1 的直径, 结果它们实际上对上下移动的蜂窝件构成了圆柱壁。盘的厚度和可换垫圈的数目取决于要涂敷的蜂窝件的长度。给定的蜂窝件的底部和顶部用可膨胀的橡皮套环 8, 7 所支持, 套环 8, 7 嵌入浸渍室壳体 1 6 中。套环的外形与浸渍室相适应, 其内形与载体相适应。可换垫圈 1 3 附近的弹簧环嵌在 8 下面, 作为蜂窝件的支撑套圈 6。配置套环上面的环形模件 5 作为浸渍室的盖 5。

浸渍室壳体 1 6 从位于 1 7 的支承框架上悬垂下来。折式风箱 1 8 保护了活塞 3 和滑动套筒 1 9 之间的滑动连接, 以避免涂料悬浮液的渗透。

配置在蜂窝件上面和浸渍室盖外面的中心轻挡板 2 0 用于测量液面。活塞的底部位置用 2 2 表示, 顶部位置用 2 1 表示。标号 2 3 表示浸渍室中可能的液面。

浸渍室中的操作次序如下:

- 活塞 3 移至顶部位置 2 1;
- 载体 1 放在活塞的支撑板 2 上;
- 活塞 3 移至底部位置 2 2;
- 载体留在套圈 6 上;
- 顶套环 7 和底套环 8 膨胀;
- 在满注液泵流量下, 或者完全打开注液阀下, 通过管线 9 开始供应悬浮液;
- 注液时间 1 停止;
- 继续供应悬浮液 9, 用节流量;

- 注液时间 2 终止；
- 当注液至液面 2 3 时，轻挡板 2 0 关闭了（悬浮液）的供应；
- 保持时间终止；
- 底套环 8 和顶套环 7 松弛，排空泵开始运转；
- 抽空时间 1 终止；
- 底套环 8 膨胀；
- 抽空时间 2 终止；
- 底套环 8 松弛，顶套环 7 膨胀；
- 冲头 3 向上运动，并且推动板 2 上的蜂窝件 1 通过顶套环（在此过程中，粘附的涂层从载体表面上被抹去）；
- 活塞到达顶部位置 2 1；
- 顶套环 7 松弛；
- 抽空泵关闭；
- 移出蜂窝件并吹风或者通过虹吸而排空。

实施例 1

用堇青石制造的陶瓷载体件（Messers Corning Glass）具有下列尺寸：

直径：	1 0 1.6 mm
长度：	1 5 2.4 mm
孔眼密度：	4 2 孔眼/cm ²
壁厚：	0.3 1 mm

在浸渍室中用单一步骤涂敷以涂层。

涂层具有下述性质:

浓度: 48.7 wt% 氧化物
(氧化物的组成: 84.92 wt% Al_2O_3 ,
5.30 wt% CeO_2 ,
6.82 wt% ZrO_2 ,
2.96 wt% Fe_2O_3)

粘度: 50 厘泊

温度: 30°C

颗粒尺寸: $\varnothing 4-5 \mu m$

浸渍室的调节:

注液时间 1: 1.5 秒 / 注液阀位置 100%
/ 4.8 秒

注液时间 2: 3.3 秒 / 充入阀位置 20%

保持时间: 0.0 秒

抽空时间 1: 1.5 秒

抽空时间 2: 2.5 秒

排出: 0.8 秒

套环压力₁ 顶 (7): 2.0 巴

套环压力₁ 底 (8): 4.0 巴

吹风前的时间: 2.5 秒

吹风压力: 150 毫巴

吹风时间: 13 秒

涂敷后的部件在加热到 150°C 的空气流中干燥 0.5 小时, 然后在 500°C 热处理 1 小时。

热处理之后，该部件涂敷以 150 g 涂层。纵向分布如图 3 所示。

实施例 2

金属载体 (Messrs Behr) 数据:

直径: 90.0 mm

长度: 74.5 mm

孔眼密度: 62 孔眼/cm²

壁厚: 0.05 mm

在浸渍室中用单一步骤涂敷以涂层。

涂层具有下述性质:

浓度: 56.3 wt % 氧化物。

(氧化物组成: 77 wt % Al₂O₃, 13 wt % CeO₂,

7 wt % ZrO₂, 3 wt % Fe₂O₃)

浸渍室的调节:

