

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
F01N 3/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02148245.4

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1270056C

[22] 申请日 1998.1.28 [21] 申请号 02148245.4
分案原申请号 98802249.4

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 6 [33] US [31] 08/796,827

[32] 1997.12.15 [33] US [31] 08/990,961

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·L·兰格 S·M·萨诺克柯

G·F·豪沃思

审查员 刘克宽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 朱黎明

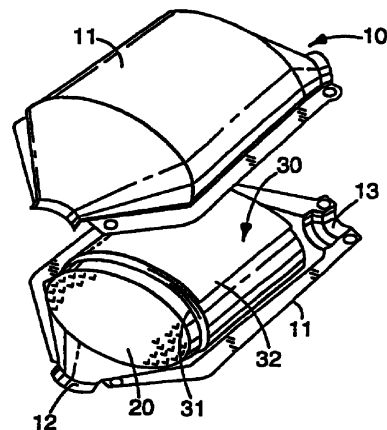
权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 11 页

[54] 发明名称

污染控制装置

[57] 摘要

本发明公开了一种污染控制装置，它包括具有周壁的外壳；置于外壳内的污染控制整块物，在污染控制整块物和周壁之间形成环绕的间隙；置于污染控制整块物和周壁之间环绕间隙内的固定垫，用于固定污染控制整块物，所述固定垫支承污染控制整块物，降低机械振动和热冲击，它包括贴着污染控制整块物的非膨胀材料的内层，按干重百分数计该内层包含大于 0 至 50% 无细粒的无机纤维，40—98% 含细粒的无机纤维和粘合剂；和贴着外壳周壁的外层，该外层包含 20—65% 膨胀颗粒和粘合剂；该固定垫压缩在外壳周壁和污染控制整块物之间，对污染控制整块物施加一固定压力。



1. 一种污染控制装置，它包括一个具有周壁的金属外壳；一个放置在所述金属外壳内的污染控制整块物，并且在污染控制整块物和所述周壁之间形成环绕的间隙；一个放置在污染控制整块物和所述周壁之间环绕间隙内的固定垫，用于固定所述污染控制整块物，所述污染控制装置的特征在于：

所述固定垫支承污染控制整块物，降低其所受的机械振动和热冲击，该固定垫包括：

- 一层贴着污染控制整块物的非膨胀材料的内层，按干重百分数计该内层包含大于 0 至 50% 无细粒的无机纤维，40-98% 含细粒的无机纤维，以及粘合剂；

贴着外壳周壁的外层，按干重百分数计该外层包含 20-65% 膨胀颗粒，以及粘合剂；

该固定垫压缩在外壳周壁和污染控制整块物之间，对污染控制整块物施加一固定压力。

2. 如权利要求 1 所述的污染控制装置，它用作催化转化器，其中内层的厚度为 t_i ，膨胀颗粒的初始膨胀温度为 T_{int} ，外层的厚度为 t_o ，其符合关系式：

$$t_o \leq (t_o + t_i) (T_{int} - 25^\circ\text{C}) / 475^\circ\text{C}.$$

3. 如权利要求 1 所述的污染控制装置，其特征在于内层的厚度为 t_i ，膨胀颗粒的初始膨胀温度为 T_{int} ，污染控制装置中使间隙显著增加的整块物温度为 T_g ，外层的厚度为 t_o ，它们符合关系式：

$$0.8(t_o + t_i) (T_{int} - 25^\circ\text{C}) / (T_g - 25^\circ\text{C}) \leq t_o \leq 1.2(t_o + t_i) (T_{int} - 25^\circ\text{C}) / (T_g - 25^\circ\text{C}).$$

4. 如权利要求 1 所述的污染控制装置，其特征在于固定垫至少有一个第一循环最大值约小于 100%，第二循环最小值约小于 90%，最大固定压力约小于 500kPa，最小固定压力约大于 15kPa。

5. 一种污染控制装置，它包括：

一个具有周壁的金属外壳；

一个放置在所述金属外壳内的污染控制整块物，并且在污染控制整块物和所述周壁之间形成环绕的间隙；和

一个压缩在污染控制整块物和所述周壁之间环绕间隙内的固定垫，用于固定污染控制整块物，所述污染控制装置的特征在于：

所述固定垫支承所述污染控制整块物，降低后者所受的机械振动和热冲击，

按干重百分数计，所述固定垫包含：

大于 0 至小于约 30%膨胀颗粒；

40-98%含细粒的无机纤维；和

粘合剂；

- 5 其中非均匀地包含在固定垫中的膨胀颗粒距污染控制整块物较远，距所述外壳周壁较近。

污染控制装置

- 5 本申请是 1998 年 1 月 28 日提交的题为“多层膨胀片”的中国专利申请 98802249.4 的分案申请。

发明的领域

- 10 本发明涉及用作挡火物或用作催化转化器及柴油机颗粒过滤器或捕集器所用固定垫的挠性膨胀片，还具体涉及装有挠性多层膨胀片的上述装置，这种片材至少具有膨胀性能不同的两层。

发明的背景

- 15 在汽车上使用污染控制装置来控制大气污染。这些装置包括催化转化器和柴油机颗粒过滤器或捕集器。催化转化器中通常有一个承载催化剂的陶瓷整块结构物。所述整块结构物也可由金属制得。柴油机颗粒过滤器是具有整块蜂窝结构的壁流过滤器，它通常由多孔结晶陶瓷材料制得。

- 20 上述这些装置均具有一个金属（通常为不锈钢）外壳，其中容纳一个由陶瓷或金属（如钢）制成的整块结构物。所述整块结构物中含有上面载有催化剂的许多室壁。所述催化剂促使一氧化碳和烃氧化，并促使发动机尾气中的氮氧化物进行还原，以控制大气污染。

- 25 陶瓷整块物通常用其每平方英寸上的开口或小室的数目(cpsi)以及室壁厚度进行描述。在七十年代早期，常用的是室壁厚度为 12 密尔，室密度为 300cpsi 的整块物(12/300 整块物)。随着排放标准日趋严格，室壁厚度日趋降低，从而增加整块物的几何表面积，降低其热容量并降低其压力降。其标准已经改进成 6/400 整块物。

- 30 由于陶瓷整块结构物室壁的厚度很薄，它的强度很差，容易受振动或冲击而破坏和断裂。破坏力可来自发动机装配过程中粗心的操作乃至撞击、来自发动机的振动或来自汽车在粗糙路面上的行驶。整块物还会由于剧烈的温度改变（如与路面上喷的水接触时造成的温度改变）而破坏。

陶瓷整块物的热膨胀系数一般比容纳该整块物的金属外壳的热膨胀系数小一个数量级。例如，当发动机将催化转化器整块物由 25℃ 加热至约 900℃ 的最高

操作温度时, 原先为 4mm 的金属外壳周壁与整块物之间的间隙会总体上增加大约 0.33mm。此时, 金属外壳的温度由约 25℃ 上升至 530℃。即使金属外壳的温度改变较小, 由于金属外壳较高程度的热膨胀使得外壳比整块物更快地膨胀成较大的外围尺寸。在汽车的使用寿命期间, 这种热循环通常发生数百上千次。

- 5 为了避免陶瓷整块物由于受到道路冲击和振动而产生破裂, 为了补偿热膨胀的差异并为了防止汽车尾气在整块物和金属外壳之间穿过(从而绕过催化剂发生所谓短路), 在陶瓷整块物和金属外壳之间放置了固定垫或固定糊浆。将整块物放置在外壳中的过程也称为装罐, 它包括如下步骤, 即将一片垫子材料围绕在整块物上, 将围绕了垫子材料的整块物插入外壳中, 对外壳加压使之闭合, 再焊接
- 10 沿外壳侧边的凸缘。可将糊浆注入整块物和金属外壳之间的间隙中, 这也可作为装罐的一个步骤。

通常, 所述糊浆或固定片材料包含无机粘合剂、无机纤维、膨胀材料、有机粘合剂、填料和其它助剂。可将这些材料制成片材、垫子或糊浆的形式。已知适合于将整块物固定在外壳中的垫子材料、糊浆和膨胀片材料描述在例如美国专利

15 3,916,057(Hatch 等人)、4,305,992(Langer 等人)、4,385,138(Langer 等人)、5,254,410(Langer 等人)、5,242,871(Hashimoto 等人)、3,001,571(Hatch)、5,385,873(MacNeil)、5,207,989(MacNeil)和 GB 1,522,646(Wood)中。这些固定材料应在长期的使用过程中在所有操作温度范围内均保持很高的弹性。

- 为进一步改进排放标准, 需要使催化转化器更靠近发动机, 从而提高通过催化转化器的尾气的温度。更高温度的催化转化器和在该转化器中更热的尾气可以提高从尾气中除去污染物的反应的效率。当催化转化器的工作温度更高时, 其中的固定材料必须能承受更高的温度。另外, 固定材料的传热性能变得更为重要, 用以保护紧密安装的发动机部件免遭尾气高温的影响。对于防止发动机室遭受热
- 20 损害并防止热辐射进入车厢, 降低转化器表面温度是重要的。

- 25 还需要进一步降低陶瓷整块结构物中室壁的厚度以增强催化转化器的运行。已经或不久将开发出室壁非常薄的整块物, 如 4/400、4/600、4/900、3/600、3/900 和 2/900 整块物。室壁极薄的整块物更为精致, 容易断裂。通常的固定用膨胀材料会对整块物产生压缩力, 这个压缩力在催化转化器的使用过程中会增至比其初始固定时的压力更高。在催化转化器的使用过程中增加压力还会降低支承
- 30 垫或糊浆防止整块物遭振动或机械冲击损害的能力。由于上述这些问题, 发表的文献建议在接近发动机安装的极薄室壁整块结构物中不要使用膨胀固定垫。例如可参见 Umehara 等的 "Design Development of High Temperature Manifold

Converter Using Thin Wall Ceramic Substrate”, SAE paper no. 971030, pg. 123-129, 1997.

固定材料的露出边缘受到阵阵排出的尾气的冲蚀, 尤其当固定材料经受许多次热循环时。在严酷的条件下, 经过一段时间固定材料会受到冲蚀, 因此部分该材料会被尾气喷出。日久之后, 有相当多的固定材料会被喷出, 结果固定材料不再能向整块物提供所需的保护。

解决冲蚀问题的方法包括使用不锈钢丝网 (参见例如美国专利 5, 008, 086 (Merry)) 和辫状或绳状陶瓷 (即玻璃、结晶陶瓷或玻璃陶瓷) 纤维编织物或金属丝材料 (参见例如美国专利 4, 156, 333 (Close 等)), 还可使用带玻璃颗粒的组合物形成的边缘保护物 (参见例如 EP 639701 A1 (Howorth 等)、EP 939702 A1 (Howorth 等) 和 EP639700 A1 (Stroom 等)), 用来保护膨胀垫的边缘免遭尾气的冲蚀。利用现有的固定材料作为整块物的主要支承物时, 采用这些解决方案。

已知的多层结合的固定垫通常是如下制得的: 首先单独地形成各层, 随后使用粘合剂或薄膜或其它方法 (如缝合或钉合) 将各层结合在一起。这种多层固定垫的一个例子可参见美国专利 4, 929, 429, 它公开了由一层无细粒的陶瓷纤维和一层与之粘合的膨胀片材组成的多层固定垫。通常, 粘合剂或薄膜粘结的多层固定垫含有较多量的有机物质, 当用于催化转化器时会产生不合需求的烟雾或气味。为防止这种烟雾或气味, 在安装前必须预热该固定垫烧去有机粘结物质。粘合剂或薄膜粘结层还会影响该垫的热性能。另外, 由于将各层结合在一起的机械结合的多层固定垫的缺点包括还要进行这种机械结合步骤和材料的花费, 而且垫子在机械结合点 (例如该处缝线或订针使垫子穿孔) 的强度变弱。其它多层固定垫包括一些必须各自装在催化转化器外壳内的各层。

含有可膨胀石墨或可膨胀石墨与未膨胀蛭石的混合物的单层垫子或片材的缺点在于, 这种在整个片材具有均匀组成的整块构造物通常需要较多数量的可膨胀石墨以满足所需的低温膨胀性, 这就增加了垫子的成本。

因此, 需要一种具有足够弹性和压缩性的固定系统, 以适应在很大范围操作温度下整块物和金属外壳之间间隙的变化, 并能经受许多次的热循环。尽管现有的固定材料有其用途和优点, 但是对用于污染控制装置的固定材料仍需进行改进。另外, 形成固定垫的一个基本思想是要兼顾材料的成本和性能。需要以尽可能低的成本提供高质量的固定系统。

发明的概述

本发明提供一种多层膨胀垫或片，它适用于固定催化转化器元件或柴油机颗粒过滤器，或者适用于作为挡火物。在一方面，靠近陶瓷整块物的材料层含有价廉的含细粒(shot)的无机纤维材料和较昂贵的无细粒(shot)无机纤维材料的混合物。靠近金属外壳的材料层则含有膨胀材料。在本发明的另一方面，靠近金属外壳的材料层应足够薄，并且膨胀材料具有足够高的膨胀温度，使得在陶瓷整块物和金属外壳之间的间隙开始膨胀后该膨胀材料才发生膨胀。

本发明的一些优点包括，例如所述挠性多层片在制备时不使用粘合剂或其它辅助的结合手段；所述挠性多层片的材料其配方可以调节，使用较少的膨胀材料就可使其在特定的温度范围内发生膨胀；可使用连续的方法进行制造；它比起由先制成的两片或多片结合得到的垫子更耐操作；在安装时需要的劳力也较少；与粘结的或层压的片材相比使用较少的有机物质，因为无需粘合剂。

应该理解，前面的一般描述和后面的详细描述均是例举性的和说明性的，用于对要求保护的发明作进一步的说明。下面的描述和实施例将显示本发明的其它特征和优点。

附图简述

图 1 是含本发明一个实例未完全装配好的催化转化器的透视图；

图 2 是含本发明一个实例的柴油机颗粒过滤器的剖面图；

图 3 是表 2 真实条件固定试验的间隙变化对于温度/时间点(heating/time interval)的曲线图；

图 4 是表 2 真实条件固定试验的温度对于径向位置对于温度/时间点的曲线图；

图 5 是现有技术膨胀固定垫的真实条件固定试验结果；

图 6 是实施例 10 固定垫的真实条件固定试验结果；

图 7 是实施例 11 固定垫的真实条件固定试验结果；

图 8 是实施例 12 固定垫的真实条件固定试验结果；

图 9 是实施例 13 固定垫的真实条件固定试验结果；

图 10 是实施例 14 固定垫的真实条件固定试验结果；

图 11 是图 4 的温度对于径向位置对于时间的图，其上叠有实施例 13 的膨胀温度范围；

图 12 是又一个比较例的真实条件固定试验结果。

尽管上述附图给出了所需的实施方案，但是本发明还存在其它实施方案，有一些实施方案将在讨论中说明。在所有情况下本说明书只是通过描述和非限定性的方式给出本发明的一些说明性实施方案。本领域的技术人员可以提出在本发明范围和原则精神内的许多小的改进和实施方案。

