



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104870401 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201380063532. 3

C04B 38/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 15

C04B 35/478(2006. 01)

(30) 优先权数据

F01N 3/022(2006. 01)

12290332. 1 2012. 10. 05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/055485 2013. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/053251 EN 2014. 04. 10

(71) 申请人 伊梅斯公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 J·A·艾拉瑞 P·加西亚-佩雷斯

J-P·吉劳德

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 武舫

(51) Int. Cl.

C04B 35/185(2006. 01)

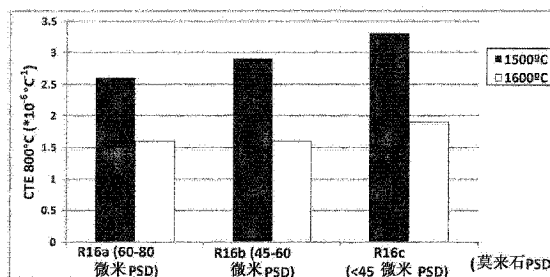
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54) 发明名称

陶瓷结构体

(57) 摘要

本发明涉及可选地为蜂窝结构体形式的陶瓷组合物、适于烧结以形成所述陶瓷组合物的陶瓷前体组合物、制备所述陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体的方法、包括所述陶瓷蜂窝结构体的柴油机微粒过滤器和包括所述柴油机微粒过滤器的车辆。



1. 一种陶瓷组合物,其包含:
约 25 重量%~约 60 重量%的铝假板钛矿;
约 35 重量%~约 75 体积%的莫来石;
约 0 重量%~约 8 重量%的氧化锆;
约 0 重量%~约 10 重量%的钛酸锆;
约 0 重量%~10 重量%的非晶相;
约 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物;和
约 0 重量%~10 重量%的氧化铝;
以上基于矿物相的总重计算;
其中,基于矿物相和孔隙的总体积计算,所述陶瓷组合物具有约 30%~约 70%的孔隙率。
2. 如权利要求 1 所述的陶瓷组合物,其包含至少约 40 重量%的铝假板钛矿。
3. 如权利要求 2 所述的陶瓷组合物,其包含约 45 重量%~约 55 重量%的铝假板钛矿,例如约 45 重量%~约 50 重量%的铝假板钛矿,或例如约 50 重量%~约 55 重量%的铝假板钛矿。
4. 如前述权利要求中任一项所述的陶瓷组合物,其包含约 40 重量%~约 60 重量%的莫来石。
5. 如前述权利要求中任一项所述的陶瓷组合物,其包含不大于约 5 重量%的氧化锆,例如不大于约 3 重量%的氧化锆,或不大于约 2 重量%的氧化锆,或不大于约 1 重量%的氧化锆。
6. 如前述权利要求中任一项所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有约 35%~约 65%的孔隙率。
7. 如前述权利要求中任一项所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有至少约 1.5MPa 的破裂模量 (MOR) 和 / 或等于或小于约 $3.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的热膨胀系数 (CTE)。
8. 如前述权利要求中任一项所述的陶瓷组合物,其为蜂窝结构体的形式。
9. 一种适于烧结以形成权利要求 1 所述的陶瓷组合物的陶瓷前体组合物,所述前体组合物包含:
约 20 重量%~约 55 重量%的硅酸铝;
约 15 重量%~约 35 重量%的二氧化钛和 / 或二氧化钛前体;
约 25 重量%~约 45 重量%的氧化铝 (Al_2O_3);
0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体;和
0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。
10. 一种适于烧制以形成权利要求 1 所述的陶瓷组合物的陶瓷前体组合物,所述前体组合物包含:
约 20 重量%~约 55 重量%的硅酸铝;
约 45 重量%~约 75 重量%的含铝假板钛矿和莫来石的耐火粘土;
0 重量%~约 20 重量%的氧化铝;
0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体;和
0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

11. 一种适于烧制以形成权利要求 1 所述的陶瓷组合物的陶瓷前体组合物, 所述前体组合物包含:

约 30 重量%~约 60 重量%的莫来石;

约 15 重量%~约 35 重量%的二氧化钛或二氧化钛前体;

15 重量%~约 35 重量%的氧化铝;

0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属前体; 和

0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

12. 一种制造权利要求 16 所述的陶瓷蜂窝结构体的方法, 所述方法包括以下步骤:

(a) 提供由权利要求 9~11 中任一项所述的陶瓷前体组合物形成的干燥的生坯蜂窝结构体; 和

(b) 进行烧结。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中所述烧结在约 1200°C~1700°C, 例如约 1350°C~1650°C, 或约 1400°C~1600°C, 或约 1500°C~1600°C 的温度下进行。

14. 一种柴油机微粒过滤器, 其包括以下陶瓷蜂窝结构体或由以下陶瓷蜂窝结构体制成: 权利要求 8 所述的陶瓷蜂窝结构体或可通过如权利要求 12~13 中任一项所述的方法获得的陶瓷蜂窝结构体。

15. 一种车辆, 其具有柴油发动机和过滤系统, 所述过滤系统包括权利要求 14 所述的柴油机微粒过滤器。

陶瓷结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种陶瓷组合物,其可选地为蜂窝结构体的形式;涉及适于烧结以形成所述陶瓷组合物的陶瓷前体组合物;涉及一种制备所述陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体的方法;涉及包括所述陶瓷蜂窝结构体的柴油机微粒过滤器;并涉及一种包括所述柴油机微粒过滤器的车辆。

背景技术

[0002] 陶瓷结构体、特别是陶瓷蜂窝结构体在制造液体和气体介质的过滤器的领域中是已知的。如今最相关的应用是将这些陶瓷结构体作为颗粒过滤器,用于除去车辆柴油发动机废气中的细小颗粒(柴油机微粒),因为已表明这些细小微粒对于人体健康具有负面影响。

[0003] 陶瓷材料必须满足一些要求。首先,该材料应具有足够的过滤效率,即,通过过滤器的废气应基本不含柴油机微粒,但该过滤器不应产生大幅的压力降低,即,其必须显示出足够的使废气流穿过其壁的能力。这些参数通常取决于过滤器的壁参数(厚度、孔隙率、孔径等)。

[0004] 其次,该材料必须在较宽的温度范围内对柴油发动机废气中的化合物表现出充分的耐化学性。

[0005] 第三,该材料必须对在其寿命周期内施加的高温差所致热冲击具有抗性。因此,该材料应具有低热膨胀系数,以在加热和冷却期间免受机械张力。

[0006] 第四,该材料的熔点必须高于在再生循环中过滤器内所达到的温度(通常 $>1000^{\circ}\text{C}$)。

[0007] 如果上述要求不能得到满足,则机械和/或热张力可能造成该陶瓷材料出现裂纹,导致过滤器效率降低,甚至过滤器失效。

[0008] 此外,由于大量生产车辆用过滤器,因此该陶瓷材料应该相对廉价,并且其制造工艺也应具备成本效益。

[0009] 论文 J. Adler, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005, 2(6), p429-439 中总结已知用于此应用的陶瓷材料,在此出于所有目的将其内容整体并入本说明书中。

[0010] 针对适于该具体应用的陶瓷蜂窝过滤器的制造,已描述了数种陶瓷材料。

[0011] 例如,由基于莫来石和铝假板钛矿(tialite)的陶瓷材料制得的蜂窝已被用于构建柴油机微粒过滤器。莫来石是含有铝和硅的硅酸盐矿物,其具有介于 $[3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]$ (所谓的“化学计量的”莫来石,或“3:2 莫来石”)与 $[2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2]$ (所谓的“2:1 莫来石”)这两个确定相之间的可变组成。已知该材料具有高熔点和中等的机械性质,但是耐热冲击性相对较差。铝假板钛矿是具有式 $[\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_5]$ 的钛酸铝。已知该材料显示出高耐热冲击性、低热膨胀和高熔点。

[0012] 由于这些性质,铝假板钛矿传统上是制造蜂窝结构体的受欢迎的材料选择。例如,US-A-20070063398 描述了用作微粒过滤器的多孔体,其包含超过 90% 的铝假板钛矿。类似

地,US-A-20100230870 描述了一种适于用作微粒过滤器的陶瓷体,其具有超过 90 质量%的钛酸铝含量。

[0013] 为了将莫来石和铝假板钛矿的有利性质相结合,也已经进行了尝试,例如,开发包含这两相的陶瓷材料。

[0014] WO-A-2009/076985 描述了一种陶瓷蜂窝结构体,其包含莫来石矿物相和铝假板钛矿矿物相。其实例描述了许多陶瓷结构,其通常包含至少约 65 体积%的莫来石和小于 15 体积%的铝假板钛矿。根据一个实例,制备了由 72% 3:2 莫来石、13% 红柱石、8% 非晶相和 7% 铝假板钛矿构成的蜂窝。该蜂窝具有 47.5% 的总孔隙率,并且沿样品轴线的标准三点断裂模量 (MOR) 测试显示出了 99N 的断裂力。

[0015] 本领域对于新型陶瓷过滤器材料存在需求,所述材料与现有技术材料相比表现出相当或改进的性质。现已发现,同时提供所期望的机械强度与优异的耐热冲击性的陶瓷材料是能被制造的,其包含相对低量的铝假板钛矿相(与具有非常高的铝假板钛矿含量的常规蜂窝相比)和一定量的莫来石。这是令人惊讶的,因为已知莫来石相对于铝假板钛矿具有较差的耐热冲击性。

发明内容

[0016] 根据第一方面,提供一种陶瓷组合物,其包含:

[0017] 约 25 重量%~约 60 重量%的铝假板钛矿;

[0018] 约 35 重量%~约 75 体积%莫来石;

[0019] 约 0 重量%~约 8 重量%的氧化锆;

[0020] 约 0 重量%~约 10 重量%的钛酸锆;

[0021] 约 0 重量%~约 10 重量%的非晶相;

[0022] 约 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物;和

[0023] 约 0 重量%~约 10 重量%的氧化铝(基于矿物相的总重量计算);

[0024] 其中所述陶瓷组合物的孔隙率为约 30%~约 70%(基于矿物相和孔隙的总体积计算)。

[0025] 根据第二方面,提供本发明第一方面的陶瓷组合物,其为蜂窝结构体的形式。

[0026] 根据第三方面,提供一种陶瓷前体组合物,其适于烧结以形成本发明第一方面的陶瓷组合物,所述前体组合物包含:

[0027] 约 20 重量%~约 55 重量%的硅酸铝;

[0028] 约 15 重量%~约 35 重量%的二氧化钛和/或二氧化钛前体;

[0029] 约 25 重量%~约 45 重量%的氧化铝(Al_2O_3);

[0030] 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和/或碱土金属氧化物前体;和

[0031] 0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和/或氧化锆前体。

[0032] 根据第四方面,提供一种陶瓷前体组合物,其适于烧结以形成本发明第一方面的陶瓷组合物,所述前体组合物包含:

[0033] 约 20 重量%~约 55 重量%的硅酸铝;

[0034] 约 45 重量%~约 75 重量%的含铝假板钛矿和莫来石的耐火粘土(chamotte);

[0035] 0 重量%~约 20 重量%的氧化铝;

[0036] 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ;和

[0037] 0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

[0038] 根据第五方面,提供一种陶瓷前体组合物,其适于烧结以形成本发明第一方面的陶瓷组合物,所述前体组合物包含:

[0039] 约 30 重量%~约 60 重量%的莫来石;

