



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101500682 B

(45) 授权公告日 2011.09.28

(21) 申请号 200780029685.0

B01D 46/00 (2006.01)

(22) 申请日 2007.09.28

C04B 35/195 (2006.01)

(30) 优先权数据

C04B 35/64 (2006.01)

268616/2006 2006.09.29 JP

F01N 3/02 (2006.01)

审查员 侯小锋

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.02.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/069106 2007.09.28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/044508 JA 2008.04.17

(73) 专利权人 日立金属株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 冈崎俊二

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

B01D 39/20 (2006.01)

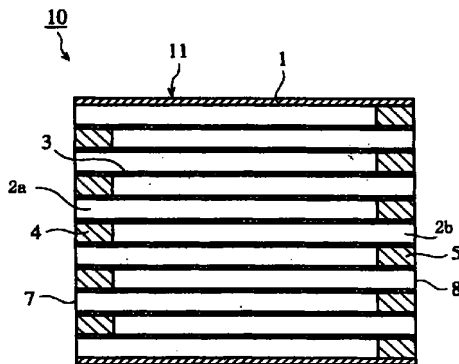
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法

(57) 摘要

提供一种制造堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的方法,具有在外径为 150mm 以上的堇青石质陶瓷蜂窝烧成体的规定的流路中注入由堇青石化原料构成的密封材并干燥后烧成所述密封部的工序,其特征在于,所述烧成工序具有升温过程,温度保持过程以及降温过程,在所述升温的过程中从 800℃ 到最高保持温度具有 70 ~ 500℃ /hr 的升温速度。



1. 一种堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法,具有在外径为 150mm 以上的堇青石质陶瓷蜂窝烧成体的规定的流路中注入由堇青石化原料构成的密封部并干燥后,对所述密封部进行烧成的工序,其特征在于,所述烧成工序具有升温过程,温度保持过程以及降温过程,在所述升温的过程中从 800℃到最高保持温度具有 100 ~ 500℃ /hr 的升温速度。

2. 根据权利要求 1 所述的堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法,其特征在于,在所述降温的过程中从最高保持温度到 800℃具有 30 ~ 400℃ /hr 的降温速度。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法,其特征在于,所述堇青石化原料含有 5 ~ 22 质量%的平均粒径为 5 ~ 25 μm 的二氧化硅。

4. 根据权利要求 1 所述的堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法,其特征在于,用连续式的炉进行所述烧成。

5. 根据权利要求 4 所述的堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法,其特征在于,所述连续式的炉为辊底形。

堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于用于除去从机动车发动机的排气净化装置,特别是柴油发动机的排气中的微粒的净化装置的陶瓷蜂窝过滤器的制造方法。

背景技术

[0002] 在柴油发动机等的排气中含有大量以碳为主成分的微粒,如果将其释放在大气中,则会对人体和环境有不良影响。因此,在柴油发动机等的排气系统部件中,为了除去微粒而使用陶瓷蜂窝过滤器。陶瓷蜂窝过滤器 10 如图 1 所示,包括:由形成多个流路 2a、2b 的多孔质隔壁 3 和外周壁 1 构成的陶瓷蜂窝结构体 11;格子状交互密封流路 2a、2b 的两端面 7、8 的密封部 4、5。

[0003] 这种结构的陶瓷蜂窝过滤器可以根据例如特开 2001-300922 号中记载的方法制造。在特开 2001-300922 号中公开了用密封用浆料填充烧成前的陶瓷蜂窝成形体的两端面的规定的单元后,进行烧成的陶瓷蜂窝结构体的制造方法。但是,用特开 2001-300922 号中记载的方法在未烧成的陶瓷蜂窝成形体上形成密封部时,在通过水等的液体成分浆料化的密封浆料与通常由甲基纤维素等的水溶性粘合剂固化的陶瓷蜂窝成形体接触时,浆料中的水分渗透成形体。因此,会有成形体中的水溶性粘合剂软化,陶瓷蜂窝成形体变形的问题,或者会有密封浆料中的水分流失流动性变差,不能确保充分的密封长度的问题。