5

发明的详细描述

总体上说，本发明挠性多层片基本上是无机的，并至少包括两层不可模制的挠性层，所述挠性层中至少有一层包含膨胀材料。要求这两层不是用辅助结合手段形成单一的弹性片材，例如通过将一层置于另一层上共同形成单一的湿铺片材 (wet laid sheet)。

本发明膨胀片的一个独特的特征是从整体上看，具体是从剖面上看，该片材具有非均匀的组成。这种特征是由于这单一的片材是由至少两层相邻的层制成的，各个相邻的层具有均匀但明显不同的组成。所需的片材中包括一个含陶瓷纤维的非膨胀层，以及含有未膨胀蛭石、未膨胀的经处理的蛭石或两者混合物的膨胀层。在另一个实施方案中，一个第一膨胀层含有膨胀石墨，一个第二膨胀层含有未膨胀蛭石、未膨胀的经处理的蛭石或两者的混合物。在另一个实施方案中，第一膨胀层含有可膨胀石墨和未膨胀蛭石的混合物，第二膨胀层含有未膨胀蛭石、未膨胀的经处理的蛭石或两者的混合物。

在一方面，本发明多层膨胀片包括至少一层不可模制的挠性非膨胀层和至少一层含膨胀材料的不可模制的挠性膨胀层，这些层不用辅助的结合手段就形成单一的片材。在另一方面，本发明多层膨胀片至少包括(a)含第一膨胀材料的第一不可模制的膨胀层，和(b)含第二膨胀材料的第二不可模制的膨胀层，所述第一和第二膨胀材料是不同的，这些层不用辅助的结合手段就形成单一的片材。

另一方面，本发明提供一种使用本发明多层片的催化转化器或柴油机颗粒过滤器或者污染控制装置。本发明污染控制装置包括外壳、整块结构物或部件和多层膨胀片，所述膨胀片包括(a)至少一层不可模制挠性非膨胀层，和(b)至少一层含膨胀材料的不可模制的挠性膨胀层，所述这些层不用辅助的结合手段就形成单一的片材，所述多层片置于污染控制装置的整块结构物和外壳之间，将所述整块结构物固定在位。

另一方面，本发明提供一种本发明的污染控制装置，它包括外壳、整块结构物或部件以及多层膨胀片，所述膨胀片至少包括(a)含第一膨胀材料的第一不可模制的挠性膨胀层，(b)含第二膨胀材料的第二不可模制的挠性膨胀层，所述第

一和第二膨胀材料是不同的, 这些层不用辅助的结合手段就形成单一的片材, 所述多层片置于污染控制装置的整块结构物 and 外壳之间, 将所述整块结构物保持在位。

- 5 另一方面, 本发明提供一种用作挡火物的挠性多层膨胀片, 它至少包括 (a) 一层含吸热填料的不可模制挠性非膨胀层, 和 (b) 一层含膨胀材料的不可模制的挠性膨胀层, 所述这些层不用辅助的结合手段就形成单一的片材。

- 10 另一方面, 本发明提供一种多层膨胀片的制造方法, 它包括如下步骤: (a) 形成第一糊浆和第二糊浆, 所述第一和第二糊浆含有无机材料, 并且至少一种所述糊浆含膨胀材料; (b) 将第一糊浆沉积在一张渗透性基片上; (c) 使所述第一糊浆部分脱水, 形成第一层; (d) 将第二糊浆沉积在所述第一层上; (e) 使所述第二糊浆脱水, 形成第二层, 所述这两层不用辅助的结合手段就形成单一的片材, 所述方法是连续方法。

- 15 一般来说, 本发明多层片的每个均匀层可占整个多层片干重的 0.3-99.7%。较好的是, 每层占片材干重的 1.5-98.5%, 最好占 8-92%, 更好占 15-85%。在一个实施方案中, 内层至少占片材干重的 50%, 最好占片材干重的约 60-85%。干重百分数可由各个糊浆的组成计算。

本发明片材适用于例如固定催化转化器和柴油机颗粒过滤器或者在建筑物中用作防火片或挡火物。当然, 可以改变片材各层的组成、厚度和宽度来适应各种最终用途。

- 20 一般来说, 本发明多层膨胀片的厚度至少为 0.1mm, 较好至少为 0.5mm, 最好至少为 1mm。用于污染控制装置的本发明多层膨胀片的具体厚度约为 2-11mm。

在用于污染控制装置时, 在受热前本发明膨胀片是挠性和弹性的, 可取来弯曲并缠绕在整块物上而不会断裂, 也不会产生裂缝。

- 25 本发明多层片还可是包括含三层或多层不可模制的挠性层的片材, 这些挠性层不用辅助的结合手段就形成单一的片材, 其中至少有一层含有膨胀材料。

在本文中术语“不用辅助的结合手段”指不使用例如树脂、粘合剂、粘合带、缝合、钉合和其它外用的结合方法。

- 30 在本文中术语“层”指具有均匀组成一定厚度的材料, 它通过先沉积组成均匀的稀糊浆, 随后至少使其部分脱水而分别形成的。本发明多层片的各层可具有相同或不同的宽度和厚度。

在本文中术语“不可模制层”指其所用材料的组成只含 10 重量%或更少的固体, 因而采用造纸技术湿铺制得的层。

在本文中术语“膨胀材料”指当受到足量的热能时，会膨胀、起泡或隆起材料。

在本文中术语“膨胀层”指含膨胀材料的层。

在本文中术语“非膨胀层”指不含膨胀材料的层。

- 5 本发明不可模制的挠性膨胀层包含能湿铺成挠性和弹性片材的材料组分。一般来说，按层的干重百分数计，本发明不可模制的膨胀层包含约 5-85%膨胀材料和少于 20%的有机粘合剂。

按层的干重计，不可模制的挠性膨胀层较好包含约 5-85%膨胀材料，约 0.5-15%有机粘合剂和约 10-65%无机纤维，最好包含约 5-70%膨胀材料，约 0.5-10 9%有机粘合剂和约 30-45%无机纤维。本发明不可模制的膨胀层还可以含有一种或多种无机填料、无机粘合剂、有机纤维及它们的混合物。

按干重百分数计，另一种不可模制的挠性膨胀层较好包含约 20-65%未膨胀的蛭石片或矿石，约 1-65%无机纤维，约 0.5-20%有机粘合剂和高达 40%的无机填料。

- 15 按干重计，另一种不可模制的挠性膨胀层较好包含约 20-90%可膨胀的石墨，约 10-65%无机纤维，约 0.5-20%有机粘合剂和高达 40%无机填料。

按干重计，另一种不可模制的挠性膨胀层较好包含约 20-90%可膨胀的硅酸钠，约 10-65%无机纤维，约 0.5-20%有机粘合剂和高达 40%无机填料。

- 20 按干重计，另一种不可模制的挠性膨胀层较好包含约 20-90%可膨胀的石墨与经处理或未经处理的未膨胀蛭石的混合物(其中可膨胀的石墨约占膨胀混合物干重的 5-95%，所述未膨胀蛭石约占膨胀混合物干重的 95-5%)，约 10-50%无机纤维，约 0.5-20%有机粘合剂和高达 40%无机填料。

- 25 可根据所需的用途选择膨胀材料。例如，对于较高的使用温度(即高于约 500℃)，未膨胀的蛭石材料是合适的，因为它们在约 300-340℃的温度范围开始膨胀，填充催化转化器中膨胀的金属外壳和整块物之间的膨胀间隙。对于低温用途(即温度低于约 500℃，如柴油机整块物即颗粒过滤器)，可使用可膨胀的石墨或可膨胀的石墨与未膨胀的蛭石材料的混合物，因为可膨胀的石墨在约 210℃开始扩展即膨胀。还可使用经处理的蛭石，它在约 290℃的温度开始膨胀。

- 30 适用的膨胀材料包括(但不限于)未膨胀的蛭石矿石、经处理的未膨胀蛭石矿石、部分脱水的蛭石矿石、可膨胀的石墨、可膨胀的石墨与经处理或未经处理的蛭石矿石的混合物、经加工的可膨胀硅酸钠(如 EXPANTROL™不溶硅酸钠，购自美国 3M 公司)及它们的混合物。对于本发明的目的，上述各种膨胀材料的例子

被认为是相互不同的，并可加以区分。所需的膨胀材料包括未膨胀的蛭石矿石、经处理的未膨胀蛭石矿石、可膨胀的石墨及它们的混合物。所需的可膨胀石墨材料的一个例子是 GRAFOIL™ 338-50 级别的可膨胀石墨片，购自 UCAR Carbon Co., Inc., Cleveland, OH。

- 5 经处理的未膨胀蛭石片或矿石包括通过例如与离子交换盐（如磷酸二氢铵、硝酸铵、氯化铵、氯化钾）或本领域已知的其它化合物进行离子交换处理的未膨胀的蛭石。

- 10 加入固定垫中的膨胀材料的数量和种类对产品的成本有很大的影响。未处理的膨胀材料（如未膨胀的蛭石）一般比经处理的膨胀材料便宜，但是它可提供不同的膨胀温度、膨胀程度和膨胀速率。本发明要求用少量膨胀材料（如占垫子总干重 0-约 30% 的膨胀颗粒）产生大的膨胀。通过将膨胀颗粒不均匀地放置在外层中或放置在垫子的外侧可获得适时并明显大的膨胀。

- 15 合适的有机粘合剂材料包括水性聚合物乳液、溶剂基聚合物溶液、聚合物或聚合物树脂（100% 固体）。水性聚合物乳液是胶乳状的有机粘合剂聚合物和弹性体，如天然橡胶胶乳、丁苯胶乳、丁腈胶乳、乙烯-乙酸乙烯酯胶乳、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物胶乳。聚合物和聚合物树脂包括天然橡胶、丁苯橡胶和其它弹性聚合物树脂。丙烯酸胶乳和聚乙酸乙烯酯有机粘合剂是适宜的。

- 20 所需的市售有机粘合剂的例子，包括购自 Rohm & Haas, Philadelphia, PA 的 PHOPLEX® HA-8（一种 45.5 重量% 固体的水性丙烯酸乳液）和购自 Air Products, Allentown, PA 的 ATRFLEX® 600BP（一种 55% 固体的水性聚乙酸乙烯酯乳液）。

适用的无机纤维包括，例如玻璃纤维、陶瓷纤维、非氧化物无机纤维（如石墨纤维或硼纤维）及它们的混合物。适用的陶瓷纤维包括硼硅铝酸盐纤维、硅铝酸盐纤维、氧化铝纤维及它们的混合物。

- 25 较好的硼硅铝酸盐纤维的例子，包括购自美国 3M 公司的 NEXTEL 312 和 NEXTEL 440。较好的硅铝酸盐纤维的例子，包括购自 Unifrax Corp., Niagara Falls, NY 的 FIBERFRAX 7000M，购自 Thermal Ceramics, Augusta, GA 的 CERAFIBER 和购自日本 Nippon Steel Chemical Company, Tokyo 的 SNSC Type 1260 D1。市售氧化铝纤维的一个较好例子是 SAFFIL™ 纤维，它是多晶氧化铝纤维，购自 ICI
30 Chemicals and Polymers, Widnes Cheshire, UK。

其它合适无机纤维的例子包括：石英纤维，它以例如 ASTROQUARTZ 的牌号购自 J.P. Stevens. Inc., Slater, NC；玻璃纤维如铝硅酸镁玻璃纤维，它以例如

S2-GLASS 的牌号购自 Owens-Corning Fiberglass Corp., Granville, OH; 碳化硅纤维, 它以例如 NICALON 的牌号购自 Nippon Carbon, Tokyo, Japan 或购自 Dow Corning, Midland, MI, 以 TYRANNO 的牌号购自 Textron Specialty Materials, Lowell, MA; 氮化硅纤维, 例如购自 Toren Energy International Corp., New York, NY 的氮化硅纤维; 细直径金属纤维, 例如 BEKISHIELD® GR90/C2/4 不锈钢纤维, 它购自 Beckaert, Zweregan, Belgium; 以 RIBTEC 的牌号购自 Ribbon Technology Corp., Gahanna, OH 的微金属纤维, 以及它们的混合物。适用的市售碳(石墨)纤维(不膨胀)包括牌号为 IM7 购自 Hercules Advanced Material Systems, Magna, UT 的纤维。

10 本发明不可模制挠性膨胀层还可含有一种或多种填料。以干重计, 填料在挠性膨胀层中的含量可高达约 90%, 较好约高达 60%, 最好高达 40%。

合适的填料和不膨胀颗粒包括, 例如玻璃颗粒, 空心玻璃小球, 惰性填料如碳酸钙, 增强和/或轻量填料如云母、珍珠岩、膨胀的蛭石、经加工的膨胀蛭石片、分层的蛭石(delaminated vermiculite), 吸热的填料如三水合铝, 六水合磷酸镁、硼酸锌和氢氧化镁以及它们的混合物。

按层的干重计, 本发明不可模制的挠性膨胀层还可含有高达约 90%, 较好含有高达约 30%, 最好含有高达约 15% 的无机粘合剂。适用的无机粘合剂例如有粘土物质如膨润土和胶体氧化硅以及它们的混合物。

按层的干重计, 本发明不可模制的挠性膨胀层还含有高达约 90%, 较好含有高达约 10%, 最好含有高达约 3% 的有机纤维。适用的有机纤维包括芳族聚酰胺纤维如 KEVLAR® 聚酰胺纤维、热粘纤维如 Hoeschst Celanese HC-106 双组分纤维、人造丝纤维、聚烯烃纤维以及它们的混合物。

其组成适合于用作本发明不可模制挠性膨胀层的膨胀片材料的其它合适例子, 包括美国专利 3,916,057(Hatch 等人)、4,305,992(Langer 等人)、4,385,135(Langer 等人)、5,254,410(Langer 等人)、4,865,818(Merry 等人)、5,151,253(Merry 等人)、5,190,522(Rogers 等人)和 5,523,059(Langer)所述的材料, 这些专利在此引为参考。

