



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104995154 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201380051106. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 30

C04B 35/478(2006. 01)

C04B 38/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

13/584, 993 2012. 08. 14 US

13/676, 567 2012. 11. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/052620 2013. 07. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/028207 EN 2014. 02. 20

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 A·M·迪文斯-道彻尔

P·D·特珀谢 E·M·维连诺

G·A·默克尔 R·R·伍斯利卡

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉 陈文青

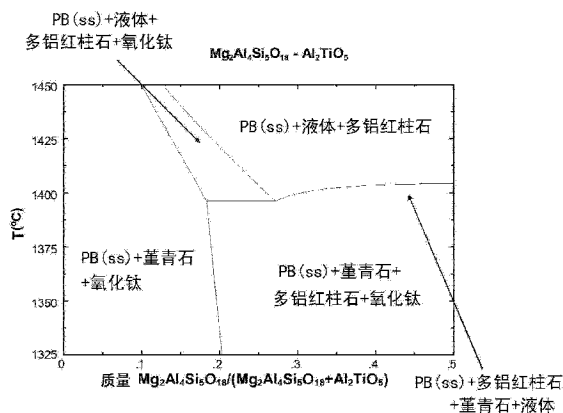
权利要求书2页 说明书23页 附图6页

(54) 发明名称

堇青石铝镁钛酸盐组合物和包括该组合物的陶瓷制品

(57) 摘要

批露了包括复合堇青石铝镁钛酸盐陶瓷组合物的陶瓷体,和用于制造这种陶瓷体的方法。



1. 一种包含第一晶体相和第二晶体相的陶瓷制品,所述第一晶体相主要包括钛酸铝和二钛酸镁的固溶体,所述第二晶体相包含堇青石,以氧化物基准的重量百分数表示所述陶瓷制品的组成如下:4-10% MgO;40-55% Al_2O_3 ;25-44% TiO_2 ;5-25% SiO_2 和烧结助剂,所述烧结助剂包括镧系元素氧化物和氧化钇中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的陶瓷制品,其特征在于,所述镧系元素氧化物包括氧化铈。

3. 如权利要求1所述的陶瓷制品,其特征在于,所述烧结助剂包括氧化铈以及氧化钇和氧化镧中的至少一种。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的陶瓷制品,其以氧化物基准表示的组成如下: $a(\text{Al}_2\text{TiO}_5)+b(\text{MgTi}_2\text{O}_5)+c(2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2)+d(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)+e(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)+f(2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2)+g(\text{X})+i(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)+j(\text{TiO}_2)$,其中a, b, c, d, e, f, g, i和j是各组分的重量分数,使得 $(a+b+c+d+e+f+g+i+j) = 1.00$,其中,X是烧结助剂。

5. 如权利要求4所述的陶瓷制品,其特征在于, $0.3 \leq a \leq 0.75, 0.075 \leq b \leq 0.3, 0.02 \leq c \leq 0.5$,且 $0.001 \leq g \leq 0.05$ 。

6. 如权利要求4或5所述的陶瓷制品,其特征在于, $0.3 \leq a \leq 0.75, 0.075 \leq b \leq 0.3, 0.02 \leq c \leq 0.5, 0.0 \leq d \leq 0.4, 0.0 \leq e \leq 0.25, 0.0 \leq f \leq 0.1, 0.001 \leq g \leq 0.05, 0.0 \leq i \leq 0.05, 0.0 \leq j \leq 0.2$ 以及 $0.0 \leq k \leq 0.1$ 。

7. 如权利要求4-6中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于, $0.0025 \leq g \leq 0.02$ 。

8. 如权利要求4-7中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于,所述烧结助剂包括氧化铈。

9. 如权利要求4-8中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于,所述烧结助剂还包括氧化钇和氧化镧中的至少一种。

10. 如权利要求1-9中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于,所述陶瓷制品的总孔隙率%P大于40体积%。

11. 如权利要求1-10中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于,所述陶瓷制品在25-1000℃范围内测得的热膨胀系数小于或等于 $14 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

12. 如权利要求1-11中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于,相对于无机批料组合物的总重量,所述烧结助剂按照氧化物的重量百分数基准计,其存在量为大于0.1至5重量%。

13. 如权利要求1-12中任一项所述的陶瓷制品,其以氧化物的重量%为基准表示的组成如下:5-10% MgO、40-50% Al_2O_3 、30-35% TiO_2 、和10-20% SiO_2 。

14. 如权利要求1-13中任一项所述的陶瓷制品,其包括的中值孔径 d_{50} 范围是10微米至30微米。

15. 如权利要求1-14中任一项所述的陶瓷制品,其包括的中值孔径 d_{50} 范围是15微米至25微米。

16. 一种柴油机微粒过滤器,其包括如权利要求1-15中任一项所述的陶瓷制品,其特征在于,所述柴油机微粒过滤器包含蜂窝状结构,该蜂窝状结构具有多个轴向延伸的端部堵塞的进口室和出口室。

17. 一种陶瓷制品,其包括:

铁板钛矿相,其主要包括氧化铝、氧化镁和氧化钛;

