



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101460424 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 25

(21) 申请号 200780020341. 3

B01J 35/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 30

C04B 38/00 (2006. 01)

F01N 3/022 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/810, 093 2006. 05. 31 US

(56) 对比文件

WO 2005065188 A2, 2005. 07. 21, 权利要求 1 和 4.

WO 2005065188 A2, 2005. 07. 21, 权利要求 1 和 4.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/012741 2007. 05. 30

审查员 尹力

(87) PCT申请的公布数据

W02007/142971 EN 2007. 12. 13

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L·何 C·J·马拉基

J·D·皮纳斯基

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C04B 35/195 (2006. 01)

B01D 39/20 (2006. 01)

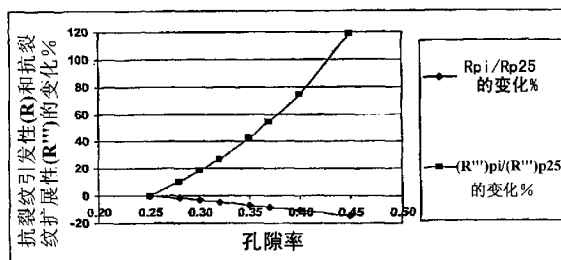
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

抗裂陶瓷蜂窝体制品及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供了蜂窝体陶瓷制品以及制造这些在外表皮中缺陷极少或没有的制品的方法。揭示了用来使薄壁和超薄壁堇青石蜂窝体制品中的裂纹减至最少和/或消除的方法。较佳的是,本发明通过对薄壁和超薄壁堇青石蜂窝体制品的表皮性质,例如孔隙率、厚度和孔径分布进行优化,防止了在制造该制品的过程中由于成形造成的表皮裂纹。



1. 一种蜂窝体陶瓷制品,其包括:

外部周围表皮,所述周围表皮具有表皮孔隙率  $P_s$ ,厚度小于 12 密耳;

位于所述外部周围表皮内的多个网状体部分,所述网状体部分具有网状体孔隙率  $P_w$ ,归一化孔径分布  $PSD_w = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ ,且厚度小于 3 密耳;

多个由所述网状体部分形成的通孔,

其中  $P_s$  大于  $P_w$ ,  $PSD_w$  为 1.5-4.5。

2. 一种减少堇青石蜂窝体制品中的表皮裂纹的方法,该方法包括以下步骤:

制备包含氧化铝、高岭土、勃姆石、二氧化硅和滑石的陶瓷形成材料的增塑的批料,其中滑石通过关系式  $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$  得到的粒度分布大于 1.50;

对所述陶瓷形成材料进行挤出,形成具有网状体和包围的表皮的蜂窝体生坯体;

对所述生坯体进行烧制,以形成具有厚度小于 12 密耳的表皮的陶瓷蜂窝体制品,所述表皮在烧制步骤后为表皮。

## 抗裂陶瓷蜂窝体制品及其制造方法

[0001] 本申请要求 2006 年 5 月 31 日提交的名为“抗裂陶瓷蜂窝体制品及其制造方法”的美国临时申请第 60/810,093 号的优先权。

[0002] 发明的技术领域和工业实用性

[0003] 本发明涉及陶瓷蜂窝体制品及其制造方法。更具体来说,本发明涉及使薄壁和超薄壁蜂窝体制品中的表皮裂纹最少和 / 或消除的方法,还涉及由此制得的蜂窝体制品。

[0004] 发明背景

[0005] 堇青石陶瓷蜂窝体制品在汽车、环境和化学工业中具有广泛的应用。堇青石蜂窝体制品被用作废气纯化催化剂载体、过滤器或热交换器。在汽车应用中,堇青石蜂窝体制品被用作废气纯化用催化剂载体。内燃机系统排放的废气包含烃类 (HC),一氧化碳 (CO) 和氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )。汽车、材料和环境工业进行了深入细致的研究以减少气体排放量,以满足每年日益严格的规定。

[0006] 为了改进整体料 (monolith) 之类的蜂窝体制品的排气控制效率,人们需要得到具有特定性质的陶瓷蜂窝体载体。这些性质包括低的热质量,以快速熄灯 (light off),以及在较低温度下更佳的催化性能;低的整体密度,但同时具有相同的几何表面积 (GSA),以便降低热容;低的压力损失,以改进燃料的燃烧;良好的机械强度;以及高的耐热冲击性。

[0007] 为了得到上述需要的性质,人们设计和开发出了薄壁和超薄壁的蜂窝体制品,以满足快速熄灯和较低压力损失的要求。但是,就生产技术而言,减小蜂窝体壁的厚度是困难的,因为一般来说,蜂窝体壁厚度的减小会同时造成蜂窝体制品本身机械强度的降低。

[0008] 在制造实践过程中,形成蜂窝体制品表皮所需的材料量、颗粒填充和挤出压力都与形成蜂窝体制品的网状体所需的条件不同。一般来说,在蜂窝体制品中,表皮的厚度大于网状体的厚度;因此,表皮和网状体不可避免地失衡。如果表皮制造得较厚,会产生孔变形缺陷。另一方面,如果表皮制造得较薄,则可能产生表皮的裂缝(开裂)。在堇青石薄壁和超薄壁蜂窝体制品中,在外壁中观察到了一些缺陷,包括直的垂直裂缝、在单个孔中成锯齿形的垂直裂缝、在数个孔中成锯齿形的垂直裂缝,以及水平的环状 (ring off) 裂纹。碎片、凸起和凹陷也是缺陷和裂纹的来源。人们需要形成具有良好质量挤出成形表皮的陶瓷蜂窝体制品。

[0009] 人们提出了各种方法来解决上述问题。但是这些方法各自存在一些缺陷,这些缺陷包括增强材料的热膨胀系数 (CTE) 与蜂窝体结构热膨胀系数失配,总体强度减小,以及气体纯化效率减小。

[0010] 在常规的生产过程中,堇青石蜂窝体基材在炉内会经历温度差异。当涂覆了催化剂的时候,以特定的温度梯度对所述蜂窝体基材进行处理。当用作废气纯化器的催化剂载体的时候,在催化剂载体中会产生温差,这是由废气中存在的未燃烧的烃类和一氧化碳的氧化反应放热造成的。上述提出的所有方法都要求蜂窝体基材具有更高的耐热冲击性,能够减小或分散热应力。所述耐热冲击性与一些性质相关,这些性质包括例如热膨胀系数、弹性模量、强度、孔隙率、孔径分布和孔的形状。对于将催化剂载体中开裂和损坏的风险催减至最小或避免该风险来说,增大耐热冲击性是非常重要的。