本发明多层挠性片中还可包括至少一层不可模制的挠性非膨胀层。一般来说, 所述不可模制的挠性非膨胀层可含有至少一种无机纤维、有机粘合剂、填料、有机纤维或者可含有它们的混合物。适用的非膨胀层中包括无机纤维和有机粘合剂以及有机粘合剂和有机纤维的混合物。

按干重计, 合适的不可模制挠性非膨胀层包含约 10-99.5% 无机纤维、约

0.5-20%有机粘合剂、高达90%的填料。按干重计，较好的挠性非膨胀层包含约20-99.5%无机纤维、约0.5-20%有机粘合剂、高达60%的填料。本发明不可模制挠性非膨胀层还可含有一种或多种有机纤维，无机粘合剂及它们的混合物。

适用于本发明不可模制挠性非膨胀层的无机纤维，包括上面所述的无机纤维，尤其是硅铝酸盐纤维，它以FIBERFRAX 7000M的牌号购自Unifrax Co., Niagara Falls, NY，以CERAFIBER的牌号购自Thermal Ceramics, Augusta, GA；多晶氧化铝纤维，它以SAFFIL™纤维的牌号购自ICI Chemicals and Polymers, Widnes Cheshire, UK；其它无机纤维，如玻璃纤维，氧化锆-氧化硅纤维、氧化铝晶须、购自Schuller International Co., Denver, Co的微纤维玻璃；高温玻璃纤维如购自Owens-Corning的S-2 Glass HT，以及它们的混合物。

一般来说，含大量细粒的无机纤维的价格低于不含细粒的无机纤维。但是，如美国专利4,929,429（在此引为参考）所述，不含细粒的无机纤维一般能形成弹性更好的垫子，这种垫子在所有温度下包括恢复至室温状态时，能保持吸持的力。所使用的无机纤维类型也会影响成本。一般来说，氧化铝/氧化硅无机纤维（如约50%氧化铝50%氧化硅的纤维）价格较低。

本发明的一个方面，包括不含细粒的无机纤维和含细粒的无机纤维的混合物。这种混合物较好用于非膨胀层和膨胀层中。如此使用这种混合物时，外层不含细粒的无机纤维与内层不含细粒的无机纤维具有相同的类型，外层含细粒的无机纤维与内层含细粒的无机纤维具有相同的类型。同样，内层和外层中不含细粒的无机纤维与含细粒的无机纤维的相对比例是相同的。相信这会在整个所述内层和外层中形成更为一致的热导性和比热。

按干重百分数计，所述混合物可含有至少约40%含细粒的无机纤维，最多约98%含细粒的无机纤维。在无机物含量中，细粒的含量可大于约10%，较好大于约25%，最好大于约50%，如50%纤维和50%细粒。无机纤维可以是氧化铝/氧化硅纤维，如约50%氧化铝50%氧化硅的纤维。

所述混合物可含有大于0%最多约50%的不含细粒的无机纤维，按层的干重百分数计，本发明较好含有约0-30%不含细粒的无机纤维。本发明最好使用，按无机纤维含量的干重百分数计，约25%不含细粒无机纤维，和75%含细粒无机纤维的混合物。本发明较好使用高氧化铝纤维作为不含细粒的无机纤维（如约96%氧化铝纤维）。也可使用较大量的不含细粒的无机纤维，但是本发明即使使用少量不含细粒的无机纤维也能获得有利的结果。

用于本发明不可模制的挠性非膨胀层的有机粘合剂，包括前述的有机粘合

剂，特别是天然橡胶胶乳、聚乙酸乙烯酯胶乳、丁苯胶乳、丁腈胶乳、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物胶乳。

用于本发明不可模制的挠性非膨胀层的填料，包括上面所述的填料，尤其是膨胀的蛭石、分层的蛭石、空心玻璃小球、珍珠岩、和其它填料如三水合氧化铝、
5 六水合磷酸镁，碳酸钙及它们的混合物。以干重计，在挠性非膨胀层中填料的含量最多可达约 90%，较好最多约 60%，最好最多约 40%。

用于本发明不可模制挠性非膨胀层的无机粘合剂，包括前面描述不可模制挠性膨胀层时所述的粘合剂，尤其是膨润土和其它粘土。按层的干重计，在本发明不可模制挠性层中无机粘合剂的含量最多约 90%，较好最多约 30%，最好最多
10 约 15%。

用于本发明不可模制挠性非膨胀层的有机纤维，包括前面描述不可模制挠性膨胀层时所述的有机纤维。按层的干重计，在本发明不可模制挠性层中有机纤维的含量最多约 90%，较好最多约 10%，最好最多约 3%。

可在本发明多层膨胀片的任何一层中加入其它添加剂或过程助剂，包括消泡
15 剂、表面活性剂、分散剂、湿润剂、有助于沉淀的盐、杀真菌剂和杀菌剂。一般来说，在一层或多层中这些类型添加剂的含量小于约 5% (干重)。

较好的是，本发明多层片是如下制得的：制备至少两种含所需物质的稀的水性糊浆（固体含量最好不超过 5 重量%），将第一糊浆沉积在渗透性基片（如造纸机的丝网）上；用重力和/或真空使所述第一糊浆部分脱水，形成基层或“下”
20 层；将第二糊浆沉积在部分脱水的下层上；使第二层即上层进行部分脱水；随后用例如压辊压实这两层；接着用热辊使片材完全干燥，形成最终的片材。应该理解，本发明片材的任何一层均可作为片材的下层首先制得。但是，干燥后厚度最大的层（如非膨胀的内层）最好先制得。

将一种糊浆沉积在一层已部分脱水的层上并随后脱水的步骤，使两种糊浆的
25 组分部分掺混。这种掺混会将两层持久并有效地粘结在一起，形成不能清晰区分这两层的整片片材。实际上各层组分的掺混是肉眼观察不到的，也可掺混至这样一种程度，即在两层之间形成肉眼可见的边界层或梯度层。在这两种情况下，这两层相互持久地粘结在一起，形成这两层均为整个片材一部分的单一片材。当第一层糊浆在脱水时，将第二层糊浆沉积在第一层糊浆上，在两层之间进行大量的
30 掺混。而将第二层糊浆沉积在先已部分脱水形成的层上，就形成两层明显不同但边界清晰的层，肉眼观察不到两层之间的掺混。前种情况一般是在丝网成形装置的倾斜网部上面以紧密先后顺序沉积并真空脱水两种糊浆时产生的。后种情况一

般是在丝网成形装置的倾斜网部上先沉积并真空脱水形成下层，然后在丝网成形装置的平面或平坦部上面沉积并通过高真空（通过下层）脱水上层时发生的。上层应以充分大的速度脱水，以免膨胀物或其它较高密度的填料沉淀出来。充分大的脱水速率将使各层具有均匀的组成，避免形成“掺混”层或“梯度”层。

5 一般来说，当制备糊浆时，在沉积步骤前一刻将高密度材料如膨胀物质和高密度填料（如果使用的话）以恒定的速率加入在较小体积混合容器中的糊浆中。随即将含填料和膨胀物质的糊浆充分搅拌，防止在形成层之前这些颗粒在混合容器中沉淀。沉积在网上以后这种糊浆应立即部分脱水，以防高密度颗粒沉淀出来。采用糊浆的真空脱水是可取的。

10 部分脱水后就形成了多层片，干燥该片材以形成最终产物。适用的干燥方法包括本领域已知的方法，即通过压制或压辊对部分脱水的多层片进行湿压，随后使片材穿过热辊，进行强制热空气干燥。

15 本发明多层片可用一种长网造纸机制造，该造纸机具有倾斜的和平的网部，除了常规装有的一个料箱外，还另有第二个料箱。本发明多层片还可由任何市售的用于制造多层片材的倾斜的丝网成形装置制得，如购自 Sandy Hill Corp., Hudson Falls, NY 的 DOUMAT™ DELTAFORMER™。较适用的长网造纸机同时具有一个倾斜的网区和相邻的一个平的即水平的网区，在这个水平网区上“第二”层的糊浆可从第二料箱沉积至下层上，随后真空脱水。

20 另外，本发明多层片还可包括边缘保护材料。合适的材料包括如美国专利 5,008,086 (Merry)（在此引为参考）所述缠绕在边缘上的不锈钢丝网和编织的或绳状的陶瓷（即玻璃、结晶陶瓷或玻璃陶瓷）纤维编织物，或者美国专利 4,156,522 (Close 等人)（在此引为参考）所述的金属丝线材料。边缘保护材料还可如 EP 639 701 A1 (Howorth 等人)、EP 639 702 A1 (Howoeth 等人)、和 EP 639 700 A1 (Stroom 等人)（均在此引为参考）所述由含玻璃颗粒的组合物制得。

25 另一方面，本发明提供一种使用本发明多层片的污染控制装置，如催化转化器或柴油机颗粒过滤器。图 1 表示与授予 Merry 等的美国专利 4,865,818 相似的一个催化转化器 10，但是其中装有本发明一个实施方案的多层片。所述催化转化器 10 含有通常涂覆在整块结构物 20 上的催化剂，所述整块物 20 固定在转化器 10 之中。尽管可使用金属整块物，但是整块物 20 通常是陶瓷的。催化剂促使汽车尾气中的一氧化碳和烃类进行氧化，并还原汽车尾气中的氮氧化物，控制大气污染。

30

催化转化器 10 包括金属外壳 11，外壳 11 中装有整块结构物 20。外壳 11 具

有入口端和出口端 12 和 13。

整块结构物 20 中通常具有非常薄的室壁以提供大的表面积，因此它强度小，容易破裂。整块结构物 20 的热膨胀系数一般比其外面的金属外壳 11（通常是不锈钢的）的热膨胀系数小一个数量级。为了避免整块物 20 由于热冲击和振动导致的破裂，要补偿这种热膨胀的差异，并为了防止尾气在整块物 20 和金属外壳 11 的间隙中穿过，就将本发明膨胀片的垫子 30 置于整块结构物 20 和金属外壳 11 之间。片材 30 具有第一端 31 和第二端 32。

外壳 11（也称为包装罐或罩壳）可由本领域中已知用于这种用途的合适材料制成，通常由金属制成，较好是用不锈钢。

合适的催化转化器元件 20（也称为整块物）是本领域已知的，可以由金属或陶瓷制成的整块物。整块物或元件 20 用于承载转化器 10 用的催化剂物质。适用的催化转化器元件公开在例如美国专利 RE 27,747 (Johnson) 中，该专利在此引为参考。

陶瓷催化转化器元件可例如由 Corning Inc., Corning, NY 和 NGK Insulator Ltd., Nagoya, Japan 购得。例如一种陶瓷的蜂窝状催化剂载体可以 CELCOP 的牌号从 Corning Inc 购得，以 HONEYCERAM 的牌号从 NGK Insulator Ltd. 购得。金属催化转化器元件可从 Behr GmbH and Co., Germany 购得。

本发明整块物 20 可是极薄室壁的陶瓷元件。在本文中术语“极薄室壁的”整块物是室壁厚度小于 6 密尔（小于 0.15mm）的整块物。极薄室壁的整块物 20 较好是壁厚为 4 密尔或更小（0.10mm 或更小）的整块物，如 4/400、4/600、4/900、3/600、3/900 或 2/900 整块物。

催化整块物的详细描述可参见例如 Umehara 等人的“陶瓷基材的进展：通过高陶瓷表面积和低热容量改进催化性能” Paper No. 971029, SAE Technical Paper Series, 1997; Stroom 等人的“用于汽车催化转化器包装设计的系统方法” Paper No. 900500, SAE Technical Paper Series, 1990; Howitt 的“作为整块催化剂承载体的薄室壁陶瓷” Paper 800082, SAE Technical Paper Series, 1980; 和 Howitt 等人的“单块蜂窝状汽车催化转化器中的流体效应” Paper No. 740244, SAE Technical Paper Series, 1974。

涂覆在催化转化器元件上的催化剂物质包括本领域已知的一些催化剂，例如金属如钨、钼、铈、铈、铈、铈、铈和铂，以及金属氧化物如五氧化钒和二氧化钛。催化剂涂层的详细描述可参见美国专利 3,441,381 (Keith 等人)。

图 2 表示与授予 Fischer 等人的美国专利 5,174,969 相似的柴油机颗粒过滤

器 40, 但是其中装有本发明一个实施方案的多层片。柴油机颗粒过滤器即捕集器 40 是一种壁流过滤器, 它包括内有一束细管的蜂窝状整块结构物 42。催化剂通常涂覆在固定于柴油机颗粒过滤器 40 中的整块结构物 42 中。该催化剂能促使一氧化碳和烃类氧化, 并还原柴油机发动机尾气中的氮氧化物, 控制大气污染。

5 柴油机颗粒过滤器 40 包括金属外壳 44 和装于该外壳中的整块结构物 42。外壳 44 具有入口端和出口端 46 和 48。整块结构物 42 一般具有很薄的管壁以提供大的表面积, 因此它强度较小, 并容易破裂。整块结构物 42 的热膨胀系数比其外面的金属 (通常是不锈钢) 外壳 44 的热膨胀系数小一个数量级。为了避免整块物 42 由于热冲击和振动导致的破裂, 要补偿热膨胀的差异, 又为了防止尾气
10 在整块物 42 和金属外壳 44 的间隙中穿过, 将本发明膨胀片的垫子 50 置于整块结构物 42 和金属外壳 44 之间。

适用的整块型柴油机颗粒过滤器元件 42 通常是壁流式过滤器, 它由蜂窝状多孔结晶陶瓷 (如堇青石) 材料组成。蜂窝状结构中的相隔的一些管通常是堵塞的, 结果尾气从一个管进入, 被强制透过该管的多孔壁而从另一个管穿出该结构
15 物。柴油机过滤器元件 42 的尺寸取决于具体的用途。适用的柴油机过滤器元件可购自例如 Corning Inc., Corning, NY 和 NGK Insulator Ltd., Nagoya, Japan。适用的柴油机过滤器元件可参见 Howitt 等人的“陶瓷的蜂窝状柴油机颗粒过滤器” Paper No. 810114, SAE technical paper Series, 1981。

