

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

F01N 3/021 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610072678.6

[43] 公开日 2006年10月11日

[11] 公开号 CN 1844645A

[22] 申请日 2006.4.7

[21] 申请号 200610072678.6

[30] 优先权

[32] 2005.4.8 [33] JP [31] 2005-112254

[71] 申请人 揖斐电株式会社

地址 日本岐阜县

[72] 发明人 国枝雅文

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 顾红霞 张天舒

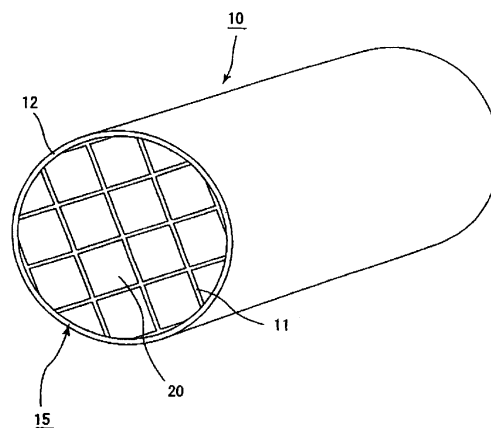
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 5 页

[54] 发明名称

蜂窝结构

[57] 摘要

一种蜂窝结构，其中：多个多孔陶瓷元件通过粘合剂层结合，每个所述多孔陶瓷元件都具有多个单元，所述单元被平行地设置同时被单元壁隔开，并且所述单元沿所述蜂窝结构的纵向方向延伸，所述蜂窝结构的特征在于：满足由表达式(1)表示的关系： $2 \leq B \leq 100/3 \times A - 10/3$  (1)，其中  $A$  ( $g/cm^3$ ) 表示所述多孔陶瓷元件的表观密度， $B$  (GPa) 表示所述粘合剂层的杨氏模量。



1. 一种蜂窝结构，其中：

多个多孔陶瓷元件通过粘合剂层结合，每个所述多孔陶瓷元件都具有多个单元，所述单元被平行地设置同时被单元壁隔开，并且所述单元沿所述蜂窝结构的纵向方向延伸，所述蜂窝结构的特征在于：

满足由表达式（1）表示的关系：

$$2 \leq B \leq 100/3 \times A - 10/3 \quad (1)$$

其中 A ( $\text{g/cm}^3$ ) 表示所述多孔陶瓷元件的表观密度，B (GPa) 表示所述粘合剂层的杨氏模量。

2. 依照权利要求 1 所述的蜂窝结构，其特征在于，所述表观密度 A 在  $0.4 \text{ g/cm}^3$  到  $0.7 \text{ g/cm}^3$  的范围内。

3. 依照权利要求 1 所述的蜂窝结构，其特征在于，所述表观密度 A 在  $0.4 \text{ g/cm}^3$  到  $0.6 \text{ g/cm}^3$  的范围内。

4. 依照权利要求 1 到 3 中任意一项所述的蜂窝结构，其特征在于，所述陶瓷元件的孔隙率在 20% 到 80% 的范围内。

5. 依照权利要求 1 所述的蜂窝结构，其特征在于，所述多孔陶瓷元件由两种陶瓷粉末制成，所述粉末中的一种相对粗糙，另一种相对精细。

6. 依照权利要求 1 到 5 中任意一项所述的蜂窝结构，其特征在于，所述粘合剂层由选自于无机粘结剂、有机粘结剂、和无机纤维组成的群组的材料制成。

7. 依照权利要求 1 到 5 中任意一项所述的蜂窝结构，其特征在于，在所述蜂窝结构满足表达式（1）后，再对所述蜂窝结构中的所述单元

壁的至少一部分施加催化剂。

## 蜂窝结构

### 技术领域

本发明涉及用作过滤器的蜂窝结构，所述过滤器用于收集和去除从内燃机（诸如柴油机）排出的废气中的颗粒等。

### 背景技术

近年来，在从机动车（诸如公共汽车或卡车、施工机械等）的内燃机排出的废气中所含的颗粒（诸如烟灰）对环境或人体健康造成了危害，这已成为一个问题。

因此，人们已提出了使用由多孔陶瓷制成的蜂窝结构的各种过滤器，来用于收集废气中的颗粒并净化废气。

作为背景技术中所述的蜂窝结构，例如，人们已提出了由两个或多个蜂窝状部分和用于将这些部分彼此结合的结合层构成的蜂窝结构，其中所述粘合层的杨氏模量不高于蜂窝状部分的杨氏模量的 20%，或者结合层的材料强度低于蜂窝状部分的材料强度（例如，参见专利文献 1：JP 2001-190916A）。

据描述，由于在使用中产生的热应力太小因而不能产生裂缝，因此所述蜂窝结构具有耐久性。

### 发明内容

通常，对用于收集废气中的颗粒并通过催化剂使废气中的诸如 CO、HC 等的气体成分转换的过滤器，要求其在发动机启动之后的较早阶段内具有高废气转换率。为此，一般认为必须减小蜂窝结构的热容量。

作为用于减小蜂窝结构的热容量的方法，用于使蜂窝结构具有高孔隙率的方法和用于减小蜂窝结构单元壁厚度的方法已被提出。

当如此减小蜂窝结构的热容量时，可能出现温度易于局部升高或降低的部分。因此，蜂窝结构中产生的热应力可能增加，因此在蜂窝结构

中可出现裂缝。

当使用前述方法时，蜂窝结构的强度会被降低。这种强度的降低还导致在蜂窝结构中产生裂缝。

在专利文献 1 中披露的蜂窝结构中，可通过将蜂窝状部分彼此结合的结合层来缓和热应力从而避免产生裂缝。然而，在专利文献 1 中的蜂窝结构中，没有考虑到蜂窝状部分自身的热容量。因此，由于蜂窝结构中的单元密度、单元壁厚度、孔隙率等，可能不会充分地达到避免在蜂窝结构中出现诸如裂缝等的损坏的效果。因此，要求不断改进。

本发明人致力于探索解决前述问题的方法。因此，本发明人新发现，如果形成蜂窝结构的多孔陶瓷元件的表观密度与将多孔陶瓷元件彼此结合的粘合剂层的杨氏模量之间满足预定关系，那么不管孔隙率或单元壁的厚度如何，都可在蜂窝结构中避免出现裂缝。因此，本发明人提出了本发明。

也就是说，本发明的蜂窝结构是这样一种蜂窝结构，其中，多个多孔陶瓷元件通过粘合剂层结合，每个所述多孔陶瓷元件都具有多个单元，所述单元被平行地设置同时被单元壁隔开，并且所述单元沿所述蜂窝结构的纵向方向延伸，所述蜂窝结构的特征在于：

满足由表达式 (1) 表示的关系：

$$2 \leq B \leq 100/3 \times A - 10/3 \quad (1)$$

其中  $A$  ( $\text{g/cm}^3$ ) 表示所述多孔陶瓷元件的表观密度， $B$  (GPa) 表示所述粘合剂层的杨氏模量。

在本发明的蜂窝结构中，优选的是，(多孔陶瓷元件的)表观密度  $A$  在  $0.4 \text{ g/cm}^3$  到  $0.7 \text{ g/cm}^3$  的范围内，更优选的是，表观密度  $A$  在  $0.4 \text{ g/cm}^3$  到  $0.6 \text{ g/cm}^3$  的范围内。

在本发明的蜂窝结构中，优选的是，陶瓷元件的孔隙率在 20% 到 80% 的范围内。

本发明的多孔陶瓷元件由两种陶瓷粉末制成，一种相对粗糙，另一种相对精细。

本发明的粘合剂层可以由选自于无机粘结剂、有机粘结剂、和无机纤维组成的群组的材料制成。

还优选的是，在所述蜂窝结构满足表达式（1）后，再对所述蜂窝结构中的所述单元壁的至少一部分施加催化剂。

依照本发明的蜂窝结构，多孔陶瓷元件的表观密度 A 和粘合剂层的杨氏模量 B 满足前述表达式（1）所示的关系。因此，粘合剂层可充分地缓和蜂窝结构中产生的热应力，从而可避免在蜂窝结构或粘合剂层中出现诸如裂缝等损坏。