注液时间 1: 1.8 秒

注液时间 2: 1.2 秒

保持时间: 0.0 秒

抽空时间 1) 4.0 秒 *)

抽空时间 2)

排出: 0.6 秒

套环压力, 顶 (7): 4.0 巴

套环压力, 底 (8): 4.0 巴

*) 就这些部件而言, 涂层无需从表面抹去。套环的控制方式与实施例 1 不同。在保持时间结束时, 两个套环都是紧闭的, 排出一开

始即打开。

吹风前的时间： 1.5 秒

吹风压力： 100 毫巴

吹风时间： 8 秒

涂敷后的部件在 150 °C 的皮带干燥器的气流中直立地干燥 0.5 小时。然后在 300 °C 热处理 0.33 小时。

热处理后测定的涂层吸收为 8.2 g

部件具有一个很光滑的涂层。仅测定了径向的涂层分布。如图 4 所示。

用总注液量的百分数来表示涂敷：

$K_1 = 101.4\%$

$K_2 = 99.6\%$

$K_3 = 99.9\%$

$K_4 = 100.3\%$

径向的均匀分布很好。

实施例 3

用莫来石制成的陶瓷载体部件 (MESSERS NGK) 的数据：

长度： 150 mm

宽度： 150 mm

高度： 150 mm

孔眼密度： 8 孔眼/cm²

壁厚： 0.62 mm

在浸渍室中用单一步骤涂敷以涂层。

涂层具有下述性质：

浓度：64.2 wt% 氧化物，

(87 wt% Al_2O_3 , 6 wt% CeO_2 , 7 wt% ZrO_2)

粘度 > 100 厘泊

温度 30°C

颗粒尺寸 $\varnothing 8 \mu\text{m}$

浸渍室的调节

注液时间 1:	4 秒
注液时间 2:	6 秒
保持时间:	0.5 秒
抽空时间 1:	1.5 秒
抽空时间 2:	8.0 秒
排出:	0.7 秒
套环压力, 顶 (7):	0.8 巴
套环压力, 底 (8):	1.5 巴
吹风时间:	3.0 秒
吹风压力:	150 毫巴
吹风时间:	14 秒

涂敷后的部件在 180°C 的皮带干燥器的气流中直立地干燥 1 小时，然后在 240°C 热处理 0.5 小时。

热处理后测定的涂层吸收为 402 g。

涂层分布如图 5 所示。在各个方向涂层分布非常均匀。

在芯区 1—4 测量的表面积 (m^2/g):

	芯 1	芯 2	芯 3	芯 4	
a	16	16	16	16	顶部第三
b	16	17	16	17	中部第三
c	17	16	17	16	底部第三

实施例 4

用董青石制成的陶瓷载体部件 (Messrs Conning) 的数据:

长度: 160.0 mm
 宽度: 169.7 mm
 高度: 80.8 mm
 孔眼密度: 62 孔眼/cm²
 壁厚: 0.16 mm

在浸渍室中用单一步骤涂敷次涂层。

涂层具有下述性质:

浓度: 58.05 wt % 氧化物

(氧化物组成: 72 wt % Al₂O₃, 2.6 wt % CeO₂,
 2 wt % ZrO₂)

浸渍室的调节

注液时间 1: 2.5 秒
 注液时间 2: 3.0 秒
 保持时间: 0.0 秒
 抽空时间 1: 2.0 秒

抽空时间 2: 2.0 秒

排出: 0.6 秒

套环压力. 顶 (7): 1.0 巴

套环压力. 底 (8): 3.0 巴

通过虹吸来排空前的

时间: 2.5 秒

虹吸负压: 400 毫巴

虹吸时间 1: 7.0 秒

间歇时间: 3.0 秒

虹吸时间 2: 9.5 秒

在通过虹吸来排空之后, 部件在 150°C 的皮带干燥器的气流中直立地干燥 0.5 小时, 然后在 500°C 热处理 1 小时。

经热处理的部件的涂层吸收为 296 g。

涂层的纵向分布如图 6 所示。

实施例 5

对相当大量的由 Conning Glass 制造的陶瓷载体部件的工艺进行了比较:

直径: 101.5 mm

长度: 152.4 mm

孔眼密度: 42 孔眼/cm²

壁厚: 0.31 mm

所沉积的氧化物涂层具有下述组成:

Al₂O₃ 86.0%

CeO₂ 6.3%

ZrO₂ 5.4%

Fe₂O₃ 2.3%

目标是每个部件涂敷 154 ± 23 g。

定量和调节:

	现有技术	本发明方法
	图 7	图 8
N	= 2600 件	2600 件
n	= 104 件	104 件
浓度 (Conc.) G%	= 42.2—43.8	46.76—47.17
粘度 厘泊	= 38—42	49—55
浸渍步骤的数目	= 2	1
批料的尺寸	100	
每批测试件的数目	5	

在现有技术的数量和调节下, 产品的特征在于平均吸收的大范围波动。以及个体值之间同样大范围的分散性。

工艺质量 = CP 值 < 1.0

在本发明的涂敷方法中, 平均(吸收)是均匀的, 没什么分散性:

优良工艺质量 = CP 值 > 2.0

CP 值

特性指数 CP 是工艺的生产能力和特定的容差之间的关系。

$$CP = \frac{\text{特定的上限} - \text{特定的下限}}{6\hat{\sigma}}$$

$$CP = \frac{USL - LSL}{6\hat{\sigma}}$$

$\hat{\sigma}$ = 标准偏差

<u>CP 值</u>	<u>说明</u>
<1.00	不充分。工艺也不可避免地产生次品
1.00—1.33	仅能接受。需要改进
1.34—2.00	优良。证明改进有持续的作用
>2.00	很好。长期的目标

说 明 书 附 图

图. 1: 涂层的纵向分布

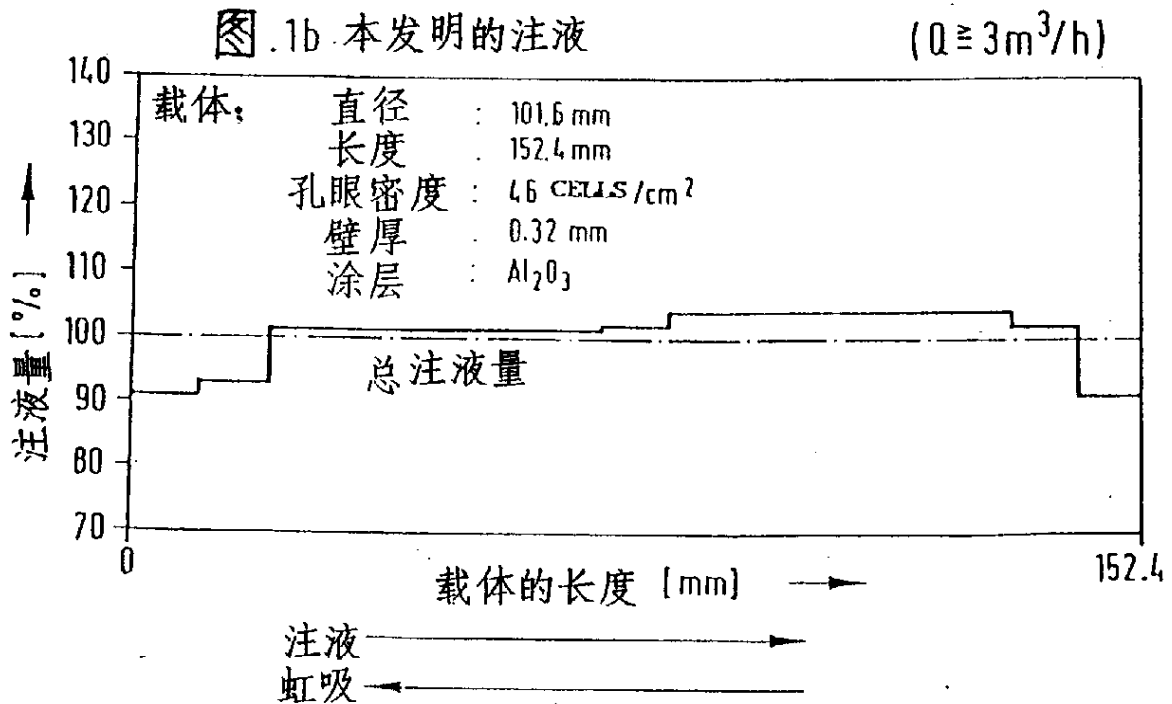
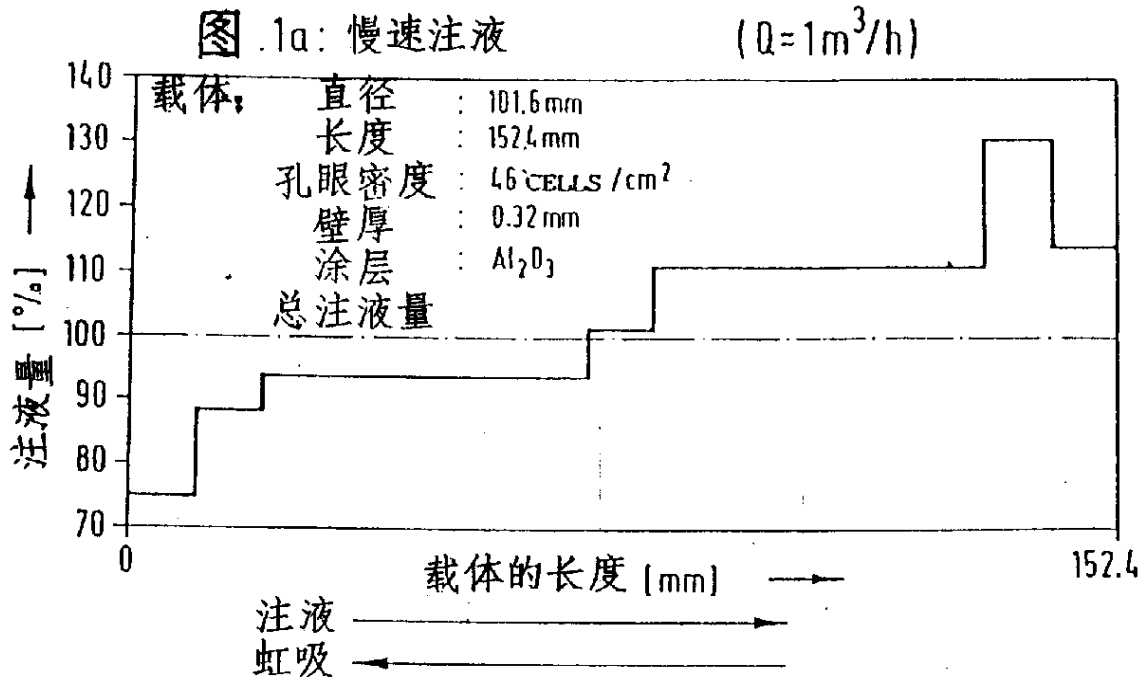