在使用时, 对于催化转化器 10 或柴油机颗粒过滤器 40, 以相同的方式将本
20 发明多层片 30、50 置于整块物 20、42 和外壳 11、44 之间。放置时可将本发明多层片 30、50 缠绕在整块物 20、42 的周边上, 将经缠绕的整块物塞入外壳 11、44 之中, 然后密封外壳 11、44。膨胀多层片 30、50 将整块物 20、42 固定在外壳 11、44 之中, 并对整块物 20、42 和外壳 11、44 之间的间隙起密封作用, 防止尾气绕过整块物 20、42。

25 多层片 30、50 在整块物 20、42 和外壳 11、44 之间受到明显压缩作用。例如, 多层片的厚度一般是周边间隙厚度的 100-400%。由于多层片 30、50 受到压缩, 就形成了初始固定压力, 该压力较好为约 20-500kPa。该压力还使多层片的密度增至约 0.3-0.6g/cc, 较好约 0.4-0.5g/cc, 最好约 0.45g/cc 的固定密度。

作为垫子的多层片 30、50 中包括 (a) 至少一层不可模制的非膨胀或膨胀挠性
30 层; 和 (b) 不可模制的含膨胀材料的挠性膨胀层, 所述这些层不用辅助的结合手段就形成单一的片材。

适合于作为催化转化器 10 的多层片 30 的一个例子, 包括含陶瓷纤维和有机

粘合剂的不可模制挠性非膨胀层, 和含未膨胀的蛭石、陶瓷纤维和有机粘合剂的不可模制挠性膨胀层。

适合于作为柴油机颗粒过滤器 40 的多层片 50 的一个例子, 包括含陶瓷纤维、未膨胀的蛭石和有机粘合剂的第一不可模制挠性膨胀层, 含陶瓷纤维、可膨胀的石墨和有机粘合剂的第二不可模制挠性膨胀层。

多层片在外壳和整块物之间的放置方位取决于片材层的组成。例如, 含膨胀材料(如可膨胀的石墨)的本发明片材的膨胀层较好是贴着柴油机整块物放置。因为柴油机颗粒过滤器通常加热到的温度低于大约 500℃, 而可膨胀石墨在约 210℃的温度开始膨胀。

在污染控制装置的使用过程中, 固定垫应在所有工作温度下经过许多次热循环后仍能保持弹性。一方面, 本发明多层片形成的最大固定压力约小于 500kPa, 最小的固定压力约大于 15kPa。最小的固定压力还最好约大于 20kPa。另一方面, 本发明多层片受冲蚀的速率很低, 例如初始冲蚀速率约小于 0.1g/小时, 较好约小于 0.05g/小时, 最好约小于 0.01g/小时或更小。

另一方面, 本发明提供一种适用于作为挡火物的多层片, 用来防止火焰通过建筑物墙壁、地板和天花板中的通道进行扩散。

适用于作为挡火物的多层膨胀片的一个例子, 包括含未膨胀的蛭石、有机粘合剂和三水合氧化铝的第一不可模制挠性膨胀层和含可膨胀的石墨、有机粘合剂和三水合铝的第二不可模制挠性膨胀层, 所述这两层无需使用辅助结合手段就形成单一的片材。

用作挡火物的所述多层片材的一个例子包括含三水合氧化物的不可模制挠性层(参见美国专利 4,600,634, 在此引为参考), 和含膨胀材料的不可模制挠性膨胀层, 所述这两层无需使用辅助结合手段就形成单一的片材。

使用时, 作为挡火物的本发明多层片, 其放置的方位最好使含膨胀材料的层面向最可能受热的那一面。

本发明还包括具有三层或多层的膨胀片, 其中至少一层含有膨胀材料, 并且相邻的两层较好具有不同的组成。

真实条件固定试验(RCFT)

RCFT 是一个模拟含整块物(金属或陶瓷)的催化转化器或柴油机颗粒捕集器在常规运行时的真实条件的试验, 在此试验中测定在这些模拟的常规运行条件下固定材料产生的压力。

将两块 50.8×50.8mm 分别控制加热的不锈钢板各自加热至不同的温度，分别模拟金属外壳和整块物的温度。此时，两块板之间的间距即间隙(其中装有固定材料)尺寸增加，增加的值根据所述类型催化转化器的温度和热膨胀系数计算得到。两块板的温度和间隙列于下表 1 和 2。用计算机控制的带张力计(购自 MTS Systems Corp., Research Triangle Park, NC)的负荷架(load frame)测定固定材料所施加的压力。

表 1

整块物温度(℃)	外壳温度(℃)	间隙变化(cm)
25	25	0.0000
63	30	0.0001
100	35	0.0003
150	40	0.0003
200	55	0.0012
200	120	0.0068
200(保温)	120	0.0068
150	90	0.0046
100	60	0.0024
63	42	0.012
25	25	0.000

10 上表 1 的条件是模拟一个具有 409 不锈钢外壳的 12.7cm 直径的陶瓷整块物，它对含陶瓷整块物的柴油机催化转化器的条件是有代表性的。

表 2

时间	整块物温度(℃)	外壳温度(℃)	间隙变化(cm)
a	25	25	0.0003
b	100	25	0.0003
c	150	30	0.0003
d	200	35	0.0003
e	250	38	0.0003
f	300	40	0.0003
g	350	45	0.0003
h	400	50	0.0003
I	450	60	0.0003
j	500	70	0.0003
k	550	85	0.0013
l	600	100	0.0025
m	650	125	0.0038
n	700	150	0.0051
o	750	185	0.0076
p	800	220	0.0102
q	850	325	0.0165
r	900	430	0.0229
s	900	480	0.0267
t	900	530	0.0305
u	900(保温)	530	0.0305
v	850	502	0.0292
w	800	474	0.0279
x	750	445	0.0254
y	700	416	0.0229
z	650	387	0.0216
aa	600	358	0.0203
bb	550	329	0.0191
cc	500	300	0.0178
dd	450	275	0.0165
ee	400	250	0.0152
ff	350	215	0.0127
gg	300	180	0.0102
hh	250	155	0.0089
ii	200	130	0.0076
jj	150	95	0.0051
kk	100	60	0.0025
ll	50	50	0.0003

上表 2 的条件是模拟一个具有不锈钢外壳的陶瓷整块物，初始间隙为 4mm，它对一个完整加热和冷却过程中汽车催化转化器中的条件是有代表性的。例如，表 2 的条件模拟一个循环，它是例如汽车发动行驶一定距离过程中发动机充分受热，随后关闭发动机使之完全冷却至环境条件的循环。在机动车的寿命期间，这种热循环通常进行千百次。

图 3 和图 4 是上表 2 真实条件固定试验的图示。对真实催化转化器中存在的热条件如何的详细了解，有助于理解与现有的固定垫相比本发明固定垫的改进作用。

在任何具体时刻填充有固定材料的间隙大小与陶瓷整块物的操作温度之间的关系是一种复杂的非线性现象。如图 3 所示，在整个热循环中的间隙变化可分成三个基本部分。在起初低温加热过程中（即在发动机初始运转阶段，从温度/时间点“a”至温度/时间点“j”），间隙具有不变部分 60。在高温加热过程中（即由温度/时间点“k”至温度/时间点“u”，此时发动机达到稳定状态的热运行条件），间隙经历了高增大部分 62。间隙高增大部分 62 于 T_s 温度开始，该温度是间隙尺寸开始显著增大时整块物的最低温度。在冷却过程中（即关闭发动机使之冷却后，由温度/时间点“v”至环境温度），间隙经历了一个稳定的减小部分 64。发现如果发动机未运转整个热循环，或者发动机完全冷却前又开始运转，则各部分 60、62、64 将混合在一起。

间隙变化和陶瓷整块物的温度之间的关系可参见图 4 作进一步说明。选定的温度/时间点时的整块物表面温度和外壳表面温度是根据真实发动机加热和冷却催化转化器的过程中进行的测定得到的。在发动机加热/冷却循环过程中在固定垫中各径向位置的温度与时间的关系是根据几个假设模拟出来的。

整块物 20 的壁的位置随着温度的上升按照其热膨胀系数径向地朝外移动，这种移动决定线 68 的斜率。由于整块物 20 较低的热膨胀系数，在 25-900℃的加热过程中，整块物 20 壁的位置很少变化。外壳 11 内壁的位置也随温度而径向朝外移动，但是由于其较大的热膨胀系数而以较大的趋势径向朝外移动。由于其较大的热膨胀系数，在 25-530℃的加热过程中外壳内壁 11 的径向位置明显发生变化。

由于整块物 20 和固定垫 30 之间界面上的接触热阻，据信至少在加热过程中存在一个温度差 72。同样，由于在固定垫 30 和外壳 11 的内壁之间也存在接触热阻，据信至少在加热过程中也存在温度差 74。在稳定状态（温度/时间点“u”）和冷却过程（温度/时间点“v”至“11”）也存在接触热阻，但是据信这时产生

的温度差小得多。接触热阻和形成的温度差 72、74 的大小是未知的，它将随体系的不同而异，取决于固定垫 30 的材料和陶瓷整块物 20 及外壳 11 的材料之间的分子相互作用。与整块物 20 至外壳 11 的总温度差相比，可以认为温度差 72、74 是很小的。

- 5 为简单起见，认为固定垫内的温度分布为线性下降。可以理解，在大多数催化转化器体系中热传递的径向特性将使各个温度分布线为一曲线，但是由于垫子 30 的半径远小于其厚度而使温度分布曲线的曲率非常小。另外，热传递是瞬态的，它也会影响垫子 30 内温度分布的曲率程度。图 4 所示的温度分布是基于固定垫 30 内恒定的热传导系数值并且在垫子 30 中不存在任何界面的假设。尽管所述
10 的假设会因垫子的具体情况而改变，但是图 4 所示的温度分布线已足以说明本发明。

当陶瓷整块物 20 开始加热时，在固定垫 30 中形成了与时间有关的温度梯度。在整块物 20 由 25℃(环境温度)加热至 500℃时(即由时间点(time interval)“a”至时间点“j”， $T_a=475^{\circ}\text{C}$)，外壳 11 的温度仅由 25℃较小地增加至 70℃
15 ($T_b=45^{\circ}\text{C}$)。大多数来自整块物 20 的最初热量并不直接递传输至外壳 11，而是被固定垫 30 吸收而升高其温度，吸收的热量与固定垫的比热有关。另外，不是立即发生通过固定垫 30 的热传导，而是根据固定垫 30 的热传导系数需要一段时间。这些因素使热量由整块物 20 传递至外壳 11 有一个热“延迟”。

金属外壳 11 的热膨胀系数是陶瓷整块物 20 的热膨胀系数的大约 10 倍。在
20 温度/时间点“a”至“j”的过程中， T_a 和 T_b 的差异被整块物和外壳热膨胀系数之间的差异抵销，间隙基本保持不变。

在发动机达到稳定的热运行条件时的高温加热过程中，所述热“延迟”效应减小乃至消失，结果使外壳 11 的温度显著升高。在将整块物 20 由 550℃升至 900℃(即由时间点“k”至时间点“u”， $T_k=350^{\circ}\text{C}$)的过程中，外壳 11 温度升高的
25 幅度较大，即由 85℃升至 530℃($T_k=445^{\circ}\text{C}$)。此时金属外壳 11 较高的热膨胀系数结合其较大的温度变化，所以间隙显著增大。

在冷却过程中，整块物 20 已不产生热量，温度分布取决于催化转化器中所储存热量散逸所需的时间。在固定垫 30 的内壁和外壁同样可见热“延迟”效应，固定垫 30 中的温度分布具有颇为平缓的斜度。在将整块物 20 由 900℃冷却至 50℃(即由时间点“u”至时间点“11”， $T_u=850^{\circ}\text{C}$)的过程中，外壳 11 的温度同步地由 530℃降至 50℃($T_u=480^{\circ}\text{C}$)。此时，金属较高的热膨胀系数结合其缓慢
30 的温度降低，所以间隙变小缓慢。

- 理想的固定垫具有的膨胀性能，应能反映在陶瓷整块物 and 外壳壁达到的各种温度情况下间隙尺寸的变化。另外，固定垫具有的弹性性能，不管受到的热循环和压缩循环如何，应能保持恒定。垫子的加热和热循环不应使其变脆或降低其抗冲蚀性。要求制得的固定垫是价廉的，同时在间隙尺寸变化的所有情况下，垫子仍保持基本恒定的固定力。本发明使膨胀材料的热膨胀性能很好地适应间隙的变化。

厚度测量

- 如下测定挠性不可模制多层片的厚度：将一个 2-1/2 英寸 (6.35cm) 直径的静负荷置于片材上对片材施加 0.7psi (4.8kPa) 的压力，然后测量片材的压缩厚度。在本文中，用这种方法测定片材或层的“厚度”，尽管片材置于陶瓷整块物 20 和金属外壳 11 的周壁之间时承受更大的压力。可在垫子 30、50 四周的任何位置比较外层的厚度和内层的厚度。

- 在会导致未膨胀的蛭石或其它膨胀材料膨胀的第一次及随后的加热循环以前进行厚度的测定。以后将进一步说明，根据垫子 30、50 以前所受的压缩和加热情况，压缩力（以及因此垫子 30、50 的未压缩厚度）会发生变化。

冷冲蚀试验

- 本试验是在比催化转化器的实际条件更严酷的条件下进行的加速试验，为的是提供垫子固定材料抗冲蚀性的比较数据。

- 将试样切割成 2.54×2.54cm 的正方形，称重，使用隔离片将其固定在两块高温 Inconel 601 钢板之间，获得 0.700±0.005g/cm³ 的固定密度。随后将该试验组件在 800℃ 加热 2 小时，然后冷却至室温。接着将已冷却的试验组件放置在一空气喷管前 3.8mm 的位置，该空气喷管以 20 周/分钟的速率沿着垫子的边缘作往返运动。在材料损耗 0.2g 或经过 24 小时后（以先达到者为准），停止试验。试验时，空气流以 305m/s 的速率冲击着垫子。将重量损耗除以试验时间得到以 g/小时 (g/hr) 为单位的冲蚀速率。

实施例

- 下列实施例均是在具有倾斜的网部及相邻的平的网部的长网造纸机上进行的。倾斜的网部以与水平成 23° 的夹角倾斜。第一料箱装在倾斜的网部上。第二料箱装在第一料箱的糊浆槽中的倾斜的网部上，或者装在平的网部上。这两个料

