



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102665854 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080051378. 4

F01N 3/00(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/260, 043 2009. 11. 11 US

EP 1860082 A1 , 2007. 11. 28, 权利要求 5 和说明书第 [0021] 段、[0029] 段、[0033] 段、[0036] 段和 [0040] 段以及附图 1、5.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 11

EP 2006265 A1 , 2008. 12. 24, 全文.

US 20090239030 A1 , 2009. 09. 24, 权利要求 20.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/054184 2010. 10. 27

US 5914187 A , 1999. 06. 22, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/059699 EN 2011. 05. 19

审查员 黄晨

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 A·皮兹克 N·旋恩克尔

A·R·小普鲁尼尔 J·戈斯 K·杨

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

B01D 39/00(2006. 01)

C04B 37/00(2006. 01)

C04B 38/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

用于制备耐热冲击性陶瓷蜂窝状结构体的改良接合剂及其制备方法

(57) 摘要

一种改进的陶瓷蜂窝结构, 其由通过接合剂层粘合在一起的至少两个单独的较小陶瓷蜂窝组成, 所述接合剂层由具有至少两个孔隙度不同的区的接合剂层或其中韧度 / 杨氏模量之比为至少约 0. 1MPa · m^{1/2}/GPa 的接合剂层组成。

1. 一种陶瓷蜂窝结构,其由已通过接合剂层粘合在一起的至少两个单独的较小陶瓷蜂窝构成,所述接合剂层由纤维组成,其中所述接合剂层包括具有不同孔隙度的至少两个区,其中所述接合剂层具有分散在孔隙度较高的第二连续基质内的较低孔隙度区,其中较低孔隙度区的孔隙度最多 65%,而较高孔隙度区的孔隙度至少 70%,且较低孔隙度区的域的平均尺寸数值为 250 微米至 1000 微米。

2. 权利要求 1 的陶瓷蜂窝结构,其中所述接合剂的以 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 计的 K_{IC} 韧度 / 以 GPa 计的杨氏模量之比为至少 0.1。

3. 权利要求 1 的陶瓷蜂窝结构,其中较低孔隙度区的孔隙度为最多 60%。

4. 权利要求 3 的陶瓷蜂窝结构,其中较高孔隙度区的孔隙度为至少 75%。

5. 权利要求 4 的陶瓷蜂窝结构,其中较高孔隙度区的孔隙度为至少 80%。

6. 权利要求 5 的陶瓷蜂窝结构,其中较高孔隙度区的孔隙度为至少 85%。

7. 权利要求 1 的陶瓷蜂窝结构,其中较低孔隙度区的域的平均尺寸为至少 300 微米。

8. 权利要求 7 的陶瓷蜂窝结构,其中较低孔隙度区的域的平均尺寸为至少 350 微米。

9. 权利要求 2 的陶瓷蜂窝结构,其中所述接合剂的以 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 计的 K_{IC} 韧度 / 以 GPa 计的杨氏模量之比为至少 0.15。

10. 权利要求 9 的陶瓷蜂窝结构,其中所述接合剂的以 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 计的 K_{IC} 韧度 / 以 GPa 计的杨氏模量之比为至少 0.2。

11. 权利要求 1 的陶瓷蜂窝结构,其中至少一个区具有微裂纹。

12. 权利要求 11 的陶瓷蜂窝结构,其中所述微裂纹存在于包埋在接合剂层内的微粒周围,所述微粒的热膨胀系数不同于包埋它们的接合剂层。

13. 权利要求 12 的陶瓷蜂窝结构,其中所述微粒是碳化硅微粒。

14. 权利要求 13 的陶瓷蜂窝结构,其中所述较小的蜂窝是针状莫来石。

15. 权利要求 14 的陶瓷蜂窝结构,其中所述接合剂层的区是针状莫来石。

16. 权利要求 1 的陶瓷蜂窝结构,其中所述接合剂还施加于所述陶瓷蜂窝结构的外缘,在其上形成表层。

17. 一种形成如权利要求 1 所述的蜂窝结构的方法,其包括:

(a) 将第一蜂窝节段在它的至少一个外表面上与陶瓷接合剂接触,所述陶瓷接合剂由以下物质所组成:(i) 第一纤维成分,其由无机纤维、在加热时形成无机纤维的前体物或其组合组成的团聚体所组成,(ii) 由无机纤维、加热形成无机纤维的微粒前体物、前述物质的团聚体或其组合与致孔剂组成的第二纤维成分,和 (iii) 载液,其中第一纤维成分的团聚体的平均尺寸是第二纤维成分的团聚体、无机纤维、微粒前体物或其组合的至少 5 倍大,

(b) 将第二蜂窝节段与第一蜂窝节段接触,使得接合剂插入在所述蜂窝节段之间,以使得所述蜂窝节段相粘合,和

(c) 充分加热粘合的节段,以除去载液并使第一和第二纤维成分反应、结合或既反应又结合,以便所述节段被接合剂层粘合在一起,所述接合剂层由化学结合在一起的纤维组成,其中所述接合剂层具有孔隙度不同的至少两个区。

18. 权利要求 17 的方法,其中第二纤维成分由无机纤维、加热形成无机纤维的微粒前体物或其组合的团聚体组成。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述第一和第二纤维成分的团聚体是硬团聚体。

-
20. 权利要求 19 的方法,其中所述硬团聚体由针状莫来石组成。
 21. 权利要求 20 的方法,其中所述蜂窝节段是针状莫来石。

用于制备耐热冲击性陶瓷蜂窝状结构体的改良接合剂及其制备方法

[0001] 申请日的权益要求

[0002] 本申请要求 2009 年 11 月 11 日提交的序号 61/2760,043 的美国申请的申请日权益,所述申请在此为了所有目的引为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有改良的耐热冲击性的陶瓷过滤器及其制备方法。特别地,所述过滤器和方法涉及改良的陶瓷接合剂用于将陶瓷微粒过滤器组装在一起以制备较大的耐热冲击性过滤器。

背景技术

[0004] 柴油机,因其运行方式而散发出烟尘微粒或很细小的冷凝液滴或所述两种(微粒)的聚集物正如通常有害的汽油机排放物(即 HC 和 CO)。这些“微粒”(在此是柴油机烟尘)富含冷凝的多核烃,其中有一些可以致癌。

[0005] 由于柴油机烟尘产生对健康的危险的认识与对柴油机提供的更高燃料效率的需求之间的冲突,已经制定法规来控制允许散发的柴油机烟尘量。为了应对这些挑战,已经使用了烟尘过滤器。当使用这样的过滤器时,所述过滤器必须定期通过烧除烟尘来再生。这种烧灼烟尘引起因轴向和径向温差产生的应力,能够导致过滤器开裂。