[0004] 特开昭 57-7215 号公开了如下的方法:在贴于堇青石质陶瓷蜂窝结构体烧成品的端面的膜上,在以格子状形成密封部的流路上开孔,从膜的孔向流路内导入堇青石质的密封材,在最高温度 1400℃ 保持两小时烧成密封材,形成密封部的方法。但是,特开昭 57-7215 号中记载的形成密封部的方法,由于将密封浆料导入陶瓷蜂窝结构的烧成体,因此,虽然不会发生特开 2001-300922 号中记载的方法中存在的陶瓷蜂窝成形体变形的问题,或不能确保充分的密封长度的问题,但是,会发生由于烧成时烧成体和密封部(未烧成)的收缩度不同导致的密封部和隔壁间的结合不良以及接合强度不足的问题。即,在仅完成烧成的陶瓷蜂窝结构体的流路中导入未烧成的密封材进行烧成时,由于烧成体的烧成收缩已经结束,因此,基本不会发生收缩和膨胀,相对于此,密封部会发生烧成反应产生的收缩以及膨胀等的尺寸变化,因此,隔壁和密封材间产生间隙,密封部和隔壁的接合强度显著下降。特别是,由堇青石形成密封部时,烧成收缩很大,因此,容易使密封部和隔壁的接合强度下降。

[0005] 在特公昭 63-28875 号中公开了如下方法:挤压成形堇青石质陶瓷蜂窝结构体,干燥后,在 1420℃ 保持两小时进行烧成得到堇青石质陶瓷蜂窝结构体,将其一端面的流路用 α -氧化铝、预烧滑石、预烧高岭石、石英或无定形二氧化硅、莫来石等的在烧成过程的低温区域反应性匮乏的堇青石原料密封形成格子状,剩下的其他端面也同样密封成格子状,在 150℃ 干燥两小时后,在最高温度 1400℃ 保持 6 小时烧成密封材,形成密封部的方法。在特公昭 63-28875 号中记载有这些堇青石原料抑制作为形成堇青石的原料的氢氧化铝、未加工粘土、滑石等在较低温度发生的收缩,另一方面,在 1200℃ 以上堇青石化反应激烈进行,

因此,体积膨胀,作为结果对于烧成后的收缩降低有效。但是,特公昭 63-28875 号中记载的方法,即使是收缩被抑制的堇青石原料,也不能够完全抑制密封材的收缩,因此,会有密封材和隔壁的接合不良导致的密封部和隔壁的接合强度不足的问题。特别是外径为 150mm 以上的堇青石质陶瓷蜂窝烧成体的情况,在导入密封浆料时,根据浆料的黏度,难以在全部的密封部确保充分的密封长度,若密封长度不充分,则密封材收缩,导致密封材和隔壁接合不良,从而发生密封部和隔壁的接合强度不足的问题。

[0006] 在陶瓷蜂窝结构的烧成体上形成密封部后进行烧成形成陶瓷蜂窝过滤器时,需要烧成陶瓷蜂窝结构体的工序和为了使密封材紧贴在陶瓷蜂窝结构体的隔壁上而烧成密封材的工序的 2 次烧成工序。因此,制造所需时间长,生产性低下,成本升高,因此,希望缩短烧成时间。

发明内容

[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的制造方法,在陶瓷蜂窝结构的烧成体上形成密封部之后进行烧成得到陶瓷蜂窝过滤器,其中,改善密封部和陶瓷蜂窝结构体的接合强度,并且,能够缩短密封部的烧成时间。

[0008] 鉴于上述目的进行锐意研究的结果是,本发明者们发现,在烧成时密封部热收缩的温度区域,通常为了尽可能地将热收缩的影响降低为很小,尽可能地缓慢升温进行烧成,但是,相反通过高速升温,在密封部收缩之前密封部的隔壁附近和隔壁先发生紧贴,从而改善密封部和隔壁的接合强度降低和密封部脱落的问题,从而完成了本发明。特别是,外径为 150mm 以上的大型陶瓷蜂窝烧成体的情况,根据浆料的黏度浆料不能充分导入密封长度不充分,烧结时由于密封材的收缩,会发生密封材和隔壁的接合不良以及接合强度不足,但是,根据本发明的方法,不管密封长度如何都能得到充分的接合强度,对于密封部的脱落有显著的改良效果。