箱都提供有糊浆槽区，糊浆流到移动的网上的流量可以控制。将真空源或真空箱放置在料箱下面并稍微处于各个料箱的前面，以便当糊浆沉积在网上时使之脱水。当糊浆沉积在网上时，为防止密度较大的填料和膨胀颗粒发生沉淀，将真空箱接近料箱放置，以便使糊浆的脱水与糊浆在丝网上的沉积同时发生。所述长网造纸机通过传送带与一常规湿压辊、一系列常规蒸气加热的干燥辊并最后与一缠绕辊相连。使用常规泵将糊浆泵送至各个料箱，使用流量控制器控制泵送的速率。

实施例 1-5

10 在一个 Mordon Slush-Maker 中将 100 磅 (45.4kg) 陶瓷纤维 (FIBERFRAX™ 7000M, 购自 Unifrax Co., Niagara Falls, NY) 在 960 加仑 (3,634 升) 水中造浆 (slush) 一分钟。随后将纤维浆转移至 2000 加仑 (7,520 升) 的浆池中，加入 140 加仑 (526 升) 水进行稀释。边搅拌边加入 39 磅 (17.7kg) 45.5% 固体胶乳 (RHOPLEX® HA-8, 购自 ROHM & HAAS, Philadelphia, PA)。随后加入 11 磅 (5.0kg) 硫酸铝 (50% 固体) 以凝结所述胶乳。下面将该胶乳-纤维糊浆给以标号 A。

如下制得第二糊浆：将 100 磅 (45.4kg) 陶瓷纤维 (EIBERFRAX™ 7000M) 在 960 加仑 (3,634 升) 水中制浆并混合 1 分钟。向该纤维浆中加入 43 磅 (19.5kg) 膨胀的蛭石 (ZONOLITE® #5, 购自 W. R. Grace Co., Cambridge, MA) 并混合至分散为止。将该纤维-膨胀蛭石的糊浆泵入 1500 加仑 (5,678 升) 浆池中并加入 140 加仑 (526 升) 水进行稀释。边搅拌边加入 39 磅 (17.7kg) 胶乳 (RHOPLEX® HA-8, 45.5% 固体)，随后加入 11 磅 (5.0kg) 明矾 (50% 固体) 以凝结该胶乳。下面将该糊浆给以标号 B。

将 A 糊浆和 B 糊浆分别量入 50 加仑 (189 升) 的混合容器中，向所述容器中加入粒径为 20-50 目的未膨胀蛭石 (下面称之为“V”) 和可膨胀的石墨 (GRAFOIL® Grade 338-50 可膨胀石墨片, 购自 UCAR Carbon Co., Inc., Cleveland, OH, 下面称之为“G”)，并以足够的速率加入 A 和/或 B 糊浆中混合之，保持基本均匀的浓度。使用在足够速度下旋转的三叶片搅拌器连续搅拌含膨胀材料的糊浆，使膨胀材料悬浮在糊浆中。以不同的流量计量加入糊浆和颗粒到上层或下层的料箱中，使将制成的多层片具有所需的干重组成和厚度。使用水平旋转的混合辊连续地搅拌装在下层料箱中的糊浆。如上所述两个料箱均装在网的倾斜部上。将网的速度保持在约 2 英尺/分钟 (0.61 米/分钟)，以约 5 加仑/分钟 (18.9 升/分钟) 的流量将 A 和 B 糊浆泵入各个料箱中，以便获得所需层的单位重量和厚度。

向糊浆施加足够的真空度获得成形并脱水的层。随后将脱水的多层片通过压辊湿压、干燥辊干燥，接着缠绕在缠绕架上形成连续的卷材。实施例 1-5 片材的总厚、片材和层的单位重量以及 V 和 G 在各层中的干重百分数列于下面的表 3。

5 实施例 6

在一个 Mordon Slush-Maker 中将 75 磅 (34.1kg) 陶瓷纤维 (FIBERFRAX™ 7000M) 在 400 加仑 (1514 升) 水中造浆 90 秒。随后转移至 2000 加仑 (7,520 升) 的浆池中。再将另 75 磅 (34.1kg) 陶瓷纤维 (FIBERFRAX™ 7000M) 如上所述造浆，转移至该 2000 加仑 (7570 升) 浆池中，用 250 加仑 (946 升) 清水稀释该合并的浆料。边搅拌边向浆池中加入 22 磅 (10kg) 胶乳 (AIRFLEX™ 600BP, 55% 固体)、3.3 磅 (1.5kg) 液态铝酸钠 (NALCO™ 2372, 购自 Nalco Chemical, Naperville, IL) 和 3.1 盎司 (0.09 升) 消泡剂 (FOAMASTER™ III, 购自 Henkel Co., Edison, NJ)。2-3 分钟后，测得混合物的 pH 为 5.6。接着，用等体积的水稀释 23 磅 (10.4kg) 硫酸铝 (50% 固体) 溶液，随后边搅拌边将其加入浆池中形成糊浆。下面将该糊浆给以标号 C。

随后将 200 加仑 (757 升) C 糊浆泵入 1500 加仑 (5678 升) 浆池中并加入 200 加仑 (757 升) 水进行稀释。从此浆池中抽取 5 加仑 (189 升) 糊浆。下面将得到的这个糊浆给以标号 D。边搅拌边向 D 糊浆中加入 50 磅 (22.7kg) 可膨胀的石墨 (G) (GRAFOIL™ Grade 338-50 可膨胀石墨片)。此时向装在 2000 加仑 (7570 升) 浆池中余下的 C 糊浆中加入 3.4 盎司 (0.1 升) 红色颜料 (GRAPHTOL™ 红色颜料分散液，购自 Sandoz Colors and Chemicals East Hanover, NJ)。除了从浆池底部出口经一 2 英寸 (5.1cm) 的软管对糊浆进行循环以外，还在两个浆池中保持连续的搅拌，搅拌速率应足以使糊浆中的固体保持悬浮。

接着将 C 糊浆以足以保持所需的底层单位重量的流量计量输送至 50 加仑 (189 升) 容量的混合容器中。向该混合容器中加入未膨胀的蛭石 (V)，加入的流量应足以使蛭石在片材底层中具有所需的比例。这些比例是如下获得的：先测得不含蛭石形成的层的单位重量，随后在向混合容器中加入未膨胀的蛭石前调节流入该混合容器的 C 糊浆的流量，接着调节未膨胀的蛭石的加入速率，获得所需的最终底层的单位重量。

通过重力作用将 “C” +V 糊浆从混合容器中加入装在上述长网造纸机倾斜网部上的第一料箱中，以 26.4 英寸 (67.1cm)/分钟的丝网速率形成 12 英寸 (30.5cm) 宽的层。将 “D” +G 糊浆输送至装在长网造纸机平网部上的第二料箱。在 “D” +G

糊浆输送到的位置透过底层保持足够的真空，使糊浆部分脱水，形成约含 70 重量%可膨胀石墨的不可模制挠性层。实施例 6 描述于下表 3 中。

表 3

实施例	层	糊浆 ¹	单位重量 ² (g/m ²)	厚度 ³ (mm)
1	顶层	B+10%V	752	(7.0)
	底层	A	1152 (1904)	
2	顶层	B+10%V	752	(7.3)
	底层	A+54%V	2477 (3229)	
3	顶层	A	1108	(7.6)
	底层	A+54%V	2477 (3229)	
4	顶层	A+61%G	900	(5.3)
	底层	A+54%V	2477 (3377)	
5	顶层	A+61%G	1290	(6.7)
	底层	A+54%V	2477 (3767)	
6	顶层	D+70%G	560	(6.1)
	底层	C+37%V	2390 (2950)	

- 5 1. V=未膨胀的蛭石；G=可膨胀的石墨；(%)=按层干重计的百分数。
 2. 两层的总单位重量列于括号中。
 3. 两层的总厚度列于括号中。

10 所有上述多层片均是挠性和弹性的，并且片中的两层粘结在一起，在该两层的界面上不能清晰地区分该两层。各个实施例的多层片均能在操作时不会断裂或开裂。上述实施例还证实，这种挠性和弹性多层片可使用连续方法制得，与使用粘合剂或其它辅助结合手段将多层片结合在一起的方法相比，本方法成本更低，效率更高。

实施例 7

用上述的真实条件固定试验(RCFT)试验并比较上述实施例 6 试样和下面比较例 1 试样的固定压力。在 RCFT 中使用的温度对于在柴油机催化转化器中测得的温度是有代表性的。比较例 1(C1)是一块 4070g/m^2 (名义) 的单层, 含未膨胀蛭石的低温膨胀陶瓷纤维片, 它以 INTERAM 的牌号购自美国 3M 公司。实施例 6 试样和 C1 试样的初始固定密度分别为 0.9 和 1.0g/cm^3 。

实施例 6 试样和 C1 试样的 RCFT 结果列于下表 4。试验结果表明, 本发明多层片在所示温度范围内比比较例 1 片材能提供更高的压力即固定力。

10

表 4

整块物温度 ($^{\circ}\text{C}$)	外壳温度 ($^{\circ}\text{C}$)	间隙变化 (cm)	实施例 6 压力 (kPa)	比较例 1(C1)压力 (kPa)
25	25	0.0000	291.5	215.6
63	30	0.0001	231.2	162.1
100	35	0.0003	228.0	160.9
150	40	0.0003	223.1	152.5
200	55	0.0012	155.8	94.3
200	120	0.0068	101.1	57.8
200(保温)	120	0.0068	117.2	47.8
150	90	0.0046	115.5	49.9
100	60	0.0024	130.1	57.9
63	42	0.0012	140.4	65.4
25	25	0.0000	146.2	76.1

实施例 8

如上面实施例 1-5 所述, 制得在顶层含未膨胀蛭石和可膨胀石墨并在底层含未膨胀蛭石的多层片。实施例 8 描述在下表 5 中。

15

表 5

实施例	层	糊浆 ¹	基本重量 ² (g/m ²)	厚度 ³ (mm)
8	顶层	A+33%V+22%G	526	(5.3)
	底层	A+55%V	2733	
			(3259)	

1. V=未膨胀的蛭石；G=可膨胀的石墨；(%)=按层干重计的百分数。

2. 两层的总单位重量列于括号中。

3. 两层的总厚度列于括号中。

5

实施例 8 的多层膨胀片是挠性的，并能在操作时不会断裂或开裂。实施例 8 的多层片在两层的界面上也无法清晰地区分。

实施例 9

10 按 RCFT 使用上述用于汽车催化转化器的温度升降情况，试验并比较上述实施例 8 试样和下面比较例 2 试样的固定力。比较例 2(C2)是一块 3100g/m² (名义)单层，含未膨胀经处理的蛭石的膨胀陶瓷纤维片，它以 INTERAM 100 型的牌号购自美国 3M 公司。实施例 8 试样和 C2 试样的初始固定密度为 1.0g/cm³。

15 实施例 8 试样和 C2 试样的 RCFT 结果列于下表 6。试验结果表明，实施例 8 的多层膨胀片在所示温度范围内比比比较例 2 片材能提供更高的固定压力或固定力，并在低温下(25-400℃)提供更低的压力降。

表 6

整块物温度 (℃)	外壳温度 (℃)	间隙变化 (cm)	实施例 8 压力 (kPa)	比较例 2(C2) 压力 (kPa)
25	25	0.0003	310	183
100	25	0.0003	259	101
150	30	0.0003	251	93
200	35	0.0003	226	80
250	38	0.0003	220	70
300	40	0.0003	246	65
350	45	0.0003	330	80
400	50	0.0003	434	123
450	60	0.0003	370	142
500	70	0.0003	380	184
550	85	0.0013	393	227
600	100	0.0025	448	282
650	125	0.0038	540	357
700	150	0.0051	640	442
750	185	0.0076	713	526
800	220	0.0102	787	626
850	325	0.0165	1021	853
900	430	0.0229	1251	1022
900	480	0.0267	1184	983
900	530	0.0305	1152	959
900(保温)	530	0.0305	944	869
850	502	0.0292	914	804
800	474	0.0279	869	800
750	445	0.0254	903	829
700	416	0.0229	940	904
650	387	0.0216	889	808
600	358	0.0203	830	770
550	329	0.0191	788	737
500	300	0.0178	682	635
450	275	0.0165	640	619
400	250	0.0152	529	475
350	215	0.0127	418	432
300	180	0.0102	289	306
250	155	0.0089	162	173
200	130	0.0076	76	96
150	95	0.0051	56	83
100	60	0.0025	68	83
50	50	0.0003	88	108

固定压力具有一个第一循环最小值（在温度/时间点“f”），它可用由初始固定压力减小的百分数进行数字表征：

$$(183-65) / 183 = 64\%$$

- 5 固定压力具有一个由温度/时间点“f”至温度时间点“r”的显著增加，这与未膨胀的蛭石材料加热至高于其约 300-340℃的膨胀温度 T_{int} 有关。固定压力具有一个第一循环最大值（在温度/时间点“r”），它可用由初始固定压力增加的百分数进行数字表征：

$$(1022 - 183) / 183 = 458\%$$

- 10 该第一循环最大值表示在第一循环过程中在温度/时间点“r”膨胀材料基本上已完全膨胀，此时外壳温度为 430℃。固定压力降至（即具有第一循环损失）循环后环境条件下的固定压力。第一循环损失约为 41%。所述第一循环损失是由于垫材料经历过的高压缩/加热过程的滞后效应造成的。

- 15 比较例 2 的其它 RCFT 结果也列于图 5。该 RCFT 是在另一种不同的 INTERAM 100 型垫子（购自美国 3M 公司）上进行的，由于固定密度稍有不同，其初始固定压力比表 6 所列的值高一些（即约 300kPa 而非 183kPa）。第一循环最小值 76 约为 60%，第一循环最大值 78 约为 305%，第一循环的损失可数字地表征为初始固定力的下降百分数：

$$(300 - 146) / 300 = 51\%$$

- 20 图 5 还列出了比较例 2 固定垫随后的一些热/压缩循环。随后循环的固定压力最小值 82 可数字地表征为初始固定力的下降百分数：

$$(300 - 90) / 300 = 70\%$$

还可用随后循环的最小值 82 求出第二循环的损失，它可数字表征为循环后在环境条件下固定压力 80 的下降百分数：

$$(145 - 90) / 145 = 38\%$$

- 25 理想的固定垫应使第一循环最小值，第一循环最大值，第一循环损失，随后循环最小值和第二循环损失尽可能接近 0%（即尽可能接近恒定的固定压力）。

实施例 10-16

在一个 Mordon Slush-Maker 中将 15 磅(6.3kg) 50%氧化硅、50%氧化铝散料(bulk)(约含 50%纤维、50%细粒, 牌号为 KAOWOOL® HA Bulk, 购自 Thermal Ceramics, Augusta, GA)和 4.2 磅(1.9kg)基本不含细粒的 96%氧化铝纤维