[0006] 为了克服应力,陶瓷蜂窝例如热交换器和过滤器已经通过将较小的蜂窝组装成较大的蜂窝而降低了应力和蜂窝开裂的可能性。已经利用所述蜂窝之间的接合剂层来例如增加导热性,以降低组装式蜂窝例如 EP 1508355 中所描述的蜂窝达到的最高温度。为了实现导热性改善,这些接合剂/封闭层/粘合剂已经使用陶瓷微粒来增加热质量/传导性并且容易应用于较小的蜂窝节段(segment)。这样的接合剂通常包含陶瓷纤维、陶瓷粘合剂和有机粘合剂,例如美国专利 No. 5,914,187 所描述的,以便于在焙烧之前施加接合剂(例如降低微粒的离析)并改善一些机械性质例如接合剂的韧度。

[0007] 不幸地,使用这些加强型材料引起了接合剂使用或有效性降低的问题。例如,使用有机粘合剂有助于减少接合剂中粒子的分离,但是然后必须被除去,这减慢了制造部件的过程,并且还由于因燃烧所述有机物产生的热梯度和来自析出气体的压力产生了受损风险。由于组装效率低以及不能将纤维以任何大的程度负载于载液中且不会过度增加粘度,因此使用纤维倾向于降低接合剂层的热质量和导热性。

[0008] 因此,需要提供一种从较小的陶瓷蜂窝组装的较大的蜂窝和避免如上所述的一种或多种问题的制备方法。

发明内容

[0009] 本发明的一个方面是由至少两个独立的较小陶瓷蜂窝(蜂窝节段)通过包含纤维的接合剂层粘合在一起组成的陶瓷蜂窝结构,其中所述接合剂层具有孔隙度不同的至少两

个区。在一种具体的实施方式中,接合剂具有被连续的莫来石纤维基质包围的隔离的莫来石纤维区,其中隔离的莫来石纤维区具有的孔隙度低于连续的莫来石纤维基质。

[0010] 本发明的另一个方面是形成蜂窝状结构的方法,包括

[0011] (a) 将第一蜂窝节段在它的至少一个外表面上与接合剂接触,所述接合剂由以下组成:(i) 由无机纤维、在加热时形成无机纤维的前体物或其组合组成的团聚体所组成的第一纤维成分,(ii) 由无机纤维、加热形成无机纤维的微粒前体物或其组合与致孔剂组成的第二纤维成分,(iii) 载液,

[0012] (b) 将第二蜂窝节段与第一蜂窝节段接触,使得接合剂插入在所述蜂窝节段之间,以使得所述蜂窝节段相粘合,和

[0013] (c) 充分加热粘合的节段,以除去载液并使第一和第二纤维成分反应、结合或既反应又结合,以便所述节段被接合剂层粘合在一起,所述接合剂层由化学结合在一起的纤维组成,其中所述接合剂层具有孔隙度不同的至少两个区。

[0014] 在另一个方面,本发明是制造陶瓷接合剂的方法,包括

[0015] (a) 形成由无机纤维、加热形成无机纤维的前体物或其组合组成的团聚体组成的第一纤维成分,和

[0016] (b) 将所述第一纤维成分、(ii) 由无机纤维或加热形成无机纤维的微粒前体物与致孔剂组成的第二纤维成分和 (iii) 载液混合,其中在所述混合期间所述团聚体基本上未能打散。

[0017] 本发明的再一方面陶瓷接合剂,其包含载液,载液中具有由无机纤维、加热形成无机纤维的前体物或其组合组成的团聚体组成的第一纤维成分、和由无机纤维、加热形成无机纤维的微粒前体物或其组合与致孔剂组成的第二纤维成分,其中所述团聚体留在载液中基本上不分裂成单根纤维或前体物。

[0018] 最后一方面是包含化学键合在一起的陶瓷晶粒的陶瓷接合剂,其中所述接合剂具有至少两个区,所述区内的接合剂具有不同孔隙度,并且所述接合剂的 K_{IC} / 韧度 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) / 杨氏模量 (GPa) 之比为至少 0.1。

[0019] 陶瓷蜂窝结构可以用于需要耐受热气体或液体的任何应用,例如热交换器、催化剂载体和过滤器(例如熔融金属和烟尘过滤器)。所述接合剂可以用来制造需要改善耐热冲击性的多孔陶瓷,例如如前所述的蜂窝状结构。所述接合剂可以用来包覆蜂窝状结构或蜂窝单块除开口通道末端之外的外缘(表层),以改善尺寸容差、耐热冲击性或其组合。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明的蜂窝结构的透视图。

[0021] 图 2 是用于测量从陶瓷蜂窝结构切出的接合剂的韧度 (KIC) 的样品的图示。

具体实施方式

[0022] 陶瓷接合剂

[0023] 本发明的接合剂包含在其中具有第一纤维成分和第二纤维成分的载液。载液可以是,例如,水、任何有机液体例如醇、脂族化合物、二醇、酮、醚、醛、酯、芳香族化合物、烯烃、炔烃、羧酸、羧酰氯、酰胺、胺、腈、硝化物、硫化物、亚砷、砷、有机金属或其混合物。优选,载

液是水、脂族化合物、烯烃或醇。更优选,所述液体是醇、水或其组合。使用醇时,优选甲醇、丙醇、乙醇或其组合。最优选,载液是水。

[0024] 所用载液的总量可以在宽的范围变动,其取决于其他有机添加剂例如下面描述的那些、和接合剂中第一和第二纤维成分的固体负载量、和用来将节段接在一起的技术。载液的总量一般为至少约 40 体积%到至多为接合剂的无机部分的约 90%。

[0025] 所述接合剂中第一纤维成分由无机纤维、加热形成无机纤维的前体物或其组合组成的团聚体所构成。所述团聚体可以是硬团聚体或软团聚体。硬团聚体是个体晶粒或纤维通过陶瓷接合剂(例如 Si-O-Si)键合在一起的团聚体,将它们分裂为较小的组成部分一般需要相当大的能量输入(例如球磨、磨细、压碎并且不仅仅是混合剪切能量)。软团聚体是个体晶粒、微粒或纤维通过不是陶瓷接合剂的键例如氢键、范德华力等键合的团聚体,其中仅仅在合适的溶剂中以充分的剪切(混合)进行混合就可以将这样的团聚体分裂成较小的组成部分。

[0026] 当使用特别是软团聚体时,要选择载液使它不会破坏或溶剂化将团聚体结合在一起的键。例如,如果软团聚体主要通过氢键结合在一起,则希望载液是非极性液体例如烷烃,其不会将所述软团聚体的氢键溶剂化。优选,团聚体是硬团聚体。

[0027] 在具体实施方式中,团聚体是无机纤维或无机纤维前体物的硬团聚体。这样的团聚体可以通过加热单根纤维或形成纤维的微粒来形成陶瓷接合剂。通过利用陶瓷粘结相例如无定形或结晶粘结相、例如举例说明是铝酸盐、硅酸盐或铝硅酸盐,可以促进这样的键。