[0011] 堇青石是一种所需的制造蜂窝体制品的材料。一般来说,本发明用于汽车废气处理系统,例如壁厚通常小于 4 密耳的超薄壁产品。其它应用包括高温制品,例如催化转化器、NO<sub>x</sub> 吸附器基材、催化剂基材、以及柴油机颗粒过滤器,这是因为该材料成本较为低廉。堇青石材料通常是通过将包括滑石、氧化铝、氢氧化铝、高岭土和二氧化硅的原料批料混合起来而制备的。然后将该批料与粘合剂(例如甲基纤维素)和润滑剂混合起来,形成塑性混合物。然后使该塑性混合物通过模头进行成形,制成生坯体,然后进行烧结。转让给康宁股份有限公司(Coming Incorporated)的美国专利第 6,864,198 号(该专利全文参考结合入本文中)揭示了一种形成堇青石蜂窝体结构的方法。

[0012] 因此,人们很需要没有裂缝和/或裂纹之类的缺陷的堇青石蜂窝体制品结构。同样,人们也寻求这些蜂窝体制品的制造方法。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供了在制造堇青石蜂窝体制品之类的薄壁(包括超薄壁)蜂窝体制品的过程中,使这些制品的表皮裂纹最少和/或消除的方法。具体来说,本文中揭示了本发明的堇青石蜂窝体制品及其制造方法的各种实施方式。

[0015] 另外,本发明涉及改进堇青石蜂窝体制品的耐热冲击性,特别是改进抗裂纹扩展性。本发明还为薄壁堇青石蜂窝体制品提供了所需的表皮厚度和所需的表皮性质。

[0016] 根据本文所述的实施方式,在一个概括的方面,本发明涉及包括表皮和网状体部分的蜂窝体陶瓷制品,其中表皮的孔隙率( $P_s$ )大于网状体的孔隙率( $P_w$ )。

[0017] 在本发明的其它实施方式中,使得网状体的孔径和归一化孔径分布( $PSD_w = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$ )优化,优选约为 1.5-4.5;甚至 1.6-3.9;还甚至 2.0-3.0。

[0018] 另外,根据本发明的实施方式,揭示了一种减少堇青石蜂窝体的表皮裂纹的方法,该方法包括对增塑的批料进行挤出,形成蜂窝体生坯体,然后对所述生坯体进行烧制,形成具有受控制的孔隙比  $P_s/P_w$  的蜂窝体。较佳的是,所述孔隙比约大于 1.12,甚至约为 1.12-1.6。在一些实施方式中,所述孔隙比大于或等于 1.20,甚至为 1.28。

[0019] 根据本发明的其它实施方式,提供了一种减少堇青石蜂窝体制品中的表皮裂纹的方法,该方法包括以下步骤:制备包含氧化铝、高岭土、勃姆石、二氧化硅和滑石的增塑的批料,其中所述滑石的粒度分布(通过关系式  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  得到)大于 1.50;对所述陶瓷成形材料进行挤出,形成包括网状体和周围的表皮的蜂窝体生坯体;对所述生坯体进行烧制,形成表皮厚度小于 12 密耳的陶瓷蜂窝体制品,所述表皮在烧制步骤之后为表皮。较佳的是,所述滑石的中值粒度为 2.2-4.0 微米(通过沉降图得到)。最优选的是使用单独的滑石源。

[0020] 特别是结合附图,对以下本发明优选示例性实施方式的详述进行仔细考虑之后,可以更清楚地了解本发明的这些以及其它方面和优点。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 是相对抗裂纹引发性的变化百分数( $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ )以及相对抗裂纹扩展性的变化百分数( $(R''')_{p_i}/(R''')_{p_{25}}$ )的图,其中用孔隙率=25%时的性质作为基线。

[0023] 图 2 是根据本发明制造的堇青石蜂窝体制品的烧制的表皮厚度对裂纹严重性的影响的图。

[0024] 图 3 是相对抗裂纹引发性( $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ )和相对抗裂纹扩展性( $(R''')_{p_i}/(R''')_{p_{25}}$ )

p25) 随孔的长宽比 ( $z/x$ ) 变化的图。

[0025] 图 4A-D 是根据本发明制造的堇青石蜂窝体制品上孔形状和孔径分布对开裂的影响的图。

[0026] 图 5 是根据本发明一个示例性实施方式的蜂窝体制品的等距视图。

[0027] 发明的详细说明和优选实施方式

[0028] 本发明提供了用来使薄壁堇青石蜂窝体制品 (例如薄壁堇青石陶瓷蜂窝体催化剂基材) 中的裂纹最少和 / 或消除的方法和设计。较佳的是, 本发明通过对薄壁 (包括超薄壁) 堇青石蜂窝体制品的表皮性质, 例如孔隙率、孔径、孔径分布、孔形状和表皮厚度进行优化, 防止了在制造该薄壁 (包括超薄壁) 堇青石蜂窝体制品的过程中由于成形造成的表皮裂纹。

[0029] 在一个实施方式中, 所述原料的批料包含 6-16 重量% 勃姆石 (氢氧化铝) 作为氧化铝形成源, 5-14 重量% 的氧化铝作为氧化铝形成源, 2-12 重量% 的二氧化硅, 38-42 重量% 的镁源, 例如细滑石 (中值粒度为 2.2-4.0 微米), 以及 28-40 重量% 的高岭土。应当理解, 对于特定的混合物, 对用来制备堇青石的原料的实际重量进行选择, 使得主体在烧制之后主要由堇青石相组成, 优选包含大于 90% 的堇青石相。

[0030] 所述原料混合物与媒介物和成形助剂充分混合, 当它们成形制成生坯体的时候, 所述媒介物和成形助剂可以使得原料具有塑性成形性和原始强度。成形操作可通过例如模塑和挤出进行。当通过模头挤出而完成成形操作的时候, 最优选使用甲基纤维素作为临时粘合剂, 硬脂酸钠、妥尔油或硬脂酸作为表面活性剂, 以及润滑剂, 例如氢化的合成烃油 Durasyn。成形助剂的相对含量可根据一些因素 (例如所用原料的性质和用量等) 变化。例如, 成形助剂的常规用量约为 2-10 重量% 的甲基纤维素 (优选约 3-6 重量%), 以及约 0.5-1 重量% 的表面活性剂, 以及 2-10 重量% 的润滑剂。更优选的是, 使用约 0.8 重量% 的表面活性剂和约 5 重量% 的润滑剂。所述原料和成形助剂以干态的形式混合起来, 然后与作为媒介物的水混合起来。在不同的原料批料中, 水的用量可以不同, 可以通过对特定批料进行预先测试来决定水的用量, 以获得可挤出性。