- 5 (SAFFIL® LDM, 购自 ICI Chemicals and Polymers, Widnes Cheshire, UK) 在 400 加仑水(1514 升)中制浆 65 秒。将此纤维浆转移至 1500 加仑(5679 升)浆池中, 然后加入 300 加仑(1136 升)清水进行稀释。边搅拌边加入 6 磅(2.7kg)丙烯酸乙酯乙酸乙烯酯(acrylic ethyl vinyl acetate)的胶乳粘合剂(55%固体, AIRFLEX® 600BP, 购自 Air Products, Allentown, PA)。随后加入 6 磅(2.7kg)
- 10 称为造纸明矾的硫酸铝水溶液(50%固体)以凝结该胶乳。还加入 2/3 盎司(20ml)消泡剂(FOAMASTER®III, 购自 Henkel Corp., Edison NJ)和 7 磅(3.2kg)0.1%液体聚丙烯酰胺絮凝剂(NALCO® 7530, 购自 Nalco Chemical Co. of Naperville, IL)。下面将该胶乳-纤维糊浆给以标号 E。

- 将 E 糊浆分成两份, 第一份约占糊浆的 80%, 第二份约占糊浆的 20%。称
- 15 出适量筛目粒径为 18-50 目的未膨胀蛭石(购自 Cometals, Inc.), 以能保持基本恒定浓度的速率将其混入第二份 E 糊浆中。持续搅拌含有此可膨胀颗粒的 E 糊浆使颗粒悬浮在糊浆中。

- 将第一份 E 糊浆导入底层料箱中, 将含可膨胀颗粒的第二份 E 糊浆份导入顶层料箱中, 用以制备具有所需干重组成的多层片材。丝网的速度保持在约 1.7 英尺/分钟(0.52m/min), 以总流量约 16 加仑/分钟(61 升/分钟)将这两份糊浆泵入各个料箱以便获得所需的层干重和厚度。向糊浆施加足够的真空度获得成形和脱水的两层。随后使脱水的多层片材在湿状态下通过压辊, 使用干燥辊干燥, 接着在缠卷架上缠卷成卷。实施例 10-14 的可膨胀颗粒在各层和片材中的干重百分数, 各层和总片材的厚度以及各层和总片材的单位重量列于下表 7 中。
- 20

表 7

实施例	层	可膨胀颗粒含量	单位重量(g/m ²)	厚度(mm)
10	顶层	0%	265	1.4
	底层	0%	1100	5.8
	总计	0%	1365	7.2
11	顶层	31%	384	1.3
	底层	0%	1100	5.6
	总计	8%	1365	6.9
12	顶层	45%	480	1.1
	底层	0%	1100	5.5
	总计	13.6%	1580	6.6
13	顶层	50%	525	0.9
	底层	0%	1100	5.4
	总计	16%	1625	6.3
14	顶层	63%	720	1.1
	底层	0%	1100	5.2
	总计	25%	1820	6.3

实施例 10-14 的 RCFT 结果列于图 6-10。对于各个试样，RCFT 均进行多次热/压缩循环。随后循环的试验结果与各个第一次循环的试验结果显著不同。尽管
5 间隙变化基本相同，与前面的热/压缩循环无关，但是垫子产生的压力明显发生变化。也就是说，各个垫子以前的热和压缩经历明显影响在随后加热循环中的固定压力。

可以认为，有几个相互关联的作用会使垫子以前的热和压缩经历导致固定压力明显变化。对于未膨胀的蛭石和已膨胀的蛭石，其膨胀量明显不同。尽管未膨
10 胀的蛭石在第一次达到其膨胀温度 T_{in} 时会明显膨胀，但是在随后的热循环中其膨胀性能明显下降。高压缩力会明显影响垫子中的纤维基质。垫子中的高压缩力，尤其在与高温相结合时，会导致纤维的显微损伤、收缩和/或压缩硬化，使得纤维基质弹性下降，因此在经受高的固定压力/温度后其固定压力下降。压缩和高温循环在纤维基质上的作用还会改变垫子的防冲蚀性能和垫子的热导性。

15 实施例 10-14 各个试样的第一循环最小值、第一循环最大值、第一循环损失、随后循环最小值和第二循环损失列于下表 8 中。

表 8

实施例	第一循环 最小值	第一循环 最大值	第一循环 损失	随后循环 最小值	第二循环 损失
C2(图 5)	60%	305%	52%	70%	38%
10(图 6)	98%	0	50%	99%	99%
11(图 7)	67%	0%	48%	91%	84%
12(图 8)	62%	2%	52%	81%	63%
13(图 9)	63%	2%	54%	75%	45%
14(图 10)	87%	69%	68%	78%	32%

理想的固定垫能将第一循环最小值，第一循环最大值，第一循环损失，随后循环的最小值和第二循环损失尽可能降至 0%（即恒定的固定压力）。与也含有膨胀材料的比较例 2 相反，本发明将第一循环最大值降至约小于 100%，较好降至约小于 50%，最好降至约小于 10%。与含有相同纤维混合物但无膨胀层的实施例 10 相反，本发明将第一循环最小值降至小于约 90%，最好降至小于约 75%。与实施例 10 相反，本发明将随后循环最小值降至约小于 95%，较好降至约 90% 或更小，最好降至约 75% 或更小。同样与实施例 10 相反，本发明将第二循环损失降至约小于 95%，较好降至约小于 85%，最好降至约 45% 或更小。这些优良结果所用的小材料成本很小，它仅包含少量膨胀材料和少量无细粒高氧化铝纤维。

本发明优良的结果还可参见图 11 进一步进行说明。图 11 是在图 4 的温度径向分布对于温度/时间点图上叠加上实施例 13 多层片的“膨胀区”84。“膨胀区”84 由垫子 30 中膨胀材料的膨胀温度和膨胀材料所占的径向位置范围所限定。实施例 13 的膨胀材料是未膨胀的蛭石，其膨胀温度 T_{in} 约 300-340℃。不同膨胀材料具有不同的膨胀温度，其膨胀的温度范围也宽窄不同。实施例 13 的膨胀材料仅位于垫子 30 厚度的外侧约 15-40% 位置（垫子 30 被压缩在整块物 20 和外壳 11 之间以后）。

可以认为通过本发明垫子的热量传递是相当连续的。也就是说，由于垫子的两层是沉积形成的，可能还由于在整个垫子中具有相同的无机纤维混合物，因此热量在两层垫子之间传递时不会形成接触热阻（即温度不连续的点）。因此，垫子中温度是线性分布的假定是相当正确的。

在温度/时间点“j”以后的大约温度/时间点“1”处，温度分布线第一次与

膨胀区 84 相交。这与间隙开始急剧增大的曲线部分 62 相一致。当温度分布线移入膨胀区（即大约达到温度/时间点“q”），膨胀材料膨胀。在 RCFT 曲线（图 9）的这一重要阶段，膨胀材料的膨胀使固定压力显著增加，也恰在此时间隙增大很多。

- 5 由于使用的膨胀材料少并且该材料处于垫子的适当位置中，因此垫子产生的膨胀有限，使第一循环最大值 78 相当低。因高温下高压缩力造成的弹性下降也很小。因此，纤维基质在随后循环中能保持很大的弹性和固定压力。

为充分发挥本发明的利益，外层厚度 t_o 和内层厚度 t_i 的比例应使得温度分布线在间隙与高增加部分 62 相交前与膨胀区 84 不相交。要使间隙在 500℃（比环境高 475℃）的整块物温度时开始其高速增加部分，这个条件可数学地表示为：

$$t_o \leq (t_o + t_i) (T_{int} - 25^\circ\text{C}) / 475^\circ\text{C}$$

注意到热传递的瞬时性、体系的径向特征以及两层之间热导性可能有的差异均会影响固定垫中温度分布的线性程度，膨胀区 84 的边缘可在大约 10-20%之间变化而仍能保留本发明的效果。如果间隙尺寸或热导性明显改变，则开始产生间隙高速增加部分 62 的整块物温度 T_g 也可与 500℃不同。也就是说：

$$0.8(t_o+t_i)(T_{int}-25^\circ\text{C})/(T_g-25^\circ\text{C}) \leq t_o \leq 1.2(t_o+t_i)(T_{int}-25^\circ\text{C})/(T_g-25^\circ\text{C})$$

图 12 表示在一与实施例 10 相似的单层非膨胀垫上进行的各循环 RCFT 结果，但是该垫子不含无细粒的高氧化铝无机纤维。所有的无机纤维材料均是 50%氧化铝 50%氧化硅散料（含约 50%纤维和约 50%细粒）。与图 6-10 所示的实施例 10-14 相比较可见，这种垫子得到的结果较差，它的第一循环的最小值为 100%，第一循环的损失为 68%，随后循环的最小值为 100%，第二循环的损失为 100%。而将无细粒的无机纤维和含细粒的无机纤维结合在一起的实施例 10-14，其结果好得多。

对实施例 10、11 和另两个实施例 15 和 16 的多层片进行了冷冲蚀试验。该冷冲蚀试验的参数和结果列于下表 9。

表 9

实施例	总膨胀量	垫子密度(g/cc)	固定密度(g/cc)	冲蚀速率(g/hr)
10	0%	0.175	0.4	0.001
11	8%	0.205	0.4	0.001
15	27%	0.239	0.4	0.011
16	29%	0.276	0.4	0.076

由这些数据可见，本发明多层片的冲蚀速率很小，如小于约 0.1g/hr，较好的小于约 0.01g/hr 或更小，最好的小于约 0.001g/hr 或更小，只要在外层中的
5 蛭石颗粒的含量不太高即可。随着固定密度的不同，冲蚀速率有很大的不同，对于高蛭石含量的垫子或具有高蛭石含量层的垫子，可使用较高的固定密度。

等同物

本领域的普通技术人员可在不偏离本发明精神和范围的条件下对本发明的
10 制品和方法进行各种改进和变化。例如，本发明所述的各层的厚度在整个层中基本保持恒定。但可以理解，也可制得本发明范围内的垫子，其表面范围上的结构是不均一的，例如其边缘比垫子中央更厚或具有不同的热性能。应理解本发明不受说明性实例和实施例的限制，这些实施例和实例仅用于说明，本发明的范围仅受所附权利要求书的限定。

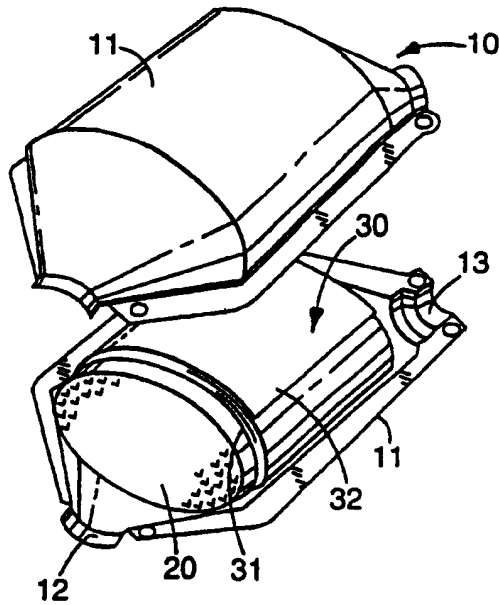


图 1

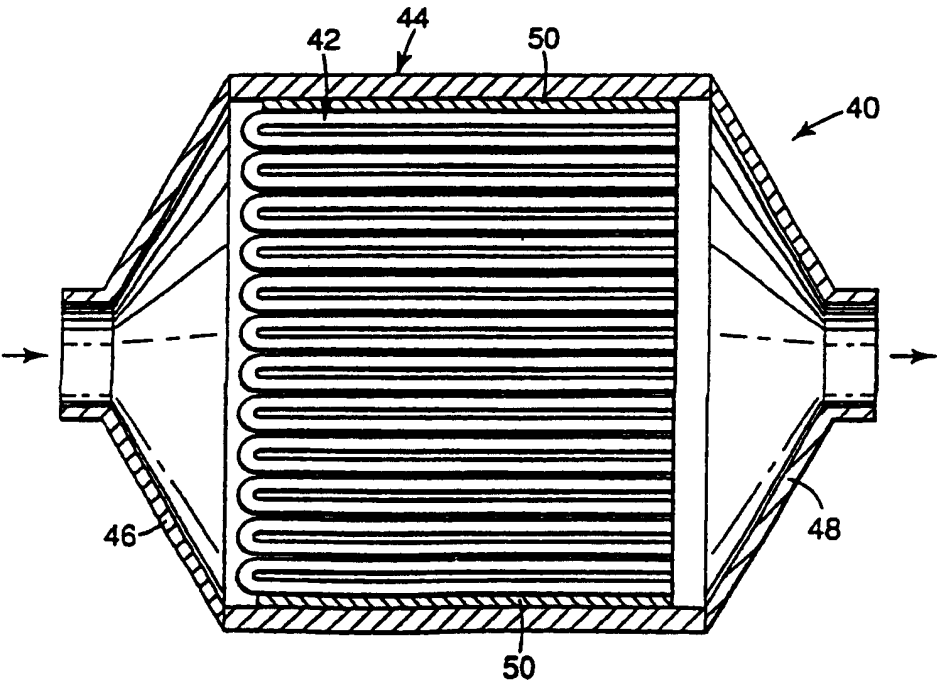
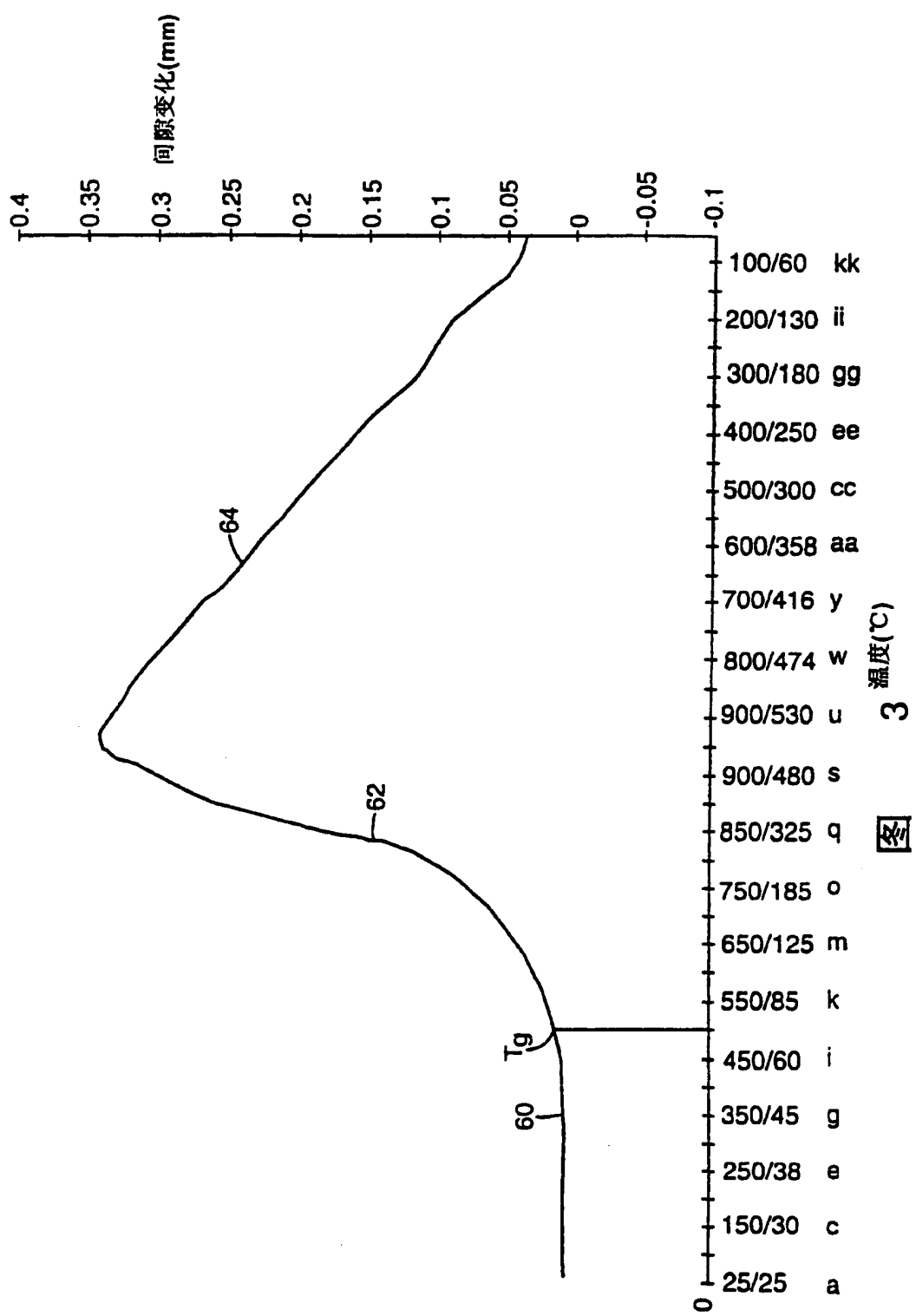