[0028] 通过用纤维形成具有所需尺寸的较大的体,并加热这样的结构直到陶瓷粘合剂发生将纤维粘合在一起,可以制备具有粘结相的硬团聚体。所述较大的体然后可以被研磨(例如球磨),并通过已知的技术筛分(例如筛子)成所需的尺寸。通过已知的技术例如喷雾干燥来成形纤维或纤维前体物并确定尺寸、以及加热形成硬团聚体,也可以形成所述硬团聚体。在这个实施方式中,加热通常为至少约 600°C、700°C 或 800°C 至最多约 1800°C、1700°C、1600°C、1500°C、1400°C 或 1300°C,只要所述温度足够高,以使陶瓷粘合所述纤维,但又不会过高以致纤维显著降解或熔融。

[0029] 在具体实施方式中,形成了具有针状晶粒(在此为纤维)的莫来石,例如美国专利 Nos. 5, 194, 154 ;5, 173, 349 ;5, 198, 007 ;5, 098, 455 ;5, 340, 516 ;6, 596, 665 和 6, 306, 335 ;美国专利申请公布 2001/0038810 ;和 PCT 国际公布 WO 03/082773 中所述,各在此引为参考,并通过已知技术进行后续的压碎、研磨或碾磨和筛分成所需的尺寸。

[0030] 粘结相如果使用,可以是例如胶体,所述胶体加热形成如上所述的粘结相。胶体是指平均粒度总共小于 1 微米的微粒。胶体可以是结晶或无定形的。优选,胶体是无定形的,但要了解,根据加热温度,将接合剂与节段陶瓷粘合在一起的这类胶体可以是无定形的或可以结晶。

[0031] 胶体优选是硅酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐溶胶。期望的是,胶体是阳离子(碱或铵)稳定或其组合的硅酸盐稳定溶胶,其被通称为具有碱性 pH 的二氧化硅胶体或二氧化硅溶胶。通过已知的电泳技术确定,这些二氧化硅胶体的表面电荷是负的。当溶胶是氧化铝溶胶/胶体时,期望它是具有酸性 pH 的溶胶,其中通过电泳技术确定,所述氧化铝粒子具有正电荷。例证性的胶体例如本技术领域已知的和以例如下面的商品名称可得到的那些胶体 :KASIL 和 N, PQ Corporation, P. O. Box 840, Valley Forge, PA. ;ZACSIL, Zaclon

Incorporated, 2981 Independence Rd., Cleveland, OH; 硅酸钠, Occidental Chemical Corporation, Occidental Tower, 5005 LBJ Freeway, Dallas, TX; NYACOL Nexsil 胶体二氧化硅和 A120 胶体氧化铝, Nyacol Nanotechnologies Inc., Ashland, MA and Aremco 644A and 644S, Aremco Products Inc., Valley Cottage, NY.

[0032] 如果使用纤维来制备例如具有上述粘结相的团聚体, 则所述纤维一般的平均长度为至少约 20、50、100、150、200 或 225 微米到最多约 900、800、700、600、500 或 400 微米。另外, 即便纤维的长度分布可以很宽, 但通常至少约 50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95% 到基本上所有的 (例如不到 1% 的纤维) 所述纤维具有 100 到 500 微米之间的长度。通常, 纤维的纤维直径从约 0.1 微米到约 20 微米。纤维直径可以是至少约 0.2、0.4、0.6、0.8、1、2 或 4 微米到最多约 18、15、12、10 或 8 微米。所述纤维还具有至少约 10 的长度 / 直径长宽比。同样地, 如果如下面所述使用前体物进行后续加热和形成纤维来将陶瓷蜂窝节段粘合在一起的话, 这样形成的纤维的尺寸与刚才描述的纤维的尺寸类似。

[0033] 纤维可以是任何可用的无机纤维, 例如本技术领域已知的。所述纤维可以是无定形或结晶或其组合。所述纤维可以开始是无定形的, 并在加热或在操作期间用于例如柴油机微粒捕集器后在一定程度上结晶, 例如美国专利 No. 5, 322, 537 中所述。通常, 纤维是无定形硅酸盐或铝硅酸盐纤维, 其可以结晶以形成或具有例如在纤维内并被玻璃包围的莫来石晶体。纤维还可以包含显著量 (即大于 1 摩尔% 并优选至少约 2、3、4、5、7、或 10 摩尔% 到最多约 40 摩尔%) 的其他化合物, 例如稀土、锆、碱土。具体的例子是来自 Unifrax LLC, Niagara Fall, NY 商品名为 FIBERFRAX 的铝硅酸盐纤维; 同样可得自 Unifrax 的商品名为 ISOFRAX 的碱土纤维 (Mg- 硅酸盐纤维); 以及可得自 Saffil LTD. Cheshire, UK 的 SAFFIL (例如 SAFFIL RF) 氧化铝纤维。

[0034] 所述接合剂还包含第二纤维成分。第二纤维成分由无机纤维、加热形成无机纤维的微粒前体物或其组合与致孔剂组成。无机纤维可以是在此对第一纤维成分描述的任何无机纤维。微粒前体物也可以与对第一纤维成分所描述的进行相同并将在下面更详细地描述。在一种实施方式中, 微粒前体物是如美国专利公布 2006/0197265 所述形成的莫来石的前体物。一般来说, 形成莫来石的这种混合物由粘土 (即水合硅酸铝) 和前体化合物例如氧化铝、二氧化硅、三氟化铝、氟黄玉和沸石组成。优选, 前体化合物选自粘土、二氧化硅、氧化铝和其混合物。最优选, 混合物由粘土和氧化铝组成。

[0035] 用于形成莫来石的这种混合物也可以包含性质增强化合物。这种性质增强化合物可以是作为氧化物或当莫来石混合物在空气中加热时形成氧化物的任何化合物, 其中所述化合物包含选自 Mg、Ca、Fe、Na、K、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、B、Y、Sc、La 和其组合的元素。因为列出的元素没有包括 Al 和 Si, 所述化合物当然不是前体化合物 (即不是粘土或氧化铝)。性质增强化合物可以是氧化物、无机金属盐 (例如氯化物、氟化物、硝酸盐、氯酸盐、碳酸盐) 或有机金属化合物例如乙酸盐。优选, 所述化合物是氧化物、氢氧化物、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐或其组合。最优选, 所述化合物是氧化物。在特别优选的实施方式中, 性质增强化合物是滑石 (水合硅酸镁)。当使用滑石作为性质增强化合物时, 由于滑石中存在 Si, 所以必须调整前体化合物中 Si 的量。

[0036] 第二纤维成分还包含致孔剂。致孔剂是在适当的气氛中充分加热后容易除去载液的温度 (例如当使用水作为载液时为 100°C) 下, 会从接合剂中除去并留下通常是致孔剂微