[0009] 即,一种制造堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的方法,具有在外径为 150mm 以上的堇青石质陶瓷蜂窝烧成体的规定的流路中注入由堇青石化原料构成的密封材,对所得到的密封部干燥后进行烧成的工序,其中,所述烧成工序具有升温过程,温度保持过程以及降温过程,在所述升温的过程中从 800°C 到最高保持温度具有 100 ~ 500°C /hr 的升温速度。

[0010] 优选为在所述降温的过程中从最高保持温度到 800°C,具有 30 ~ 400°C /hr 的降温速度。

[0011] 优选为所述堇青石化原料含有 5 ~ 22 质量%的平均粒径为 5 ~ 25 μm 的二氧化硅。

[0012] 优选为所述烧成用连续式的炉进行。优选为所述连续式的炉为辊底式。

[0013] 根据本发明的方法,即使在外径为 150mm 以上的堇青石质陶瓷蜂窝烧成体上形成密封部时,密封部也可靠地紧贴于陶瓷蜂窝结构体的隔壁,并且,能够缩短密封部的烧成时间,因此,能够提高堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的可靠性,并且,提高生产效率。

[0014] 附图说明

[0015] 图 1 是表示根据本发明的方法制造的陶瓷蜂窝过滤器的一例的模式截面图。

[0016] 图 2(a) 是用于说明形成陶瓷蜂窝过滤器的密封部的方法的模式图。

[0017] 图 2(b) 是用于说明形成陶瓷蜂窝过滤器的密封部的方法的另外的模式图。

[0018] 图 3 是表示实施例 9 进行的烧成工序中的烧成时间和温度的关系的曲线图。

具体实施方式

[0019] 接着,说明本发明的作用效果。

[0020] 制造堇青石质陶瓷蜂窝过滤器的本发明的方法,具有在外径为 150mm 以上的堇青石质陶瓷蜂窝烧成体的规定的流路中注入由堇青石化原料构成的密封材并干燥后烧成所述密封部的工序,其中,所述烧成工序具有升温过程,温度保持过程以及降温过程,在所述升温的过程中从 800℃到最高保持温度具有 70 ~ 500℃ /hr 的升温速度。从 800℃到最高保持温度的升温通常大约在 50℃ /hr 进行,但是在本发明的方法中,以 70 ~ 500℃ /hr 的显著的快速的速度进行。

[0021] 如此高速升温时,由堇青石化原料构成的密封材被快速加热到堇青石合成温度区域的 1350 ~ 1450℃,由此,与发生收缩相比更早的烧成使得与隔壁发生贴合反应。另外,由于相对于薄的隔壁密封部容量大,因此,由于两者的热容量的差,密封部与离开隔壁的内部相比隔壁附近被更快加热,其结果是,位于隔壁附近的密封材的烧成反应先发生,在隔壁和密封部之间不产生间隙,能够确保隔壁和密封部的接合强度。

[0022] 通过如上高速进行升温,密封部和隔壁可靠地贴合,隔壁和密封部之间难以产生间隙,能够防止微粒的捕集效率下降。另外,在从 800℃加热到最高保持温度之间,具有 70 ~ 500℃ /hr 快速的升温速度,由此,能够缩短密封部的烧成时间。在从 800℃到最高保持温度的升温速度低于 70℃时,在密封部热收缩的温度区域(1000 ~ 1200℃)密封部全体一样地热收缩,因此,在密封部和隔壁之间的贴合反应发生之间产生间隙。另外,因为烧成所需时间变长,因此不为优选。所述升温速度超过 500℃ /hr 时,陶瓷蜂窝烧成体内的温度梯度变得过大,由于热应力在陶瓷蜂窝烧成体内容易产生裂纹。

[0023] 所述升温速度优选为 100 ~ 400℃ /hr,更优选为 150 ~ 300℃ /hr。鉴于上述作用效果,从 800℃到最高保持温度的平均升温速度优选为 70 ~ 500℃ /hr。另外,从 1100℃到最高温度的平均升温速度优选为 70 ~ 500℃ /hr。另外,优选为在进行热收缩的温度区域的 1000 ~ 1200℃之间的平均升温速度为 70 ~ 500℃ /hr。还有,由于将密封材的最终体积膨胀量压得很小,因此,优选使密封材部的烧成时的最高保持温度比陶瓷蜂窝成形体烧成时的最高保持温度低。由此,隔壁和密封部难以产生间隙。