图 2

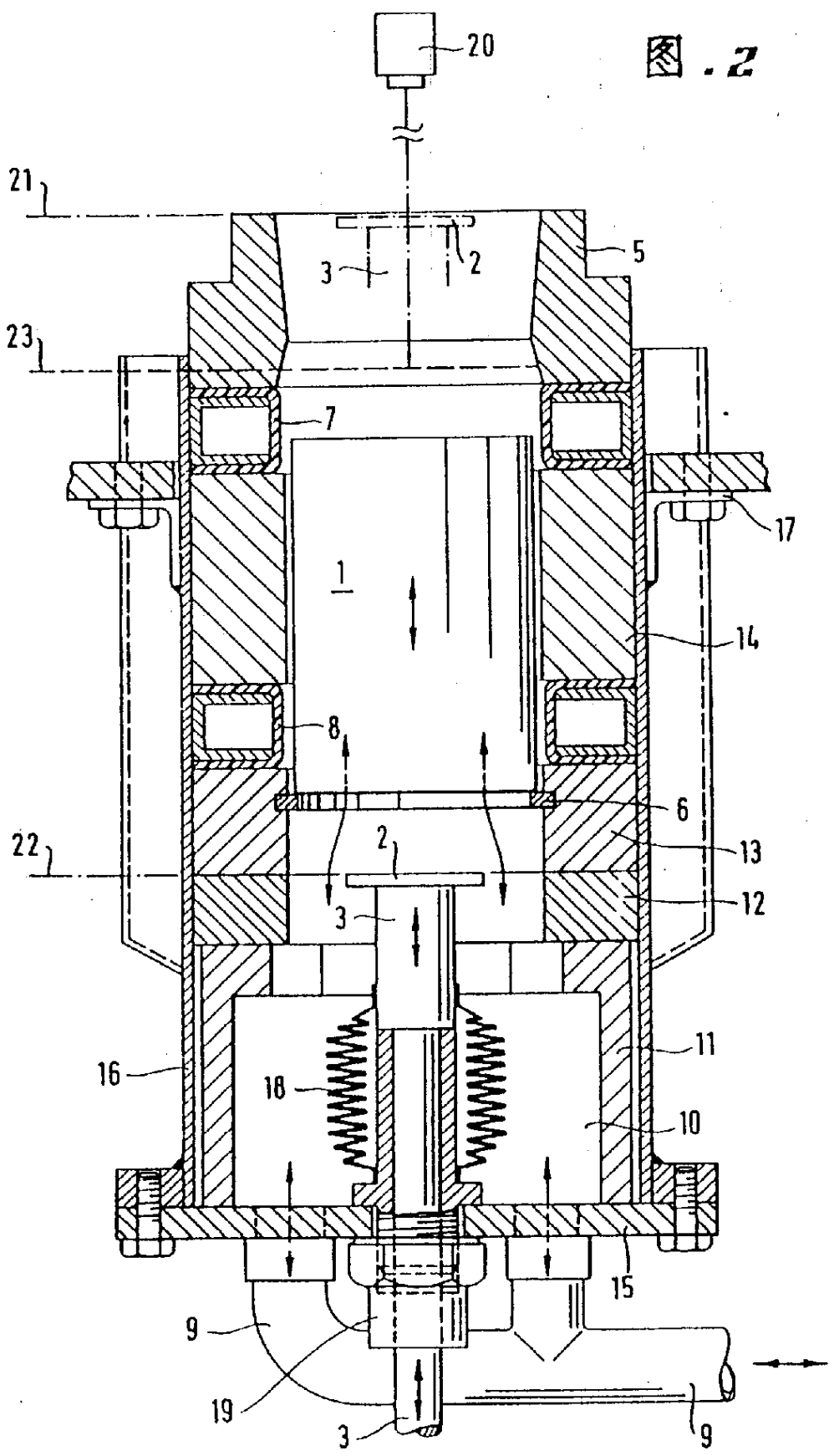