具体而言，当希望蜂窝结构具有高孔隙率或薄单元壁时，多孔陶瓷元件的热容量被减小从而使热应力易于增加。然而，当形成了满足前述表达式（1）所示关系的粘合剂层以将多孔陶瓷元件彼此结合时，可避免在蜂窝结构或粘合剂层中出现诸如裂缝等的损坏。因此，本发明的蜂窝结构尤其适合于解决具有高孔隙率或薄单元壁的蜂窝结构带来的问题，在背景技术中认为这样的蜂窝结构易于产生诸如裂缝等损坏。

## 附图说明

图 1 是示意性地示出了本发明的蜂窝结构的实施方案的透视图。

图 2A 是示意性地示出了形成本发明的蜂窝结构的每个多孔陶瓷元件的透视图，而图 2B 是沿图 2A 中的线 A-A 所截的截面图。

图 3A 和 3B 是示意性地示出了用于测量推挤（冲压）强度（pushing (punching) strength）的方法的概念性图。

图 4 是收集效率测量系统的说明图。

图 5 是表示粘合剂层的杨氏模量与多孔陶瓷元件的表观密度之间的关系图。

## 具体实施方式

本发明的蜂窝结构是这样一种蜂窝结构，其中，多个多孔陶瓷元件通过粘合剂层结合，每个所述多孔陶瓷元件都具有多个单元，所述多个单元被平行地设置同时被单元壁隔开，并且所述单元沿所述蜂窝结构的纵向方向延伸，所述蜂窝结构的特征在于：

满足由表达式（1）表示的关系：

$$2 \leq B \leq 100/3 \times A - 10/3 \quad (1)$$

其中  $A$  ( $\text{g/cm}^3$ ) 表示所述多孔陶瓷元件的表观密度,  $B$  (GPa) 表示所述粘合剂层的杨氏模量。

在满足前述表达式(1)的蜂窝结构中, 也就是说, 在当多孔陶瓷元件的表观密度  $A$  较低(热容量较低)时粘合剂层的杨氏模量做得较低的蜂窝结构中, 多孔陶瓷元件中产生的热应力可被缓和, 从而可避免出现诸如裂缝等损坏。

另一方面, 如果, 粘合剂层的杨氏模量  $B$  (GPa) 低于 2 GPa 的话, 粘合剂层自身的强度将过低, 从而在粘合剂层中会出现裂缝或者在粘合剂层的部分地方会开始出现蜂窝结构的损坏。

如果粘合剂层的杨氏模量  $B$  (GPa) 超过了  $100/3 \times A - 10/3$  的数值, 则多孔陶瓷元件中所产生的热应力不能通过粘合剂层充分地缓和。因此在蜂窝结构(多孔陶瓷元件)中出现裂缝。

这里, 数值  $A$  ( $\text{g/cm}^3$ ) 表示所述多孔陶瓷元件的表观密度。数值  $A$  可通过以下表达式(2)计算:

$$\text{表观密度 } A (\text{g/cm}^3) = \text{真密度 } (\text{g/cm}^3) \times (100 - \text{孔隙率}(\%)) \times (100 - \text{开口面积比}(\text{open area ratio})(\%)) \div 10000 \quad (2)$$

本说明书中的真密度表示多孔陶瓷元件的材料所具有的密度, 而表观密度表示根据多孔陶瓷元件外观所占据的体积(例如, 图2中方柱形的体积)计算的密度。开口面积比指在蜂窝结构的端面的平面视图中, 端面开口部分的总面积与端面的总面积之间的比值。如果蜂窝结构具有高孔隙率或薄单元壁的话, 当包括单元密度在内的其它条件为固定的时, 蜂窝结构的表观密度将减小。

开口面积比指在蜂窝结构的端面的平面视图中, 端面开口部分的总面积与端面的总面积之间的比值, 通常用百分数表示。可参见日本标准协会(Japanese Standards Association (2001))编写出版的“Glossary of Technical Terms in Japanese Industrial Standards (5th Edition)”。例如, 多孔陶瓷元件的开口面积比可用下述方式测量计算。首先, 利用例如游标卡尺或长度测量仪测量蜂窝结构端面上的开口尺寸和蜂窝结构的端面尺寸。然后根据测量获得的尺寸计算开口的面积和端面的整个面积。最后, 开口面积比从 i) 计算得到的开口面积的总和与

ii) 计算得到的端面总面积获得。

在前述表达式(1)中,数值(表观密度)A优选地在 $0.4\text{ g/cm}^3$ 到 $0.7\text{ g/cm}^3$ 的范围内。如果表观密度A小于 $0.4\text{ g/cm}^3$ 的话,多孔陶瓷元件自身的强度将不足,从而不能充分地实现本发明的前述效果。因此,可能存在蜂窝结构不能用作过滤器的情况。另一方面,如果表观密度A超过了 $0.7\text{ g/cm}^3$ 的话,使用了这样的多孔陶瓷元件的蜂窝结构的热容量将过大,以至于可能损害温升特性。因此,当蜂窝结构被设计成用于容纳和承载催化剂以用作DPF(柴油机排气烟尘过滤器)时,会是不利的。

更优选的是,数值(表观密度)A在 $0.4\text{ g/cm}^3$ 到 $0.6\text{ g/cm}^3$ 的范围内。当表观密度A在该范围内时,使用了多孔陶瓷元件的蜂窝结构的热容量小到使温升特征不被降低,但效果变得更强。另外,蜂窝结构的重量会变得更轻。而且,当蜂窝结构被设计成用于容纳和承载催化剂以用作DPF时,会是有利的。

在本发明的蜂窝结构中,通过粘合剂层将多个多孔陶瓷元件彼此结合在一起,在每个所述多孔陶瓷元件中,多个单元被平行地设置同时被单元壁隔开,并且这些单元沿所述蜂窝结构的纵向方向延伸。优选的是,所述的多个单元中的每个单元都在其一端被密封。

在下文中将参照附图描述本发明的蜂窝结构。下面将针对这样的蜂窝结构,即其中多个单元中的每个单元在其一端被密封的蜂窝结构,作出描述。然而,在本发明的蜂窝结构中,所述多个单元的端部不必总是被密封。

图1是示意性地示出了本发明的蜂窝结构的实施方案的透视图。图2A是形成图1中所示的蜂窝结构的每个多孔陶瓷元件的透视图。图2B是沿图2A中的线A-A所截的多孔陶瓷元件的截面图。

如图1中所示,在本发明的蜂窝结构10中,由碳化硅等制成的多个多孔陶瓷元件20通过粘合剂层11组合在一起以形成圆柱形陶瓷块15。在陶瓷块15周围形成有涂层12。

在图1中所示的蜂窝结构10中,陶瓷块具有圆柱形形状。然而,在本发明的蜂窝结构中,陶瓷块不局限于圆柱形形状。所述陶瓷块可具



有任何形状，诸如圆柱形或者棱柱形（如果其为柱形的话）。

在每个多孔陶瓷元件 20 中，如图 2A 和 2B 中所示，多个单元 21 被平行地设置成沿纵向方向延伸，并且将单元 21 彼此分离的单元壁（壁部分）23 被用作过滤器。也就是说，多孔陶瓷元件 20 中形成的每个单元 21 在废气的入口侧或出口侧的一端中由塞子 22 密封，如图 2B 中所示。流入到一个单元 21 中的废气在穿过用于将单元 21 彼此分离的单元壁 23 之后必定会从另一个单元 21 中流出。

多孔陶瓷元件 20 的表观密度 A 和粘合剂层 11 的杨氏模量满足前述表达式（1）所示的关系。因此，在蜂窝结构 10 中，多孔陶瓷元件 20 中产生的热应力可由粘合剂层缓和，因此可避免在多孔陶瓷元件中出现诸如裂缝等损坏。