[0031] 然后对所得的塑性混合物进行成形, 制成生坯体, 优选是具有互联网状体和围绕的表皮的蜂窝体结构。将未进行烧结的主体称为生坯体。挤出技术是本领域众所周知的。通常对生坯体进行干燥, 然后在足够的温度下烧制足够长的时间, 以形成最终的产品结构。烧制优选通过在 30-200 小时的时间内加热至约 1395-1415°C 的温度, 然后在此温度下保持至少 5 小时、优选约 6 小时而完成。本发明的组合物导致形成陶瓷结构, 该陶瓷结构主要由化学计量式约为  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  的相组成。

[0032] 如图 5 所示, 本发明的薄壁蜂窝体制品 10 可以包括由增塑的原料混合物挤出而形成的主体 16, 该主体 16 包括多条在进口端 12 和出口端 14 之间平行延伸的通道 18。所述薄壁蜂窝体制品的通道密度可以是等于或大于 600 孔 / 英寸<sup>2</sup>, 或者甚至等于或大于 900 孔 / 英寸<sup>2</sup>, 壁厚度小于 3.0 密耳, 表皮厚度小于 12 密耳。对于本申请来说, 术语蜂窝体是用来包括具有一般的蜂窝结构的材料, 但是并不严格限制于六边形结构; 例如可采用八边形、三角形、正方形、长方形、圆形、这些形状的组合或任何其它合适的通道形状。

[0033] 根据本发明, 可以通过控制薄壁和超薄壁堇青石蜂窝体制品的表皮的孔隙率, 更具体来说是使得表皮的孔隙率 ( $P_s$ ) 相对于网状体的孔隙率 ( $P_w$ ) 增大, 从而使所述蜂窝体制

品的表皮裂纹最少和 / 或消除。通常,常规的堇青石蜂窝体制品的表皮总孔隙率约为 25%。根据本发明,薄壁和超薄壁蜂窝体制品的表皮总孔隙率可以增大到最高约 35%,甚至最高约 45%。已经发现这种表皮总孔隙率的增大会降低热应力集中,降低裂纹扩展的倾向。可通过以下一种或多种获得具有较高表皮孔隙率(高于网状体的孔隙率)的堇青石蜂窝体制品:(a) 控制表皮的厚度,(b) 将成孔剂(pore former)加入所述表皮形成材料,然后将表皮形成材料与所述蜂窝体基质共挤出,(c) 在形成表皮的时候使用新的模头设计。

[0034] 根据本发明的一个实施方式,可以通过控制表皮的总厚度获得表皮孔隙率较高的堇青石蜂窝体制品。可以通过挤出硬件控制引入较少量的进入表皮形成区域的材料,形成具有比常规薄壁蜂窝体制品更薄的表皮的蜂窝体制品。挤出压力和材料填充不同于较厚表皮的成形操作。因此,所述表皮的孔隙率不同于厚表皮的孔隙率。根据优选的实施方式,使得外部周围的表皮的厚度小于 12 密耳(305 微米)。

[0035] 根据本发明,发现具有高孔隙率的较薄的表皮将降低表皮的导热率,然后在形成堇青石蜂窝体制品之后,冷却过程中,再减小外部表皮和内部表皮之间的温度变化。这会造成表皮中的热应力较小。

[0036] 如下面的公式(1)所示,当断裂强度( $\sigma$  或 MOR)越高、弹性模量(E 或 E 模量)越低、热膨胀系数( $\alpha$  或 CTE)越低的情况下,抗裂纹引发性(R)增大。但是,根据公式(2),弹性模量越高和断裂强度越低的情况下,抗裂纹扩展性( $R' "$ )增大。如公式(3)和(4)所示,断裂强度和弹性模量都是孔隙率的函数。但是,如公式(5)所示,热膨胀系数是与孔隙率无关的。

[0037] 公式(1):  $R(^{\circ}\text{C}) = \sigma (1-\nu) / \alpha E$

[0038] 公式(2):  $R' " ((\text{psi})^{-1}) = E / \sigma^2 (1-\nu)$

[0039] 公式(3):  $\text{MOR}_p = \text{MOR}_o (1-P)^{3/2}$

[0040] 公式(4):  $E_p = E_o (1-P^{2/3})^{1.21}$

[0041] 公式(5):  $\text{CTE}_p = \text{CTE}_o$

[0042] 在公式(1)-(5)的各公式中, $\sigma$  是断裂强度, $\nu$  是泊松比, $\alpha$  是热膨胀系数,E 是杨氏弹性模量,"p"和"o"分别用来表征多孔材料和非多孔材料,P 是孔的体积分数。R 和  $R' "$  的物理含义分别是允许得到稳态热流的最大 AT 和裂纹扩展可用的最小断裂弹性能量。

[0043] 表 1 显示了抗裂纹引发性(R)和抗裂纹延伸性( $R' "$ )随孔隙率变化的关系,表中  $\text{MOR}_p/\text{MOR}_o$  之比表示在不同孔隙率下 MOR 减小。 $E_p/E_o$  比值表示由孔隙率变化造成的  $E_{\text{mod}}$  减小。比值  $R_p/R_o$  和  $R' " _p/R' " _o$  表明,当假定泊松比随孔隙率的变化很小或可忽略的情况下,抗裂纹引发性和抗裂纹扩展性会随着孔隙率的变化而变化。

[0044] 表 1

[0045]

| 孔隙率  | $\text{MOR}_p/\text{MOR}_o$ | $E_p/E_o$ | $R_p/R_o$ | $R' " _p/R' " _o$ |
|------|-----------------------------|-----------|-----------|-------------------|
| 0.25 | 0.563                       | 0.542     | 1.037     | 1.714             |
| 0.28 | 0.518                       | 0.509     | 1.019     | 1.893             |
| 0.30 | 0.490                       | 0.487     | 1.006     | 2.029             |
| 0.32 | 0.462                       | 0.466     | 0.992     | 2.180             |
| 0.35 | 0.423                       | 0.436     | 0.970     | 2.441             |
| 0.37 | 0.397                       | 0.416     | 0.954     | 2.642             |

|      |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 0.40 | 0.360 | 0.388 | 0.928 | 2.992 |
| 0.45 | 0.303 | 0.343 | 0.883 | 3.746 |
| 0.50 | 0.250 | 0.300 | 0.832 | 4.805 |