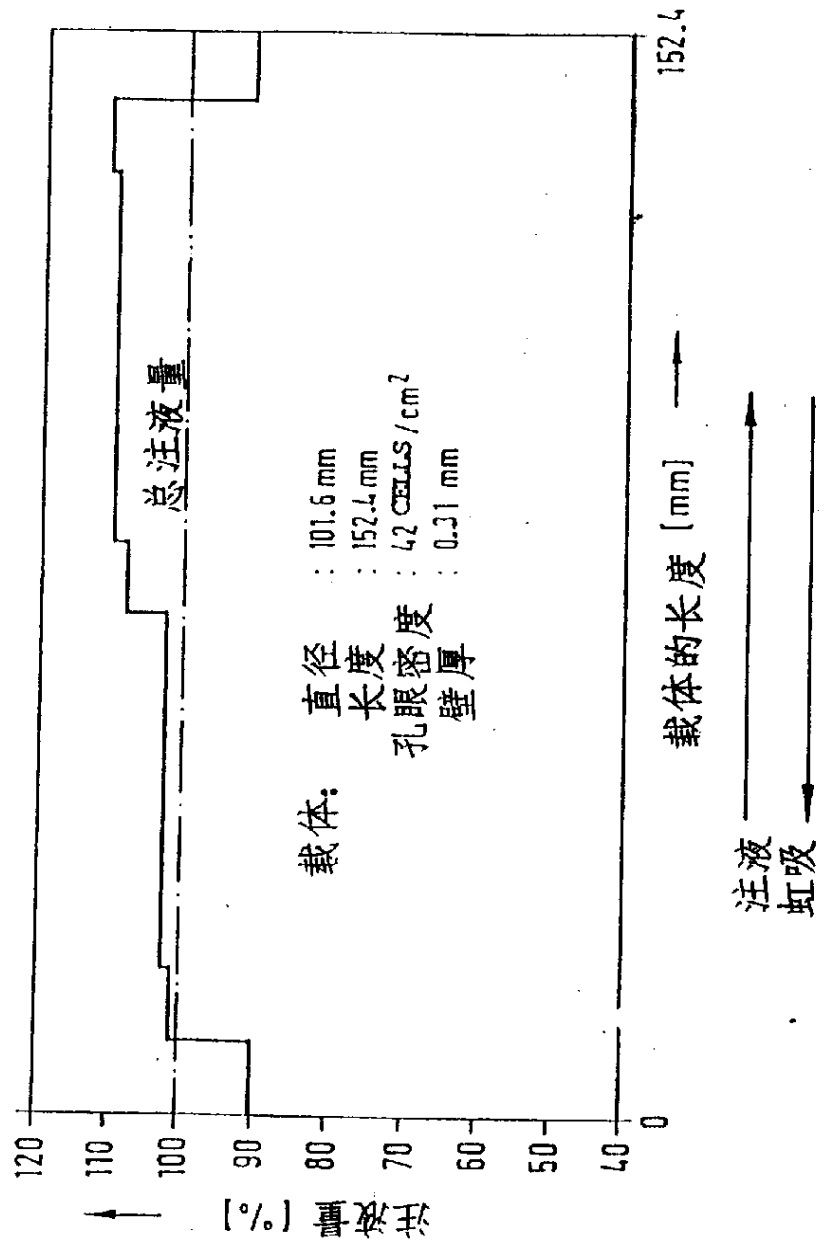