蜂窝结构 10 主要由多孔陶瓷制成。多孔陶瓷材料的例子可包括：氮化物陶瓷，诸如氮化铝、氮化硅、氮化硼和氮化钛；碳化物陶瓷，诸如碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化钽和碳化钨；氧化物陶瓷，诸如氧化铝、氧化锆、堇青石、莫来石、硅石和钛酸铝等。蜂窝结构 10 可由两种或多种材料制成，如可由硅和碳化硅的复合物制成。当使用硅和碳化硅的复合物时，优选地加入占总量 5 重量%到 45 重量%的硅。

至于前述多孔陶瓷的材料，耐热性较高、机械特性卓越并且导热性较高的碳化硅基陶瓷是优选的。碳化硅基陶瓷是指包含至少 60 重量%的碳化硅的陶瓷。

对蜂窝结构（多孔陶瓷元件）的平均孔径没有具体限制。平均孔径的优选下限为  $1\mu\text{m}$ ，并且其优选上限为  $100\mu\text{m}$ 。如果平均孔径小于  $1\mu\text{m}$  的话，压力损失将较高。而另一方面，如果平均孔径大于  $100\mu\text{m}$  的话，颗粒将会穿过所述气孔以至于不能收集颗粒。这样，收集颗粒的效率会被降低。

对蜂窝结构（多孔陶瓷元件）的孔隙率没有具体限制。孔隙率的优选下限为 20%，并且其优选上限为 80%。如果孔隙率低于 20% 的话，蜂窝结构的气孔可能容易堵塞。而另一方面，如果孔隙率高于 80% 的话，蜂窝结构的强度将过低以至于蜂窝结构可能容易损坏。

可通过背景技术中已知的方法测量孔隙率，例如，通过压汞法、阿

基米德法、使用扫描电子显微镜（SEM）的方法等。

对蜂窝结构（多孔陶瓷元件）的开口面积比没有具体限定。开口面积比的优选下限为 50%，而其优选上限为 80%。如果开口面积比低于 50%的话，压力损失将较高。而另一方面，如果开口面积比高于 80%的话，蜂窝结构的强度可能较低。

孔隙率和开口面积比中的每个都是决定表观密度 A 的一个因素。因此，最好考虑多孔陶瓷元件的表观密度 A 来适当地选择孔隙率和开口面积比。

在蜂窝结构（多孔陶瓷元件）中，单元壁厚度的优选下限是 0.1mm，并且其优选上限为 0.5mm。更优选的上限为 0.35mm。

如果单元壁的厚度小于 0.1mm 的话，蜂窝结构的强度可能会太低。而另一方面，如果单元壁的厚度大于 0.5mm 的话，压力损失可能会太大，并且蜂窝结构的热容量可能会过高，以至于当蜂窝结构容纳并承载催化剂时，在发动机启动之后废气不能被立即转换。

更优选的是，构成每个多孔陶瓷元件 20 的塞子 22 和单元壁 23 是由同一种多孔陶瓷制成的。从而可增强塞子 22 和单元壁 23 之间的粘合强度。另外，当将塞子 22 的孔隙率调节得与单元壁 23 的孔隙率相等时，塞子 22 的热膨胀系数可与单元壁 23 的热膨胀系数相匹配，从而避免由于制造或使用蜂窝结构时的热应力而在塞子 22 和单元壁 23 之间产生间隙或者在塞子 22 中或抵靠在塞子 22 的单元壁 23 的部分中产生裂缝。另外，单元壁是指用于将所述单元 21 彼此分离的单元壁和各多孔陶瓷元件 20 的外周部分两者。

对塞子 22 的厚度没有具体限制。例如，当塞子 22 是由多孔碳化硅制成的时，优选下限为 1mm，并且优选上限为 20mm。更优选的下限为 3mm，并且更优选的上限为 10mm。

在本发明的蜂窝结构 10 中，粘合剂层 11 具有缓和热应力的前述功能。另外，粘合剂层 11 形成在多孔陶瓷元件 20 之间，从而用作将多个多孔陶瓷元件 20 彼此粘接的粘合剂。另外，粘合剂层 11 还用于防止废气泄漏出来。

对形成粘合剂层 11 的材料没有具体限制，但是如果已固化的材料

的杨氏模量满足前述表达式(1)的话,则可使用任何这样的材料。例如,可使用由无机粘结剂、有机粘结剂以及无机纤维和/或无机颗粒制成的材料。

前述无机粘结剂的例子可包括硅溶胶、氧化铝溶胶等。这些无机粘结剂中的每种都可被单独使用,或者可将它们中的两种或多种一起使用。在所述无机粘结剂中,硅溶胶是优选的。

前述有机粘结剂的例子可包括聚乙烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等。这些有机粘结剂中的每种都可被单独使用,或者可将它们中的两种或多种一起使用。在所述有机粘结剂中,羧甲基纤维素是优选的。

前述无机纤维的例子可包括以下物质的陶瓷纤维、晶须等:硅石-氧化铝、莫来石、氧化铝、硅石、硼酸铝晶须等。这些无机纤维中的每种都可被单独使用,或者可将它们中的两种或多种一起使用。在所述无机纤维中,硅石-氧化铝纤维是优选的。

前述无机颗粒的例子可包括碳化物、氮化物等。具体而言,可使用由碳化硅、氮化硅、氮化硼等制成的无机粉末等。这些无机颗粒中的每种都可被单独使用,或者可将它们中的两种或多种一起使用。在所述无机颗粒中,导热性较高的碳化硅是优选的。

另外,根据需要,诸如囊(即,以氧化物基陶瓷作为成分的空心微珠、球形丙烯酸类颗粒、石墨等)之类的成孔剂可被加入到用于形成密封剂层的糊剂中。

对所述囊没有具体限制。所述囊的例子可包括:氧化铝囊、硅石-氧化铝囊、玻璃微珠、白砂(Shirasu)囊、飞尘(FA)囊等。在这些囊中,硅石-氧化铝囊是优选的。

涂层12形成在陶瓷块15的外圆周表面上。涂层12用作避免废气从陶瓷块15的外圆周表面泄漏的密封剂,并且当蜂窝结构10被安装在内燃机的排气通路中时用作使蜂窝结构定形和增强的强化物。

与形成粘合剂层11的材料相似的材料可被用作形成涂层12的材料。

粘合剂层11和涂层12可由同一种材料制成或者可由不同的材料制

成。而且，当粘合剂层 11 和涂层 12 是由同一种材料制成的时，粘合剂层 11 的材料和涂层 12 的材料可具有同一个配料比或者可具有彼此不同的配料比。

在本发明的蜂窝结构中，所述单元可被分类为两种单元，即，入口侧单元组和出口侧单元组。属于入口侧单元组的每个单元在其出口侧一端由塞子密封以使得其垂直于纵向方向的截面的总面积相对于作为整体的蜂窝结构的端表面而言大大地增加。属于出口侧单元组的每个单元在其入口侧一端由塞子密封以使得其垂直于纵向方向的截面的总面积大大地减小。

入口侧单元组和出口侧单元组的组合包括：（1）形成入口侧单元组的每个单元的垂直截面等于形成出口侧单元组的每个单元的垂直截面、并且形成入口侧单元组的单元的数量大于形成出口侧单元组的单元的数量；（2）形成入口侧单元组的每个单元的垂直截面不同于形成出口侧单元组的每个单元的垂直截面、并且形成入口侧单元组的单元的数量也不同于形成出口侧单元组的单元的数量；以及（3）形成入口侧单元组的每个单元的垂直截面大于形成出口侧单元组的每个单元的垂直截面、并且形成入口侧单元组的单元的数量等于形成出口侧单元组的单元的数量。