[0040] 约 15 重量%~约 35 重量%的二氧化钛和 / 或二氧化钛前体;

[0041] 15 重量%~ 35 重量%的氧化铝;

[0042] 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ;和

[0043] 0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

[0044] 根据第六方面,提供一种制造本发明第二方面的蜂窝结构体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0045] (a) 提供由本发明第三~第五方面中任一方面的陶瓷前体组合物形成的干燥的生坯蜂窝结构体 ;和

[0046] (b) 进行烧结。

[0047] 根据第七方面,提供一种柴油机微粒过滤器,其包含以下结构体或由以下结构体制成:本发明第二方面的陶瓷蜂窝结构体,或可通过本发明第六方面的方法获得的陶瓷蜂窝结构体。

[0048] 根据第八方面,提供一种车辆,其具有柴油发动机和包含本发明第七方面的柴油机微粒过滤器的过滤系统。

具体实施方式

[0049] 陶瓷组合物(例如陶瓷蜂窝结构体)的“矿物相的总体积”是指不包括孔体积的蜂窝总体积,即,仅考虑固相。“矿物相和孔隙的总体积”是指陶瓷组合物(例如陶瓷蜂窝结构体)的表观体积,即,包括固相和孔体积。

[0050] 陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体中的铝假板钛矿、莫来石和其他矿物相的量可以利用定性 X 射线衍射(Cu K α 照射,利用 30 重量%的 ZnO 标准的 Rietveld 分析)或提供等效结果的任何其他测量方法来测量。如本领域技术人员将理解的,在 X 射线衍射法中,将样品磨碎并全部通过 45 μ m 的筛网。在研磨和过筛之后,将粉末均质化,然后填充到 X 射线衍射仪的样品架中。将粉末压入架中,并除去任何重叠的粉末,以确保表面平整。在将含有样品的样品架放入 X 射线衍射仪中后,开始测量。典型的测量条件是:步长为 0.01°,测量时间为 2 秒/步,测量范围为 5°~80° 2 θ 。通过使用能够进行 Rietveld 精化的合适软件,使用获得的衍射图案来对构成样品材料的不同的相进行定量。合适的衍射仪为 SIEMENS D500/501,合适的 Rietveld 软件为 BRUKER AXS DIFFRAC^{plus} TOPAS。陶瓷组合物(例如陶瓷蜂窝结构体)中矿物相各自的量表达为基于矿物相总重的重量%。

[0051] 除非另外指出,否则本文中对于矿物原料提到的粒径性质,使用由 Malvern Instruments Ltd 所提供的 Mastersizer S 机,通过激光散射领域中采用的公知常规方法(或通过可提供基本相同的结果的其他方法)来测量。在激光散射技术中,粉末、悬浮液和乳液中的颗粒的尺寸可以基于米氏理论的应用利用激光束衍射来测量。这种机器提供了对粒径(本领域中称作“当量球径”(e. s. d))小于给定 e. s. d 值的颗粒的累积体积百分比的

测量及作图。平均粒径 d_{50} 是以此方式测定的颗粒 e. s. d 值, 其中 50 体积%的颗粒的当量球径小于该 d_{50} 值。可以以类似方式理解 d_{10} 和 d_{90} 。

[0052] 除非另外指出, 否则在任何情况下, 范围的下限皆为 d_{10} 值, 并且该范围的上限皆为 d_{90} 值。

[0053] 在胶体二氧化钛的情形中, 使用透射电子显微镜来测量粒径。

[0054] 除非另外指出, 否则对于以微粒形式存在于烧结的陶瓷组合物或蜂窝结构体中的组分, 其粒径的测量可以通过图像分析来完成。

[0055] 陶瓷组合物

[0056] 在实施方式中, 陶瓷组合物, 例如陶瓷蜂窝结构体, 包含 (基于重量%):

[0057] • 25%~60%, 或 35%~60%, 或 40%~60%, 或 40%~55%, 或 40%~50%, 或 45%~55%, 或 45%~50%, 或 50%~55% 的铝假板钛矿;

[0058] • 35%~75%, 或 35%~60%, 或 40%~60%, 或 40%~55%, 或 40%~50%, 或 45%~55%, 或 45%~50%, 或 50%~55% 的莫来石;

[0059] • 0%~8%, 或 0%~5%, 或 0%~3%, 或 0%~2%, 或 0%~1% 的氧化锆;

[0060] • 0%~10%, 或 0%~5%, 0%~3%, 或 0%~2%, 或 0%~1% 的钛酸锆;

[0061] • 0%~10%, 或 0%~5, 或 0%~3%, 或 0%~2%, 或 0%~1% 的非晶相;

[0062] • 0%~5%, 或 0%~4%, 或 0%~3%, 或 0%~2%, 或 0%~1% 的碱土金属氧化物; 和

[0063] • 0%~10%, 或 0%~7%, 或 0%~5%, 或 0%~4%, 或 0%~3%, 或 0%~2%, 或 0%~1% 的氧化铝。

[0064] 在某些实施方式中, 该陶瓷组合物包含约 35%~60% 的铝假板钛矿和约 35%~60% 的莫来石。

[0065] 在某实施方式中, 该陶瓷组合物包含约 25%~30% 的铝假板钛矿和约 65 重量%~75 重量% 的莫来石。

[0066] 在另一些实施方式中, 该陶瓷组合物包含 40%~55% 的铝假板钛矿和 40%~55% 的莫来石, 例如 40%~50% 的铝假板钛矿和 45%~55% 的莫来石, 或 45%~55% 的铝假板钛矿和 40%~50% 莫来石, 或 40%~45% 的铝假板钛矿和 40%~55% 的莫来石, 或 40%~45% 的铝假板钛矿和 40%~50% 的莫来石, 或 40%~45% 的铝假板钛矿和 45%~55% 的莫来石, 或 40%~45% 的铝假板钛矿和 45%~50% 的莫来石。

[0067] 在某些实施方式中, 莫来石与铝假板钛矿之比低于 2:1, 例如, 低于 1.8:1, 或低于 1.6:1, 或等于或低于约 1.5:1, 或等于或低于约 1.4:1, 或等于或低于约 1.3:1, 或等于或低于约 1.2:1, 或等于或低于约 1.1:1, 或等于或低于约 1:1, 或等于或低于约 1:1.2。

[0068] 在某些实施方式中, 莫来石与铝假板钛矿矿物相构成矿物相总重的至少约 90%, 例如矿物相总重的至少约 92%, 或矿物相总重的至少约 94%, 或至少约 96%, 或至少约 97%, 或至少约 98%, 或至少约 99%。

[0069] 在某些实施方式中, 该陶瓷组合物包含小于约 50 重量% 的铝假板钛矿, 例如小于约 49 重量% 的铝假板钛矿, 或小于约 48 重量% 的铝假板钛矿, 或小于约 47 重量% 的铝假板钛矿, 或小于约 46% 铝假板钛矿, 或小于约 45 重量% 的铝假板钛矿, 或小于约 44 重量% 的铝假板钛矿, 或小于约 43 重量% 的铝假板钛矿, 或小于约 42 重量% 的铝假板钛矿, 或小

于约 41 重量%的铝假板钛矿,或小于约 40 重量%的铝假板钛矿。

[0070] 在某些实施方式中,该陶瓷组合物包含至少约 0.1 重量%的氧化锆,例如,至少约 0.25 重量%的氧化锆,或至少约 0.5 重量%的氧化锆。作为补充或替代,该陶瓷组合物可以包含至少约 0.1 重量%的所述非晶相,例如,至少约 0.25 重量%的所述非晶相,或至少约 0.5 重量%的所述非晶相。作为补充或替代,该陶瓷组合物可以包含至少约 0.1 重量%的氧化铝,例如,至少约 0.25 重量%的氧化铝,或至少约 0.5 重量%的氧化铝。作为补充或替代,该陶瓷组合物可以包含至少约 0.1 重量%的碱土金属氧化物,例如,至少约 0.25 重量%的碱土金属氧化物,或至少约 0.5 重量%的碱土金属氧化物。作为补充或替代,该陶瓷组合物可以包含至少约 0.1 重量%的钛酸锆,例如,至少约 0.25 重量%的钛酸锆,或至少约 0.5 重量%的钛酸锆。

[0071] 在某些实施方式中,该陶瓷组合物基本不含氧化铝矿物相和 / 或硅酸铝矿物相和 / 或二氧化钛矿物相和 / 或非晶相和 / 或钛酸锆矿物相和 / 或碱土金属氧化物矿物相。

[0072] 当存在时,碱土金属氧化物可以是氧化锶、氧化镁、氧化钙、氧化钡或其组合。在一个实施方式中,碱土金属氧化物是氧化镁。

[0073] 本文中所用的术语“基本不含”是指特定化合物或组合物或矿物相完全不存在或几乎完全不存在。例如,当描述陶瓷组合物基本不含氧化铝时,该陶瓷组合物中不存在氧化铝,或者该组合物中仅存在痕量氧化铝。本领域技术人员将理解,痕量是可通过上述 XRD 法检测到但无法量化的量,此外,如果存在,痕量将不会不利地影响陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体的性质。

[0074] 非晶相可以包含玻璃状二氧化硅相、基本由其构成或由其构成。玻璃状二氧化硅相可以在莫来石化过程中由硅酸铝(例如红柱石)分解而形成,所述莫来石化通常在约 1300°C~1600°C 的烧结温度下进行。

[0075] 取决于原料,氧化锆相可以为 ZrO_2 , 或者可以为包含 Ti 的氧化锆相,例如 $Ti_xZr_{1-x}O_2$, 其中 x 为 0.1~约 0.9, 例如,大于约 0.5。在实施方式中,氧化锆相可以包含 ZrO_2 和 $Ti_xZr_{1-x}O_2$ 的混合物。

[0076] 陶瓷组合物(例如陶瓷蜂窝结构体)是多孔的,孔隙率为约 30%~约 70%。在一个实施方式中,孔隙率为约 35%~约 65%,例如,约 40%~约 65%,或约 35%~约 60%,或约 40%~约 60%。在另一实施方式中,孔隙率为约 35%~约 50%,例如,约 35%~约 45%,或约 35%~约 40%,或约 40%~约 45%(基于矿物相和孔隙的总体积计算)。孔隙(例如,总孔体积)可以利用在 130° 的接触角下使用热科学水银孔率计(Thermo Scientific Mercury Porosimeter)-Pascal 140 测得的水银扩散来确定,或者利用提供等效结果的任何其他测量方法来确定。

[0077] 任一以上实施方式的陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体可以具有等于或小于约 $3.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的热膨胀系数(CTE),其根据 DIN 51045 通过膨胀测定法在 800°C 下测量。在某些实施方式中,CTE 可以等于或小于约 $3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 例如,等于或小于约 $2.75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $2.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $2.25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $2.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $1.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $1.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $1.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $1.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或等于或小于约 $1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。通常,CTE 将大于约 $0.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 例如,大于约 $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 或者甚至大于约