图. 3: 涂层的纵向分布 (实施例 1)



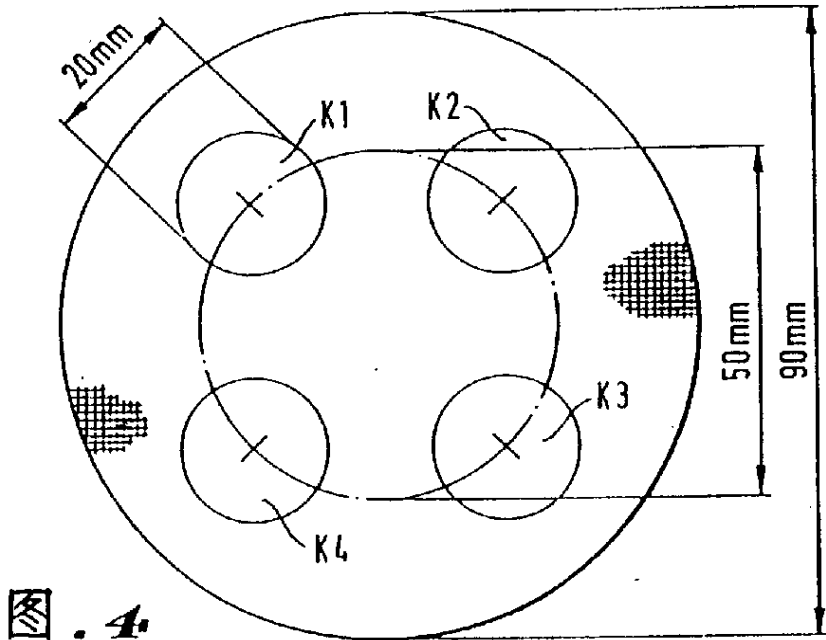


图 4

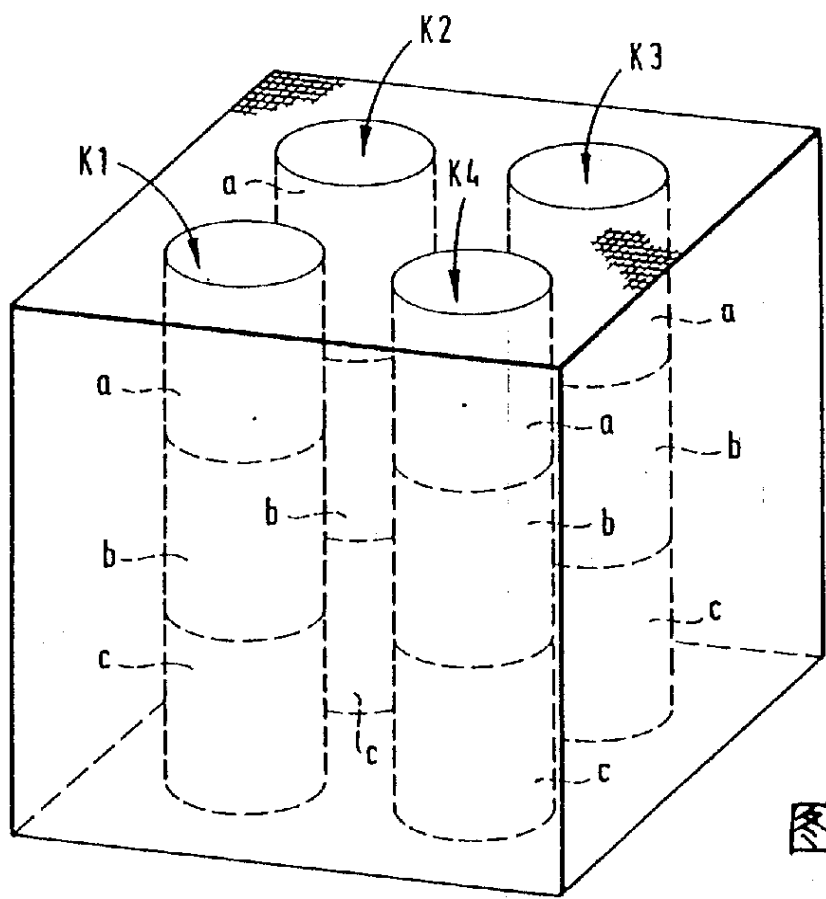


图 5

图 . 6 : 涂层的纵向分布 (实施例 4)