形成入口侧单元组的单元和/或形成出口侧单元组的单元可由形状、垂直截面面积等一致的一种单元构成，或者可由形状、垂直截面面积等不同的两种或多种单元构成。

催化剂可由本发明的蜂窝结构中的单元壁的至少一部分来容纳和承载。

当本发明的蜂窝结构容纳和承载了能使废气中的诸如 CO、HC、NO<sub>x</sub> 等的有害气体成分转换的催化剂时，由于催化反应，就可充分地使废气中的有害气体成分转换。

当容纳和承载了有助于颗粒燃烧的催化剂时，就可以更加容易地燃烧并去除所述颗粒。因此，本发明的蜂窝结构可提高净化废气的性能，并且还可减少燃烧颗粒所需的能量。

对催化剂没有具体限制。例如，所述催化剂可为由诸如铂、钯或铑

之类的贵金属制成的催化剂。除贵金属以外，可被容纳并承载的化合物可包括：碱金属（元素周期表的 I 族）、碱土金属（元素周期表的 II 族）、稀土金属（元素周期表的 III 族）、过渡金属等。

优选的是，在蜂窝结构的表面被预先涂覆有氧化铝等的催化剂承载层之后，再将催化剂附着于蜂窝结构。

催化剂承载层的例子可包括氧化物陶瓷，诸如氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅等。

容纳并承载前述催化剂的蜂窝结构用作与在背景技术中已知的带有催化剂的 DPF（柴油机排气烟尘过滤器）相似的气体净化器。因此，这里将省略对本发明的蜂窝结构还用作催化剂载体的详细描述。

接下来，将针对制造前述蜂窝结构的方法作出描述。

首先，挤出以前述陶瓷作为其主要部分的原料糊剂。由此制造出方柱形陶瓷成型体。

对原料糊剂没有具体限制。优选地，原料糊剂可以使得在已制造出的蜂窝结构中孔隙率达到 20-80%。例如，可通过向由前述陶瓷制成的粉末中加入粘结剂、分散介质液体等获得原料糊剂。

对陶瓷粉末的粒径没有具体限制。在随后的灼烧程序中，陶瓷粉末优选地具有低收缩量。例如，100 重量份的具有约 0.3-70 $\mu\text{m}$  平均粒径的粉末优选地与 5-65 重量份的具有约 0.1-1.0 $\mu\text{m}$  平均粒径的粉末相组合。

可通过调节陶瓷粉末的灼烧温度和粒径来调节多孔陶瓷元件的孔径等。

可预先对陶瓷粉末进行氧化处理。

对粘结剂没有具体限制。粘结剂的例子可包括甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚醛树脂、环氧树脂等。

通常，优选地将 1-15 重量份的粘结剂与 100 重量份的陶瓷粉末混合。

对分散介质液体没有具体限制。分散介质液体的例子可包括有机溶剂（诸如苯）、酒精（诸如甲醇）、水等。

混合适当量的分散介质液体以使得原料糊剂的粘性在预定范围内。

这些陶瓷粉末、粘结剂和分散介质液体通过 ATTRITOR 或类似设备混合、通过捏合机等充分地捏合，之后将其挤出。

根据需要，可将成型助剂加入到原料糊剂中。

对成型助剂没有具体限制。成型助剂的例子可包括乙二醇、糊精、脂肪酸、脂肪酸皂、聚乙烯醇等。

此外，根据需要，诸如囊（即，以氧化物基陶瓷作为成分的空心微珠、球形丙烯酸类颗粒、石墨等）之类的成孔剂可被加入到原料糊剂中。对所述囊没有具体限制。所述囊的例子可包括：氧化铝囊、玻璃微珠、白砂囊、飞尘（FA）囊、莫来石囊等。在这些囊中，氧化铝囊是优选的。

接下来，使用微波干燥器、热风干燥器、炉、高频干燥器、减压干燥器、真空干燥器、冰冻干燥器等来干燥陶瓷成型体以使其形成为陶瓷干燥体。接着，将预定量的堵塞糊剂（所述堵塞糊剂将用作塞子）填充到入口侧单元组的每个出口侧一端中和出口侧单元组的每个入口侧一端中。这样，所述单元被堵塞并密封。

对所述堵塞糊剂没有具体限制。优选地在随后步骤中制造出来的所述塞子的孔隙率将为 30-75%。例如，可使用与前述原料糊剂相似的糊剂。

接下来，由堵塞糊剂堵住的陶瓷干燥体在预定条件下被脱脂（例如，在 200-500°C 下）并且被灼烧（例如，在 1,400-2,300°C 下）。由此，可制造出由多孔陶瓷制成的并且整体形成为单一烧结体的多孔陶瓷元件 20。

在背景技术中制造由多孔陶瓷形成的过滤器所使用的条件可适用于对陶瓷干燥体进行脱脂和灼烧的条件。

接下来，使将用作粘合剂层 11 的粘合剂糊剂施加于多孔陶瓷元件 20 的侧表面以形成粘合剂糊剂层。将另一个多孔陶瓷元件 20 层叠在粘合剂糊剂层上。重复该程序以制造出具有预定尺寸的多孔陶瓷元件组件。

已详细描述了形成粘合剂糊剂的材料。因此，这里将省略对于所述材料的描述。必须考虑多孔陶瓷元件 20 的表观密度和所要形成的粘合

剂层的杨氏模量来选择所述材料。

接下来，多孔陶瓷元件组件被加热。这样，粘合剂糊剂层被干燥并且被固化以形成粘合剂层 11。

接着，将其中多个多孔陶瓷元件 20 通过粘合剂层 11 被结合在一起的多孔陶瓷元件组件由金刚石切割器等切割开从而制造出圆柱形陶瓷块 15。

涂层 12 由前述涂料糊剂形成在陶瓷块 15 的外圆周上。这样，可制造出这样的蜂窝结构 10，其中圆柱形陶瓷块 15 的外圆周部分中设有涂层 12，其中圆柱形陶瓷块 15 具有通过粘合剂层 11 结合在一起的多个多孔陶瓷元件 20。

之后，根据需要由蜂窝结构（单元壁）容纳并承载催化剂。所述催化剂可被容纳并承载在还未形成为组件的多孔陶瓷元件上。

例如，当容纳并承载有催化剂时，可将具有大比表面积氧化铝涂层（膜）形成在单元壁的表面，并且将助催化剂和诸如铂之类的催化剂加到氧化铝涂层（膜）的表面上。

这一代表性的实施方案的蜂窝结构的前提条件是多孔陶瓷元件 20 的表观密度 A 是在对该蜂窝结构施加催化剂承载层和/或催化剂之前测量得到的。对蜂窝结构施加催化剂承载层和/或催化剂的过程改变了多孔陶瓷元件 20 的表观密度 A。即使蜂窝结构在所述施加过程之前满足（例如）表达式（1），然而最终的蜂窝结构可能不会满足表达式（1）。在本说明书及权利要求书中，例如这样的表述“蜂窝结构满足表达式（1）”是指蜂窝结构“在施加催化剂承载层和/或催化剂的过程之前”满足表达式（1）。

应注意到，被施加的催化剂和被施加的催化剂承载层可以被酸除去。因此，即使蜂窝结构具有催化剂和/或催化剂承载层，多孔陶瓷元件 20 的表观密度 A 和粘合剂层 11 的杨氏模量 B 可以在除去该催化剂和/或催化剂承载层之后再得到。

## 实例

下面将举出实例以更详细地描述本发明。然而，本发明不仅仅局限

于这些实例。

### 1-1 多孔陶瓷元件 A 的形成

将 5,940 重量份的平均粒径为  $22\mu\text{m}$  的 $\alpha$ -碳化硅粗糙粉末和 2,550 重量份的平均粒径为  $0.5\mu\text{m}$  的 $\alpha$ -碳化硅精细粉末湿混在一起。另外，加入 700 重量份的有机粘结剂（甲基纤维素）、280 重量份的直径为  $40\mu\text{m}$  的丙烯酸中空颗粒、330 重量份的增塑剂（由日本油脂株式会社（NOF Corp.）制造的 Unilube）、150 重量份的润滑剂（丙三醇）和适量的水，并且进行捏合以获得混合组合物。