包括堇青石的第二相;和

烧结助剂,其包括镧系元素氧化物和氧化钇中的至少一种。

18. 如权利要求 17 所述的陶瓷制品,其特征在于,所述镧系元素氧化物包括氧化铈。

19. 如权利要求 17 所述的陶瓷制品,其特征在于,所述烧结助剂包括氧化铈以及氧化钇和氧化镧中的至少一种。

20. 一种制造陶瓷制品的方法,该方法包括:

提供包含氧化镁源、氧化硅源、氧化铝源、氧化钛源和至少一种烧结助剂的无机批料组合物;

将所述无机批料组合物与一种或多种加工助剂混合到一起,所述加工助剂选自下组:增塑剂、润滑剂、粘合剂、成孔剂和溶剂,以形成增塑的陶瓷前体批料组合物。

将所述增塑的陶瓷前体批料组合物成形为生坯体;以及

在能将所述生坯体有效地转化成陶瓷制品的条件下烧制生坯体,该陶瓷制品包含铁板钛矿相和第二相,所述铁板钛矿相主要包括氧化铝、氧化镁和氧化钛;所述第二相包括堇青石,

其中所述烧结助剂包括镧系元素氧化物和氧化钇中的至少一种。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其特征在于,所述镧系元素氧化物包括氧化铈。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,所述烧结助剂包括氧化铈以及氧化钇和氧化镧中的至少一种。

23. 如权利要求 20-22 中任一项所述的方法,其特征在于,相对于无机批料组合物的总重量,所述至少一种烧结助剂按照氧化物的重量百分数基准计,其存在量为大于 0.1 至 5 重量%。

24. 如权利要求 20-23 中任一项所述的方法,其特征在于,通过挤出来成形所述增塑的陶瓷前体批料组合物。

25. 如权利要求 20-24 中任一项所述的方法,其特征在于,能有效地将生坯体转化为陶瓷制品的烧制条件包括:在 1250℃至 1450℃的最高热炼温度下加热生坯体,将该最高热炼温度维持足以使生坯体转化为陶瓷制品的时间。

堇青石铝镁钛酸盐组合物和包括该组合物的陶瓷制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2012 年 11 月 14 日提交的美国专利申请号 13/676,567 的继续申请并要求该申请的优先权,该申请是 2012 年 8 月 14 日提交的美国专利申请号 13/584,993 的部分继续申请,以上两文的全部内容通过引用纳入本文,犹如在本文中全文详述。

发明领域

[0003] 本发明涉及陶瓷组合物,更具体地,涉及包含堇青石铝镁钛酸盐的复合陶瓷组合物。

技术背景

[0004] 热膨胀小因而耐热冲击性高的耐火材料被用于诸如催化转化器基材和柴油机微粒过滤器之类在使用过程中产生高的热梯度的应用。用于这些应用的最佳材料之一是堇青石,因为其热膨胀小、熔点高、成本低。在柴油机微粒过滤器领域,人们已经认识到,更高的热容量有利于改善过滤器在再生过程中的耐久性 (Hickman SAE)。为了减少吸附给定热量所需的材料的体积,希望使用体积热容量高的材料。希望材料的体积更小,因为这能减小排气流的压降并增加用于储存灰的开放体积。然而,仍要求低热膨胀。钛酸铝是少数几种能被制成热膨胀小并且体积热容量比堇青石高的材料之一。

[0005] 钛酸铝 (AT) 和含有大比例钛酸铝的复合材料有几个缺点。第一,纯的钛酸铝在低于约 1200°C 时为亚稳态。第二,AT 的热膨胀仅在颗粒尺寸较大时才比较低,而且在窑炉中冷却时形成微裂纹。这些大颗粒和微裂纹容易使材料的机械强度较低。第三,微裂纹造成热膨胀曲线具有很大的滞后,导致瞬时热膨胀值非常高,特别是在冷却时。第四,AT 基复合材料的烧制温度通常较高,一般大于 1400°C。最后,AT 显示具有很高的热循环增长,碱金属元素的存在扩大该热循环增长。

[0006] 为了降低分解速度,可以在钛酸铝中加入添加剂,诸如多铝红柱石、 MgTi_2O_5 和 Fe_2TiO_5 。 MgTi_2O_5 易于在还原条件下降低分解速度,仅仅在高含量 (>10%) 时才在氧化条件下使分解速度减慢。 Fe_2TiO_5 易于在氧化条件下降低分解速度,在还原条件下增加分解速度 (美国专利 5153153,1992)。

[0007] 在 AT 中加入第二相 (second phase) 如多铝红柱石以提高复合体的强度,因为在多铝红柱石晶体之间通常不会发生微开裂。多铝红柱石也是一种很好的选择,因为它也具有相当高的体积热容。其它第二相也已用于 AT 复合材料中,包括碱金属和碱土金属长石。然而,多铝红柱石和碱金属长石的热膨胀大于最佳热膨胀。

[0008] 在提供具有改善的强度同时保持低 CTE 的复合 AT 陶瓷坯体的努力中,以堇青石作为第二相是比多铝红柱石更好的选择,因为堇青石的热膨胀系数比多铝红柱石更小。然而,在任何温度下堇青石和纯的钛酸铝都不能达到热动力学平衡。提供具有低 CTE、高强度和优良的热稳定性的基于堇青石和 AT 的复合陶瓷将代表本领域的一大进步。本发明提供了这种物体。