图 2



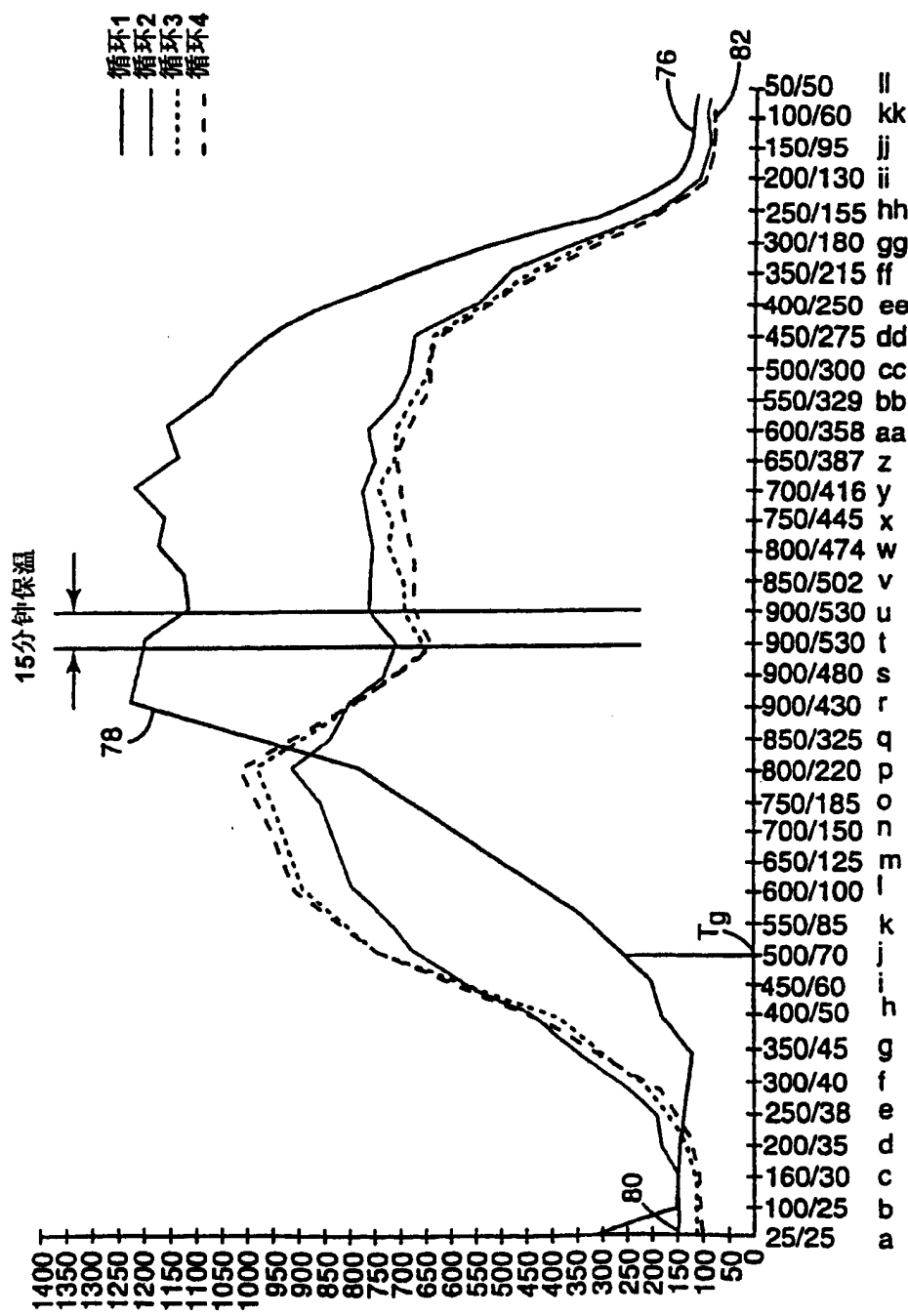
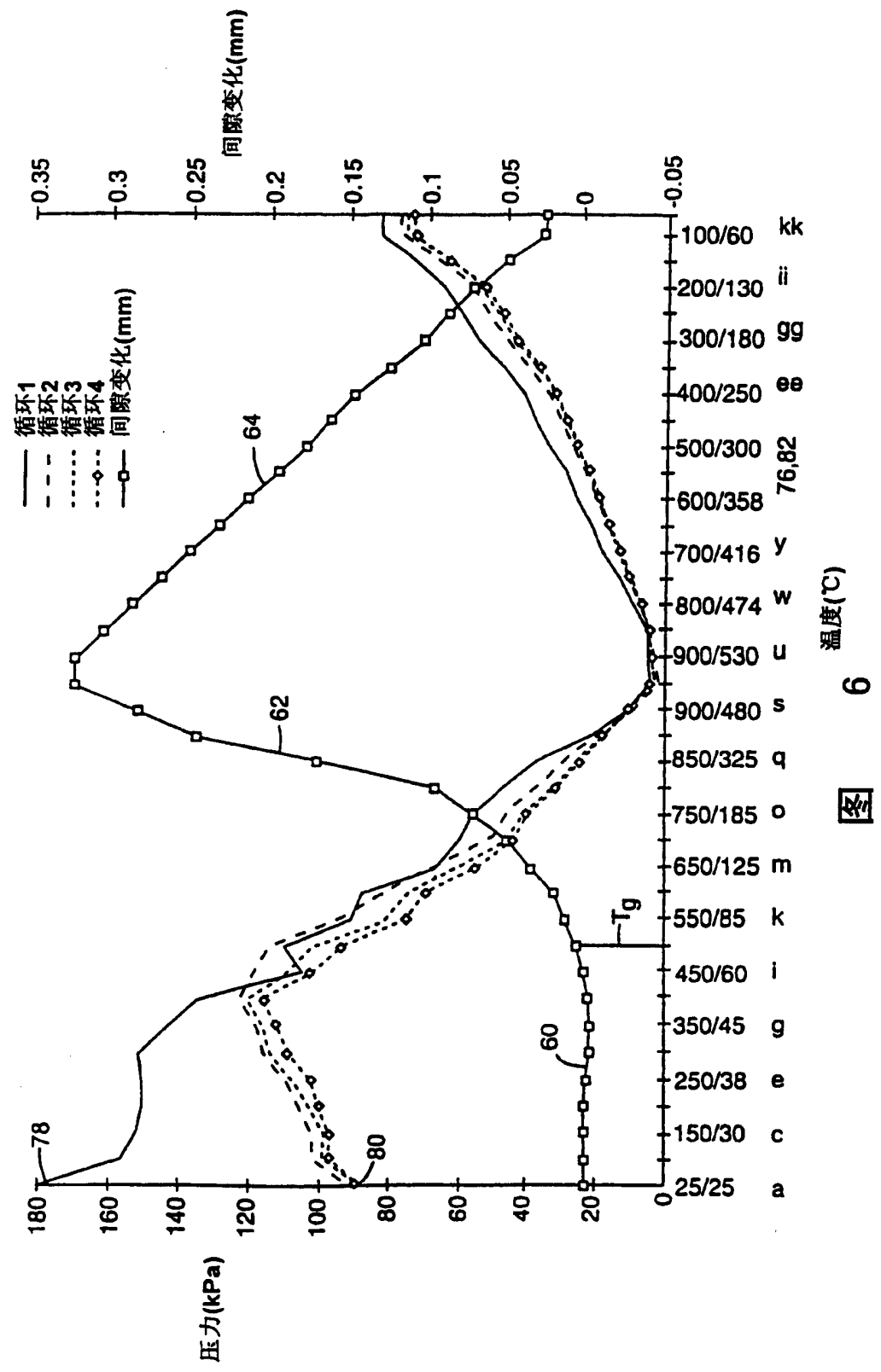
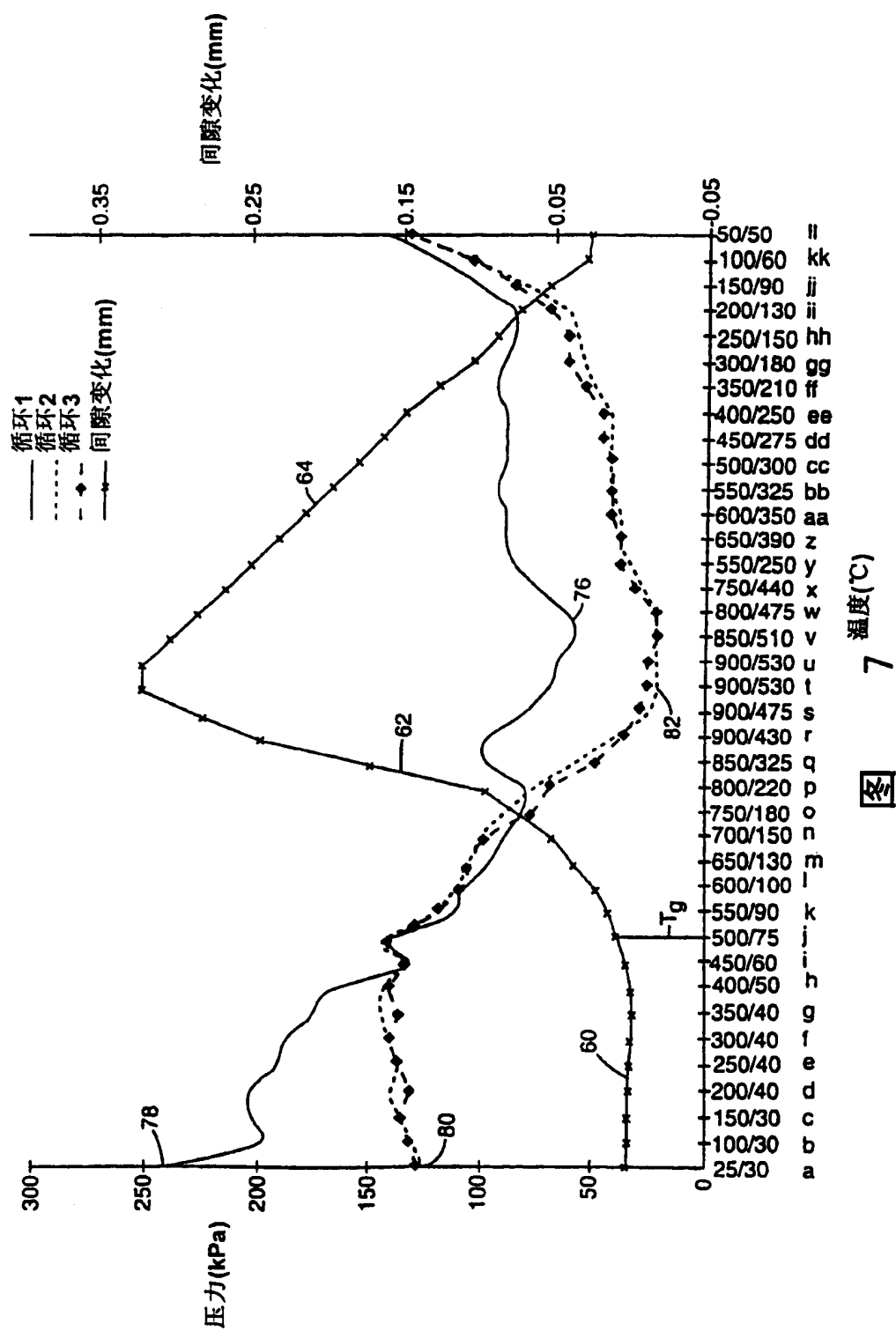
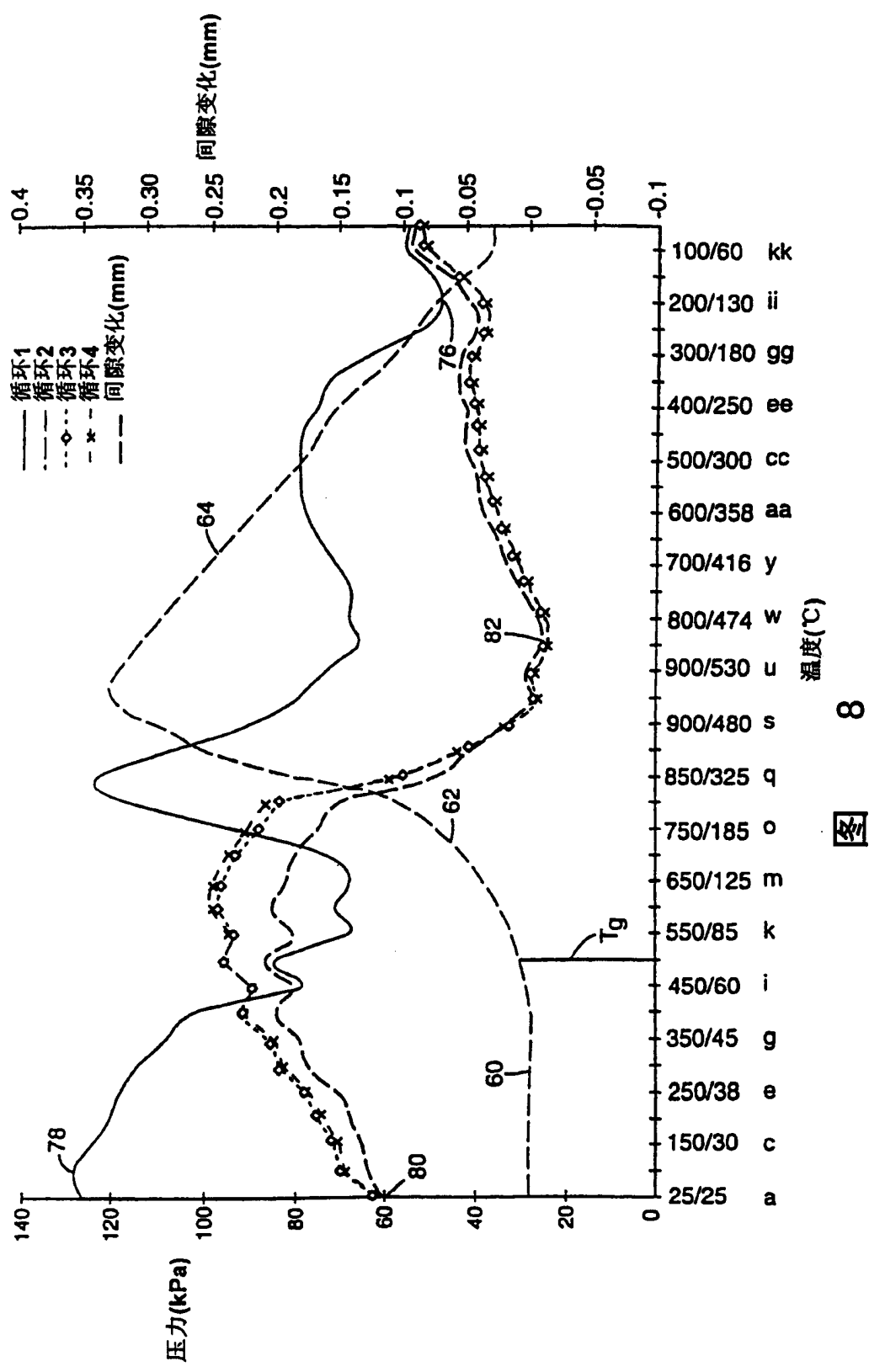