之后，将混合组合物挤出以制造出图 2A-2B 中所示的棱柱形粗制成型体。

接着，使用微波干燥器等干燥粗制成型体以使其形成为陶瓷干燥体。之后，用成分与粗制成型体的成分相似的堵塞糊剂堵塞预定单元。

之后，再次用干燥器干燥粗制成型体，之后在正常压力下在氩气环境下在  $400^\circ\text{C}$  下脱脂并在  $2,200^\circ\text{C}$  下灼烧三小时。这样，就制造出由碳化硅烧结体制成的多孔陶瓷元件 A。孔隙率为 48%，平均孔径为  $14\mu\text{m}$ ，多孔陶瓷元件 A 的尺寸为  $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ ，单元 21 的数量（单元密度）为  $54.3$  个单元/ $\text{cm}^2$ ，单元壁 23 的厚度为  $0.175\text{mm}$ ，表观密度为  $0.4$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )，并且开口面积比为 75.9%。

### 1-2 多孔陶瓷元件 B-F 的制造

除如表 1 中所示的那样改变材料粉末的填料量等以外，以与前述过程 1-1 中相同的方式制造由具有表 1 中所示形状的碳化硅烧结体制成的多孔陶瓷元件 B-F。

### 1-3 多孔陶瓷元件 G 的制造

将 8,000 重量份的平均粒径为  $40\mu\text{m}$  的 $\alpha$ -碳化硅粗糙粉末和 2,000 重量份的平均粒径为  $5\mu\text{m}$  的 Si 粉末湿混在一起。此外，加入 700 重量份的有机粘合剂（甲基纤维素）、330 重量份的增塑剂（由日本油脂株式会社制造的 Unilube）、150 重量份的润滑剂（丙三醇）和适量水，



并且进行捏合以获得混合组合物。

之后，将混合组合物挤出以制造出图 2A-2B 中所示的棱柱形粗制成型体。

接着，使用微波干燥器等来干燥粗制成型体以使其形成为陶瓷干燥体。之后，用成分与粗制成型体的成分相似的堵塞糊剂堵塞预定单元。

之后，再次用干燥器干燥粗制成型体，之后在正常压力下在氩气环境下在 400℃下脱脂并在 1,450℃下灼烧 0.5 小时。这样，就制造出由 Si-SiC 烧结体制成的多孔陶瓷元件 G。孔隙率为 42%，平均孔径为 11 $\mu\text{m}$ ，多孔陶瓷元件 G 的尺寸为 34.3mm $\times$ 34.3mm $\times$ 150mm，单元 21 的数量(单元密度)为 46.5 个单元/cm<sup>2</sup>，单元壁 23 的厚度为 0.2mm，表观密度为 0.44 (g/cm<sup>3</sup>)，并且开口面积比为 74.6%。

#### 1-4 多孔陶瓷元件 H 的制造

除如表 1 中所示的那样改变材料粉末的填料量等以外，以与前述过程 1-3 中相同的方式制造由具有表 1 中所示形状的 Si-SiC 烧结体制成的多孔陶瓷元件 H。

表 1

多孔陶瓷元件	陶瓷粗糙粉末			陶瓷精细粉末			MC	中空颗粒	烧结体	真密度 g/cm <sup>3</sup>	单元壁的厚度 mm	单元密度 单元个数/cm <sup>2</sup>	开口面积比 (%)	孔隙率 (%)	孔径 μm	表观密度 g/cm <sup>3</sup>	表达式 (1)右侧得到的数值
	材料	粒径 μm	填料量 (重量份)	材料	粒径 μm	填料量 (重量份)											
A	SiC	22	5940	SiC	0.5	2550	700	280	SiC	3.2	0.175	54.3	75.9	48	14	0.40	10.0
B	SiC	22	7000	SiC	0.5	3000	700	-	SiC	3.2	0.2	46.5	74.6	42	11	0.47	12.4
C	SiC	22	5130	SiC	0.5	2200	700	490	SiC	3.2	0.3	46.5	63.3	55	18	0.53	14.3
D	SiC	22	7000	SiC	0.5	3000	1100	-	SiC	3.2	0.25	46.5	68.8	45	11	0.55	15.0
E	SiC	22	5710	SiC	0.5	2450	700	340	SiC	3.2	0.3	46.5	63.3	50	14	0.59	16.3
F	SiC	22	7000	SiC	0.5	3000	700	-	SiC	3.2	0.4	26.4	63.2	42	11	0.68	19.5
G	SiC	40	8000	Si	5	2000	700	-	Si/SiC	3.0	0.2	46.5	74.6	42	11	0.44	11.4
H	SiC	40	8000	Si	5	2000	1100	-	Si/SiC	3.0	0.25	46.5	68.8	45	11	0.51	13.8

MC: 甲基纤维素

中空颗粒: 直径为 40μm 的丙烯酸中空颗粒

在表中粒径、孔径和孔隙率为平均值。

表达式 1 右侧得到的数值是指  $100/3 \times (\text{表观密度}) - 10/3$  的计算值。

## 2-1 粘合剂糊剂 A-I 的制备

将选自平均粒径为  $0.5\mu\text{m}$  的碳化硅粉末、硅溶胶（溶胶中的二氧化硅含量：30 重量%）、硅石-氧化铝纤维（平均纤维直径为  $3\mu\text{m}$ 、平均纤维长度为  $60\mu\text{m}$ ）、氧化铝纤维（平均纤维直径为  $5\mu\text{m}$ 、平均纤维长度为  $60\mu\text{m}$ ）、硼酸铝晶须（平均纤维直径为  $0.5\mu\text{m}$ 、平均纤维长度为  $20\mu\text{m}$ ）、硅石-氧化铝囊（平均粒径为  $75\mu\text{m}$ ）、羧甲基纤维素和水中的所需成分混合并捏合，以制备粘合剂糊剂 A-I。在表 2 中示出了各个成分的填料量。所述填料量由重量份表示。

在粘合剂糊剂 A-I 的制备中，加入所需量的水以使得每种粘合剂糊剂的粘性为  $40\pm 5\text{P}$ 。

表 2

粘合剂 糊剂	SiC 粉末	硅溶胶	硅石- 氧化铝 纤维	氧化铝 纤维	硼酸铝 晶须	硅石- 氧化铝 囊	羧甲基 纤维素	水	杨氏 模量 (GPa)
A	-	5	-	-	95	-	0.5	所需量	1
B	20	5	-	-	75	-	0.5	所需量	2
C	30	7	63	-	-	-	0.5	所需量	5
D	40	10	50	-	-	5	0.5	所需量	10
E	50	10	40	-	-	10	0.5	所需量	12
F	55	12	-	33	-	20	0.5	所需量	14
G	60	15	-	25	-	30	0.5	所需量	16
H	65	15	20	-	-	50	0.5	所需量	19
I	75	15	10	-	-	70	0.5	所需量	20

表中的填料量由重量份表示。

另外，表 2 还示出了已固化的粘合剂糊剂 A-I 的杨氏模量 (GPa)。

### 实例 1

使用粘合剂糊剂 B 作为 2mm 厚的粘合剂层，将 16 (4×4) 个多孔陶瓷元件 A 粘合在一起之后由金刚石切割器进行切割。这样，就制造出圆柱形陶瓷块 15 (见图 1)。

接下来，将粘合剂糊剂 B 用作形成涂层的糊剂并且涂覆到陶瓷块 15 的外圆周部分上，厚度为 0.5mm，之后在 120℃下进行干燥。这样，就制造出了圆柱形蜂窝结构 10，其直径为 143.8mm，长度为 150mm。