[0046] 表 2 说明分别基于公式 (6) 和公式 (7) 计算的相对抗裂纹引发性的变化百分数 ( $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ ) 以及相对抗裂纹扩展性的变化百分数  $((R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}})$ , 其中“Pi”指数表示在不等于 25% 的孔隙率下的特性, “P<sub>25</sub>”指数表示在孔隙率 = 25% 的条件下的特性。

[0047] 公式 (6) :  $R_{p_i}/R_{p_{25}}$  的变化百分数 =  $100\% \{[(\sigma/\alpha * E)_{p_i}/(\sigma/\alpha * E)_{p_{25}}] - 1\}$

[0048] 公式 (7) :  $(R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}}$  的变化百分数 =  $100\% \{[(E/\sigma^2)_{p_i}/(E/\sigma^2)_{p_{25}}] - 1\}$

[0049] 表 2

[0050]

| 孔隙率  | P <sub>s</sub> /P <sub>w</sub> 比 | $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ 的变化百分数 | $(R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}}$ 的变化百分数 |
|------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 0.25 | 1.00                             | 0.00                        | 0.00                                |
| 0.28 | 1.12                             | -1.73                       | 10.42                               |
| 0.30 | 1.20                             | -3.00                       | 18.35                               |
| 0.32 | 1.28                             | -4.35                       | 27.18                               |
| 0.35 | 1.40                             | -6.51                       | 42.41                               |
| 0.37 | 1.48                             | -8.05                       | 54.13                               |
| 0.40 | 1.60                             | -10.49                      | 74.57                               |
| 0.45 | 1.80                             | -14.90                      | 118.52                              |

[0051] 下面参见附图, 在基于图 2 的图 1 中所示的是相对抗裂纹引发性的变化百分数 ( $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ ) 以及相对抗裂纹扩展性的变化百分数  $((R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}})$  的图, 其中用孔隙率 = 25% 时的性质作为基线。图 1 显示了随着 P<sub>s</sub>/P<sub>w</sub> (P<sub>s</sub> 是表皮的孔隙率, P<sub>w</sub> 是壁的孔隙率) 之比增大, 相对抗裂纹引发性 ( $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ ) 降低, 相对抗裂纹扩展性  $((R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}})$  提高。

[0052] 如图 1 所示, 相对抗裂纹扩展性增大了约 118%, 而相对抗裂纹引发性仅降低了约 15%。表皮的孔隙率从约 25% 增大到最高约 45%, 优选从约 25% 增大到约 35%。在此范围内,  $R_{p_i}/R_{p_{25}}$  的减小约小于 7%,  $(R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}}$  的增大约大于 40%。

[0053] 具有较高孔隙率的较薄的表皮将减小表皮的导热率, 从而减小堇青石形成之后冷却的过程中外部表皮和内部表皮之间的温度变化。这会使得表皮中的热应力较小。优选的表皮厚度小于或等于网状体厚度的四倍, 且大于或等于网状体部分厚度的两倍。在最优选的实施方式中, 外表皮的厚度是网状体部分厚度的 3.0-3.5 倍。图 2 显示了表皮厚度对裂纹严重性的影响。

[0054] 同样根据本发明, 可以通过对孔形状和 / 或孔径分布进行控制, 使堇青石蜂窝体制品表皮中的裂纹最少和 / 或消除。很关键的是要设计表皮的多孔微结构, 以达到宏观性质的可能的最佳组合。尽管孔的存在通常会降低材料的机械性质, 但是在一些情况下甚至可以通过添加空隙而提高断裂韧性。我们研究了孔径、长宽比和体积分数对机械性质的影响。如下所示, 可以将公式 (4) 改变为公式 (8)。

[0055] 公式 (8) :  $E_p = E_o(1 - P^{2/3})^S$  ( $P < \text{或} = 0.4$ ),

[0056] 式中  $S = 1.21(z/x)^{1/3} \{1 + [(z/x)^{-2} - 1] * \cos^2 \theta\}^{1/2}$ ,  $z/x$  是孔的轴比。随机统计学取向的情况通过设定  $\cos^2 \theta = 0.33$  而得到。

[0057] 表 3 包括相对抗裂纹引发性 ( $R_{p_i}/R_{p_{25}}$ ) 和相对抗裂纹扩展性  $((R'')_{p_i}/(R'')_{p_{25}})$

( $R' - \pi$ )p25) 随孔的长宽比 ( $z/x$ ) 而变化。相对抗裂纹引发性 ( $R_{pi}/R_{p25}$ ) 和相对抗裂纹扩展性 ( $(R' - \pi)_{pi}/(R' - \pi)_{p25}$ ) 是使用公式 (6) 和 (7) 计算的。图 3 显示了当使用等于 25% 的孔隙率作为基线, 相对抗裂纹引发性 ( $R_{pi}/R_{p25}$ ) 和相对抗裂纹扩展性 ( $(R' - \pi)_{pi}/(R' - \pi)_{p25}$ ) 随孔的长宽比 ( $z/x$ ) 而变化。

[0058] 表 3

[0059]