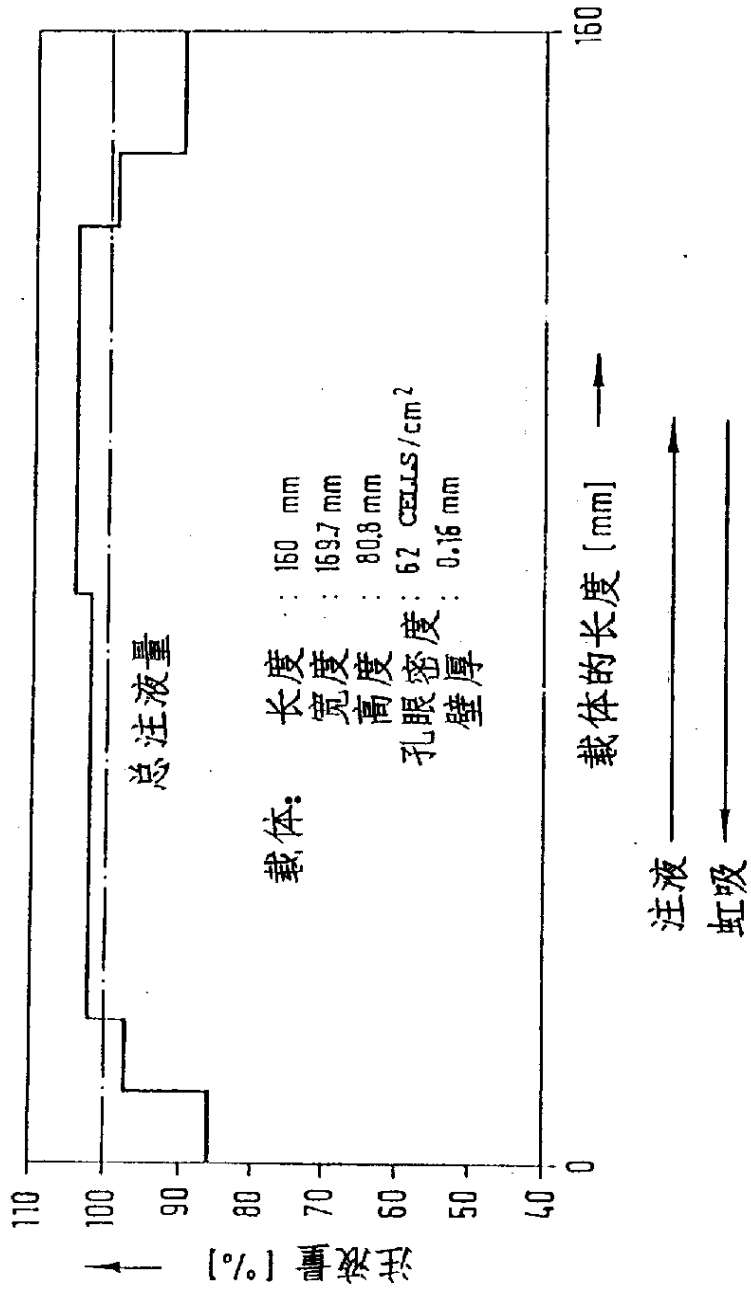


图. 7

\bar{x} = 涂层的平均吸收
 R = 个别值的散布