发明内容

[0009] 本文显示和描述了包含堇青石铝镁钛酸盐的复合陶瓷组合物的实施方式。在一方面中,本发明提供一种包含第一晶体相和第二晶体相的陶瓷制品,所述第一晶体相主要由钛酸铝和二钛酸镁的固溶体组成,所述第二晶体相包含堇青石。在一个实施方式中,钛酸铝和二钛酸镁的固溶体相显示出铁板钛矿(pseudobrookite)晶体结构。在另一个实施方式中,陶瓷制品的总孔隙率%P大于40体积%。

[0010] 在另一方面中,本发明包括一种柴油机微粒过滤器,其包括上述发明性陶瓷组合物。在一个实施方式中,所述柴油机微粒过滤器包含蜂窝状结构,该结构具有多个轴向延伸的端部堵塞的进口室和出口室。

[0011] 又在另一个方面中,本发明提供一种制造本发明的发明性复合堇青石铝镁钛酸盐陶瓷制品的方法。该方法通常包括,首先提供包含氧化镁源、氧化硅源、氧化铝源和氧化钛源的无机批料组合物。然后,将该无机批料组合物与一种或多种加工助剂混合,所述加工助剂选自下组:增塑剂、润滑剂、粘合剂、成孔剂和溶剂,以便形成增塑的陶瓷前体批料组合物。将该增塑的陶瓷前体批料组合物成形或者以其它方式形成生坯,任选地干燥,然后在能将所述生坯体有效转化为陶瓷制品的条件下进行烧制。

[0012] 一种示例实施方式批露了一种制品,所述制品包括复合组合物,该复合组合物包含钛酸铝和二钛酸镁的固溶体以及包括堇青石的第二晶体相。以氧化物重量百分数为基准计,所述制品的组成为:4-10% MgO;40-55% Al_2O_3 ;25-35% TiO_2 ;5-25% SiO_2 ;以及金属氧化物烧结助剂,该金属氧化物烧结助剂包括镧系元素氧化物。

[0013] 一种示例实施方式还批露了一种柴油机微粒过滤器,所述柴油机微粒过滤器包括复合组合物,该复合组合物包含钛酸铝和二钛酸镁的固溶体以及包括堇青石的第二晶体相。以氧化物重量百分数为基准计,所述微粒过滤器的组成为:4-10% MgO;40-55% Al_2O_3 ;25-35% TiO_2 ;5-25% SiO_2 ;以及金属氧化物烧结助剂,该金属氧化物烧结助剂包括镧系元素氧化物。在一个示例实施方式中,所述柴油机微粒过滤器包含蜂窝状结构,该结构具有多个轴向延伸的端部堵塞的进口室和出口室。

[0014] 一种示例实施方式还批露了用于制造复合堇青石铝镁钛酸盐陶瓷制品的方法。所述方法包括复合无机批料组合物,其包括氧化镁源、氧化硅源、氧化铝源和氧化钛源,以及至少一种金属氧化物烧结助剂,其中所述金属氧化物烧结助剂包括镧系元素氧化物。将该无机批料组合物与一种或多种加工助剂混合到一起,所述加工助剂选自下组:增塑剂、润滑剂、粘合剂、成孔剂和溶剂,以便形成增塑的陶瓷前体批料组合物。将增塑的陶瓷前体批料组合物成形为生坯体。所述方法包括在能将生坯体有效地转化成陶瓷制品的条件下烧制生坯体,该陶瓷制品包含第一晶体相和第二晶体相,所述第一晶体相主要由钛酸铝和二钛酸镁的固溶体组成,所述第二晶体相包含堇青石。

[0015] 一种示例实施方式还批露了一种制品,所述制品包括主要包含氧化铝、氧化镁和氧化钛的铁板钛矿相,包含堇青石的第二相,以及烧结助剂。烧结助剂包括镧系元素氧化物和氧化钇中的至少一种。

[0016] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都只是示例和说明性的,旨在对要求保护的本发明进行进一步解释。

附图说明

[0017] 参见以下附图进一步描述本发明,其中:

[0018] 图1示出稳定的相组合沿钛酸铝(Al_2TiO_5)和堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)之间的伪二元接合点(pseudo-binary join)随温度和组成的变化。

[0019] 图2示出1300℃时四元 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 体系中以二钛酸镁、钛酸铝和堇青石为端点的三元部分的相关系。

[0020] 图3示出1100℃下对于对照钛酸铝陶瓷组合物和相图的堇青石/多铝红柱石/铁板钛矿区中的组合物的长度变化随时间的变化。

[0021] 图4说明对于对照钛酸铝陶瓷组合物和表1的堇青石/多铝红柱石/铁板钛矿组合物在950-1250℃的温度下保持100小时后,其在25-1000℃范围内的热膨胀系数的变化。

[0022] 图5显示根据本发明制造的堇青石/多铝红柱石/铁板钛矿的陶瓷壁流过滤器的代表性压降数据随烟炱负载量的变化。

[0023] 图6示出具有约55克/升氧化铝基面修补涂层(washcoat)的发明性物体的微结构。

[0024] 图7显示了本发明的示例实施方式的热膨胀系数(CTE)随相对稀土成本(1% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1$)的变化。