| 孔隙率  | $z/x = 1$<br>时的<br>$R_{pi}/R_p$<br><br>25, 变<br>化百分<br>数 | $z/x = 0.7$<br>时的<br>$R_{pi}/R_p$<br><br>25, 变<br>化百分<br>数 | $z/x = 0.5$<br>时的<br>$R_{pi}/R_p$<br><br>25, 变<br>化百分<br>数 | $z/x = 0.3$<br>时的<br>$R_{pi}/R_p$<br><br>25, 变<br>化百分<br>数 | $z/x = 1$ 时<br>的<br>$R' - \pi$ $pi/R' - \pi$<br><br>p25 变化<br>百分数 | $z/x = 0.7$<br>时的<br>$R' - \pi$ $pi/R' - \pi$<br><br>p25 变化<br>百分数 | $z/x = 0.5$<br>时的<br>$R' - \pi$ $pi/R' - \pi$<br><br>p25 变化<br>百分数 | $z/x = 0.3$<br>时的<br>$R' - \pi$ $pi/R' - \pi$<br><br>p25 变化<br>百分数 |
|------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 0.25 | 0                                                        | 0                                                          | 0                                                          | 0                                                          | 0                                                                 | 0                                                                  | 0                                                                  | 0                                                                  |
| 0.28 | -1.73                                                    | -1.53                                                      | -1.00                                                      | 0.80                                                       | 10.4                                                              | 10.2                                                               | 9.6                                                                | 7.6                                                                |
| 0.30 | -3.00                                                    | -2.65                                                      | -1.78                                                      | 1.23                                                       | 18.3                                                              | 17.9                                                               | 16.9                                                               | 13.4                                                               |
| 0.32 | -4.35                                                    | -3.87                                                      | -2.65                                                      | 1.58                                                       | 27.2                                                              | 26.5                                                               | 25.0                                                               | 19.8                                                               |
| 0.35 | -6.51                                                    | -5.83                                                      | -4.12                                                      | 1.97                                                       | 42.4                                                              | 41.4                                                               | 38.9                                                               | 30.6                                                               |
| 0.37 | -8.05                                                    | -7.24                                                      | -5.19                                                      | 2.13                                                       | 54.1                                                              | 52.8                                                               | 49.5                                                               | 38.8                                                               |
| 0.40 | -10.49                                                   | -9.49                                                      | -6.95                                                      | 2.25                                                       | 74.6                                                              | 72.6                                                               | 67.9                                                               | 52.8                                                               |

[0060] 如图 3 所示, 在具有相同孔隙率的情况下, 通过增大孔的长宽比, 可以提高相对抗裂纹扩展性。与长宽比 ( $z/x$ ) 约为 0.3 的扁圆形孔的情况相比, 长宽比 ( $z/x$ ) 约为 1.0 的圆形孔或者半圆形孔具有更高的抗裂纹扩展性。

[0061] 使用表 4 所示的组成, 如上所述制备了批料。滑石 A 的 ( $D_{90}-D_{10}$ )/ $D_{50}$  为 1.485。滑石 B 的 ( $D_{90}-D_{10}$ )/ $D_{50}$  为 2.491。滑石 C 的 ( $D_{90}-D_{10}$ )/ $D_{50}$  为 1.930。滑石 D 的 ( $D_{90}-D_{10}$ )/ $D_{50}$  为 1.550。滑石 E 的 ( $D_{90}-D_{10}$ )/ $D_{50}$  为 2.256。对各批料进行挤出、烧制和测试, 得到以下数据。

[0062] 表 4

[0063] 批料组成

[0064] (重量%)

[0065]

|                | A(比较) | B(本发明) | C(本发明) | D(本发明) | E(本发明) | F(本发明) |
|----------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 滑石 A           | 39.75 | ---    | ---    | ---    | ---    | ---    |
| 滑石 B           | ---   | 39.75  | ---    | ---    | ---    | ---    |
| 滑石 C           | ---   | ---    | 39.75  | ---    | ---    | 39.75  |
| 滑石 D           | ---   | ---    | ---    | 39.75  | ---    | ---    |
| 滑石 E           | ---   | ---    | ---    | ---    | 39.75  | ---    |
| 高岭土 A<br>(煅烧的) | 17.13 | 17.13  | 17.13  | 17.13  | 17.13  |        |
| 高岭土 B<br>(煅烧的) | ---   | ---    | ---    | ---    | ---    | 17.13  |
| 高岭土 A          | 16.55 | 16.55  | 16.55  | 16.55  | 16.55  |        |
| 高岭土 B          |       |        |        |        |        | 16.55  |
| 氧化铝            | 9.52  | 9.52   | 9.52   | 9.52   | 9.52   | 9.52   |
| 勃姆石            | 11.05 | 11.05  | 11.05  | 11.05  | 11.05  | 11.05  |
| 二氧化硅           | 6.00  | 6.00   | 6.00   | 6.00   | 6.00   | 6.00   |

[0066] 表 5 显示了比较样品 A 以及本发明的样品 B-F 的挤出蜂窝体的网状体内的归一化孔径分布 ( $PSD_w = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$ )。可以看到,  $PSD_w$  约为 1.5-4.5; 甚至约为 1.6-3.9, 或者在一些实施方式中约为 2.0-3.0。

[0067] 表 5- 孔径和分布

[0068]  $PSD_w = (D90-D10)/D50$

[0069]

|         | A( 比较 ) | B<br>( 本发明 ) | C<br>( 本发明 ) | D<br>( 本发明 ) | E<br>( 本发明 ) | F<br>( 本发明 ) |
|---------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $PSD_w$ | 1. 03   | 3. 54        | 2. 54        | 1. 81        | 4. 48        | 1. 84        |

[0070] 如所指出的,控制表皮的孔径分布 (PSD) 是另一种使根据本发明的堇青石蜂窝体制品中表皮裂纹的形成最少和 / 或消除的另一途径。图 4A-C 显示了本发明的组合物 B-F 的孔径分布、特别是较粗的和较宽的孔径分布对裂纹的影响。通过限制组合物中的滑石粒径,使得组合物包含关系式  $(D90-D10)/D50$  得到的粒度分布大于 1.50 ;优选中值粒度为 2.2-4.0 微米的单独的滑石源。

[0071] 使用大晶体滑石源得到窄的孔径分布 ( 现有技术组合物 A ), 而通过使用微晶滑石源可以得到根据本发明实施方式的较宽的孔径分布 ( 本发明的组合物 B-F )。表 6 显示了所用的各种滑石 A-F 的孔径范围 - 百分数范围关系。图 4A 是比较组合物 A 和本发明组合物 B-F 的孔径分布图。

[0072] 表 6

[0073] 孔径范围 - 百分数 (%) 范围

[0074]

|         | 比较 A<br>(%) | 发明 B<br>(%) | 发明 C<br>(%) | 发明 D<br>(%) | 发明 E<br>(%) | 发明 F<br>(%) |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <2um    | 91.7        | 59.7        | 73.7        | 79.0        | 45.5        | 70.4        |
| 2-5um   | 5.4         | 29.2        | 18.1        | 16.3        | 35.7        | 23.1        |
| 5-10um  | 1.6         | 7.1         | 5.9         | 3.1         | 11.0        | 3.5         |
| 10-20um | 1.0         | 3.0         | 1.8         | 1.2         | 5.9         | 2.0         |
| 20-40um | 0.3         | 0.8         | 0.4         | 0.3         | 1.5         | 0.6         |
| >40um   | 0.1         | 0.3         | 0.2         | 0.0         | 0.3         | 0.4         |