### 实例 2-16 和比较例 1-11

除多孔陶瓷元件与粘合剂糊剂（包含形成涂层的糊剂）的组合如表 3 中所示的那样改变以外，以与实例 1 中相同的方式制造蜂窝结构。

表 3

	多孔陶瓷 元件	粘合剂 糊剂	推挤强度 ( $\times 10^4 \text{N}$ )	收集效率 (%)
实例 1	A	B	1.49	87
实例 2	A	C	1.85	86
实例 3	A	D	1.63	87
实例 4	B	E	1.68	91
实例 5	C	B	1.58	84
实例 6	D	B	1.56	95
实例 7	D	C	1.80	93
实例 8	D	F	1.59	94
实例 9	E	G	1.53	87
实例 10	F	B	1.61	98
实例 11	F	D	1.76	97
实例 12	F	H	1.56	98
实例 13	G	B	1.53	88
实例 14	G	C	1.69	88
实例 15	H	C	1.62	92
实例 16	H	E	1.67	91
比较例 1	A	A	0.44	68
比较例 2	A	E	0.35	71
比较例 3	B	F	0.49	70
比较例 4	C	A	0.45	67

比较例 5	D	A	0.40	73
比较例 6	D	G	0.31	72
比较例 7	E	H	0.30	71
比较例 8	F	A	0.47	76
比较例 9	F	I	0.28	75
比较例 10	G	A	0.27	68
比较例 11	H	F	0.35	70

## 评价

### (1) 孔隙率的测量

以压汞法使用孔隙率测定仪（由株式会社岛津制作所（Shimadzu Corp.）制造的 Autopore III 9420）根据压汞法测量孔径在  $0.1\mu\text{m}$  到  $360\mu\text{m}$  的范围内的气孔分布。

在表 1 中示出了多孔陶瓷元件的孔隙率和平均孔径。

### (2) 推挤（冲压）强度的测量

在炉中将每种蜂窝结构加热到  $800^{\circ}\text{C}$ ，之后迅速冷却到室温（通过自然静置冷却到室温）。之后，用以下方法测量推挤（冲压）强度。其结果示在表 3 中。

在推挤（冲压）强度的测量中，如图 3A 和 3B 中所示，蜂窝结构 10 被安装在基底 45 上，通过直径为  $30\text{mm}$  的铝模具 40 将冲压负载（压制速度为  $1\text{mm}/\text{分钟}$ ）施加于蜂窝结构 10 中心的多孔陶瓷元件上。这样，就测量出抗断强度（推挤强度）。Instron 万多能试验机（5582 型）用于测量所述强度。

### (3) 收集颗粒的效率的测量

使用图 4 中所示的收集效率测量系统 270 测量收集颗粒的效率。图 4 是收集效率测量系统的说明图。

收集效率测量系统 270 被设置成这样的扫描活动性粒度分析仪（SMPS），其具有 2L 共轨类型柴油机 276、允许废气从发动机 276 中流出的排气管 277、与排气管 277 相连接并使包裹在氧化铝垫子 272 中的蜂窝结构 10 固定的金属壳体 271、用于对未流入到蜂窝结构 10 中的

废气进行取样的取样器 278、用于对已流过蜂窝结构 10 的废气进行取样的取样器 279、用于对各取样器 278 和 279 所提取的废气样品进行稀释的稀释器 280、以及用于测量包含在已稀释的废气中的颗粒量的 PM 计数器 281（由 TSI 公司制造的浓缩颗粒计数器 3022A-S）。这里，与前述测量（2）中用于测量推挤（冲压）强度所使用的样品相似，使用加热到 800℃ 之后迅速冷却到室温的蜂窝结构 10。

接下来，将描述测量程序。操纵发动机 276 以使得发动机速度达到 2,000 分钟<sup>-1</sup> 并且扭矩达到 47Nm。这样，来自于发动机 276 的废气进入蜂窝结构 10 中。在这种情况下，从 PM 计数器 281 所测量的 PM 颗粒的数量中掌握未流入到蜂窝结构 10 中的废气的 PM 量  $P_0$  和已流入到蜂窝结构 10 中的废气的 PM 量  $P_1$ 。使用以下表达式（3）计算收集颗粒方面的效率。

$$\text{收集效率 (\%)} = (P_0 - P_1) / P_0 \times 100 \quad (3)$$

在表 3 中示出了结果。

图 5 是表示粘合剂层的杨氏模量  $B(\text{GPa})$  与多孔陶瓷元件的表观密度  $A(\text{g/cm}^3)$  之间的关系图，其中横坐标表示多孔陶瓷元件的表观密度  $A(\text{g/cm}^3)$ ，纵坐标表示粘合剂层的杨氏模量  $B(\text{GPa})$ 。图 5 中，下直线表示粘合剂层的杨氏模量  $B(\text{GPa})$  的下限值为 2，上直线表示粘合剂层的杨氏模量  $B(\text{GPa})$  的上限值与多孔陶瓷元件的表观密度  $A(\text{g/cm}^3)$  成正比例关系。即，上直线与表达式  $B=2$  对应，下直线与表达式  $B=100/3 \times A - 10/3$  对应。例如，当多孔陶瓷元件的表观密度  $A(\text{g/cm}^3)$  分别为  $0.4 \text{ g/cm}^3$ ,  $0.55 \text{ g/cm}^3$ ,  $0.6 \text{ g/cm}^3$ ,  $0.7 \text{ g/cm}^3$  时，粘合剂层的杨氏模量  $B(\text{GPa})$  的上限值分别为 10 GPa, 15 GPa, 16.7 GPa, 20 GPa。

如表 3 中所示，在多孔陶瓷元件的表观密度与粘合剂层的杨氏模量之间满足前述表达式（1）所示的关系的实例中的蜂窝结构中，即使在其施加了热冲击之后，推挤（冲压）强度和收集效率也是很高的。可以认为这是由于在多孔陶瓷元件和粘合剂层中没有出现诸如裂缝等的任何致命损坏。表 1-3 中所记载的实例 1-16 和比较例 1-11 都在图 5 中标记出，其中，菱形标记代表各实例 1-16，方块标记代表各比较例 1-11。从图 5 可以看出，代表各实例 1-16 的菱形标记均处于上、下直线之间，

即，各实例 1-16 均满足表达式 (1)。各比较例 1-11 均不满足表达式 (1)。

另一方面，在比较例的蜂窝结构中，推挤（冲压）强度不高于实例中的任何蜂窝结构的 1/3。而且，收集效率不高于实例中的任何蜂窝结构的 80%。可以认为这是由于在进行热处理时在蜂窝结构和/或粘合剂层中出现了诸如裂缝等的损坏。