[0024] 优选在所述进行降温的过程中从最高保持温度到 800℃之间具有 30 ~ 400℃ /hr 的降温速度。通过加速从最高保持温度到 800℃的降温速度,从而可以使在升温时烧成反应进行而贴合的密封部和隔壁不发生裂纹地降温。因此,在作为陶瓷蜂窝过滤器使用中,能够防止密封部偏移,微粒的捕集效率降低。另外,通过以如此的高速降温,能够缩短密封部的烧成时间。在所述降温速度低于 30℃ /hr 时,烧成所需时间变长,不为优选。在所述降温速度高于 400℃ /hr,陶瓷蜂窝烧成体的温度梯度变大,由于热应力在陶瓷蜂窝烧成体内容易发生裂纹。从最高保持温度到 800℃平均降温速度优选为 30 ~ 400℃ /hr。所述平均降温速度更优选为 80 ~ 300℃ /hr,进一步优选为 100 ~ 200℃ /hr。

[0025] 所述堇青石化原料优选为含有 5 ~ 22 质量%的平均粒径为 5 ~ 25 μm 的二氧化硅。由高岭石、滑石、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅等构成的堇青石化原料中,根据二氧化硅其含量烧成收缩量变化。通过使用 5 ~ 22 质量%的平均粒径为 5 ~ 25 μm 的二氧化硅,能

够降低密封部全体的烧成收缩量。如此通过调整密封材的组成,从而抑制密封材的收缩提高密封部强度,进一步增大本发明的效果。相对于堇青石化原料二氧化硅低于 5 质量%时,收缩率变得过大,密封部和隔壁之间容易产生间隙。另一方面,超过 22 质量%时,相反密封部全体容易膨胀,由于膨胀力导致密封部和隔壁分离。二氧化硅的添加量更优选为 10 ~ 20 质量%。二氧化硅的平均粒径低于 $5\ \mu\text{m}$ 时,密封部的气孔变大,容易发生龟裂。

[0026] 所述烧成优选由连续式的炉进行。所谓连续式的炉是指从炉的一个口连续装入被处理物,在以规定的速度输送之间进行热处理的炉。而且,炉内是在每个区域以规定的温度进行加热的状态,随着被处理物在炉内输送被处理物的温度变化,经过升温 -> 保持 -> 降温的过程进行烧成。各区域预先被充分加热,因此,来自加热源的热被有效地用于被处理物的升温。因此,温度快速地上升,能够缩短密封部的烧成所需的时间。从 800°C 到最高保持温度的升温速度、和从最高保持温度到 800°C 的降温速度根据所述各区域的温度设定和输送速度而决定。

[0027] 连续式的炉是指从炉的一个口连续装入被处理物,以规定的速度输送的炉,但是根据输送装置的形式有通过输送带输送的输送带形,从炉装入口用推杆按压使其移动的推杆形等。装入炉内的陶瓷蜂窝烧成体由于在冲击方面很弱,所以在输送时发生的振动或冲击会使陶瓷蜂窝烧成体产生裂纹。因此,优选使用输送时的冲击和振动难以传播的输送带形的连续式的炉。

[0028] 连续式的炉优选为辊底形,所谓辊底式的炉。在连续式的炉中,通过使用输送带形的输送装置,输送时的冲击和振动难以传递到装入炉内的陶瓷蜂窝烧成体上,陶瓷蜂窝烧成体难以裂开,在输送带形的输送形式中,可以使用带、支架、辊等。其中,使用辊的辊底式形,由于在配置有适当的间隔的旋转的辊上输送载置于托架等上的陶瓷蜂窝烧成体,因此,能够任意设定辊的旋转,调整升温速度或降温速度也容易。另外,能够避免输送时的振动和冲击,防止陶瓷蜂窝烧成体的裂纹。还有,辊的材质优选炭化硅等的耐热性陶瓷。