[0075] 表 7 显示了滑石 A、B、C、D 和 E 的滑石粒度分布  $(D90-D10)/D50$  和孔径分布  $(D90-D10)/D50$ 。图 4B 图示了粒度分布和孔径分布的关系。

[0076] 表 7

[0077]

| 种类    | 滑石<br>$(D90-D10)/D50$ | 孔<br>$(D90-D10)/D50$ |
|-------|-----------------------|----------------------|
| 滑石 -A | 1.485                 | 1.223                |
| 滑石 -A | 1.485                 | 1.150                |
| 滑石 -A | 1.485                 | 1.302                |
| 滑石 -A | 1.485                 | 0.829                |
| 滑石 -B | 2.491                 | 4.350                |
| 滑石 -B | 2.491                 | 4.547                |
| 滑石 -C | 1.930                 | 3.328                |
| 滑石 -E | 2.256                 | 4.300                |
| 滑石 -D | 1.550                 | 1.800                |

[0078] 表 8 显示了各种滑石的压汞法测量结果与 D50 的关系。图 4C 显示了 D50 与压汞法测量结果之间的关系。使用中值粒度 ( 通过沉降图测得 ) 优选为 2.2-4.0 微米的滑石制得

具有较高压汞体积的薄壁结构。类似地,发现使用 (D90-D10)/D50 大于 1.50、优选大于 1.75 的滑石会在表皮中造成宽的孔径分布,即 (D90-D10)/D50,因此会制得开裂的倾向较小的薄壁蜂窝体制品。

[0079] 表 8

[0080]

| 滑石 | 滑石 D50(微米) | 总压汞体积  |
|----|------------|--------|
| A  | 2.0        | 0.1467 |
| B  | 1.9        | 0.1187 |
| C  | 3.6        | 0.1459 |
| D  | 2.4        | 0.1346 |
| E  | 4.7        | 0.1149 |

[0081] 表 9 中显示了滑石 A-E 的粒度分布。具体来说,粒度分布是通过筛分法测量的,在 % 以下的列中列出的百分数表示小于该相应粒度的粒度的累积百分数。图 4D 图示了各种滑石 A-E 的粒度分布。

[0082] 表 9

[0083] 粒度 - 通过百分数

[0084]

| 粒度(微米) | 滑石 A<br>(%以下) | 滑石 B<br>(%以下) | 滑石 C<br>(%以下) | 滑石 D<br>(%以下) | 滑石 E<br>(%以下) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 50.0   | 100.0         | 100.0         | 99.5          | 99.5          | 100.0         |
| 40.0   | 100.0         | 100.0         | 99.8          | 99.3          | 100.0         |
| 30.0   | 99.9          | 100.0         | 99.9          | 99.2          | 99.2          |
| 20.0   | 100.0         | 99.1          | 99.0          | 99.1          | 97.7          |
| 10.0   | 99.2          | 94.2          | 88.8          | 97.7          | 82.7          |
| 9.0    | 98.6          | 92.3          | 85.7          | 96.7          | 79.3          |
| 8.0    | 97.7          | 90            | 81.7          | 94.8          | 75.4          |
| 7.0    | 96.2          | 87.5          | 76.6          | 91.5          | 70.9          |
| 6.0    | 93.9          | 84.3          | 70.6          | 86.8          | 65.7          |
| 5.0    | 89.9          | 80.1          | 63.6          | 80.2          | 59.5          |
| 4.0    | 82.6          | 74.1          | 54.2          | 70.7          | 51.3          |
| 3.0    | 69.8          | 65.3          | 44.1          | 57.8          | 41.1          |
| 2.0    | 48.3          | 51.7          | 33.5          | 41.2          | 27.9          |
| 1.0    | 12.5          | 27.4          | 19.0          | 19.4          | 9.3           |

[0085] 以上具体实施方式的描述揭示了本发明的一般性质,其他技术人员可以通过运用本领域技术人员已经掌握的知识,在不偏离本发明一般理念的情况下,无需过多的试验而容易对这些具体实施方式进行改良和 / 或修改以用于各种应用。因此,基于本文所列出的教导和指导,这些修改和改良包括在所揭示的实施方式的含义和等价内容范围之内。应当理解本文中的措词和术语仅仅是为了描述而不是为了限制,因此,本领域技术人员可根据本文所述的教导和指导,结合本领域普通技术人员的知识来解释本说明书的术语或措词。