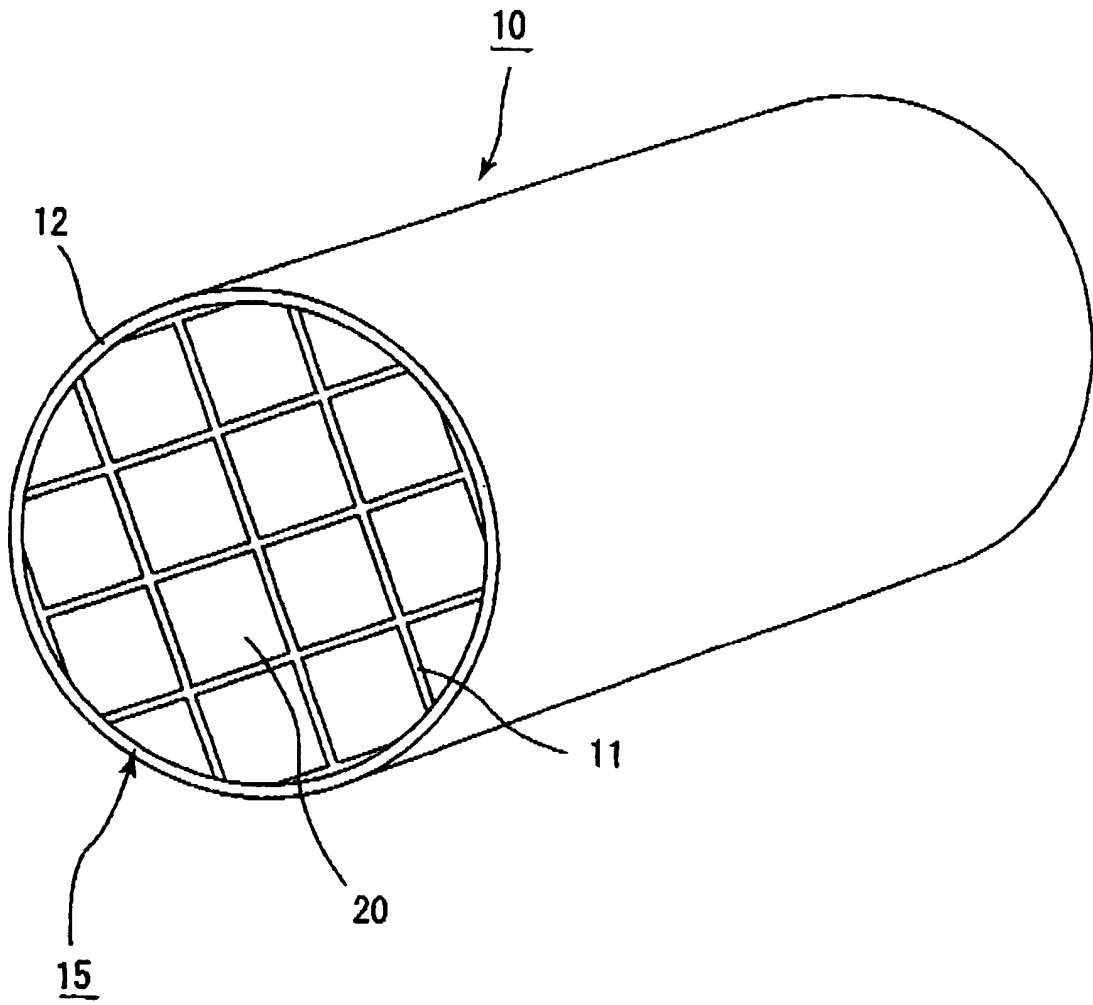


图 1



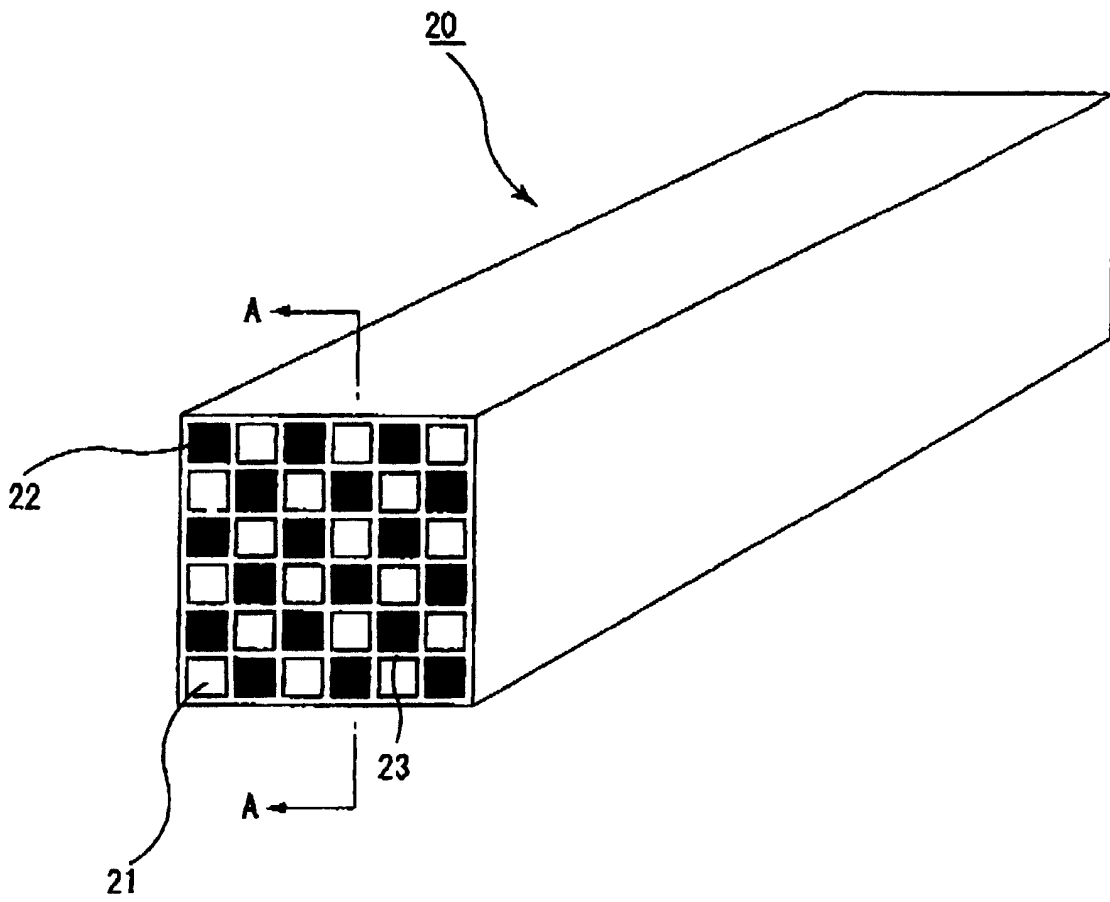


图 2A

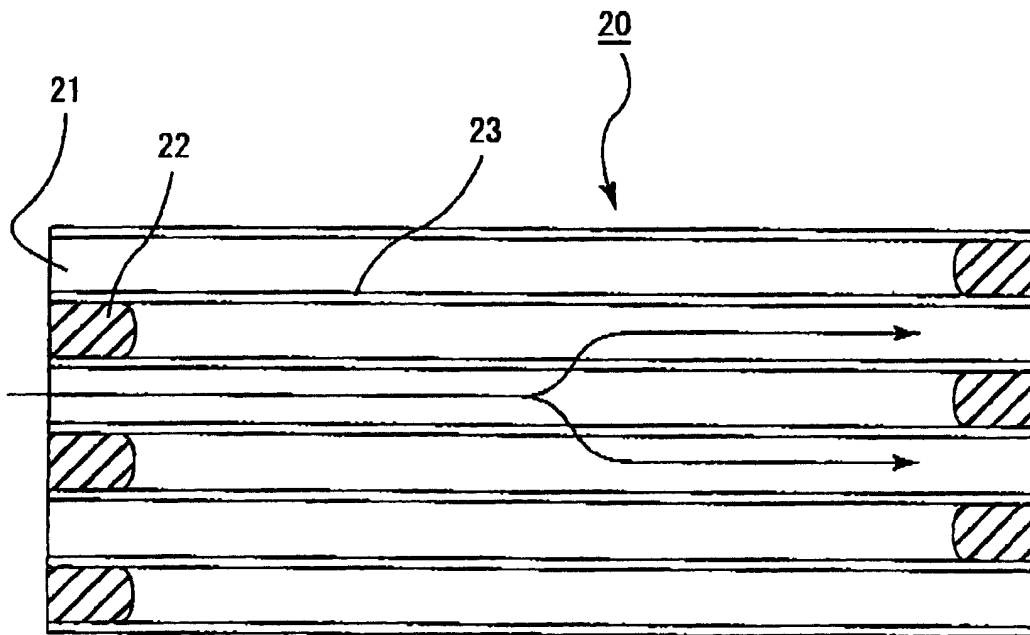


图 2B

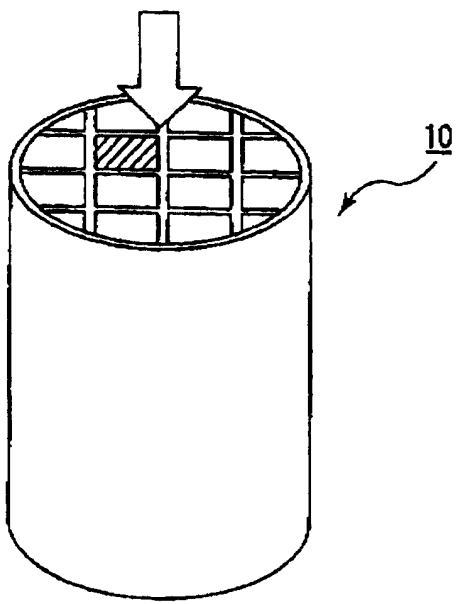