$1.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

[0078] 任何以上实施方式的陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体可以具有至少约 1.5MPa 的破裂模量 (MOR), 其根据 ASTM C 1674-08 (环境温度下具有工程孔隙率 (蜂窝孔道) 的先进陶瓷的弯曲强度的标准测试方法) 而测量。MOR 遵循测试方法 A (参见 ASTM C1674-08 第 1.3.1 节) 测量, 其为以用户定义的试样几何形状进行的 3 点弯曲测试。在该测试方法中, 具有用户定义的矩形几何形状的测试试样放在两个支撑件上, 并利用这两个外部支撑件中间的装载辊进行装载。利用 ASTM C 1674-08 第 9.2 节提供的指南, 对特定蜂窝结构体 (组成、构造、孔室大小、机械性质) 定义适当的测试试样几何形状。用户定义的试样几何形状经选择以使得该测试提供有效的测试数据 (在计量区域 (gage section) 中破坏, 而无重大破碎破坏或剪切破坏)。

[0079] 在某些实施方式中, 该陶瓷组合物的 MOR 为至少约 2.0MPa, 例如, 至少约 2.5MPa, 或至少约 3.0MPa, 或至少约 3.5MPa, 或至少约 4.0MPa。通常, MOR 将小于约 20MPa, 例如, 小于约 15MPa, 或小于约 10MPa, 或小于约 8MPa, 或小于约 6MPa。

[0080] 任何以上实施方式的陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体可以具有小于约 5GPa 的杨氏模量, 其根据 DIN EN 843-2:2007 而测得。在某些实施方式中, 其杨氏模量可以为约 5GPa ~ 25GPa, 例如, 等于或小于约 22GPa, 或等于或小于约 20GPa, 或等于或小于约 18GPa, 或等于或小于约 16GPa, 或等于或小于约 14GPa, 或等于或小于约 12GPa, 或等于或小于约 10GPa。

[0081] 任何以上实施方式的陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体可以以其 MOR 与 CTE 之比来表征。该比例可用于比较陶瓷材料的热机械 (thermomechanical) 行为。该比例通过用 MOR 的数值 (单位为 Pa) 除以 CTE 的数值 (单位为 $^\circ\text{C}$ 的倒数) 来计算。例如, MOR 为 3.0MPa (即, $3 \times 10^6 \text{ Pa}$) 且 CTE 为 $2.75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的陶瓷组合物的 MOR/CTE 为 $1.09 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$ 。在某些实施方式中, 在 CTE 等于或小于约 $3.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的条件下, 陶瓷组合物的 MOR/CTE 之比大于约 $6.0 \times 10^{11} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$, 例如, 大于约 $9.0 \times 10^{11} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$, 例如, 大于约 $1.1 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$, 或大于约 $1.3 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$, 或大于约 $1.5 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$, 或大于约 $1.7 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$, 或大于约 $1.9 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^\circ\text{C}$ 。

[0082] 任何以上实施方式的陶瓷组合物和陶瓷蜂窝结构体可以以指定为 $R1^*$ 的因子来表征, $R1^*$ 为 $[\text{MOR}/(\text{CTE} \times \text{杨氏模量})]$ 。该因子为本领域技术人员所常用。在某些实施方式中, 陶瓷组合物或蜂窝结构体的 $R1^*$ 为至少约 30°C , 例如, 至少约 45°C , 或至少约 60°C , 或至少约 75°C , 或至少约 90°C , 或至少约 105°C , 或至少约 130°C , 或至少约 150°C , 或至少约 175°C 。通常, $R1^*$ 小于约 500°C , 或小于约 350°C , 或小于约 250°C , 或小于约 230°C , 或小于约 210°C 。

[0083] 铝假板钛矿相的存在改善了陶瓷结构的耐热冲击性。此外, 铝假板钛矿在高于 1350°C 的温度下被稳定化 (已知铝假板钛矿自身在这种温度下通常不稳定)。此外, 尽管该陶瓷结构体中铝假板钛矿的量相对较低, 但是该陶瓷结构却表现出了适合用于柴油机微粒过滤器应用的热机械性能。这一发现与本领域中的常规知识相反。

[0084] 在一个实施方式中, 陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体中以 Fe_2O_3 计的铁量小于 5 重量%, 例如可以小于约 2 重量%, 或例如小于约 1 重量%, 或例如小于约 0.75 重量%, 或例如小于约 0.50 重量%, 或例如小于约 0.25 重量%。该结构体可以基本不含铁, 如可以通过例如使用基本不含铁的原料来实现。以 Fe_2O_3 计的铁含量可以通过 XRF 测量。

[0085] 在一个实施方式中,以 SrO 计的锶量小于约 2 重量%,例如小于约 1 重量%,或例如小于约 0.75 重量%,或例如小于约 0.50 重量%,或例如小于约 0.25 重量%。该结构体可以基本不含锶,如可以通过例如使用基本不含锶的原料来实现。以 SrO_2 计的锶含量可以通过 XRF 测量。

[0086] 在一个实施方式中,以 Cr_2O_3 计的铬量小于约 2 重量%,例如小于约 1 重量%,或例如小于约 0.75 重量%,或例如小于约 0.50 重量%,或例如小于约 0.25 重量%。该结构体可以基本不含铬,如可以通过例如使用基本不含铬的原料来实现。以 Cr_2O_3 计的铬含量可以通过 XRF 测量。

[0087] 在一个实施方式中,以 W_2O_3 计的钨量小于约 2 重量%,例如小于约 1 重量%,或例如小于约 0.75 重量%,或例如小于约 0.50 重量%,或例如小于约 0.25 重量%。该结构体可以基本不含钨,如可以通过例如使用基本不含钨的原料来实现。以 W_2O_3 计的钨含量可以通过 XRF 测量。

[0088] 在一个实施方式中,以 Y_2O_3 计的氧化钇量小于约 2.5 重量%,例如,小于约 2.0 重量%,例如,小于约 1.5 重量%,例如,小于约 1 重量%,例如,小于约 0.5 重量%,例如,为 0.3 重量%~0.4 重量%。任何存在的氧化钇可源于氧化钇稳定的氧化锆,后者在实施方式中可用作氧化锆的来源。该结构体可以基本不含氧化钇,如可以通过例如使用基本不含氧化钇的原料来实现。以 Y_2O_3 计的氧化钇含量可以通过 XRF 测量。

[0089] 在一个实施方式中,以 Ln_2O_3 (其中 Ln 表示镧系元素 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的任一种或多种) 计的稀土金属量小于约 2 重量%,例如小于约 1 重量%,或例如小于约 0.75 重量%,或例如小于约 0.50 重量%,或例如小于约 0.25 重量%。该结构体可以基本不含稀土金属,如可以通过例如使用基本不含稀土金属的原料来实现。以 Ln_2O_3 计的稀土含量可以通过 XRF 测量。

[0090] 如下所述,陶瓷组合物(例如陶瓷蜂窝结构体)通过烧结陶瓷前体组合物而形成。

[0091] 陶瓷前体组合物

[0092] 除非另外指出,否则以下以重量%(或 wt%) 的表示的量是基于各陶瓷前体组合物中无机矿物组分总重,即,不包括溶剂(例如水)、粘结剂、助剂、成孔剂和任何其他非无机矿物组分。

[0093] 本发明中适合用作原料的固体矿物化合物(硅酸铝、氧化铝、二氧化钛、铝假板钛矿、莫来石、耐火粘土等)可以以粉末、悬浮液、分散液等形式使用。相应的配方可以商购获得,且对于本领域技术人员是已知的。例如,具有适于本发明的粒径范围的粉末状红柱石可以以商品名 Kerphalite(Damrec) 购得,粉末状氧化铝和氧化铝分散液可以从 Evonik GmbH 或 Nabaltec 获得,粉末状二氧化钛和二氧化钛分散液可以从 Cristal Global 获得。

[0094] 根据本发明的第三方面,陶瓷前体组合物包含(重量%):

[0095] • 20%~55%,或 20%~45%,或 20%~40%,或 25%~40%,或 30%~50%,或 25%~35%,或 30%~40%,或 40%~50%,或 35%~45%的硅酸铝;

[0096] • 15%~35%,或 20%~30%,或 22%~27%的二氧化钛;

[0097] • 25%~45%,或 30%~45%,或 35%~40%,或 30%~40%,或 35%~45%,37%~45%,或 40%~45%的氧化铝;

[0098] • 0%~5%,或 0.5%~4%,或 1%~4%,或 1%~3%,或 1%~2%,2%~3%

的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ; 和

[0099] • 0% ~ 15%, 或 0.5% ~ 10%, 或 0.5% ~ 4%, 或 1% ~ 4%, 或 1% ~ 3%, 或 1% ~ 2%, 2% ~ 3% 的氧化锆。

[0100] 在另一实施方式中, 陶瓷前体组合物包含 (重量%) :

[0101] • 28% ~ 50%, 或 30% ~ 50%, 或 28% ~ 40% 的硅酸铝 ; 和 / 或

[0102] • 20% ~ 30%, 或 22% ~ 27% 的二氧化钛 ; 和 / 或

[0103] • 38% ~ 45%, 或 40% ~ 45% 的氧化铝 ; 和 / 或

[0104] • 1% ~ 3% 的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ; 和 / 或

[0105] • 1% ~ 4% 的氧化锆。

[0106] 在实施方式中, 选择硅酸铝、二氧化钛、氧化铝和氧化锆 (若存在) 的相对量以使得在适当温度下 (例如高于约 1400°C 或高于约 1500°C) 烧结该陶瓷前体组合物后, 获得本发明第一和第二方面的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体。在特别有利的实施方式中, 选择陶瓷前体组合物中的铝假板钛矿形成组分和莫来石形成组分的相对量以使得 : 当在适当温度下 (例如高于约 1400°C 或高于约 1500°C 或 1550°C 以上) 烧结该陶瓷前体组合物后, 所获得的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体包含 40% ~ 55% 的铝假板钛矿和 40% ~ 55% 的莫来石, 例如 40% ~ 50% 的铝假板钛矿和 45% ~ 55% 的莫来石, 或 45% ~ 55% 的铝假板钛矿和 40% ~ 50% 的莫来石, 或 40% ~ 45% 的铝假板钛矿和 40% ~ 55% 的莫来石, 或 40% ~ 45% 的铝假板钛矿和 40% ~ 50% 的莫来石, 或 40% ~ 45% 的铝假板钛矿和 45% ~ 55% 的莫来石, 或 40% ~ 45% 铝假板钛矿和 45% ~ 50% 莫来石 (基于该陶瓷组合物或蜂窝结构体中矿物相的总重计算)。

[0107] 硅酸铝可以选自红柱石、蓝晶石、硅线石、莫来石、煅烧瓷土 (mollochite)、含水高岭石粘土 (例如高岭土、多水高岭土或球粘土) 或无水 (煅烧) 高岭石粘土 (例如偏高岭土或完全煅烧高岭土) 中的一种或多种。在另一些实施方式中, 硅酸铝选自红柱石和高岭土中的一种或多种。在另一实施方式中, 硅酸铝为红柱石。

[0108] 在另一实施方式中, 硅酸铝 (例如红柱石) 以颗粒的形式存在于陶瓷前体组合物中, 所述颗粒以 0.1 μm ~ 55 μm , 或 0.1 μm ~ 80 μm , 或 10 μm ~ 55 μm , 或 10 μm ~ 75 μm , 或 15 μm ~ 55 μm , 或 15 μm ~ 75 μm , 或 20 μm ~ 55 μm , 或 20 μm ~ 75 μm 的粒径存在。在另一实施方式中, 硅酸铝 (例如红柱石) 为颗粒形式, 其具有 0.1 μm ~ 125 μm , 或 0.1 μm ~ 100 μm , 或 0.1 μm ~ 75 μm , 或 25 μm ~ 100 μm , 或 25 μm ~ 75 μm 的粒径。