粒形状的小孔的任何固体粒状物料。适当的致孔剂的例子是陶瓷技术领域已知的，并包括例如碳（例如石墨的或无定形的）、粉面（例如木头、小麦和水稻）、合成有机聚合物微粒/珠（例如聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚苯乙烯。

[0037] 致孔剂具有一定的大小，基本不能进入第一和第二纤维成分团聚体的孔隙。致孔剂的平均当量球径一般是陶瓷接合剂内最小的团聚体尺寸的至少约一半到最多大约不超过接合剂中最大团聚体的尺寸。通常，致孔剂的尺寸为至少大约 1 微米、2、3、4、5、10、20、25 或 50 微米到最多大约 1000、750、500、400、300、250 或 200 微米。

[0038] 致孔剂存在于第二纤维成分中，使得接合剂受热后的孔隙度形成如下所述孔隙度更高的区。通常，接合剂中第二纤维成分的致孔剂量为接合剂的无机部分（它们加热保留或形成接合剂层）的至少约 1 体积%。理想的是，致孔剂量是接合剂无机部分的至少约 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%、25 或乃至 50% 到通常最多约 80%。

[0039] 理想地，第一纤维成分的团聚体的平均球面直径是第二纤维成分的团聚体尺寸的至少约 5、6、7、8、9、10、15、20 或甚至 25 倍。当第一和第二纤维成分团聚体是具有相似或相同的显微结构的硬团聚体时，这是特别理想的。这实现了形成所需孔隙的接合剂，因为第一纤维成分的大团聚体在所述团聚体内具有小孔隙度，而第二纤维团聚体通过较小的第二纤维成分团聚体连接而形成具有大孔隙度的基质。

[0040] 与制造纤维的前体物相反，当使用纤维来制造所述团聚体时，所述纤维通常如上所述被首先磨碎到所需的尺寸。在本技术领域的普通技术人员对于具体的技术容易确定的条件下。可以使用任何合适的方法例如球磨/砾磨、磨细、喷射磨等。

[0041] 作为例证，市场上可买到的纤维例如上面描述的 FIBERFRAX 或 ISOFRAX 是在使用陶瓷介质例如锆石、氧化铝、石英砾石、氧化锆或不会例如引进有害杂质的任何其他碾磨介质进行干磨的。

[0042] 长度合适的纤维然后可以通常与无定形的胶体无机粒子在载液中混合，以制备如上所述形成的接合剂和团聚体。

[0043] 所述接合剂可以包含其他有用组分，例如制造陶瓷膏的技术领域中已知的那些组分。其他有用组分的例子包括分散剂、反絮凝剂、絮凝剂、增塑剂、消泡剂、润滑剂和防腐剂，例如 Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, John Wiley and Sons, NY, 1988 的 10-12 章中所描述的。当使用有机增塑剂时，它理想地是聚乙二醇、脂肪酸、脂肪酸酯或其组合。

[0044] 所述接合剂还可以包含粘合剂。粘合剂的例子包括纤维素醚，例如 Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, John Wiley and Sons, NY, NY, 1988 的 11 章中所描述的。优选，粘合剂是甲基纤维素或乙基纤维素，例如可以从陶氏化学公司以商标 METHOCEL 和 ETHOCEL 获得的那些。优选地，粘合剂溶解在载液中。

[0045] 所述接合剂可以包含其他无机粒子，其不会反应形成纤维，但是可以有利地增加所需的性质。例如，所述粒子可以具有不同热膨胀系数，以使得在接合剂层结合在一起蜂窝结构形成和冷却时，在接合剂层中会发生微粒周围的局部性微裂纹，如下所述。这样的“惰性”粒子，通常尺寸为直径至少约 0.2 微米到最多约 250 微米、和高宽比最多约 10，并且通常是结晶的。这些粒子也不会以任何有意义的方式促进纤维或节段粘结在一起，但是可以与所述纤维和节段通过粘结相粘合在一起。这种其他无机粒子的例子是氧化铝、碳化硅、

氮化硅、莫来石、堇青石和钛酸铝。在具体的实施方式中,所述微粒是莫来石接合剂层中的碳化硅。

[0046] 所述接合剂通常并且期望具有剪切稀化性能。剪切稀化是指在较高剪切速率下的粘度低于在较低剪切速率下的粘度。说明性地,低剪切速率(即约 5s^{-1})下的粘度通常为至少约 5、10、25、50、75 乃至 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$,并且高剪切(即约 200s^{-1})下的粘度通常是最多约 1、0.5、0.1、0.05 乃至 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这种粘度测量可以通过用于在此描述的这种剪切速率和粘度下测量种接合剂的流变仪来完成。

[0047] 已经发现,当在此描述的接合剂充分加热以形成陶瓷(化学键)时,形成了包含化学键合在一起的陶瓷晶粒的陶瓷接合剂,其中所述接合剂在接合剂内具有孔隙度不同的至少两个区,并且所述接合剂的 K_{IC} / 韧度 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)/ 杨氏模量 (GPa) 之比为至少 0.1。这样的比意外地产生了在此所述的陶瓷蜂窝结构,其具有优异的出色的耐热冲击性,甚至对于热膨胀系数较高的陶瓷例如莫来石也是如此。理想地,所述比是至少 0.15 或乃至 0.2 或更高。

[0048] 蜂窝结构

[0049] 较小的陶瓷蜂窝 F1(即蜂窝节段)可以是任何适合的多孔陶瓷,例如本技术领域已知用于过滤柴油机烟尘的那些。示例性的陶瓷包括氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅和氮化铝、氮氧化硅和碳氮化硅、莫来石、堇青石、 β 锂辉石、钛酸铝、锶铝硅酸盐和锂铝硅酸盐。优选的多孔陶瓷体包括碳化硅、堇青石、钛酸铝和莫来石或其组合。碳化硅优选是美国专利 No. U. S. 6,669,751B1 和 WO 公布 EP1142619A1、WO 2002/070106A1 中所描述的。其他适合的多孔体是美国专利 Nos. 4,652,286 ;US 5,322,537 ;WO 2004/011386A1 ;WO2004/011124A1 ;US 2004/0020359A1 和 WO 2003/051488A1 描述的。

[0050] 莫来石优选是具有针状显微结构的莫来石。这样的针状陶瓷多孔体的例子包括美国专利 Nos. 5,194,154 ;5,173,349 ;5,198,007 ;5,098,455 ;5,340,516 ;6,596,665 和 6,306,335 ;美国专利申请公布 2001/0038810 ;和 PCT 国际公布 WO 03/082773 所描述的。

[0051] 制备蜂窝节段 F1 的陶瓷通常具有约 30% 至 85% 的孔隙度。优选,所述多孔陶瓷的孔隙度为至少约 40%、更优选至少约 45%、甚至更加优选至少约 50% 和最优选至少约 55% 到优选最多约 80%、更优选最多约 75% 和最优选最多约 70%。