具体实施方式

[0025] 如上简要概述的,在一个实施方式中,本发明提供一种包含第一晶体相和第二晶体相的复合陶瓷体,所述第一晶体相主要由钛酸铝和二钛酸镁的固溶体($\text{MgTi}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{TiO}_5$)构成,所述第二晶体相包含堇青石。以氧化物重量百分数为基准计,该陶瓷体的组成的特征是包含以下组分:4-10% MgO ;40-55% Al_2O_3 ;25-44% TiO_2 ;5-25% SiO_2 ;0-5% Y_2O_3 ;0-5% La_2O_3 和0-3% Fe_2O_3 。在这些或其它实施方式中,本发明的陶瓷体的组成以氧化物为基准的氧化物和氧化物组合的重量分数表示时包含: $a(\text{Al}_2\text{TiO}_5)+b(\text{MgTi}_2\text{O}_5)+c(2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2)+d(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)+e(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)+f(2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2)+g(\text{Y}_2\text{O}_3)+h(\text{La}_2\text{O}_3)+i(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)+j(\text{TiO}_2)$,其中a, b, c, d, e, f, g, h, i和j是各组分的重量分数,满足 $(a+b+c+d+e+f+g+h+i+j) = 1.00$ 。为此目的,各组分的重量分数的范围分别如下: $0.3 \leq a \leq 0.75$, $0.075 \leq b \leq 0.3$, $0.02 \leq c \leq 0.5$, $0.0 \leq d \leq 0.4$, $0.0 \leq e \leq 0.25$, $0.0 \leq f \leq 0.1$, $0.0 \leq g \leq 0.05$, $0.0 \leq h \leq 0.05$, $0.0 \leq i \leq 0.05$,以及 $0.0 \leq j \leq 0.20$ 。可以认为,用于定义这些陶瓷的氧化物组成的氧化物和氧化物组合并不需要以相应的游离氧化物或晶体相存在于陶瓷物品中,除非本文中特别指出这些晶体相为这些陶瓷的特征。还应认识到虽然a, b, c, d, e, f, g, h, 以及i之和是1.00,但这表达的是氧化物和氧化物组合的比例。即,处理所述比例的氧化物和氧化物组合以外,复合陶瓷体可包括其它杂质。参考如下所述的实施例,这将变得显而易见。

[0026] 钛酸铝和二钛酸镁的固溶体相优选地呈现铁板钛矿晶体结构。为此,铁板钛矿相的组成可取决于工艺温度以及陶瓷的总体组成(bulk composition),因此可以由平衡条件来决定。然而,在一个实施方式中,铁板钛矿相的组成包含约15重量%至35重量%的 MgTi_2O_5 。而且,虽然铁板钛矿相的总体积也可以变化,但是在另一个实施方式中,总体积优选为总陶瓷组合物的50体积%至95体积%。

[0027] 任选地,复合陶瓷体还可包含一种或多种选自下组的相:多铝红柱石、假蓝宝石、氧化钛多晶型物如金红石或锐钛矿、刚玉、以及尖晶石固溶体 ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$)。当存在尖晶石相时,其组成也可以取决于工艺温度和总体组成。然而,在一个实施方式中,尖晶石相可以包含至少约 95% MgAl_2O_4 。

[0028] 而且,陶瓷组合物也可以任选地含有一种或多种金属氧化物烧结助剂或添加剂,从而降低烧制温度和扩大形成陶瓷组合物所需的烧制窗。存在的烧结助剂的量可以是总组合物的 0-5 重量%,并且烧结助剂可以包括例如一种或多种金属氧化物,如 Fe_2TiO_5 、 Y_2O_3 和 La_2O_3 。在一个实施方式中,发现当氧化钇 (Y_2O_3) 和 / 或氧化镧 (La_2O_3) 以 0.5-4.0 重量%、更优地 1.0-2.0 重量%的量加入时,是特别优良的烧结添加剂。为此,氧化钇或镧系元素氧化物可以作为氧化物相存在,或与陶瓷体的一种或多种其它金属氧化物成分形成新的相。类似地,在一些实施方式中,来自合适的铁源的铁氧化物以氧化亚铁或三氧化二铁或其它氧化物的组合 (如 Fe_2TiO_5) 存在时,按 Fe_2TiO_5 计算,铁氧化物量可为 0 重量%至 3 重量% Fe_2TiO_5 。 Fe_2TiO_5 的存在有利于减慢在氧化气氛中的分解速度。当 Fe_2TiO_5 和尖晶石相都存在于陶瓷体中时,尖晶石固溶体也可以还包含在固溶体中的亚铁和 / 或三价的铁。

[0029] 根据本发明的特定实施方式,陶瓷体包含约 10 重量%至 25 重量%堇青石、约 10 重量%至 30 重量%多铝红柱石、约 50 重量%至 70 重量%主要由 $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-MgTi}_2\text{O}_5$ 固溶体组成的铁板钛矿相、和约 0.5 重量%至 3.0 重量% Y_2O_3 添加剂。

[0030] 在一些情况下,本发明的陶瓷体可以包含较高水平的总孔隙率。例如,本发明可提供总孔隙率 % P 为至少 40%、至少 45%、至少 50% 或者甚至至少 60% 的陶瓷体,孔隙率由水银孔率计测定。