[0109] 二氧化钛可以选自金红石、锐钛矿、板钛矿中的一种或多种。

[0110] 氧化锆可以选自 ZrO_2 和 $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (如上所述) 中的一种或多种。本发明人已经惊讶地发现, 将氧化锆包含在陶瓷前体组合物中能够对烧结的陶瓷组合物的工艺特征和热机械性能具有有利影响。例如, 相对小量 (例如小于约 2 重量%) 的 ZrO_2 的存在能够在烧结过程中使莫来石化过程 (一次和二次) 加速。因此, 在包含 ZrO_2 时, 最终烧结的陶瓷中的氧化铝含量可以降低, 这对降低烧结的陶瓷的 CTE 具有有利影响。换言之, 看似 ZrO_2 的存在增强了氧化铝的反应性。此外, 包含 ZrO_2 可以促进更低反应温度下的一次和二次莫来石化。

[0111] 在实施方式中, 氧化铝选自熔融氧化铝 (fused alumina) (例如, 刚玉)、烧结氧化铝、煅烧氧化铝、活性或半活性氧化铝、和铝土矿中的一种或多种。

[0112] 在另一实施方式中, 氧化铝以颗粒的形式存在, 其具有 0.1 μm ~ 100 μm , 或

0.1 μm $\sim$ 75 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 50 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 25 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 10 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 1 μm , 或 0.3 μm $\sim$ 0.6 μm 的粒径。在另一实施方式中, 氧化铝以胶体 / 纳米溶液的形式使用。

[0113] 在以上所有包括使用氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化钛 (TiO_2) 和氧化锆 (ZrO_2) 的实施方式中, 氧化铝、二氧化钛和 / 或氧化锆可以由氧化铝前体化合物、二氧化钛前体化合物和 / 或氧化锆前体化合物部分替代或完全替代。术语“氧化铝前体化合物”应理解为下述化合物, 所述化合物可以在铝 (Al) 和氧 (O) 之外还包含一种以上额外组分, 所述额外组分在对氧化铝前体化合物施加烧结条件时被除去, 并且其中所述额外组分在烧结条件下是挥发性的。因此, 虽然氧化铝前体化合物可以具有不同于 Al_2O_3 的总化学式, 但是在烧结之后, 只剩下具有化学式 Al_2O_3 的组分 (或其与其他固相的反应产物)。因此, 可以很容易地重新计算氧化铝前体化合物在本发明的可挤出的混合物或生坯蜂窝结构体中的存在量, 以代表氧化铝 (Al_2O_3) 的具体当量。应以同样方式理解术语“二氧化钛前体化合物”和“氧化锆前体化合物”。

[0114] 氧化铝前体化合物的实例包括但不限于铝盐 (例如磷酸铝和硫酸铝) 和铝氢氧化物 (例如勃姆石 ($\text{AlO}(\text{OH})$) 和水铝矿 ($\text{Al}(\text{OH})_3$))。在烧结过程中, 存在于这些化合物中的额外的氢和氧组分将以水的形式释放出去。通常, 与氧化铝 (Al_2O_3) 自身相比, 氧化铝前体化合物在烧结条件下所发生的固相反应中更具反应性。此外, 有若干种氧化铝前体化合物可以以显示出非常小粒径的制剂的形式获得, 这也使得在烧结条件下颗粒的反应性升高。

[0115] 硅酸铝和 (部分) 氧化铝是本发明第三方面的陶瓷前体组合物中的主要的莫来石形成组分。在一次莫来石化过程中, 硅酸铝分解, 莫来石形成。在二次莫来石化中, 来自硅酸铝的过量二氧化硅与任何残留的氧化铝反应, 形成另外的莫来石。如下所述, 陶瓷前体组合物可以被烧结至适当高温, 例如, 约 1550 $^{\circ}\text{C}$ $\sim$ 1600 $^{\circ}\text{C}$, 以使得基本上所有硅酸铝和氧化铝在一次和二次莫来石化阶段中被耗尽。

[0116] 氧化铝和二氧化钛是本发明第三方面的陶瓷前体组合物中的主要的铝假板钛矿形成组分。在某些实施方式中, 氧化铝以颗粒的形式存在, 其具有 0.1 μm $\sim$ 100 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 75 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 50 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 25 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 10 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 1 μm , 或 0.3 μm $\sim$ 0.6 μm 的粒径。在另一实施方式中, 氧化铝以胶体 / 纳米溶液的形式使用。在另一实施方式中, 二氧化钛以颗粒形式存在, 其具有 0.1 μm $\sim$ 100 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 50 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 10 μm , 或 0.1 μm $\sim$ 1 μm , 或 0.3 μm $\sim$ 50 μm , 或 0.3 μm $\sim$ 1 μm , 或 0.3 μm $\sim$ 0.6 μm 的粒径。在另一实施方式中, 二氧化钛以颗粒的形式存在, 其具有 0.1 μm $\sim$ 10 μm , 或 0.2 μm $\sim$ 1 μm , 或 0.2 μm $\sim$ 0.5 μm 的粒径。在另一实施方式中, 二氧化钛以胶体 / 纳米溶液的形式使用。当使用胶体二氧化钛时, 其可与非胶体形式的二氧化钛一起使用, 例如 d_{50} 小于 1 μm (例如 d_{50} 小于 0.5 μm) 的非胶体形式的二氧化钛。在另一实施方式中, 二氧化钛颗粒的粒径大于氧化铝颗粒的粒径。在另一实施方式中, 氧化铝在陶瓷前体组合物中的量高于二氧化钛的量。

[0117] 由于陶瓷前体组合物的组分可以具有不同的粒径范围, 因此陶瓷前体组合物可以具有双峰或多峰粒径分布。在另一些实施方式中, 各组分的粒径范围可以被选择成使得陶瓷前体组合物具有单峰粒径分布。在另一些实施方式中, 陶瓷前体组合物可以经历粒径分级步骤, 例如以下述方式进行: 在形成步骤 (例如, 挤出) 之前, 进行研磨或筛分以使混合粒

径分布均化,例如,研磨以获得具有单峰粒径分布的陶瓷前体组合物。

[0118] 在某些实施方式中,陶瓷前体组合物包含一定量的碱土金属氧化物或碱土金属氧化物前体,或其组合。碱土金属氧化物可以是氧化镁、氧化钙、氧化钡或其组合。碱土金属氧化物前体可以是碱土金属盐,例如,碱土金属的硫化物、硫酸盐、氯化物、硝酸盐或碳酸盐,其中碱土金属可以是镁、锶、钙、钡或其组合。在某些实施方式中,碱土金属氧化物前体是碱土金属碳酸盐,其可以为碳酸镁、碳酸锶、碳酸钙、碳酸钡或其混合物。在实施方式中,碳酸盐为碳酸镁或碳酸钙,或其组合。在有利的实施方式中,碳酸盐为碳酸镁。基于陶瓷前体组合物总重,碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 (例如碳酸镁) 的量可以为约 1 重量%~4 重量%。本发明人已惊讶地发现,包含碱土金属氧化物或氧化物前体 (特别是碳酸镁) 能够对工艺特征具有有利影响。此外,碱土金属氧化物 (例如氧化镁) 在陶瓷组合物中的形成或存在能够对烧结的陶瓷组合物的热机械性能具有有利影响。例如,与不含碳酸镁的陶瓷前体组合物相比,碳酸镁的存在能够促进在更低温度下的致密化。此外,烧结过程中氧化镁的存在或形成能够使烧结的陶瓷组合物的 CTE 降低。

[0119] 根据本发明的第四方面,陶瓷前体组合物包含 (重量%):

[0120] • 20%~55%,或 30%~50%,或 20%~40%,或 25%~40%,或 25%~35%,或 30%~40%,或 40%~50%,或 35%~45%的硅酸铝;

[0121] • 45%~75%,或 50%~75%,或 50%~70%,或 50%~60%,或 5%~55%,或 55%~75%,或 60%~75%,或 60%~70%,或 60%~65%,或 62%~67%,或 65%~75%,或 65%~70%的含铝假板钛矿和莫来石的耐火粘土;

[0122] • 至多 20%、或 5%~20%的氧化铝,或者 5%~15%、或 10%~20%、或 5%~10%、或 6%~12%的氧化铝;

[0123] • 0%~5%,或 0.5%~4%,或 1%~4%,或 1%~3%,或 1%~2%,2%~3%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体;和

[0124] • 0%~15%,或 0.5%~10%,或 0.5%~4%,或 1%~4%,或 1%~3%,或 1%~2%,或 2%~3%的氧化锆。

[0125] 在实施方式中,选择硅酸铝和含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的相对量,以使得在适当温度下 (例如高于约 1400℃或高于约 1500℃) 烧结该陶瓷前体组合物后,获得本发明第一方面和第二方面的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体。在特别有利的实施方式中,选择硅酸铝和含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的相对量以使得:在适当温度下 (例如高于约 1500℃或 1550℃以上) 烧结该陶瓷前体组合物后,所获得的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体包含 40%~55%的铝假板钛矿和 40%~55%的莫来石,例如,40%~50%的铝假板钛矿和 45%~55%的莫来石,或 45%~55%的铝假板钛矿和 40%~50%的莫来石,或 40%~45%的铝假板钛矿和 40%~55%的莫来石,或 40%~45%的铝假板钛矿和 40%~50%的莫来石,或 40%~45%的铝假板钛矿和 45%~55%的莫来石,或 40%~45%的铝假板钛矿和 45%~50%的莫来石。

[0126] 在某些实施方式中,莫来石与铝假板钛矿之比低于 2:1,例如,低于 1.8:1,或低于 1.6:1,或等于或低于约 1.5:1,或等于或低于约 1.4:1,或等于或低于约 1.3:1,或等于或低于约 1.2:1,或等于或低于约 1.1:1,或等于或低于约 1:1,或等于或低于约 1:1.2。

[0127] 在某些实施方式中,莫来石和铝假板钛矿相构成矿物相总重的至少约 80%,例如,

矿物相总重的至少约 85%，或矿物相总重的至少约 90%，或矿物相总重的至少约 92%，或矿物相总重的至少约 94%，或至少约 96%，或至少约 97%，或至少约 98%，或至少约 99%。

[0128] 在某些实施方式中，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的至少约 80 重量%的为铝假板钛矿矿物相和莫来石矿物相（基于含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的总重计算），例如，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的至少约 85 重量%、或至少约 90 重量%、或至少约 92 重量%、或至少约 94 重量%、或至少约 95 重量%、或至少约 96 重量%、或至少约 97 重量%、或至少约 98 重量%为铝假板钛矿矿物相和莫来石矿物相。在这些实施方式中，铝假板钛矿与莫来石之比可以为约 1:1 ~ 约 3:1。

[0129] 含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的矿物相组成可以根据上述定性 XRD 法来确定。

[0130] 通常，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的氧化铝含量小于约 5 重量%，例如，等于或小于约 4 重量%，等于或小于约 3 重量%，等于或小于约 2 重量%，等于或小于约 1 重量%。在一些实施方式中，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土基本不含氧化铝。在另一些实施方式中，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土包含至少约 0.1 重量%的氧化铝，例如，至少约 0.5 重量%的氧化铝。如果含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土含有氧化铝，则其会在陶瓷前体组合物烧结的过程中、例如在二次莫来石化步骤中被消耗（通过与来自硅酸铝的任何过量的二氧化硅反应）。