[0052] 蜂窝结构 9 中的节段 F1 可以是任何有用的数量、尺寸、排列和形状,例如陶瓷热交换器、催化剂和过滤器技术领域中所众所周知的那些,其例子描述在 U. S. Pat. Nos. 4,304,585 ;4,335,783 ;4,642,210 ;4,953,627 ;5,914,187 ;6,669,751 ; 和 7,112,233 ;欧洲专利 No. 1508355 ;1508356 ;1516659 和日本专利公布 No. 6-47620 中。另外,节段 F1 可以具有任何有用的大小与形状通道 14,如刚才提到的技术领域和美国专利 Nos. 4,416,676 and 4,417,908 所述。壁 16 的厚度可以是任何有用的厚度,例如前面提到的和美国专利 No. 4,329,162 中所述。

[0053] 接合剂层 15 的厚度可以是任何有用的厚度,例如前一段落的第一个句子的技术领域中所描述的。所述接合剂可以是连续或不连续的(不连续的例子描述在美国专利 No. 4,335,783 中)。接合剂层 15 的厚度一般从约 0.1mm 到约 10mm。所述层的厚度一般为至少 0.2、0.5、0.8 或 1mm 到最多约 8、6、5、4 或 3mm。

[0054] 节段 F1 通过接合剂层 15 粘合在一起。接合剂层具有孔隙度不同的至少两个不同

区。一般地,在较低孔隙度的区(例如第一纤维成分)中的孔隙度的量,具有比较高孔隙度区(第二纤维成分)少至少5%(65%孔隙度 v. 70%孔隙度)的孔隙度。孔隙度差通常为至少差10%、15%、20%或乃至25%。较低孔隙度的区通常具有最多65%、60%或乃至最多55%的孔隙度,较高孔隙度的区通常是至少70%、75%、80%或乃至85%。

[0055] 在具体的实施方式中,较高孔隙度区是在接合剂层15内具有分散的域(例如对应于第一纤维成分的团聚体)的连续基质。通常,较低孔隙度区的域或所述域通过适当的显微镜技术确定,平均直径总共为至少约250、300、350、400、500或乃至1000微米。通常,接合剂层15内较高孔隙度区的量是接合剂层15的约10至约90体积%,理想的是接合剂层15是约50%至约80%。

[0056] 意外地,接合剂层15与具有均匀分布的孔隙度的接合剂相比,在给定的杨氏模量下具有更高的韧度和更高的机械完整性。并非对本发明有任何限制,人们相信,连续的高孔隙度基质提供了高柔顺性(低模量),在发生灾难性的裂纹发展之前可以允许更高的应变。更高的柔顺性也可以归功于在所述接合剂中接合剂内较高密度团聚体周围的微裂纹。隔离的更致密的团聚体也可以通过使所述更致密团聚体周围的裂缝转向而改善所述接合剂的韧度。另外,在较低孔隙度基质内分散的更致密团聚体可以提供总体更硬的接合剂,其可以有助于接合剂粘在一起的过滤器的机械完整性。

[0057] 通常,较高孔隙度区的模量比较低孔隙度区的模量低至少10%、15%、20%、25%、30%或乃至50%。复合接合剂的合并模量取决于这两个相的体积分数并位于两者之间的某处。然而,在给定的模量(在使用孔隙度不等的两个相产生的接合剂中获得)下,相应的断裂韧度高于同样模量的均质材料(全部是一种孔隙度的接合剂)。这意味着同样断裂韧度的接合剂材料根据它们是具有孔隙度不同的两个区或只是一个区而具有不同的模量值。作为说明,本发明的接合剂的韧度在等于约1GPa的杨氏模量下可以达到 $0.25\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的韧度。相反,为了达到相同韧度,纤维基均质接合剂的杨氏模量通常为至少约2-3GPa,而基于均质粒子的接合剂为约4.5-6.0GPa。

[0058] 通常,本发明的接合剂的模量可以降低150%(将含有类似孔隙度的纤维的接合剂与本发明的接合剂进行比较)和降低500%(将类似孔隙度的一相粒子基接合剂与本发明的接合剂相比较)而不影响所述接合剂的韧度。这种在给定韧度下的较低模量在通过烧灼烟尘而清除它之前可以允许留住甚至更多的烟尘。在此使用时,韧度是通过已知的技术例如在下面实施例中提到的技术测量的韧度 K_{IC} 。

[0059] 在具体的实施方式中,接合剂层15中具有如上面描述的微粒,并期望由于例如在所述微粒和它所包埋的多孔区之间的不同热膨胀系数,这样的微粒在所述粒子周围导致微裂纹。例如,包埋在针状莫来石内的碳化硅粒子是较高孔隙度区,在接合剂层中引起微裂纹,从而降低接合剂层的有效弹性模量。这种有效杨氏模量的降低被认为更进一步增强了所述蜂窝结构抵抗热冲击损害的能力。上面描述的这种“惰性”微粒的量可以是任何有用的量,但通常是接合剂层15的最多约20、15、或10体积%。

[0060] 制造蜂窝结构的方法

[0061] 在制造本发明的蜂窝结构中,根据其他有机添加剂例如下面描述的那些、和所述纤维的固体负载量、和用来将节段接在一起的技术,所用载液的总量可以在宽的范围内变动。液体(例如水)的总量一般为至少约40体积%到所述接合剂的无机部分的至多约

90%。

[0062] 所述接合剂可以包含其他有用组分,例如制造陶瓷膏的技术领域中已知的那些组分。其他有用组分的例子包括分散剂、反絮凝剂、絮凝剂、增塑剂、消泡剂、润滑剂和防腐剂,例如 Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, John Wiley and Sons, NY, 1988 的 10-12 章中所描述的。当使用有机增塑剂时,它理想地是聚乙二醇、脂肪酸、脂肪酸酯或其组合。

[0063] 所述接合剂还可以包含粘合剂。粘合剂的例子包括纤维素醚,例如 Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, John Wiley and Sons, NY, 1988 的 11 章中所描述的。优选,粘合剂是甲基纤维素或乙基纤维素,例如可以从陶氏化学公司以商标 METHOCEL 和 ETHOCEL 获得的那些。优选,所述粘合剂溶于载液。

[0064] 所述接合剂通常并且期望具有剪切稀化性能。剪切稀化是指在较高剪切速率下的粘度低于在较低剪切速率下的粘度。说明性地,低剪切速率(即约 5 s^{-1})下的粘度通常为至少约 5、10、25、50、75 或乃至 $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 并且高剪切(即约 200 s^{-1})下的粘度通常是最多约 1、0.5、0.1、0.05 或乃至 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。这样的粘度测量可以通过用于在这里描述的这种剪切速率和粘度下测量这样的接合剂的流变仪来完成。