图 5 现有技术







8



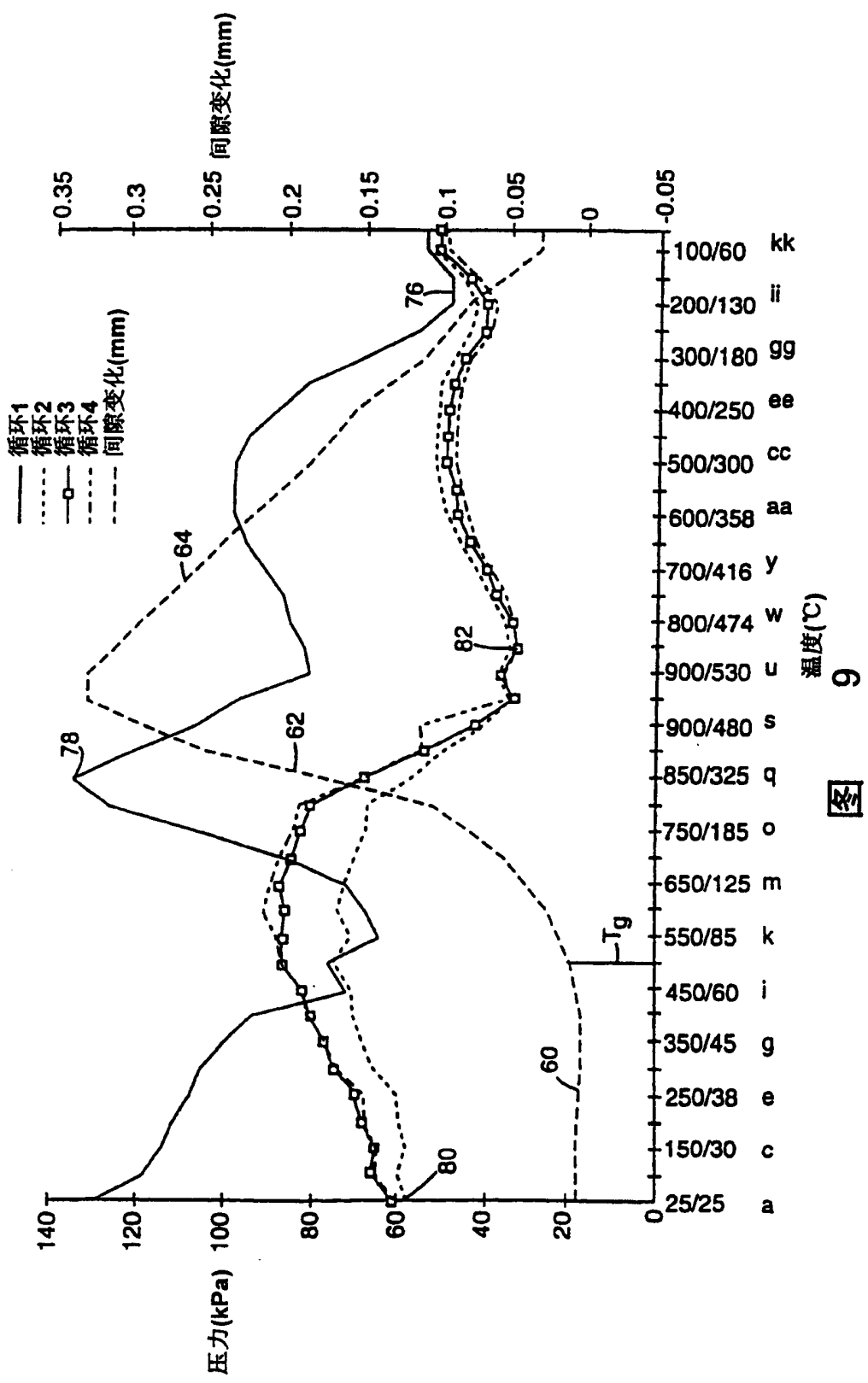
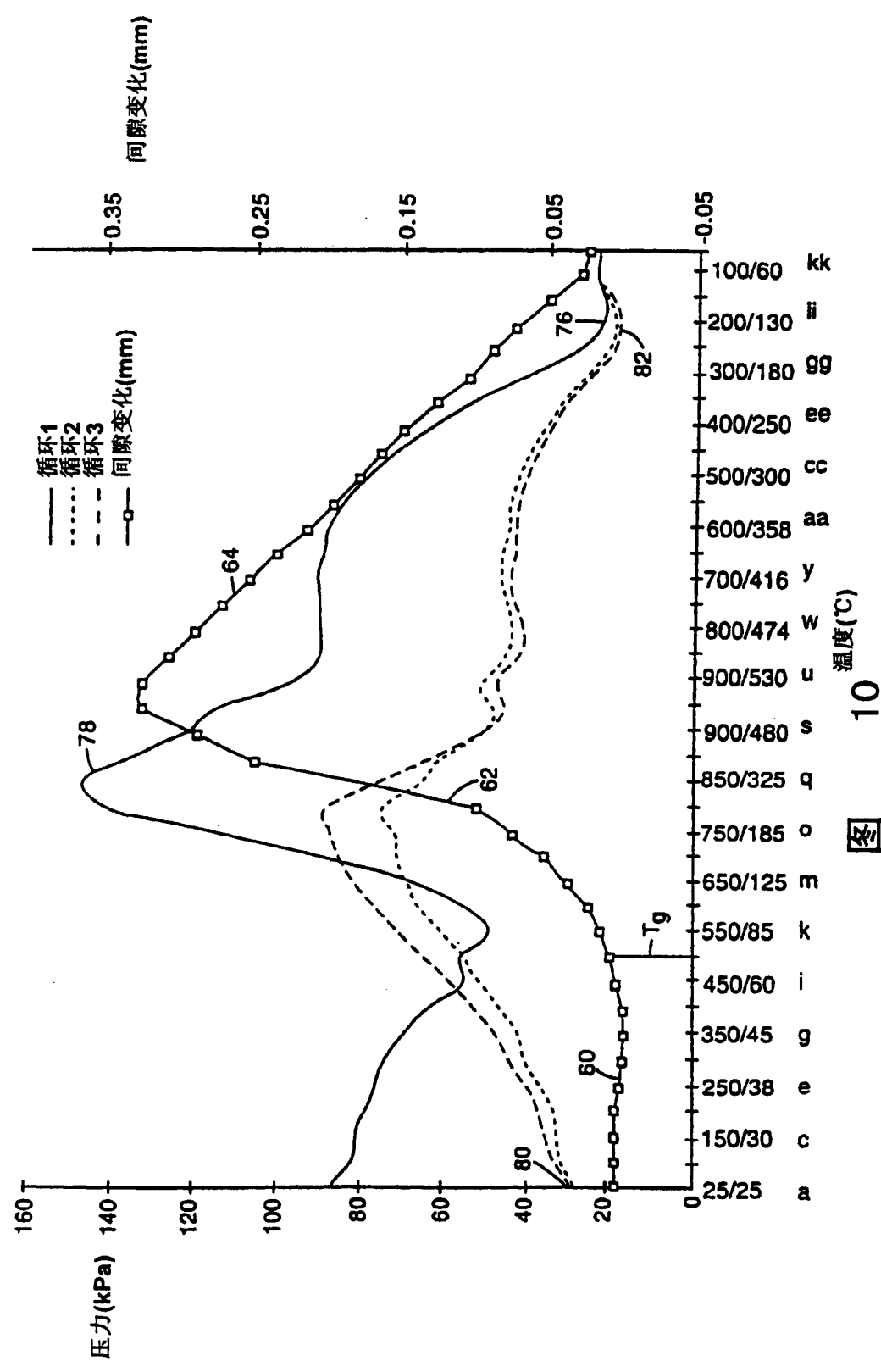


图 9



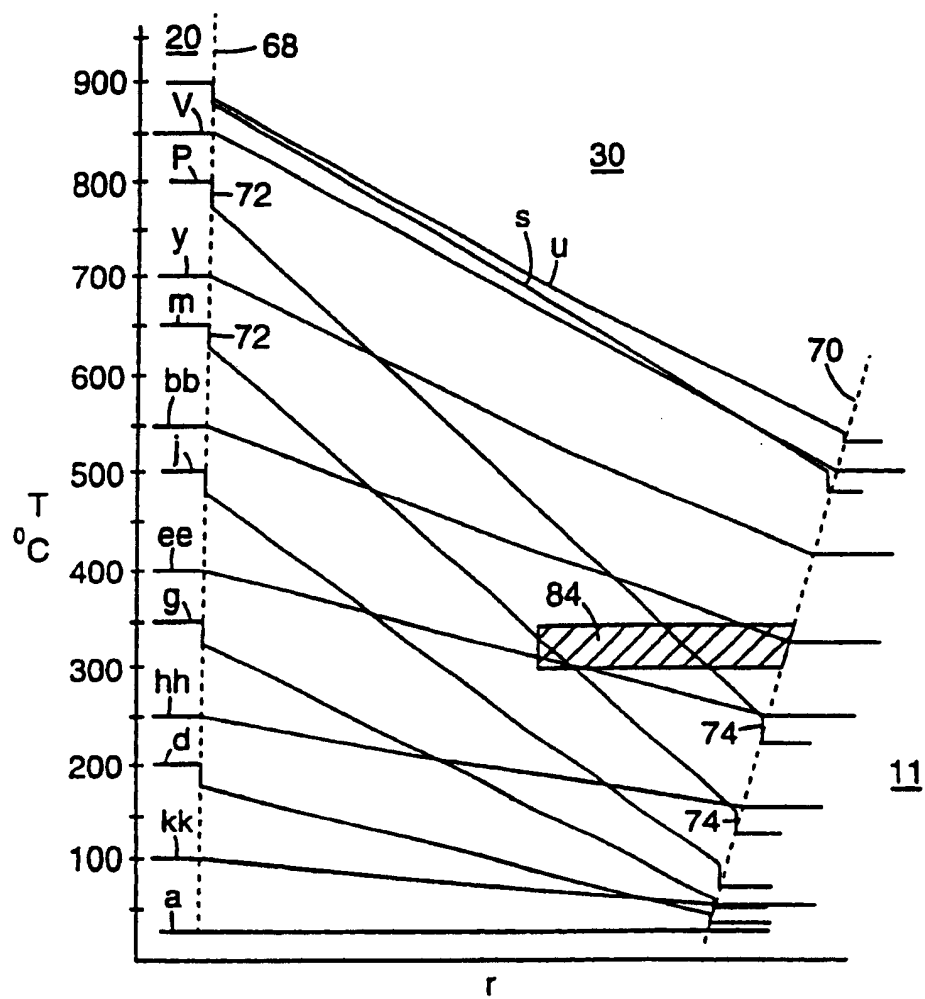


图 11