[0131] 根据 DIN 51045 的膨胀测定法在 800℃ 下测量，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的 CTE 可以小于约 $3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。在某些实施方式中，CTE 可以等于或小于约 $2.50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，例如，等于或小于约 $2.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，或等于或小于约 $1.75 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，或等于或小于约 $1.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

[0132] 含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土可以通过在适当的温度下以适当的量烧结原料混合物而制备。根据含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土的期望组成，本领域技术人员将能够确定适当的原料、量及烧结温度。适当的原料包括硅酸铝（包括上述类型）、氧化铝（包括上述类型）和二氧化钛（包括上述类型）。基于无机矿物原料的总重，硅酸铝的量可以为约 10 重量%~30 重量%，例如，约 15 重量%~25 重量%，或 18 重量%~22 重量%。基于无机矿物原料的总重，氧化铝的量可以为约 35 重量%~55 重量%，例如，约 35 重量%~55 重量%，或 40 重量%~50 重量%，或 40 重量%~45 重量%。二氧化钛（或二氧化钛前体）的量可以为约 25 重量%~40 重量%，例如，约 25 重量%~35 重量%，或约 30 重量%~35 重量%。原料混合物可以包含微量的其他适于烧结的材料，例如氧化锆。原料通常使用常规混合手段用适量的水和可选的粘结剂和 / 或助剂组分（如下所述）来混合。在混合之后，通常将混合物干燥、可选地在脱粘步骤中加热、可选地磨碎，然后在适当的温度（通常高于约 1500℃，或高于约 1550℃，或至多约 1600℃）下烧结。烧结的耐火粘土材料可经历研磨步骤，例如喷磨，以调节粒径分布，从而例如获得单峰粒径分布。例如，烧结的含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土可以被研磨，以获得 d_{50} 为约 2 μm ~ 约 30 μm 、例如约 5 μm ~ 约 25 μm 的耐火粘土。

[0133] 为了在本发明第四方面的陶瓷前体组合物中使用，可以组合使用具有相同的矿物相组成但粒径分布不同的铝假板钛矿 / 莫来石耐火粘土。例如，具有相对细的粒径分布的铝假板钛矿 / 莫来石耐火粘土（具有固定组成）可以与具有相对粗的粒径分布的铝假板钛

矿 / 莫来石耐火粘土（具有相同的固定组成）组合使用。此外，含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土（具有固定组成）和硅酸铝（其各自具有不同粒径分布）的各种组合可用于本发明第四方面的陶瓷前体组合物中。这可以获得特征在于双峰或多峰粒径分布的陶瓷前体组合物。作为另外一种选择，可选择含铝假板钛矿 / 莫来石的耐火粘土和硅酸铝的粒径分布以使得陶瓷前体组合物的粒径分布的特征在于单峰粒径分布。

[0134] 可用于本发明第四方面的陶瓷前体组合物中的硅酸铝、氧化铝、二氧化钛、氧化锆和碱土金属碳酸盐的类型、形式（即，粒径）和量与上文针对本发明第三方面的陶瓷前体组合物所描述的那些相同。

[0135] 在另一实施方式中，本发明的任一陶瓷前体组合物包含石墨组分。石墨可以以下述量存在，至多约 55%（基于无机矿物组分的总重），例如，约 1%~约 40%、或约 1 重量%~约 25 重量%、或约 5 重量%~约 20 重量%、或约 5 重量%~约 15 重量%、或约 5 重量%~约 10 重量%、或约 10 重量%~约 20 重量%、或约 10 重量%~约 15 重量%。石墨材料可以以微粒形式使用，其中，颗粒的粒径小于 200 μm ，或小于 150 μm ，或小于 100 μm 。在另一实施方式中，石墨颗粒的中值粒径 (D_{50}) 为 0 μm ~100 μm 、或 5 μm ~50 μm 、或 7 μm ~30 μm 、或 20 μm ~30 μm 。如下所述，石墨可以作为成孔剂被包括。

[0136] 根据第五方面，陶瓷前体组合物包含预制莫来石（例如，含莫来石的耐火粘土）和形成铝假板钛矿的前体组分（即，二氧化钛和氧化铝），以及可选的硅酸铝、氧化锆和碱土金属碳酸盐中的一种或多种。在一个实施方式中，预制莫来石为含莫来石的耐火粘土，例如，包含至少约 90 重量%的莫来石、或至少约 95 重量%的莫来石或至少约 99 重量%的莫来石的耐火粘土，或基本由 100 重量%的莫来石构成的耐火粘土。

[0137] 因此，根据本发明的第五方面，陶瓷前体组合物包含（重量%）：

[0138] • 约 30%~60%，或 35%~60%，或 40%~60%，或 35%~55%，或 40%~55%，或 45%~55%，或 47%~52% 的莫来石，例如含莫来石的耐火粘土；

[0139] • 约 15%~30%，或 20%~30%，或 18%~25%，或 20%~25% 的二氧化钛或二氧化钛前体；

[0140] • 约 15%~35%，或 20%~35%，或 20%~30%，或 22~30%，或 22%~28% 的氧化铝；

[0141] • 0%~5%，或 0.2%~4%，或 0.5%~3%，或 0.5%~2%，或 0.1%~1%，或 0.2%~1%，或 0.5%~1% 的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体；和

[0142] • 0%~15%，或 0.2%~10%，或 0.2%~4%，或 0.5%~3%，或 0.5%~2% 的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

[0143] 在本发明第五方面的某些实施方式中，陶瓷前体组合物包含（重量%）：

[0144] • 约 40 重量%~约 60 重量%的莫来石，例如含莫来石的耐火粘土；和 / 或

[0145] • 约 15 重量%~约 25 重量%的二氧化钛和 / 或二氧化钛前体；和 / 或

[0146] • 约 20 重量%~约 35 重量%的氧化铝；

[0147] • 0 重量%的或约 0.5 重量%~约 2 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体；和

[0148] • 约 0.5 重量%~约 3 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

[0149] 通常，二氧化钛的量将使得在适当温度（例如高于约 1400℃或高于约 1500℃）下

烧结后二氧化钛和氧化铝（以及存在于含莫来石的耐火粘土中的任何额外的氧化铝）形成铝假板钛矿相，其构成烧结后获得的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体的约 25 重量%~约 60 重量%，例如约 35 重量%~约 60 重量%。根据含莫来石的耐火粘土的期望组成，本领域技术人员能够确定适当的原料、量及烧结温度。适当的原料包括硅酸铝（包括上述类型）、氧化铝（包括上述类型）、二氧化钛（包括上述类型）、氧化锆（包括上述类型）和碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体（包括上述类型）。

[0150] 在实施方式中，选择莫来石（例如含莫来石的耐火粘土）、二氧化钛和氧化铝以及可选的硅酸铝、氧化锆和碱土金属碳酸盐的相对量以使得：在适当温度（例如高于约 1400℃或高于约 1500℃）下烧结该陶瓷前体组合物后，获得本发明第一方面和第二方面的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体。在特别有利的实施方式中，选择莫来石（例如含莫来石的耐火粘土）、二氧化钛和氧化铝的相对量以使得：在适当温度（例如高于约 1400℃、或高于约 1500℃或约 1550℃以上）下烧结该陶瓷前体组合物后，所获得的陶瓷组合物或陶瓷蜂窝结构体包含 40%~55% 铝假板钛矿和 40%~55% 莫来石，例如，40%~50% 铝假板钛矿和 45%~55% 莫来石，或 45%~55% 铝假板钛矿和 40%~50% 莫来石，或 40%~45% 铝假板钛矿和 40%~55% 莫来石，或 40%~45% 铝假板钛矿和 40%~50% 莫来石，或 40%~45% 铝假板钛矿和 45%~55% 莫来石，或 40%~45% 铝假板钛矿和 45%~50% 莫来石。

[0151] 在本发明第五方面的某些实施方式中，二氧化钛选自金红石、锐钛矿、板钛矿和二氧化钛前体化合物中的一种或多种。另外，氧化铝可以选自熔融氧化铝（例如，刚玉）、烧结氧化铝、煅烧氧化铝、活性或半活性氧化铝、和铝土矿中的一种或多种。另外，如果存在，碱土金属氧化物前体可以为碳酸镁。

[0152] 可用于本发明的粘结剂和助剂也均可商购自本领域技术人员所知的各种来源。

[0153] 粘结剂的作用在于，在加热或烧结之前的工艺步骤中，为生坯蜂窝结构体提供充分的机械稳定性。附加的助剂为原料（即，陶瓷前体组合物）提供适于挤出步骤的有利性质（例如，增塑剂、助流剂、润滑剂等）。

[0154] 在实施方式中，陶瓷前体组合物（或由其形成的可挤出混合物或生坯蜂窝结构体）包含一种或多种粘结剂，所述粘结剂选自由甲基纤维素、羟甲基丙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛、乳化的丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸化物、淀粉、硅粘结剂、聚丙烯酸酯、硅酸酯、聚乙烯亚胺、木素磺酸酯和海藻酸酯组成的组。

[0155] 在另一实施方式中，陶瓷前体组合物（或由其形成的可挤出混合物或生坯蜂窝结构体）包含一种或多种矿物粘结剂。适当的矿物粘结剂可以选自包含但不限于膨润土、磷酸铝、勃姆石、硅酸钠、硅酸硼或其混合物中的一种或多种的组。

[0156] 粘结剂的总存在量可以是约 0.5 重量%~20 重量%，例如约 0.5 重量%~15 重量%、或约 2 重量%~9 重量%（基于陶瓷前体组合物或可挤出混合物或生坯蜂窝结构体中的无机矿物组分的总重）。

[0157] 在另一实施方式中，陶瓷前体组合物（或由其形成的可挤出混合物或生坯蜂窝结构体）包含一种或多种助剂（例如增塑剂和润滑剂），所述助剂选自由聚乙二醇（PEG）、甘油、乙二醇、邻苯二甲酸辛酯、硬脂酸铵、蜡乳化液、油酸、曼哈顿鱼油、硬脂酸、蜡、棕榈酸、亚油酸、肉豆蔻酸和月桂酸组成的组。

[0158] 助剂的总存在量可以是约 0.5%~约 40%，例如约 0.5%~约 30%、或约 0.5%~

约 25%、或约 0.5%~约 15%、或 2%~9% (基于陶瓷前体组合物或可挤出混合物或生坯蜂窝结构体中的无机矿物组分的总重)。

[0159] 本发明第三、第四和第五方面的陶瓷前体组合物各自可以与溶剂组合。溶剂可以是有机或水性液体介质。在某些实施方式中,溶剂是水。基于陶瓷前体组合物中无机矿物组分的总重,溶剂(例如水)的存在量可以为约 1 重量%~55 重量%,例如,约 5 重量%~约 40 重量%,或约 10 重量%~约 35 重量%,或约 15 重量%~约 30 重量%,或约 20 重量%~约 30 重量%,或约 22 重量%~约 28 重量%。