[0029] 通过以下的实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于此。

[0030] 比较例 1

[0031] 利用高岭石、滑石、二氧化硅、氧化铝的粉末,调制含有 50 质量%的 SiO_2 、35 质量%的 Al_2O_3 以及 15 质量%的 MgO 的堇青石生成原料粉末,作为甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素等的粘合剂、润滑材、造孔剂添加石墨,以干式充分混合后,添加水,进行充分混合,制成可塑化的陶瓷坯料,挤压成形该批料,进行切断,得到具有蜂窝结构的成形体。将该成形体干燥后,在最高保持温度 1400°C 进行烧成,得到隔壁厚度为 0.3mm,气孔率为 65%,平均细孔径为 $20\ \mu\text{m}$,隔壁间隔为 1.5mm,外径为 280mm 并且全场为 310mm 的堇青石质蜂窝结构体 11。

[0032] 在所得到的堇青石质蜂窝结构体 11 的一个端面粘贴密封用膜 21,在应该形成该密封用膜 21 的密封部的规定流路部分上用激光开孔。调整高岭石、滑石、二氧化硅、氧化铝的粉末,在含有 50 质量%的 SiO_2 、35 质量%的 Al_2O_3 以及 15 质量%的 MgO 的堇青石生成原料粉末中添加甲基纤维素、润滑材、水,制作密封部形成用浆料 12,并装入容器 20,如图 2(a) 及 (b) 所示,将该蜂窝结构体 11 浸于浆料 12 中形成密封部 4。在另一端而 8 同样形成密封部 5。此时使用的二氧化硅的平均粒径为 $25\ \mu\text{m}$,相对于堇青石化原料的添加量为 20 质量%。

[0033] 使用辊底形连续炉（辊底式），在最高保持温度 1390℃对蜂窝结构体 11 的两端面的密封部进行烧成，得到堇青石质陶瓷蜂窝过滤器 10。其中，从 800℃到最高保持温度（1390℃）的升温速度为 600℃/hr，最高保持温度（1390℃）的保持时间为 6 小时，从最高保持温度（1390℃）到 800℃的降温速度为 500℃/hr。

[0034] 实施例 1～14，比较例 2 以及比较例 3

[0035] 如表 1 所示变更密封部形成用浆料中使用的二氧化硅的平均粒径以及相对于堇青石化原料的添加量、从 800℃到最高保持温度（1390℃）的升温速度、从最高保持温度（1390℃）到 800℃的降温速度、烧成炉（批量式炉、推杆形连续炉、辊底形连续炉），除此之外，与比较例 1 相同制作堇青石质陶瓷蜂窝过滤器。图 3 表示实施例 9 进行的烧成工序中的炉内温度和时间的关系。

[0036] 实施例 15 以及实施例 16

[0037] 如表 2 所示变更从 800℃到 1100℃的升温速度、从 1100℃到最高保持温度（1390℃）的升温速度、从最高保持温度（1390℃）到 800℃的降温速度，除此之外，与实施例 6 相同制作堇青石质陶瓷蜂窝过滤器。

[0038] 对所得到的陶瓷蜂窝过滤器，进行密封部的强度、蜂窝结构体的裂纹的发生以及密封部的烧成所需的烧成时间的评价。

[0039] 密封部的强度是在形成有密封部的流路中，装入直径 1mm 的不锈钢的圆棒，对圆棒施加荷重测定密封部破损时的荷重，算出 10 个位置的平均值而求出。而且，以将比较例 3 的密封强度作为 1.0 时的相对值表示。

[0040] 对于裂纹发生状况，以如下标准进行评价。

[0041] 裂纹没有发生…○

[0042] 裂纹发生但实用上没有问题…△

[0043] 裂纹发生实用上有问题…×

[0044] 以比较例 3 为基准，对密封部的烧成所需的时间如下进行评价。

[0045] 明显被缩短…○

[0046] 被缩短…△

[0047] 同等…×

[0048] 表 1

[0049]