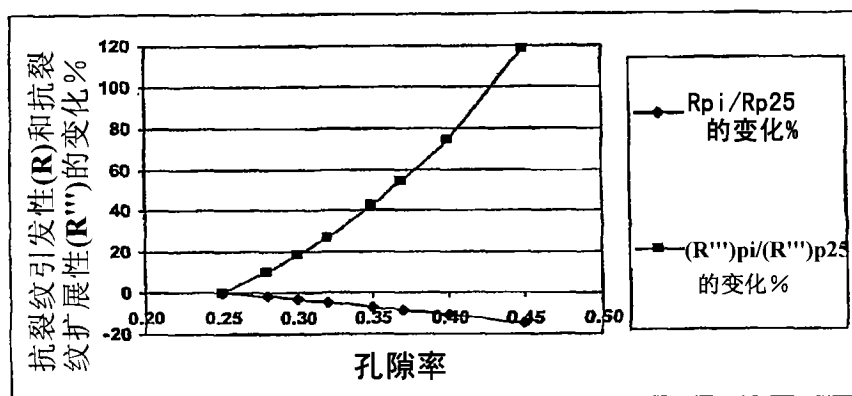


图 1

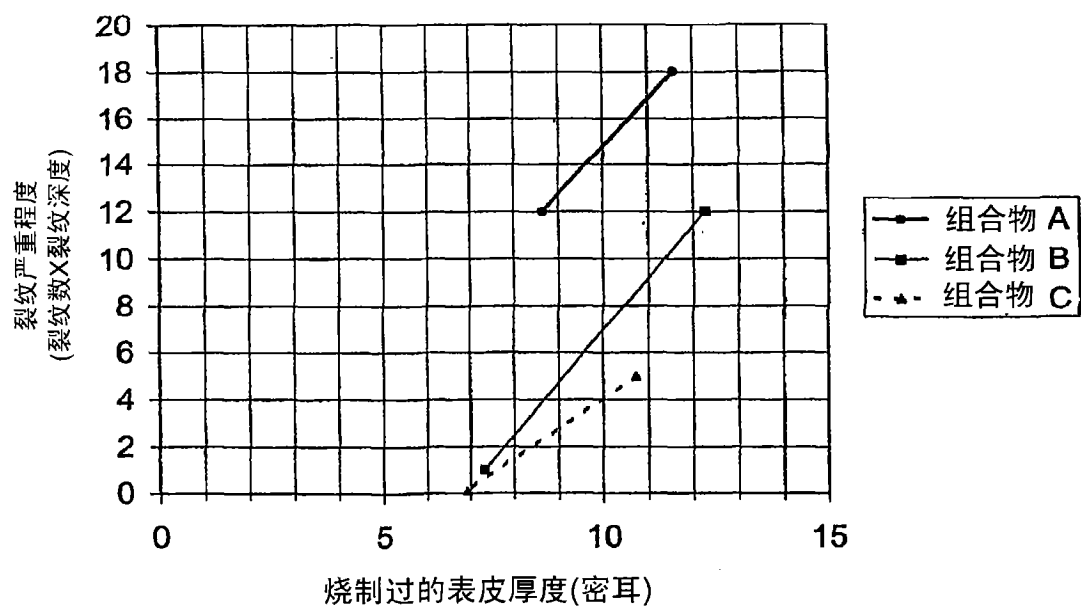


图 2

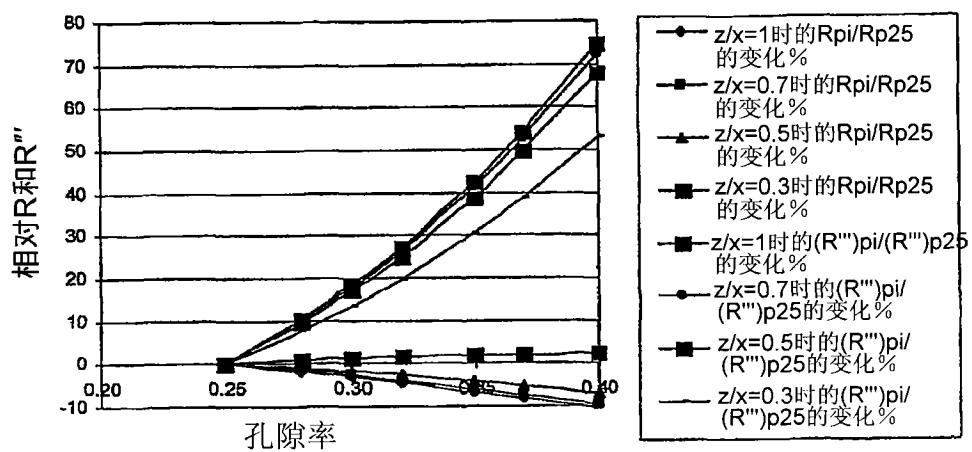


图 3

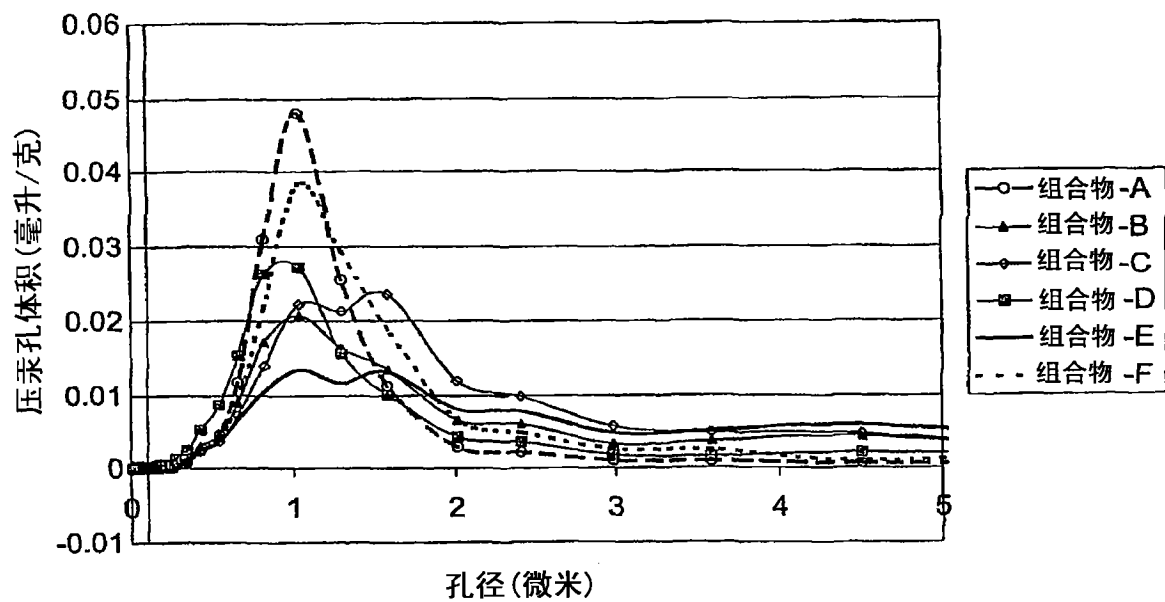


图 4A