[0031] 除了较高的总孔隙率外,本发明的陶瓷体还包括相对较窄的孔径分布,由极小的较小和 / 或较大孔径的百分数来证明。因此,相对孔径分布可由孔分数表示,本文中使用的孔分数是通过汞孔隙仪测定的孔隙体积除以 100 的百分数。例如, d_{50} 的数值是基于孔容的中值孔径,按微米测量;因此, d_{50} 是陶瓷样品中 50% 的开孔中渗入汞时的孔直径。 d_{90} 的数值是 90% 的孔容由其直径小于 d_{90} 数值的孔构成时的孔直径;因此, d_{90} 还等于陶瓷中 10 体积%的开孔中渗入汞时的孔直径。此外, d_{10} 的数值是 10% 的孔容由其直径小于 d_{10} 数值的孔构成时的孔直径,因此, d_{10} 等于陶瓷中 90 体积%开孔中渗入汞时的孔直径。 d_{10} 和 d_{90} 值也用微米单位表示。

[0032] 在一个实施方式中,本发明陶瓷制品中存在的孔的中值孔径 d_{50} 为至少 10 μm ,更优地至少 14 μm ,或更优地至少 16 μm 。在另一个实施方式中,本发明陶瓷制品中存在的孔的中值孔径 d_{50} 不超过 30 μm ,更优地不超过 25 μm ,更优地不超过 20 μm 。在另一个实施方式中,本发明陶瓷制品中存在的孔的中值孔径 d_{50} 为 10 μm 至 30 μm ,更优地 18 μm 至 25 μm ,甚至更优地为 14 μm 至 25 μm ,更优地 16 μm 至 20 μm 。为此,当本发明的陶瓷体被用于柴油机废气过滤应用时,上述孔隙率值和中值孔径值的组合在维持有用的过滤效率的同时,可以提供低的空载压降和烟炱负载压降。

[0033] 在一个实施方式中,本发明的陶瓷制品的较窄的孔径分布表示为比中值孔径 d_{50} 小的孔径的分布宽度,并进一步定量为孔的分数。如本文使用,小于中值孔径 d_{50} 的孔径的分布宽度用“ $d_{\text{因子}}$ ”或“ d_f ”值表示,其表示为 $(d_{50}-d_{10})/d_{50}$ 的量值。为此,本发明的陶瓷物品的 $d_{\text{因子}}$ 值不超过 0.50、0.40、0.35 或甚至不超过 0.30。在一些优选的实施方式中,本发

明陶瓷体的 $d_{\text{因子}}$ 值不超过 0.25 或者甚至 0.20。为此, 较低的 d_f 值表示低的小孔分数, 当将本发明的陶瓷体用于柴油机过滤应用时, 低的 d_f 值有利于确保低的烟炱负载压降。

[0034] 在另一个实施方式中, 本发明的陶瓷制品的较窄的孔径分布也可以由比中值孔径 d_{50} 小或大的孔径的分布宽度表示, 并进一步定量为孔的分数。如本文使用, 比中值孔径 d_{50} 小或大的孔径的分布宽度用“ $d_{\text{宽度}}$ ”或“ d_b ”值代表, 其表示为 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 量值。为此, 在一个实施方式中, 本发明的陶瓷结构的 d_b 值小于 1.50、1.25、1.10 或者甚至 1.00。在一些特别优选的实施方式中, d_b 值不大于 0.8, 更优地不大于 0.7、甚至更优地不大于 0.6。较低的 d_b 值可以为柴油机过滤应用提供较高的过滤效率和较高的强度。

[0035] 在另一实施方式中, 本发明的陶瓷体可显示导致优良的耐热冲击性 (TSR) 的较低的热膨胀系数。如本领域技术人员能理解的, TSR 与热膨胀系数 (CTE) 成反比。即, 热膨胀小的陶瓷体通常具有高的耐热冲击性, 并能耐受例如在柴油机废气过滤应用中遭遇的宽范围的温度波动。因此, 在一个实施方式中, 本发明的陶瓷制品的特征是具有沿至少一个方向的较低的热膨胀系数 (CTE), 用膨胀计测量法测定, 所述 CTE 在 25 至 1000°C 的温度范围内小于或等于约 $25.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 小于或等于约 $20.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 小于或等于约 $15.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 小于或等于约 $10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 或者甚至小于或等于约 $8.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0036] 而且, 应该理解, 本发明的实施方式能显示任何需要的上述性质的组合。例如, 在一个实施方式中, 优选 CTE (25–1000°C) 不超过 $12.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (并优选不大于 $10.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$), 孔隙率 % P 为至少 45%, 中值孔径为至少 14 微米 (较优地至少 18 微米), d_f 值不大于 0.35 (较优地不大于 0.30)。更优地, 这些示例的陶瓷体的 d_b 值不超过 1.0, 更优地不超过 0.85, 更优地不超过 0.75。在另一种示例实施方式中, CTE (25–1000°C) 不超过 $18 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 且孔隙率 % P 为至少 40%。例如, CTE (25–1000°C) 不超过 $18 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 且孔隙率 % P 为至少 60%。在另一种实施例中, CTE (25–1000°C) 不超过 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 且孔隙率 % P 为至少 40%。在另一种实施例中, CTE (25–1000°C) 不超过 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 且孔隙率 % P 为至少 60%。