[0065] 节段在其外表面上与所述接合剂接触后,所述节段通过这样做的任何适当方法与插入节段之间的接合剂接触。在具体的实施方式中,所述节段首先与纯载液接触,以便当接合剂(膏剂)与所述表面接触时,所述节段是湿的。在具体的实施方式中,刚才提到的载液润湿利用溶胶例如上面描述的溶胶完成时是有利的。在这种实施方式中,所述胶体遍布各个节段,并且已经意外发现在捕集从柴油机散发的烟尘的液体微粒部分中是有用的。胶态溶胶可以在所述蜂窝结构已制成后被引入蜂窝结构的节段中。使用的方法可以是任何适合使用液体的方法,例如浸渍、喷洒、注入、刷涂或其组合。溶胶可以是在此已经描述的任一种溶胶。

[0066] 作为说明,具有例如正方形截面的节段可以被夹在夹具中并将接合剂喷入或注入节段之间的间隙。所述节段可以具有沉积在所需外表面上的接合剂,然后利用夹具对齐起始行和列的节段,将所述节段装配在一起。所述夹具也可以具有隔板,使得所述节段具有基本上等距离的间距,产生更均一的接合剂厚度。或者,所述节段可以放在平面上并以类似于砌砖工程的方式来逐步建立,这也可以通过利用节段之间的隔板来协助。

[0067] 一旦所述节段被粘合,通过加热或任何适当的方法除去载液,这可以包括仅仅环境蒸发或任何其他有用的方法例如本技术领域已知的方法。除去载液也可以发生在加热以将接合剂组分与节段化学(陶瓷)粘合在一起期间。加热也可以用来除去节段或接合剂中的任何有机添加剂。这种加热可以是任何适当的例如本技术领域已知的加热,也可以发生在加热以将接合剂与节段陶瓷粘合在一起期间。为了陶瓷粘合接合剂与节段,加热不应太高,以至于产生有害影响、例如纤维中发生结晶(除非是想要的)或蜂窝下陷的温度。所述温度通常是至少约 600°C 、 650°C 、 700°C 、 750°C 或 800°C 到最多约 1200°C 、 1150°C 、 1100°C 、 1050°C 或 1000°C 。

[0068] 在具体的实施方式中,蜂窝节段 F1 是针状莫来石,并且接合剂包含形成莫来石的微粒前体物。在这样的实施方式中,加热在含氟气氛下进行。通常在所述方法中,将用接合剂 15 粘接的陶瓷蜂窝加热到第一温度足以将所述多孔体中的前体化合物转变成氟黄玉的

时间,然后提高到足以形成莫来石成分的第二温度。所述温度也可以在第一和第二温度之间循环以确保完全的莫来石形成。第一温度可以从约 500℃至约 950℃。优选,第一温度为至少约 550℃、更优选至少约 650℃并最优选至少约 725℃至优选最多约 850℃、更优选最多约 800℃和最优选最多约 775℃。

[0069] 第二温度可以根据变量例如 SiF₄分压适当的任何温度。通常,第二温度为至少约 960℃至最多约 1700℃。优选,第二温度为至少约 1050℃、更优选至少约 1075℃并最优选至少约 1100℃至优选最多约 1600℃、更优选最多约 1400℃和最优选最多约 1200℃。

[0070] 通常,加热至第一温度期间,气氛在直到至少约 500℃时是惰性的(例如氮气)或真空,在约 500℃时需要引入单独提供的含氟气体。加热至第一温度期间,可以除去有机化合物和水。这些也可以在本技术领域普遍的单独加热步骤中除去,该加热步骤在 Principles of Ceramic Processing, J. Reed, Wiley Interscience, 1988 中描述。这种单独的加热步骤被通称为粘合剂烧尽。

[0071] 冷却后,所述陶瓷蜂窝结构可以进一步热处理以改善残余强度。这种热处理可以在空气、水蒸汽、氧、惰性气体或其混合物中进行一段时间,足以改善所述强度。惰性气体的例子包括氮气和稀有气体(即 He、Ar、Ne、Kr、Xe、和 Rn)。优选,热处理气氛是惰性气体、空气、水蒸汽或其混合物。更优选,热处理气氛是氮气、空气或含水蒸汽的空气。

[0072] 热处理温度下的时间随热处理气氛、具体的莫来石成分和所选温度而变。例如,在湿空气(约 40℃水蒸汽饱和的空气)中热处理通常需要在 1000℃下超过几个小时至 48 小时。相反,环境空气、干燥空气或氮气(在室温下相对湿度约 20 百分比至 80 百分比的空气)适宜加热至 1400℃至少约 2 小时。

[0073] 通常,热处理温度下的时间为至少约 0.5 小时并取决于所用的温度(即,通常温度越高,时间可以越短)。优选,在热处理温度下的时间是至少约 1 小时,更优选至少约 2 小时,更加优选至少约 4 小时并最优选至少约 8 小时,至优选最多约 4 天,更优选最多约 3 天,更加优选最多约 2.5 天并最优选最多约 2 天。

[0074] 实施例

[0075] 实施例 1:

[0076] 将 30.0 重量%的 300 微米莫来石前体团聚体(组分 A)、14.74 重量%的可以从 Cumming Moore Carbon Inc., Detroit, MI 以商品名称 625 获得的平均粒度约 30 微米的石墨(组分 B)、7.89 重量%磨细的氧化铝和粘土(组分 C)、1.05 重量%的纤维素醚粘合剂 METHOCELA4M(可以从 Dow Chemical Company, Midland 获得)(组分 D)和 46.32%的水混合,制备接合剂。

[0077] 磨细的组分 C 混合物使用 53 重量%的 Todd Dark 球状粘土(Kentucky Tennessee Clay Company)、44 重量%的来自 Selecto Inc. Suwanee, GA 的 κ-氧化铝和来自 Whitaker-Clark-Daniel Inc 的 3%滑石 MB-50-60 制造。将所述粉末使用实验室磨碎机(可以从 Union Process Inc. Akron, Ohio 获得)在 500ml 容器中利用 5mm 钨稳定的氧化锆球以 500rpm 碾磨 3 小时。磨细的粉末的平均粒度在 2 至 3 微米之间。

[0078] 莫来石前体团聚体(组分 A)通过压碎较大的煅烧针状莫来石蜂窝并将它们在咖啡磨碎机(Mr. Coffee)中研磨 1 分钟制成。磨碎的蜂窝团聚体用 40 目筛、然后 60 目筛过筛。利用留在 60 目筛上的团聚体,其平均团聚体尺寸直径约 300 微米(直径或平均尺寸在