图 3A

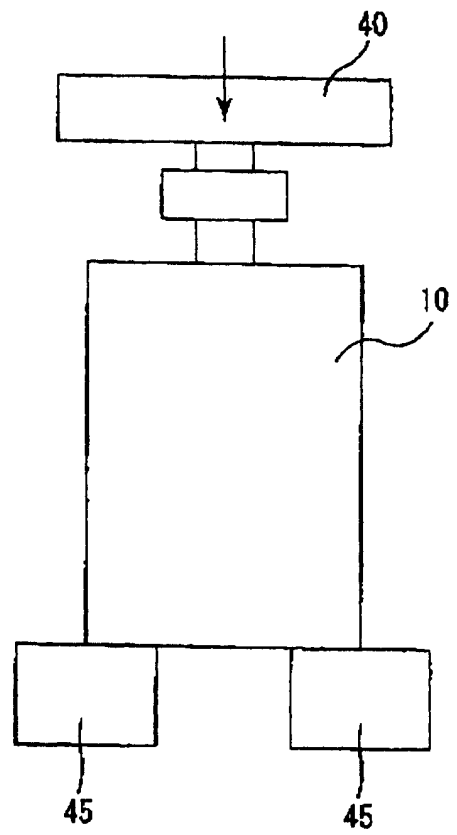


图 3B

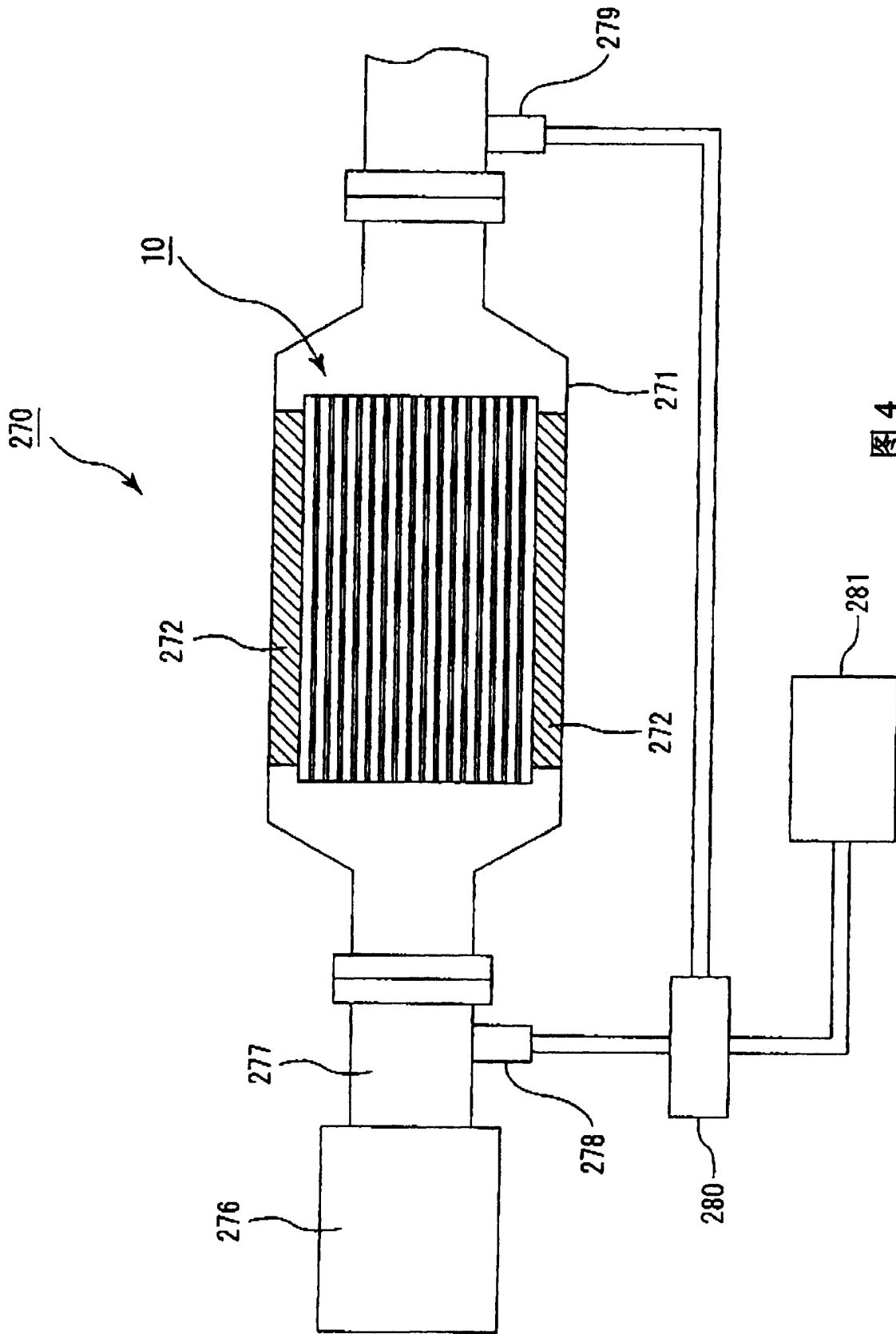


图 4

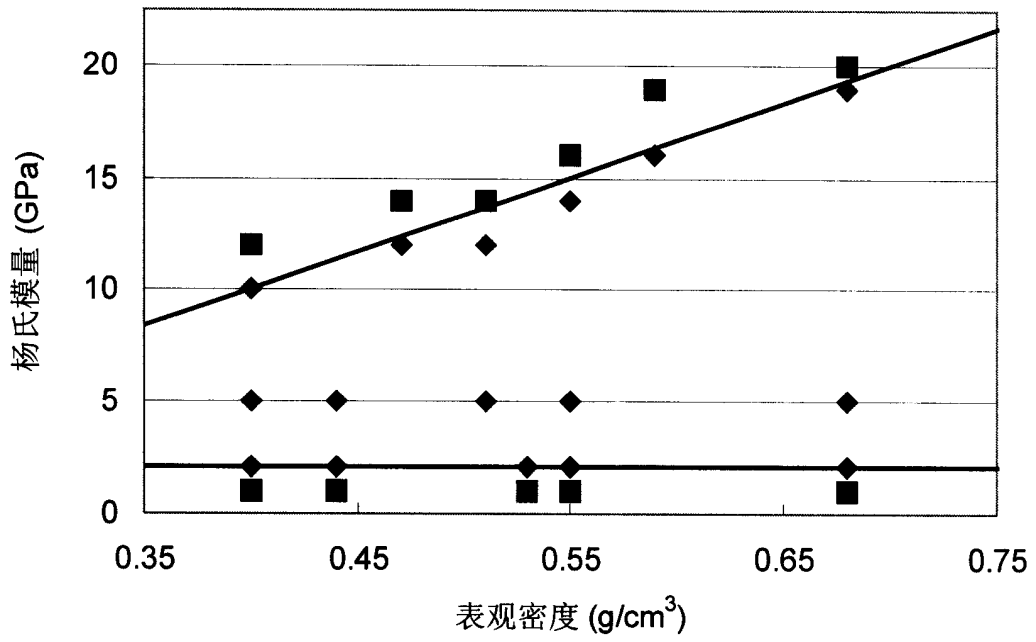


图 5