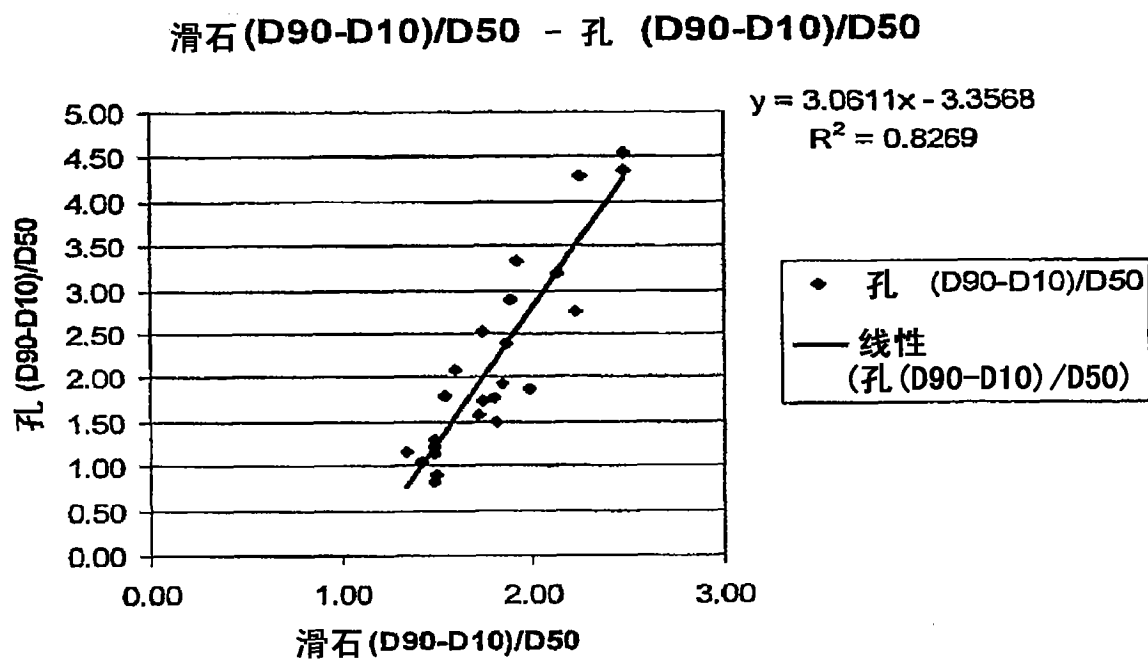


图 4B

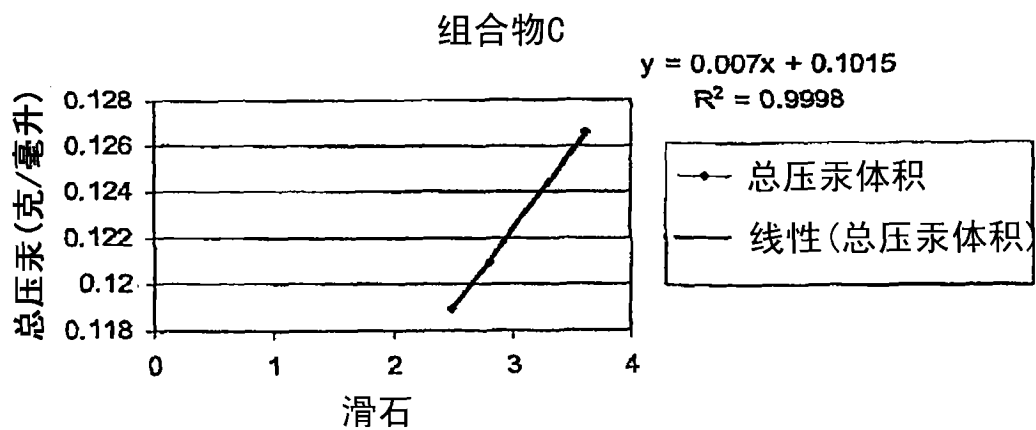


图 4C

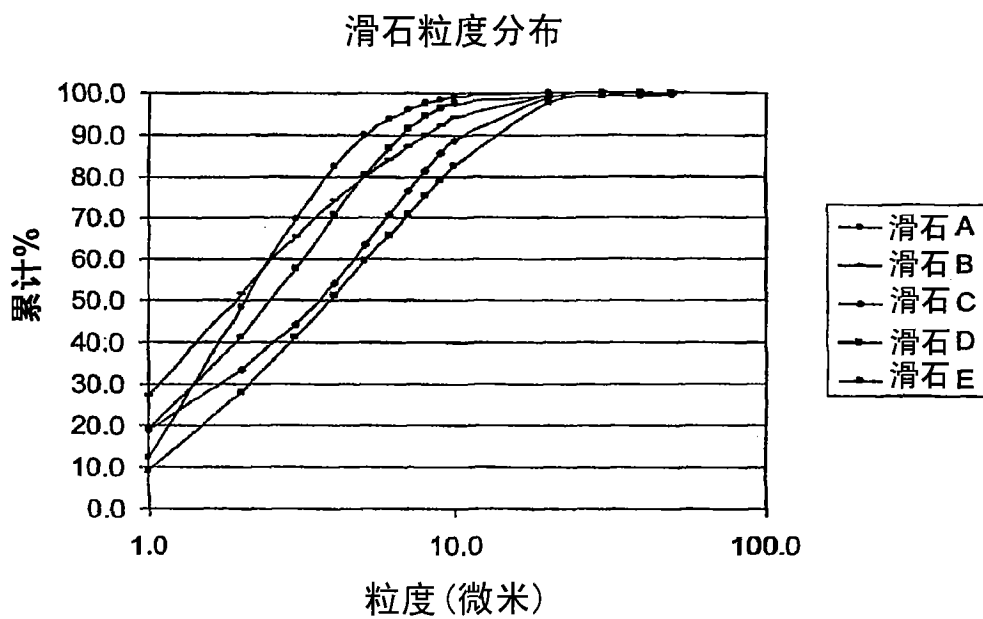


图 4D

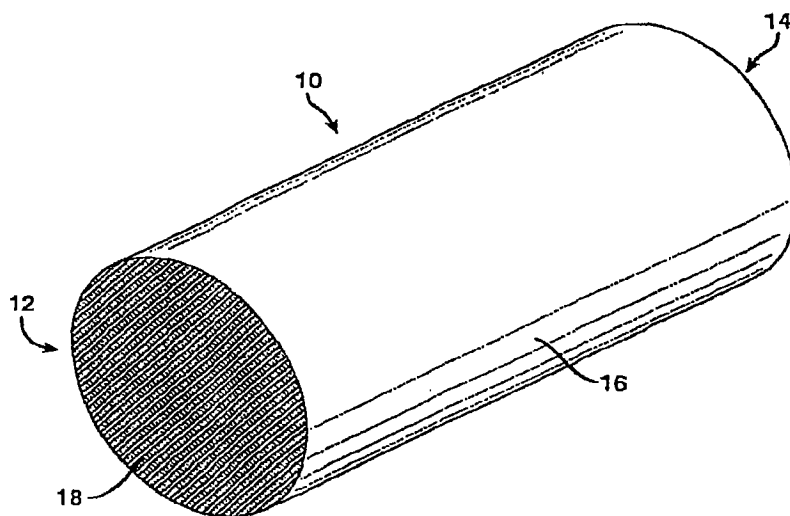


图 5