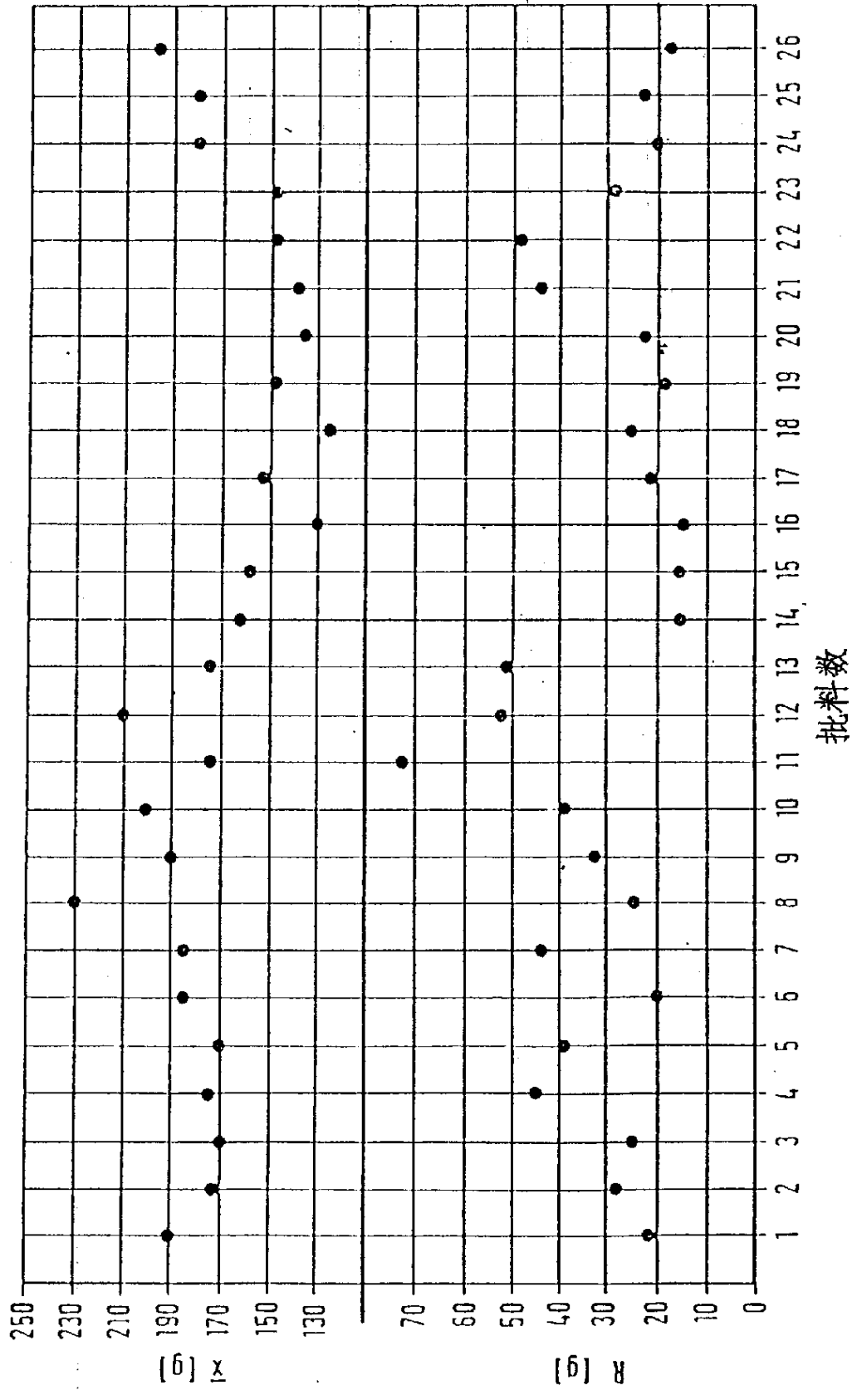


图. 8

\bar{x} : 涂层的平均吸收

R: 个别值的分散