[0037] 本发明陶瓷体可具有适合特定应用的任意形状或几何结构。在本发明的陶瓷体特别适合的高温过滤应用如柴油机微粒过滤中, 优选陶瓷体具有多孔结构, 如蜂窝体整体件的结构。例如, 在示例性的实施方式中, 陶瓷体包括具有进口端和出口端或进口端面 and 出口端面的蜂窝体结构, 以及多个从进口端延伸至出口端的孔, 这些孔具有多孔的壁。蜂窝体结构的孔密度可以进一步为 70 个孔 / 英寸² (10.9 个孔 / 厘米²) 至 400 个孔 / 英寸² (62 个孔 / 厘米²)。在一个实施方式中, 这些孔的一部分在进口端或进口端面可以用组成与该蜂窝状结构的组成相同或类似的糊料堵塞, 如美国专利第 4329162 号中所述, 该专利通过引用结合于此。只在孔的端部进行堵塞, 堵塞深度通常约为 5–20 毫米, 但是可以改变堵塞深度。一部分的孔在出口端堵塞, 但这些孔不对应于在进口端堵塞的那些孔。因此, 每个孔仅在一端堵塞。优选的排列方式是在指定表面以跳棋盘模式每隔一个孔进行堵塞。

[0038] 这种堵塞构形使废气流与基材的多孔壁有更密切的接触。废气流通过在进口端的开孔流入基材, 然后通过多孔的孔壁, 再通过出口端的开孔从该结构排出。在此描述类型的过滤器称作“壁流”过滤器, 因为交替堵塞孔道产生的流动路径要求被处理的废气从多孔陶瓷的孔壁通过, 然后从过滤器排出。

[0039] 本发明也提供一种从包含某些无机粉末原料的形成陶瓷的前体批料组合物制备

本发明的复合堇青石铝镁钛酸盐陶瓷制品的方法。一般地,该方法包括首先提供包含氧化镁源、氧化硅源、氧化铝源和氧化钛源的无机批料组合物。然后,将该无机批料组合物与一种或多种加工助剂混合,所述加工助剂选自下组:增塑剂、润滑剂、粘合剂、成孔剂和溶剂,以便形成增塑的陶瓷前体批料组合物。将该增塑的陶瓷前体批料组合物成形或者以其它方式形成生坯,任选地干燥,然后在能将所述生坯体有效转化为陶瓷制品的条件下进行烧制。

[0040] 氧化镁源例如但不限于可以选自以下材料中的一种或多种: MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 、 MgAl_2O_4 、 Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 、 MgTiO_3 、 Mg_2TiO_4 、 MgTi_2O_5 、滑石和煅烧滑石。或者,所述氧化镁源可以选自以下材料中的一种或多种,镁橄榄石、橄榄石、绿泥石或蛇纹石。较优地,氧化镁源的中值粒径不超过 35 微米,较优地不超过 30 微米。为此,如本文中所称的,所有粒度都通过激光衍射技术来测量,诸如麦奇克 (Microtrac) 粒度分析仪。

[0041] 氧化铝源例如但不限于可以选自形成氧化铝的来源,诸如刚玉、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石、水铝石、过渡氧化铝,诸如 γ -氧化铝或 ρ -氧化铝。或者,氧化铝源可以是铝和其它金属氧化物的复合物 (compound),所述金属氧化物诸如 MgAl_2O_4 、 Al_2TiO_5 、多铝红柱石、高岭土、煅烧高岭土、叶蜡石 (pyrophyllite)、蓝晶石等。在一个实施方式中,氧化铝源的重均中值粒径较优地为 10 微米至 60 微米,更优地为 20 微米至 45 微米。在另一个实施方式中,氧化铝源可以是一种或多种形成氧化铝的来源和一种或多种铝与另一种金属氧化物的复合物的组合。

[0042] 除了上述与镁或氧化铝的复合物以外,提供的氧化钛源可以是 TiO_2 粉末。

[0043] 提供的氧化硅源可以是 SiO_2 粉末,诸如石英、隐晶石英、熔凝硅石、硅藻土、低碱沸石或胶态氧化硅。此外,提供的氧化硅源也可以是与镁和 / 或铝的复合物,包括例如堇青石、绿泥石等。在另一个实施方式中,氧化硅源的中值粒径较优地为至少 5 μm ,更优地至少 10 μm ,或更优地至少 20 μm 。

[0044] 如上所述,在前体批料组合物中可任选加入一种或多种金属氧化物烧结助剂或添加剂,以降低烧制温度和扩大形成陶瓷组合物所需的烧制窗。存在的烧结助剂的量例如可以是总组合物的 0-5 重量%,并且烧结助剂可以包括例如一种或多种金属氧化物,如 Fe_2TiO_5 、 Y_2O_3 和 La_2O_3 。在一个实施方式中,当以 0.5 重量%至 4.0 重量%、更优地 1.0 重量%至 2.0 重量%的量加入氧化钇 (Y_2O_3) 和 / 或氧化镧 (La_2O_3) 时,发现氧化钇 (Y_2O_3) 和 / 或氧化镧 (La_2O_3) 是特别优良的烧结添加剂。同样地,当以 0 重量%至 3 重量%的量加入 Fe_2TiO_5 时,其有利于减慢氧化气氛中的分解。