[0160] 本发明第三、第四和第五方面的陶瓷前体组合物各自可以还包含一定量的成孔剂。成孔剂为任何化学实体,当其包括于陶瓷前体组合物中时,其诱发或以其他方式促进通过烧结陶瓷前体组合物而形成的陶瓷组合物中孔隙的产生。适当的成孔剂包括石墨(如上所述)或其他形式的碳、纤维素和纤维素衍生物、淀粉、有机聚合物及其混合物。基于陶瓷前体组合物中无机矿物组分的总重,成孔剂的存在量可以为约 1 重量%~70 重量%,例如约 1 重量%~约 60 重量%,或约 1 重量%~约 50 重量%,或约 1 重量%~约 40 重量%,或约 1 重量%~约 30 重量%,或约 2 重量%~约 25 重量%,或约 2 重量%~约 20 重量%,或约 2 重量%~约 15 重量%,或约 4 重量%~约 12 重量%,或约 4 重量%~约 10 重量%,或约 5 重量%~约 8 重量%。

[0161] 制备方法

[0162] 根据本领域已知的方法和技术,由矿物化合物(即,陶瓷前体组合物)(可选地与粘结剂、矿物粘结剂和/或助剂组合)制备可挤出的混合物。例如,可以在常规捏合机中混合陶瓷前体组合物的组分,并根据需要向适于挤出的浆料或糊剂中添加适量的适当的液相(通常是水)。另外,可以使用本领域已知的用于挤出蜂窝结构体的常规挤出设备(如螺杆挤出机等)和模具。W.Kollenberg(编)的教科书《Technische Keramik(技术陶瓷)》(Vulkan-Verlag, Essen, 德国, 2004)中提供了该技术的综述,通过援引将其内容并入本文中。

[0163] 生坯蜂窝结构体的直径可通过选择具有所需尺寸和形状的挤出机模具来确定。挤出后,将挤出体切割成适当长度的小块,以获得所需形式的生坯蜂窝结构体。用于该步骤的合适的切割工具(例如钢丝钳)对于本领域技术人员而言是已知的。

[0164] 在烧结之前,可根据本领域已知的方法(例如微波干燥、热风干燥)来使挤出的生坯蜂窝结构体干燥。作为另外一种选择,干燥步骤可以通过以下方式进行:在人工气候室中,于 20℃~90℃的预定温度下,将生坯蜂窝结构体暴露于湿度受控的氛围一段较长时间,其中,以逐步减小周围空气的湿度,同时相应地升高温度。例如,一种用于本发明的生坯蜂窝结构体的干燥程序如下:

[0165] • 在室温下保持高于约 70%的相对空气湿度 2 天;

[0166] • 在 50℃下保持高于约 60%的相对空气湿度 3 小时;

[0167] • 在 75℃下保持高于约 50%的相对空气湿度 3 小时;并且

[0168] • 在 85℃下保持低于约 50%的相对空气湿度 12 小时。

[0169] 然后在常规烘箱或窑炉中加热经干燥的生坯蜂窝结构体,以制备陶瓷材料。一般而言,任何适于使被加热物经受预定温度的烘箱或窑炉都适用于本发明的方法。

[0170] 当生坯蜂窝结构体包含有机粘结剂化合物和/或有机助剂时,通常在将该结构

体加热至最终烧结温度之前,将该结构体加热至 200℃~400℃、例如约 200℃~300℃ 的温度,并且要将该温度保持一段足以通过燃烧除去有机粘结剂和辅助化合物的时间(例如 1~3 小时)。例如,一种用于制造本发明的陶瓷蜂窝结构体的加热程序如下:

[0171] • 以 0.5℃/分钟的加热速率由环境温度加热至 250℃;

[0172] • 保持 250℃ 的温度至多约 2 小时;

[0173] • 以 2.0℃/分钟的加热速率加热至最终烧结温度;并且

[0174] • 保持该最终烧结温度约 1 小时~约 4 小时。

[0175] 蜂窝结构体可以在 1200℃~1700℃、或约 1250℃~1650℃、或约 1350℃~1650℃、或 1400℃~1600℃、或约 1450℃~1600℃、或约 1500℃~1600℃ 的温度下烧结。在某些实施方式中,烧结步骤在约 1520℃~1600℃、或约 1530℃~1600℃、或约 1540℃~1600℃、或约 1550℃~1600℃ 的温度下进行。在某实施方式中,烧结温度低于约 1575℃。

[0176] 对于陶瓷前体组合物包含较大量的莫来石形成组分/组合物和铝假板钛矿形成组分/组合物的本发明的实施方式,例如本发明第三方面的陶瓷前体组合物,以上组分/组合物经历化学反应,使得形成莫来石和铝假板钛矿。这些反应和所需的反应条件对于本领域技术人员而言是已知的。W. Kollenberg(编)的教科书《Technische Keramik(技术陶瓷)》(Vulkan-Verlag, Essen, 德国, 2004) 中提供了综述,通过援引将其内容并入本文中。

[0177] 对于陶瓷前体组合物中已形成了至少部分莫来石和铝假板钛矿的实施方式,例如本发明第四方面的陶瓷前体组合物,烧结过程中的竞争反应的数量降低,并且基本仅包括一次和二次莫来石化。使用包含已形成的莫来石和铝假板钛矿的前体组合物的另一优点在于,更好的控制这些矿物相在烧结的陶瓷组合物或蜂窝结构体中的量。

[0178] 烧结可以进行一段适当的时间并在适当的温度下进行,以使莫来石矿物相和铝假板钛矿矿物相构成矿物相总重的至少约 80%,例如,矿物相总重的至少约 85%,或矿物相总重的至少约 90%,或矿物相总重的至少约 92%,或矿物相总重的至少约 94%,或至少约 96%,或至少约 97%,或至少约 98%,或至少约 99%。

[0179] 陶瓷蜂窝结构体:

[0180] 在以上实施方式中所述的陶瓷蜂窝结构体中,最佳的孔径为 5 μm~30 μm,或 10 μm~25 μm。根据陶瓷蜂窝的计划用途,特别是关于是否进一步浸渍陶瓷蜂窝结构体(例如用催化剂浸渍)的问题,可以改变上述值。对于未浸渍的陶瓷蜂窝结构体,孔径通常为 7 μm~15 μm,而对于浸渍的结构体,在浸渍前该范围通常为 10 μm~25 μm,例如, 15 μm~25 μm,或在浸渍前为约 20 μm~25 μm。沉积在孔隙中的催化剂材料将导致原始孔径减小。

[0181] 本发明的蜂窝结构体通常可包含多个沿长度方向并排排列的多个格室(cell),所述格室被多孔隔壁分隔,并且以交替(例如呈棋盘状)的方式被封堵。在一个实施方式中,蜂窝结构体的格室以重复的模式排列。格室可以是方形、圆、矩形、八角形、多角形或任何其它形状,或者是适于以重复模式排列的多种形状的组合。可选的是,蜂窝结构体的一个端面的开口面积可以不同于其另一端面的开口面积。例如,蜂窝结构体可以将一组大体积通孔封堵以使其进气口侧的总开口面积相对较大,并将一组小体积通孔封堵以使其出气口侧的总开口面积相对较小。

[0182] 在某些实施方式中,蜂窝结构体的格室根据 WO-A-2011/117385 中所述的结构排

列,通过援引将其整体内容并入本文中。

[0183] 本发明的蜂窝结构体的平均格室密度不受限制。陶瓷蜂窝结构体的格室密度可以为 6 个格室 / 平方英寸 ~ 2000 个格室 / 平方英寸 (0.9 个格室 / cm^2 ~ 311 个格室 / cm^2), 或 50 个格室 / 平方英寸 ~ 1000 个格室 / 平方英寸 (7.8 个格室 / cm^2 ~ 155 个格室 / cm^2), 或 100 个格室 / 平方英寸 ~ 400 个格室 / 平方英寸 (15.5 个格室 / cm^2 ~ 62.0 个格室 / cm^2)。

[0184] 本发明中将相邻格室分开的隔壁的厚度不受限制。隔壁的厚度可以为 100 微米 ~ 500 微米, 或 200 微米 ~ 450 微米。

[0185] 此外, 该结构体的外周壁优选比隔壁厚, 并且其厚度可以为 100 微米 ~ 700 微米, 或 200 微米 ~ 400 微米。外周壁不仅可以是在成型时与隔壁一体化形成的壁, 也可以是通过将外周研磨成预定形状而形成的涂水泥壁。

[0186] 在某些实施方式中, 陶瓷蜂窝结构体为模块形式, 其中, 根据本发明制备一系列陶瓷蜂窝结构体, 然后将其组合以形成复合陶瓷蜂窝结构体。该系列蜂窝结构体可以在烧结之前以生坯状态组合, 或者作为另外一种选择, 可以单独烧结, 然后组合。在某些实施方式中, 复合陶瓷蜂窝结构体可以包含一系列根据本发明制备的陶瓷蜂窝结构体和不根据本发明制备的陶瓷蜂窝结构体。

[0187] 对于用作柴油机微粒过滤器的情况, 可以通过封堵 (即, 使用额外的陶瓷体在预定位置封闭蜂窝的某些开口结构) 来进一步处理本发明的陶瓷蜂窝结构体或本发明的生坯陶瓷蜂窝结构体。封堵方法因此包括: 制备适当的封堵体, 将封堵体施加到陶瓷或生坯蜂窝结构体的所需位置, 并对封堵的蜂窝结构体执行额外的烧结步骤, 或在一个步骤中烧结封堵的生坯蜂窝结构体, 其中, 封堵体被转化为具有适合用在柴油机微粒过滤器中的性质的陶瓷封堵体。不要求陶瓷封堵体具有与蜂窝体的陶瓷体相同的组成。一般而言, 可将本领域技术人员已知的封堵方法和材料用于封堵本发明的蜂窝。

[0188] 随后可以将封堵的陶瓷蜂窝结构体固定在适于将该结构体安装在柴油发动机废气管中的盒子中, 所述柴油发动机为例如车辆 (例如, 汽车、卡车、货车、摩托车、挖掘机 (digger)、开凿机 (excavator)、拖拉机、推土机和自卸卡车等) 的柴油发动机。

[0189] 为免生疑问, 本申请涉及以下编号的段落中所描述的主题:

[0190] 1. 一种陶瓷组合物, 其包含:

[0191] 约 25 重量% ~ 约 60 重量% 的铝假板钛矿;

[0192] 约 35 重量% ~ 约 75 体积% 莫来石;

[0193] 约 0 重量% ~ 约 8 重量% 的氧化锆;

[0194] 约 0 重量% ~ 约 10 重量% 的钛酸锆;

[0195] 约 0 重量% ~ 10 重量% 的非晶相;

[0196] 约 0 重量% ~ 约 5 重量% 的碱土金属氧化物; 和

[0197] 约 0 重量% ~ 10 重量% 的氧化铝 (基于矿物相的总重计算);

[0198] 其中所述陶瓷组合物的孔隙率为约 30% ~ 约 70% (基于矿物相和孔隙的总体积计算)。

[0199] 2. 如段落 1 所述的陶瓷组合物, 其包含至少约 40 重量% 的铝假板钛矿。

[0200] 3. 如段落 2 所述的陶瓷组合物, 其包含约 45 重量% ~ 约 55 重量% 的铝假板钛矿, 例如约 45 重量% ~ 约 50 重量% 的铝假板钛矿, 或例如约 50 重量% ~ 约 55 重量% 的铝假

板钛矿。

[0201] 4. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其包含约 40 重量%~约 60 重量%的莫来石。

[0202] 5. 如段落 4 所述的陶瓷组合物,其包含约 45 重量%~约 55 重量%的莫来石,例如约 45 重量%~约 50 重量%的莫来石,或例如约 50 重量%~约 55 重量%的莫来石。