例 No.	800～1390℃的 升温速度 (℃/hr)	1390～800℃的 降温速度 (℃/hr)	二氧化硅平均 粒径 (μm)	二氧化硅添加量 (%)
比较例 1	600	500	25	20
实施例 1	500	500	18	25
实施例 2	400	500	18	22
实施例 3	300	300	18	22
实施例 4	300	300	18	22
实施例 5	300	300	18	15
实施例 6	250	250	18	20
实施例 7	250	250	18	15
实施例 8	250	250	5	15
实施例 9	200	200	18	20
实施例 10	150	100	18	20
实施例 11	150	100	18	20
实施例 12	120	100	18	20
实施例 13	100	100	10	20
实施例 14	70	80	18	15
比较例 2	50	50	18	20
比较例 3	20	20	1	10

[0050] 表 1 续

[0051]

例 No.	烧成炉	密封强度	裂纹	烧成时间
比较例 1	辊底形	2.4	×	○
实施例 1	辊底形	1.9	△	○
实施例 2	辊底形	2.3	△	○
实施例 3	辊底形	2.1	○	○
实施例 4	推杆形	2.0	△	○
实施例 5	辊底形	2.2	○	○
实施例 6	辊底形	2.0	○	○
实施例 7	辊底形	2.1	○	○
实施例 8	辊底形	1.7	○	○
实施例 9	辊底形	1.9	○	○
实施例 10	辊底形	1.7	○	○
实施例 11	批量炉	1.6	○	○
实施例 12	辊底形	1.7	△	○
实施例 13	辊底形	1.6	△	○
实施例 14	批量炉	1.3	○	△
比较例 2	批量炉	1.1	○	×
比较例 3	批量炉	1.0	○	×

[0052] 表 2

[0053]

例 No.	800 ~ 1100 °C 的 升温速度 (°C /hr)	1100 ~ 1390 °C 的 升温速度 (°C /hr)	1390 ~ 800 °C 的 降温速度 (°C /hr)	二氧化硅 平均粒径 (μm)	二氧化硅 添加量 (%)
实施例 15	60	200	200	18	20
实施例 16	100	150	100	18	20

[0054] 表 2 续

[0055]

例 No.	烧成炉	密封强度	裂纹	烧成时间
实施例 15	辊底形	1.9	○	○
实施例 16	辊底形	1.7	○	○

[0056] 如表 1 以及表 2 所示,本发明的实施例 1 ~ 16 制作的陶瓷蜂窝过滤器密封部可靠地与隔壁密接,另外,能够缩短密封部的烧成时间。另一方面,比较例 1 从 800°C 到最高保持温度之间的升温速度超过 500°C /hr,从最高保持温度到 800°C 之间的降温速度超过 500°C /hr,因此,陶瓷蜂窝烧成体内的温度变大,蜂窝烧成体上发生裂纹。比较例 2 和比较例 3 从 800°C 到最高保持温度之间的升温速度低于 70°C /hr,比较例 3 从最高保持温度到 800°C 之间的降温速度低于 30°C /hr,因此,密封部与隔壁未牢固地密接,因此,密封强度不充分,另外,烧成时间长。