[0045] 此外,陶瓷前体批料组合物可包含其他添加剂,例如表面活性剂、润滑油和成孔材料。可用作成形助剂的表面活性剂的非限制性例子包含 C_8 - C_{22} 脂肪酸和 / 或它们的衍生物。可以与所述脂肪酸一起使用的另外的表面活性剂组分是 C_8 - C_{22} 脂肪酯、 C_8 - C_{22} 脂肪醇及其组合。示例性的表面活性剂是硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、油酸、亚油酸、棕榈酸及其衍生物,妥尔油 (tall oil),硬脂酸与月桂基硫酸铵的组合以及所有这些化合物的组合。在一个示例性实施方式中,表面活性剂可以是月桂酸、硬脂酸、油酸、妥尔油及这些的组合。在一些实施方式中,表面活性剂的量是约 0.25 重量%到约 2 重量%。

[0046] 可用作成形助剂的润滑油的非限制性例子可以是,轻质矿物油、玉米油、高分子量聚丁烯、多元醇酯、轻质矿物油和蜡乳液掺混物、石蜡在玉米油中的掺混物、以及这些的组合。在一些实施方式中,润滑油的量是约 1 重量%到约 10 重量%。在一个示例性实施方式

中,润滑油的量是约为 3-6 重量%。

[0047] 如果需要,所述前体组合物可以含有成孔剂以便调节用于特定应用的烧制的物品的孔隙率和孔径分布。成孔剂是能够通过对生坯体干燥或加热期间的燃烧发生蒸发或汽化,以获得所需的通常较高的孔隙率和 / 或较大的中值孔径的易变化物质。一种合适的成孔剂可以包括但不限于:碳;石墨;淀粉;木材、壳类或坚果粉;聚合物,诸如聚乙烯珠;蜡等。使用颗粒成孔剂时,颗粒造孔剂的中值粒径可以为 10 微米至 70 微米,更优地 20 微米至 50 微米。

[0048] 形成陶瓷的无机批料组分与任选的任意烧结助剂和 / 或成孔剂可以与液态赋形剂和成形助剂充分混合,这些成形助剂在原料被成形为生坯体时赋予原料以塑性成形性和生坯强度。当通过挤出来实施成形时,最通常地,以纤维素醚粘合剂,诸如甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素衍生物和 / 或它们的任意组合作为临时有机粘合剂,以硬脂酸钠作为润滑剂。成形助剂的相对量可以依据如所用原料的特性和量等的因素变化。例如,成形助剂的量通常为约 2 重量%至约 10 重量%,较优地约 3 重量%至约 6 重量%甲基纤维素,和约 0.5 重量%至约 1 重量%,较优地约 0.6 重量%硬脂酸钠、硬脂酸、油酸或妥尔油。原料和成形助剂通常以干形式混合在一起,然后与作为载剂的水混合。水的用量可随批料而变化,因此可以通过预先测试具体批料的可挤出性来确定。

[0049] 液体载剂组分可依据使用的材料的类型变化,以对加工性以及陶瓷批料混合物中的其他组分的相容性进行最佳化。通常,液体载剂的含量一般为增塑的组合物的 20-50 重量%。在一种实施方式中,液体载剂组分可包括水。在另一个实施方式中,根据陶瓷批料组合物的组分,应该理解,可以使用有机溶剂,诸如甲醇、乙醇或它们的混合物作为液体载剂。

[0050] 可以通过例如典型陶瓷制造技术诸如单轴向压制或等静压压制、挤出、粉浆浇铸和注塑,从增塑的前体组合物形成或成形生坯。当陶瓷制品具有蜂窝状几何结构,例如催化转化器流通载体或柴油机微粒壁流过滤器时,优选采用挤出。所得生坯体可以任选地干燥,随后在能有效地将所述生坯体转化为陶瓷制品条件下在燃气窑炉或电窑炉中烧制。例如,能有效地将生坯体转化为陶瓷制品的烧制条件可以包括,在 1250℃至 1450℃、例如,1300℃至 1350℃,或者 1330℃至 1380℃的最高热炼(soak)温度下加热生坯,维持该最高热炼温度足够长的时间以便使生坯体转化为陶瓷制品,然后以一定速度冷却,该速度不足以对烧结的制品造成热冲击。

[0051] 此外,所述有效的烧制条件可以包括在 1240℃至 1350℃(较优地 1270℃至 1330℃)的第一热炼温度下加热生坯体,保持该第一热炼温度 2 至 10 小时(较优地 4 至 8 小时),然后在 1270℃至 1450℃(较优地 1300℃-1350℃)的第二热炼温度下加热该生坯体,保持该第二热炼温度 2 至 10 小时(较优地 4 至 8 小时),然后同样以不足以对烧结的制品造成热冲击的速度进行冷却。

[0052] 为了获得壁流过滤器,如本领域已知的,对蜂窝体结构的一部分孔在进口端或进口端面进行堵塞。只在孔的端部进行堵塞,堵塞深度通常约为 1-20 毫米,但是可以改变堵塞深度。一部分的孔在出口端堵塞,但这些孔不对应于在进口端堵塞的那些孔。因此,每个孔仅在一端堵塞。优选的排列方式是在指定表面以跳棋盘模式每隔一个孔进行堵塞。