[0203] 6. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其包含等于或小于约 5.0 重量%的所述非晶相,例如等于或小于约 3.0 重量%,或等于或小于约 2.0 重量%,或等于或小于约 1.0 重量%的所述非晶相。

[0204] 7. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其包含等于或小于约 7 重量%的氧化铝,例如等于或小于约 5 重量%的氧化铝,或等于或小于约 4 重量%的氧化铝。

[0205] 8. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其包含不大于约 5 重量%的氧化锆,例如不大于约 3 重量%的氧化锆,或不大于约 2 重量%的氧化锆,或不大于约 1 重量%的氧化锆。

[0206] 9. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有约 35%~约 65%的孔隙率。

[0207] 10. 如段落 10 所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有约 35%~约 45%的孔隙率,例如约 35%~约 40%或约 40%~约 45%的孔隙率。

[0208] 11. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有至少约 1.5MPa 的破裂模量 (MOR) 和 / 或等于或小于约 $3.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的热膨胀系数 (CTE)。

[0209] 12. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有至少约 3.0MPa 的 MOR 和 / 或等于或小于约 $3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的 CTE。

[0210] 13. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有至少约 3.5MPa 的 MOR 和 / 或等于或小于约 $2.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的 CTE。

[0211] 14. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其中所述组合物具有至少约 4.0MPa 的 MOR 和 / 或等于或小于约 $2.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的 CTE。

[0212] 15. 如编号的段落 11 ~ 14 中任一段落所述的陶瓷组合物,其中所述组合物的 MOR/CTE 之比大于约 $9 \times 10^{11} \text{ Pa} \cdot ^{\circ}\text{C}$,例如大于约 $1.3 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^{\circ}\text{C}$,或大于约 $1.5 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 。

[0213] 16. 如前述编号的段落中任一段落所述的陶瓷组合物,其为蜂窝结构体的形式。

[0214] 17. 一种适于烧结以形成如编号的段落 1 所述的陶瓷组合物的陶瓷前体组合物,所述前体组合物包含:

[0215] 约 20 重量%~约 55 重量%的硅酸铝;

[0216] 约 15 重量%~约 35 重量%的二氧化钛和 / 或二氧化钛前体;

[0217] 约 25 重量%~约 45 重量%的氧化铝 (Al_2O_3);

[0218] 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体;和

[0219] 0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。

[0220] 18. 如编号的段落 17 所述的陶瓷前体组合物,其包含:

[0221] 约 28 重量%~约 50 重量%的硅酸铝;和 / 或

[0222] 约 20 重量%~约 30 重量%的二氧化钛和 / 或二氧化钛前体;和 / 或

[0223] 约 38 重量%~约 45 重量%的氧化铝;和 / 或

- [0224] 约 1 重量%~约 3 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ;和 / 或
- [0225] 约 1 重量%~约 4 重量%的氧化锆或氧化锆前体。
- [0226] 19. 如编号的段落 17 或 18 所述的陶瓷前体组合物,其中所述硅酸铝选自红柱石、蓝晶石、硅线石、莫来石、煅烧瓷土、含水高岭石粘土(如高岭土、多水高岭土或球粘土)或无水(煅烧)高岭石粘土(如偏高岭土或完全煅烧高岭土)中的一种或多种。
- [0227] 20. 如编号的段落 17~19 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述硅酸铝为红柱石。
- [0228] 21. 如编号的段落 17~20 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述二氧化钛选自金红石、锐钛矿、板钛矿和二氧化钛前体化合物中的一种或多种。
- [0229] 22. 如编号的段落 17~21 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述氧化铝选自熔融氧化铝(例如,刚玉)、烧结氧化铝、煅烧氧化铝、活性或半活性氧化铝、和铝土矿中的一种或多种。
- [0230] 23. 如编号的段落 17~21 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其包含约 1 重量%~约 4 重量%的氧化锆(ZrO_2)。
- [0231] 24. 如编号的段落 17~22 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述碱土金属氧化物前体为碱土金属碳酸盐,例如碳酸镁。
- [0232] 25. 一种适于烧制以形成如段落 1 所述的陶瓷组合物的陶瓷前体组合物,所述前体组合物包含:
- [0233] 约 20 重量%~约 55 重量%的硅酸铝;
- [0234] 约 45 重量%~约 75 重量%的含铝假板钛矿和莫来石的耐火粘土;
- [0235] 0 重量%~约 20 重量%的氧化铝;
- [0236] 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ;和
- [0237] 0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。
- [0238] 26. 如段落 24 所述的陶瓷前体组合物,其包含:
- [0239] 约 30 重量%~约 50 重量%的硅酸铝 ;和 / 或
- [0240] 约 50 重量%~约 70 重量%的含铝假板钛矿和莫来石的耐火粘土 ;和 / 或
- [0241] 约 5 重量%~约 20 重量%的氧化铝;
- [0242] 0 重量%或约 1 重量%~约 3 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体 ;和 / 或
- [0243] 约 1 重量%~约 4 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。
- [0244] 27. 如编号的段落 25 或 26 所述的陶瓷前体组合物,其中所述硅酸铝选自红柱石、蓝晶石、硅线石、莫来石、煅烧瓷土、含水高岭石粘土(如高岭土、多水高岭土或球粘土)或无水(煅烧)高岭石粘土(如偏高岭土或完全煅烧高岭土)中的一种或多种。
- [0245] 28. 如编号的段落 25~27 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述硅酸铝为红柱石。
- [0246] 29. 如编号的段落 25~28 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其包含约 1 重量%~约 4 重量%的氧化锆(ZrO_2)。
- [0247] 30. 一种适于烧制以形成如编号的段落 1 所述的陶瓷组合物的陶瓷前体组合物,所述前体组合物包含:

- [0248] 约 30 重量%~约 60 重量%的莫来石；
- [0249] 约 15 重量%~约 35 重量%的二氧化钛或二氧化钛前体；
- [0250] 15 重量%~约 35 重量%的氧化铝；
- [0251] 0 重量%~约 5 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属前体；和
- [0252] 0 重量%~约 15 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。
- [0253] 31. 如编号的段落 30 所述的陶瓷前体组合物,其包含：
- [0254] 约 40 重量%~约 60 重量%的莫来石；和 / 或
- [0255] 约 15 重量%~约 25 重量%的二氧化钛和 / 或二氧化钛前体；和 / 或
- [0256] 约 20 重量%~约 35 重量%的氧化铝；
- [0257] 0 重量%或约 0.5 重量%~约 2 重量%的碱土金属氧化物和 / 或碱土金属氧化物前体；和
- [0258] 约 0.5 重量%~约 3 重量%的氧化锆和 / 或氧化锆前体。
- [0259] 32. 如编号的段落 30~31 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述二氧化钛选自金红石、锐钛矿、板钛矿和二氧化钛前体化合物中的一种或多种。
- [0260] 33. 如编号的段落 30~32 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述氧化铝选自熔融氧化铝(例如,刚玉)、烧结氧化铝、煅烧氧化铝、活性或半活性氧化铝、和铝土矿中的一种或多种。
- [0261] 34. 如编号的段落 30~33 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述碱土金属氧化物前体为碱土金属碳酸盐,例如碳酸镁。
- [0262] 35. 如编号的段落 30~34 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其中所述莫来石为含莫来石的耐火粘土,例如基本由约 100 重量%的莫来石构成的耐火粘土。
- [0263] 36. 如编号的段落 17~34 中任一段落所述的陶瓷前体组合物,其还包含 (i) 一种或多种粘结剂, (ii) 一种或多种矿物粘结剂,和 / 或 (iii) 一种或多种助剂。
- [0264] 37. 一种制造如编号的段落 16 所述的陶瓷蜂窝结构体的方法,所述方法包括以下步骤：
- [0265] (a) 提供由如编号的段落 17~34 中任一段落所述的陶瓷前体组合物形成的干燥的生坯蜂窝结构体；和
- [0266] (b) 进行烧结。
- [0267] 38. 如编号的段落 31 所述的方法,其包括以下步骤：
- [0268] (a) 提供由如编号的段落 17~34 中任一段落所述的陶瓷前体组合物形成的生坯蜂窝结构体；
- [0269] (b) 干燥所述生坯蜂窝结构体；和
- [0270] (b) 进行烧结。
- [0271] 39. 如编号的段落 37 或 38 所述的方法,其包括以下步骤：
- [0272] (a) 提供由如编号的段落 17~34 中任一段落所述的陶瓷前体组合物形成的可挤出的混合物；
- [0273] (b) 挤出所述混合物,以形成生坯蜂窝结构体；
- [0274] (c) 干燥所述生坯蜂窝结构体；和
- [0275] (d) 进行烧结。

[0276] 40. 如编号的段落 37 ~ 39 中任一段落所述的方法, 其中所述烧结步骤在约 1200℃ ~ 1700℃ 的温度下进行, 例如约 1350℃ ~ 1650℃, 或约 1400℃ ~ 1600℃, 或约 1500℃ ~ 1600℃。

[0277] 41. 如编号的段落 40 所述的方法, 其中所述烧结步骤在约 1520℃ ~ 1600℃、或约 1530℃ ~ 1600℃、或约 1540℃ ~ 1600℃、或约 1550℃ ~ 1600℃ 的温度进行。

[0278] 42. 如编号的段落 37 ~ 41 中任一段落所述的方法, 其中所述生坯蜂窝结构体包含一种或多种有机粘结剂或有机助剂, 所述方法还包括脱粘步骤。

[0279] 43. 如编号的段落 37 ~ 42 中任一段落所述的方法, 其还包括封堵所述生坯蜂窝结构体或烧结的蜂窝结构体。

[0280] 44. 一种柴油机微粒过滤器, 其包括以下陶瓷蜂窝结构体或由以下陶瓷蜂窝结构体制成: 如编号的段落 16 所述的陶瓷蜂窝结构体或可通过如编号的段落 37 ~ 43 中任一段落所述的方法获得的陶瓷蜂窝结构体。

[0281] 45. 一种车辆, 其具有柴油发动机和过滤系统, 所述过滤系统包括如编号的段落 44 所述的柴油机微粒过滤器。

[0282] 46. 如编号的段落 1 ~ 16 中任一段落所述的陶瓷组合物, 其包含不大于约 10 重量%的钛酸锆, 例如不大于约 5 重量%的钛酸锆, 或不大于约 2 重量%的钛酸锆, 或不大于约 1 重量%的钛酸锆。

[0283] 实施例

[0284] 下面将参照以下附图和实施例, 仅通过实例而非限制性地描述本发明, 其中:

[0285] 图 1 示出的是实施例 6 获得的结果。

[0286] 实施例 1

[0287] 将表 1 中列出的组分混合在一起。

[0288] 表 1.

[0289]

组分	重量%
氧化铝	44.6%
硅酸铝	22.0%
TiO ₂ 前体	33.4%
ZrO ₂ 前体	0.0%
总固体含量	100.0%
水和粘结剂	35.0%
总计	135.0%

[0290] 将所获得的产物在干燥炉中干燥, 然后在 1600℃ 的温度下烧制 4 小时。所获得的耐火粘土包含 71% 铝假板钛矿、27% 莫来石 3:2、1% 刚玉和 1% 非晶相。耐火粘土在 800℃

下的 CTE 为 $0.8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。在 1600°C ，这些相完全形成。

[0291] 实施例 2

[0292] 由包含不同量的实施例 1 中制备的 TM 耐火粘土的陶瓷前体组合物获得一系列陶瓷组合物。成分分析和热机械性能总结在表 2 和 3 中。将样品 R1 和 R2-1 在 1520°C 的最高温度下烧制（均热时间为 2 小时）。将样品 R2-2 和 R3 在 1530°C 的最高温度下烧制（均热时间为 2 小时）。R3 具有非常高的铝假板钛矿含量（79 重量%），在此用于比较目的。

[0293] 表 2.