此指示当量球径)。

[0079] 具有莫来石前体物的蜂窝节段(1.5x1.5x6英寸)以与美国专利No. 7, 425, 297的实施例中描述的类似方式制备,直到在四氟化硅气氛下加热(煅烧蜂窝节段)之前的点。这些煅烧的蜂窝节段中的四个用上面描述的接合剂包被在准备相连的每个面上,并压在一起以产生大约1.5毫米厚的连接层。刮掉多余的接合剂。将它们在室温下干燥过夜,然后在110°C下再干燥24小时。干燥后,样品进一步在空气中1065°C下加热(煅烧)4小时以除去例如石墨致孔剂并将所述接合剂与节段轻度粘合以形成煅烧的陶瓷蜂窝结构。

[0080] 这种煅烧的陶瓷蜂窝结构然后在400托SiF₄的气氛下被加热到1100°C,以将所述节段和接合剂转变成化学键合在一起并具有不同孔隙度的区的针状莫来石晶粒。用来形成这样的莫来石的条件类似于美国专利No. 7, 425, 297的实施例中使用的条件。最后,莫来石化的陶瓷蜂窝结构在空气中进一步加热到1400°C并在该温度下保持2小时。

[0081] 所述接合剂的总孔隙度为约70%。与所述团聚体有关的区具有化学键合在一起的孔隙度约65%的针状莫来石,该孔隙度与蜂窝节段本身基本相同。这些区分散在从具有石墨致孔剂的碾碎粉末产生的粘合在一起的针状莫来石针状晶粒的基质中。该基质区的孔隙度约83-87%。总孔隙度通过水浸技术确定。区与基质的孔隙度通过水浸技术分别测试个体组分来确定。

[0082] 所生成的针状莫来石陶瓷蜂窝结构被切成棒状,以便测量所生成的本发明接合剂的杨氏模量。按照在ASTM C 1259-94中概括的方法,“Standard Test Method for Dynamic Young's modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration”,来测试所述接合剂的杨氏模量。

[0083] 接合剂的断裂韧性利用蜂窝/接合剂/蜂窝夹芯的双悬臂梁(SDCB)方法测量,如图2所示并进一步在下面描述。所述方法能够在将节段粘结在一起的接合剂中增长裂纹,因而以已知的方式进行接合剂抗裂纹增长曲线(R-曲线)的计算,所述方式描述于:G. de With, "Small-Specimen Double-Cantilever-Beam Test Applicable to Monoliths and Joints," J. Am. Ceram. Soc, 72[4]710-12(1989)以及A. J. Moorhead和P. F. Becher, "Adaptation of the DCB Test for Determining Fracture Toughness of Brazed Joints in Ceramic Materials," Journal of Materials Science, 22 3297-3303(1987)。

[0084] 从本实施例的陶瓷蜂窝结构切下SDCB样本(100),如图2所示,并竖直放置。在接合剂(120)和蜂窝节段(125)中机械加工了V-缺口(110),所述裂纹端(130)用细菱形头的金属丝成形。SDCB样本(100)约1" (25.4mm)宽、2" (50.8mm)高和0.223" (5.66mm)厚。V-缺口的深度约3/16" (4.76mm)和宽度3/8" (9.52mm)。

[0085] 样品在8500 Servo-hydraulic Instron测试框架上测试。试验夹具由碳化硅底部推杆与放样品的平面碳化硅压盘构成。试验夹具的顶部使用碳化硅棒,钻孔到棒的末端以接受0.25" (6.35mm)碳化硅针。样品位于底部压盘上,手动升起十字头,将所述针放在样品(100)v-缺口(110)的中心。样品(100)预负载到1磅(454克)以确保针与v-缺口(110)侧面之间的接触良好。试验方法使用0.001英寸/min(0.0254mm/min)的位移速率和2赫兹的数据采样率。启动计算机控制的程序,获取负载-位移曲线。极慢的位移速率允许试验期间稳定的裂纹增长。

[0086] 利用有限元分析 (FEA), 根据 SCDB 样品 100 的蜂窝和接合剂的几何尺寸和机械性能建立模型。利用计算的断裂机械分析 (利用 ABAQUS 设计, 可得自 SIMULIA, Providence, RI), 通过移动的裂纹尖端建立与裂纹长度和相应的应力强度因子 (SJP) 有关的柔顺性曲线。对于负载-位移曲线中的试验数据, 通过匹配试验和数字的柔顺性并依据 SIF 计算抗断裂性来确定裂纹长度。以这种方式, 通过反复的数据简化产生 R- 曲线, 并将 R- 曲线的最高点报告为断裂韧度。

[0087] 所述接合剂的断裂韧度为 $0.25 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。R- 曲线展现出对裂纹增长的性能提高 (更高的抗性), 因为裂缝延伸直至达到 $0.25 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的最大韧度。接合剂的杨氏模量为约 1GPa。韧度 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 与模量 (GPa) 的比为 0.25。

[0088] 比较例:

[0089] 为了比较的目的, 制备几个其他接合剂粘合的陶瓷节段并测试。所有的比较例接合剂在整个接合剂中基本仅具有一种孔隙度。

[0090] 比较材料 A 从与实施例 1 相同的成分制备, 只除了碾碎的粉末混合物中没有添加碳致孔剂。产生的接合剂包含粘合在一起的针状莫来石晶粒, 具有基本均一的约 65% 的孔隙度。所述接合剂的模量为约 18GPa, 韧度为 $0.7 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。虽然韧度值高于实施例, 但模量明显高得多, 导致所述接合剂和陶瓷蜂窝结构的耐热冲击性降低。另外, R- 曲线变平, 使得所述接合剂在易碎方式中存在不足。高杨氏模量导致韧度 / 杨氏模量比仅为 0.04。

[0091] 比较例 B 是商业的碳化硅蜂窝结构, 可以从 NGK Insulators LTD (日本名古屋) 获得。这种蜂窝结构具有由陶瓷纤维基接合剂结合的碳化硅蜂窝节段。韧度为约 $0.24 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, R- 曲线上升, 杨氏模量为约 2.7GPa。所述材料的孔隙度在整个样品中基本相同。韧度与模量比是 0.09。

[0092] 表 1

[0093]

实施例	接合剂韧度 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	接合剂模量 (GPa)	比 (韧度/模量)
1	0.25	1	0.25
比较例 A	0.7	18	0.04
比较例 B	0.24	2.7	0.09

[0094] 模量=杨氏模量

[0095] 从表 1 归纳的各实施例和比较例数据容易明显看出, 本发明的陶瓷蜂窝结构中接合剂的比具有明显更高的韧度 / 杨氏模量比和较低的模量。

[0096] 节段式过滤器的发动机试验:

[0097] 通过使用实施例 1 (在此称为实施例 1E) 中描述的接合剂和比较例 A (在此称为比较例 AE) 中描述的接合剂粘合 16 个 1.5x1.5x7 英寸的针状莫来石蜂窝, 制造了两个针状莫来石节段式 DPF。接合剂粘接的组合件在 1065°C 锻烧 1 小时以除去粘合剂和加强接合剂粘合。锻烧后, 将组合件打磨成 5.6 英寸直径和 6 英寸的节段式微粒过滤器。在这两个节段式微粒过滤器上施加接合剂表层。该表层接合剂由 62 重量份 (pbw) 平均粒度 325 目的 MULCOA

莫来石粉 (CE Minerals, Andersonville, GA)、4.8pbw 的 WF-7 工业坚果粉 (Agrashell, Los Angeles, CA)、1.4pbw 的也可得自陶氏化学公司的 METHOCELLA15L 纤维素醚粘合剂和 31.9pbw 的水构成,将其混合形成糊,用泥刀涂抹到每个节段式微粒过滤器上达约 2mm 的厚度。将有表层的节段式过滤器在 80°C 干燥 24 小时。

[0098] 将所述节段式过滤器用和实施例 1 和比较例 A 中所描述的同样的方法加热,以形成上面描述的莫来石接合剂。实施例 1E 和比较例 AE 两者均显示在此阶段没有可见的瑕疵或裂缝。

[0099] 将各节段式过滤器装进罐中,然后使用带有四个阀的大众汽车 1.9-升四汽缸直接喷射式 (DI) 柴油机和在 2500rpm 和 4.5bar BMEP 下操作的共轨喷射系统 (Brake Mean Equivalent Power),以同样的方式用烟尘进行负载。这种条件传递了约~125kg/h 的排气质量流量和约 300°C 的排气温度,代表了平均中等大小的欧洲小客车在等速~80km/h 下的车辆行车条件。每个过滤器负载每升约 10 克的烟尘。

[0100] 在达到上述烟尘水平后,使用后汽缸燃油喷射使得排气温度只在节段式过滤器的上游达到 610°C +/-20°C,来烧掉烟尘(再生)。为了模拟避难再生(严重的热冲击),一旦由跨过滤器的压降表明开始烟尘烧灼,就将发动机自动切换到空转和后注射失活。烟尘持续烧毁,发动机转速保持在空转下 5 分钟,直至排气温度在空转条件中稳定。

[0101] 在此模拟避难再生期间,每个节段式过滤器显示出从所述蜂窝的表层和最热点之间的最大温差约 700°C,最高温度约 1250°C。再生后,两个 DPF 都被检查。实施例 1E 的过滤器显示出在通道中(由内孔窥视仪测量)或表面上(由光学显微镜以 200X 放大倍数表征)没有可见裂缝或分层。没有观察到黑色的通道。过滤效率在实验误差内保持相同,在 95-93%之间。

[0102] 相反,比较例 AE 在表层表面上有多个垂直与水平的裂缝和若干黑色通道。另外,接合剂连接角中存在广泛的微裂纹网络。还明显出现接合剂与节段体分离。

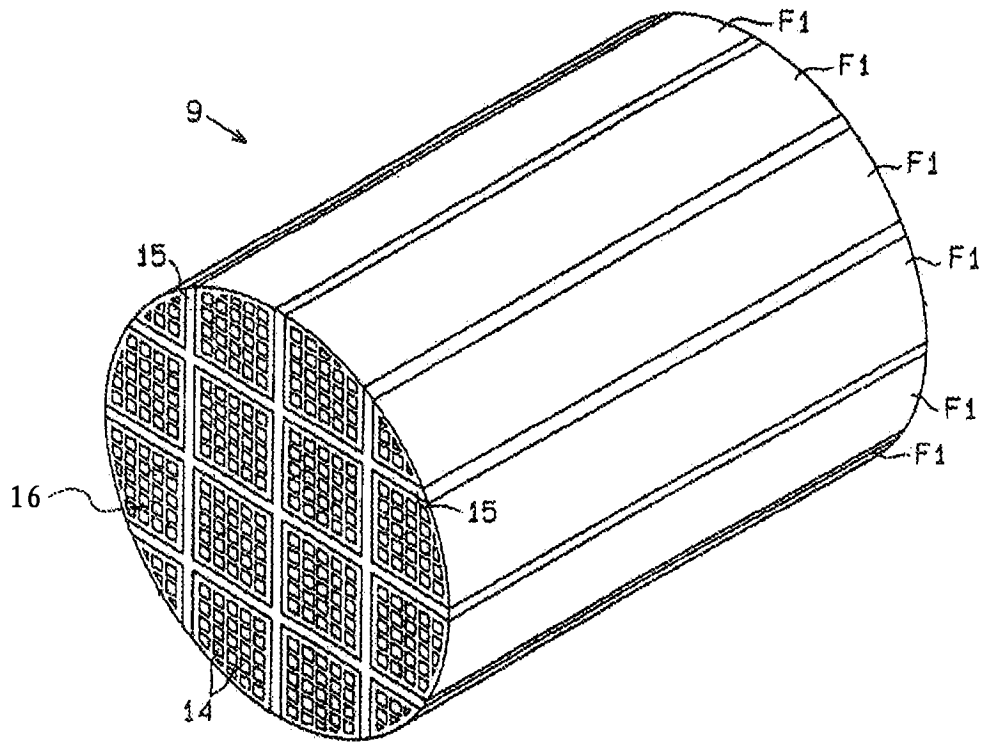


图 1

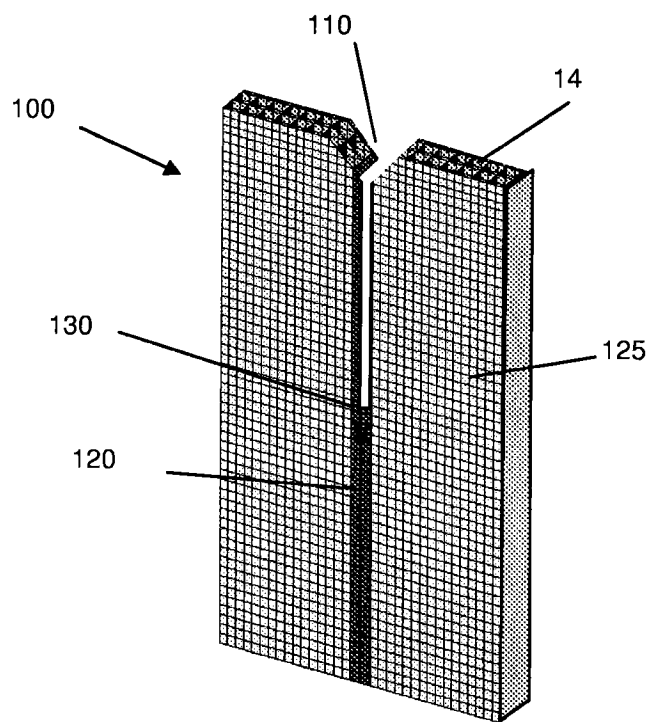


图 2