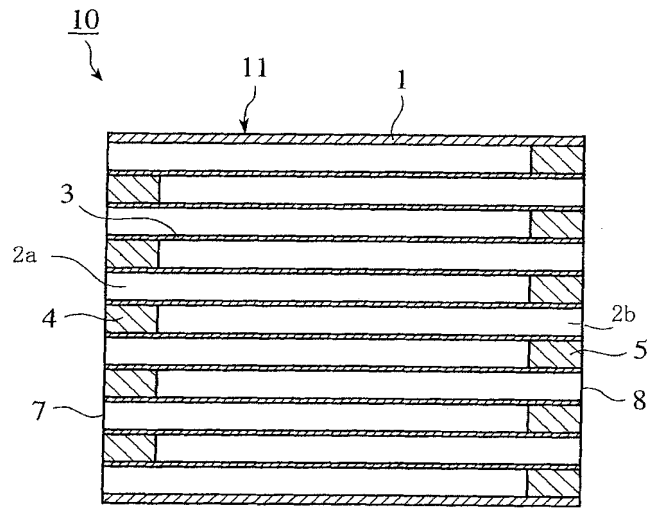


图 1

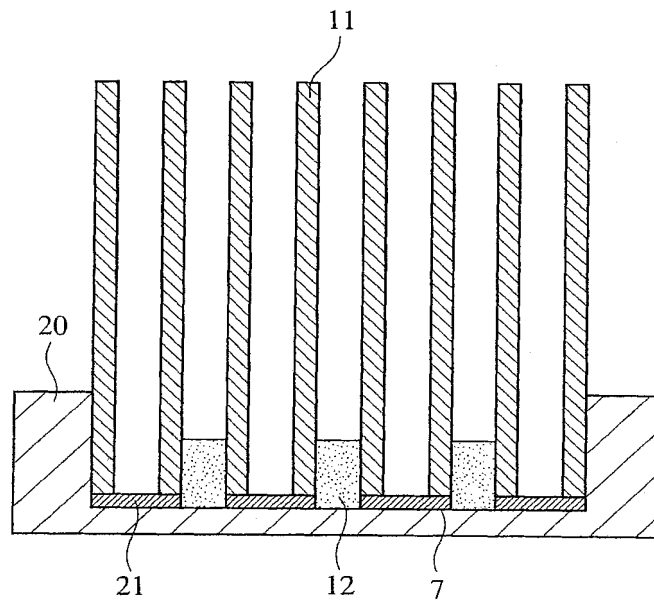


图 2(a)

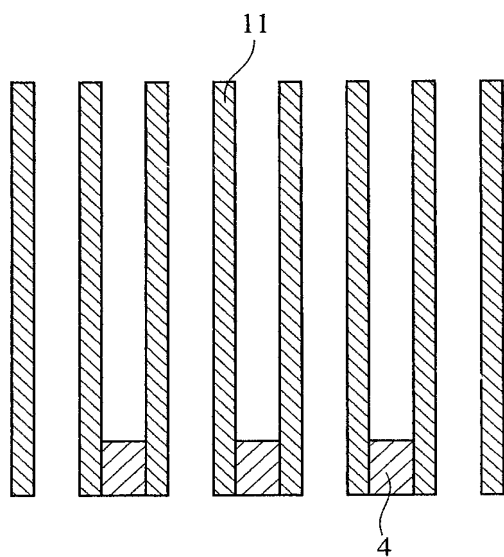


图 2(b)

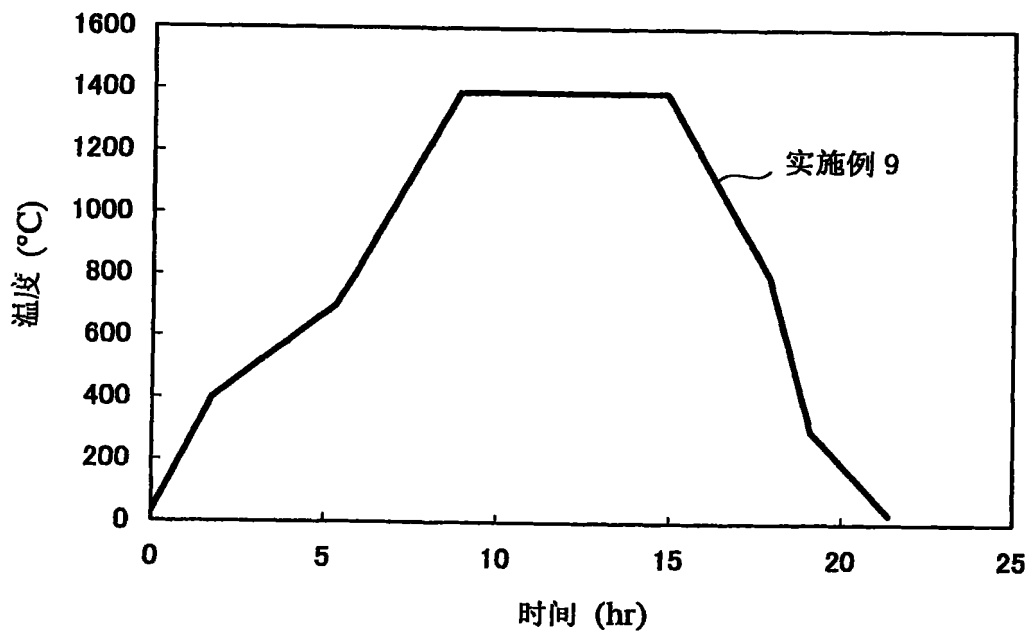


图 3