[0294]

配方	R1	R2-1	R2-2	R3
原料	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
硅酸铝前体	33.6%	24.1%	24.1%	0.0%
铝假板钛矿 - 莫来石耐火粘土	52.3%	65.2%	65.2%	64.0%
TiO ₂	0.0%	0.0%	0.0%	14.7%
氧化铝	11.1%	7.8%	7.8%	18.5%
Mg 前体	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Zr 前体	3.0%	2.9%	2.9%	2.8%
总固体含量	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
成孔剂	10.6%	8.7%	8.7%	8.5%
水和粘结剂	35.1%	33.4%	33.4%	32.8%
总计	145.7%	142.0%	142.0%	141.3%

[0295] 可以看出,CTE 随着铝假板钛矿含量的升高而降低。此外,虽然看出 MOR 随着铝假板钛矿含量的升高而降低,但其仍在适于柴油机微粒过滤器应用的可接受范围内。

[0296] 表 3.

[0297]

配方		R1	R2-1	R2-2	R3
XRD 测量(重量%)	莫来石	71	63	55	17
	铝假板钛矿	26	35	42	79
	刚玉	1	1	1	4
	非晶相	2	0	1	0
	其他	0	1	1	0
MOR	(MPa)	3	2	3	2
CTE(800°C)	(10E-6°C ⁻¹)	4.1	3.4	3.1	1.4
杨氏模量	(GPa)	23	14	7	7
MOR/CTE 之比	(Pa*°C)	7.32E+11	6.76E+11	8.39E+11	1.43E+12
R1* [MOR/(CTE*杨氏模量)]	(°C)	32	47	118	201
孔径(d ₅₀)	(微米)	6.5	5.7	5.7	5.8
孔隙率	(体积%)	48	44	43	44

[0298] 实施例 3

[0299] 制备了另一系列的样品。陶瓷前体组合物描述于表 4 中。各前体组合物中的 TM 耐火粘土为实施例 1 中制备的 TM 耐火粘土,对其单独进行了喷磨,从而获得约 15 μm 的 d₅₀。将各样品在 1550°C 下烧制 1 小时。该烧结材料的组成分析和热机械性能总结在表 5 和 6 中。

[0300] 表 5.

[0301]

配方		R5	R7	R4	R8
Zr 前体(重量%)		0.0%	1.7%	2.9%	3.8%
XRD 测量 (重量%)	莫来石	45	54	49	48
	铝假板钛矿	44	40	41	43
	刚玉	7	3	3	3
	非晶相	2	1	3	1
	其他	2	2	4	5
CTE(800°C)	(10E-6°C ⁻¹)	4.5	3.4	3.1	2.8
孔径(d ₅₀)	(微米)	5.7	6.9	5.7	6.0
孔隙率	(体积%)	42	43	37	36

[0302] 表 6.

[0303]

配方		R5	R6	R9
Zr 前体(重量%)		0.0%	0.6%	3.8%
XRD 测量 (重量%)	莫来石	45	46	48
	铝假板钛矿	44	44	42
	刚玉	7	7	7
	非晶相	2	1	0
	其他	2	2	3
CTE(800℃)	(10E-6℃ ⁻¹)	4.5	4.3	3.3
孔径(d ₅₀)	(微米)	5.7	6.1	7.6
孔隙率	(体积%)	42	38	31

[0304] 可以看出,对于固定的烧结温度(1550℃),随着 ZrO₂含量增加,CTE 和氧化铝含量降低。此外,陶瓷前体组合物中 ZrO₂的存在加速了莫来石化(一次和二次)。另一方面,收缩随 ZrO₂含量增加而增加。

[0305] 关于 MgO 含量,发现随着 MgO 量的增加,CTE 增加。不同于 ZrO₂,Mg 前体的存在不影响未反应的氧化铝的含量。

[0306] 表 4

[0307]

配方	R4	R5	R6	R7	R8	R9
原料	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(重量%)
硅酸铝前体	24.1%	25.0%	24.9%	24.3%	23.8%	23.8%
铝假板钛矿-莫来石耐火粘土	65.2%	67.1%	66.8%	66.0%	64.6%	64.6%
氧化铝	7.8%	7.8%	7.8%	7.9%	7.8%	7.8%
Mg 前体	0.0%	0.0%	0.6%	0.0%	0.0%	3.8%
Zr 前体	2.9%	0.0%	0.0%	1.7%	3.8%	0.0%
总固体含量	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
成孔剂	8.7%	8.7%	8.7%	8.7%	8.7%	8.7%
水和粘结剂	36.0%	36.0%	36.0%	36.0%	36.0%	36.0%
总计	144.7%	144.7%	144.7%	144.7%	144.7%	144.7%

[0308] 实施例 4

[0309] 制备了另一系列的样品。陶瓷前体组合物描述于表 7 中。将各样品在 1550℃烧制

1 小时。该烧结材料的组成分析和热机械性能总结在表 8 中。

[0310] 表 7.

[0311]

配方	R10	R11	R12
原料	(重量%)	(重量%)	(重量%)
硅酸铝前体	33.0%	33.0%	29.2%
TiO ₂	23.2%	23.2%	25.4%
氧化铝	39.9%	39.9%	41.5%
Mg 前体	1.2%	1.2%	1.2%
Zr 前体	2.6%	2.6%	2.6%
总固体含量	100.0%	100.0%	100.0%
成孔剂	9.6%	19.1%	9.6%
水和粘结剂	34.8%	40.2%	34.8%
总计	144.4%	159.3%	144.4%

[0312] 表 8.

[0313]

配方		R10	R11	R12
XRD 测量(重量%)	莫来石	40	45	40
	铝假板钛矿	49	46	50
	刚玉	4	6	6
	非晶相	4	0	2
	其他	3	3	2
CTE(800°C)	(10E-6°C ⁻¹)	1.7	1.6	1.2
孔径(d ₅₀)	(微米)	9.2	12.8	10.2
孔隙率	(体积%)	33	41	33

[0314] 实施例 5

[0315] 制备了另一系列的样品。陶瓷前体组合物描述于表 9 中。将各样品在 1550°C 下烧制 1 小时。该烧结材料的组成分析和热机械性能总结在表 10 中。

[0316] 表 9.

[0317]

配方	R13	R14	R15
原料	(重量%)	(重量%)	(重量%)
莫来石耐火粘土	50.0%	51.0%	50.3%
二氧化钛	21.6%	21.9%	21.6%
氧化铝	27.5%	24.5%	24.2%
Mg 前体	0.0%	0.0%	1.3%
Zr 前体	0.9%	2.6%	2.6%
总固体含量	100.0%	100.0%	100.0%
成孔剂	13.9%	22.7%	13.9%
水和粘结剂	36.6%	39.4%	36.6%
总计	150.5%	162.1%	150.5%

[0318] 表 10.

[0319]

配方		R13	R14	R15
XRD 测量(重量%)	莫来石	45	54	46
	铝假板钛矿*	46	40	44
	刚玉	7	3	6
	非晶相	0	1	0
	其他	2	2	4
CTE(800°C)	(10E-6°C ⁻¹)	3.1	3.2	1.7
孔径(d ₅₀)	(微米)	7.3	7.8	9.5
孔隙率	(体积%)	38	41	29

[0320] 实施例 6

[0321] 制备了另一系列的样品。陶瓷前体组合物描述于表 11 中。将各样品在 1500°C 下烧制 1 小时并在 1600°C 下烧制 1 小时。该烧结材料的热机械性能总结在图 1 中。图 1 也提供了根据表 11 的陶瓷前体组合物中使用的莫来石的粒径分布的细节。

[0322] 表 11.

[0323]

配方	R16
原料	(重量%)

莫来石耐火粘土	49.3%
氧化钛	21.4%
氧化铝	27.2%
Mg 前体	1.2%
Zr 前体	0.9%
总固体含量	100.0%
成孔剂	0.0%
水和粘结剂	38.3%
总计	138.4%

[0324] 一方面,使用以低铝假板钛矿含量呈现出莫来石-铝假板钛矿比的配方,本发明能够提供对应于具有更高铝假板钛矿含量的配方的物理性质(具体的CTE和杨氏模量)。不希望受缚于理论,这被认为与莫来石和铝假板钛矿晶粒在微观结构中的分布有关,其取决于烧制条件。

[0325] 一方面,铝假板钛矿可以以在微观结构中包覆莫来石的方式分布。宏观效果是,该组合物的CTE(和杨氏模量)的降低程度高于均一莫来石-铝假板钛矿分布的情况。就这一点而言,原料的晶粒尺寸分布及其在微观结构中的再分配能够在固定的烧制周期中影响物理性质。

[0326] 另一方面,复合配方所支持的最大温度梯度可能与最佳烧制条件(最佳铝假板钛矿微开裂条件)下微观结构中莫来石的晶粒尺寸分布和铝假板钛矿包覆分布相关。

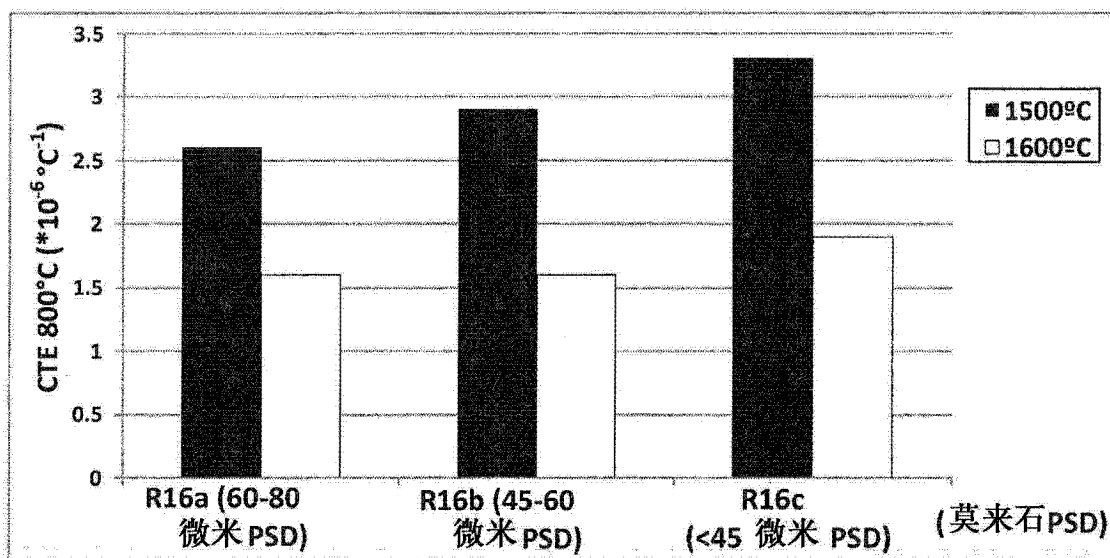


图 1