[0053] 参考 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系的相平衡图(由本发明人绘制),可以更好地理解

构成本发明基础的研究结果。当然,可以认识到,在这种相图中包含的相区之间的许多边界代表平衡计算和外推演绎的结果,而不是实际相分析的结果。虽然这些相区本身已经用实验确认,但是代表相区间边界的确切温度和组成都是近似值。无论如何,图 1 的相图描绘了稳定的相组合沿钛酸铝 (Al_2TiO_5) 和堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 伪二元接合点随温度和组成的变化。实质上,该相图表明,堇青石和 AT 的混合物在高温下易于形成其它相,包括多铝红柱石、氧化钛、液体和具有铁板钛矿晶体结构的固溶体相。

[0054] 研究该图可以得出两个重要的特征。第一,为了使铁板钛矿相与堇青石达到平衡,通常存在对该固溶体的组成的限制,具体来说,纯 AT 往往不能与堇青石达到平衡地存在。图 2 示出 1325℃ 时四元 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 体系中以二钛酸镁、钛酸铝和堇青石为端点的三元部分中的相关关系,显示了在这一温度下与堇青石平衡的铁板钛矿相包含至少约 25 重量%的二钛酸镁。第二,图 1 显示在该图中,在相对低的温度区域 (~1390℃,但是,该体系中共熔点最低的共晶液在显著低于该温度的温度下存在) 有液体出现。

[0055] 根据另一种示例实施方式,烧结助剂可包括氧化铈 (CeO_2) 或者氧化铈与一种或更多种其它金属氧化物如 Fe_2TiO_5 , Y_2O_3 , 和 La_2O_3 的组合。例如,烧结助剂可包括氧化铈和氧化钇的组合,氧化铈和氧化镧的组合,或者氧化铈和氧化钇以及氧化镧的组合。发明人发现氧化铈或者氧化铈和一种或更多种其它金属氧化物如 Fe_2TiO_5 、氧化钇和氧化镧的混合物,得到类似的 CTE、孔隙率、孔径和孔径分布,且稀土成本低于单独使用氧化钇。

[0056] 在一种示例实施方式中,氧化铈的量的范围可为 0.1-5.0 重量%。例如,氧化铈的量的范围可为 0.2-2.0 重量%, 0.3-1.0 重量%, 以及 1.5-2.5 重量%。如上所述,在一种示例实施方式中,氧化铈和一种或更多种其它金属氧化物如 Fe_2TiO_5 、氧化钇和氧化镧的混合物可为烧结助剂。混合物的量的范围可为 0.1-5.0 重量%。例如,混合物的量的范围可为 0.3-4.0 重量%, 0.4-2.5 重量%, 0.5-1.5 重量%, 以及 2.5-4.5 重量%。

[0057] 实施例

[0058] 以下将参照关于本发明的一些示例性的和特定的实施方式进一步说明本发明,这些实施方式仅仅是说明性的,不用来构成限制。根据一些实施例,制备一系列的发明性陶瓷制品,所述陶瓷制品具有如表 1 中按最终成分相的重量百分数提供的基本无机批料组成,和在表 2 中按照单一组分氧化物的重量百分比表示的组成,它们都不包括任何烧结添加剂。

[0059] 表 1

[0060]

分子式	名称	重量%
Al_2TiO_5	AT	40
MgTi_2O_5	MT2	20
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	多铝红柱石	25
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	堇青石	15

[0061] 表 2

[0062]

金属氧化物	重量%
MgO	6.10
Al ₂ O ₃	45.61
TiO ₂	33.54
SiO ₂	14.76

[0063] 表3至表11和13提供根据表1和表2的基本组成制造的本发明的实施例的数据。其中列出了用于制造样品的原料、成孔剂和烧结助剂（括号中是中值粒径）。提供的这些实施例是通过将组分粉末与水 and 有机粘合剂一起研磨，然后挤出、干燥和烧制而制成的。将挤出的样品包裹在箔中并以热空气干燥或微波干燥。如下所述，有些样品通过压制粉末而无干燥步骤来制备。然后，在电窑炉中，对样品进行烧制，烧制条件为以 60℃ / 小时的加热速率加热至第一热炼温度并保持 6 小时，然后以 60℃ / 小时加热速率加热至第二热炼温度并再保持 6 小时。表3至表11和13也提供了热炼温度。这些实施例将在下文中进一步讨论。除了指出的以外，所有的测量都针对具有 200 个孔 / 英寸²和 406 微米（16 密耳（mil））壁厚多孔体。除非另外指出，所有的样品都是在空气中在电窑炉中进行烧制。CTE 是采用膨胀计测量法按平行于蜂窝件的通道的方向测量的。孔隙率和孔径分布用水银孔率计测量而得。

[0064] 表3至表11和13也提供了“1000℃时的最大 ΔL ”，其定义为因热膨胀样品从室温加热至 1000℃时产生的热膨胀所得的在 1000℃时的 $\Delta L/L$ 值减去该热膨胀样品从 1000℃冷却至存在最小 $\Delta L/L$ 的较低温度的过程中产生的最小的 $\Delta L/L$ 。表3至表11和13中以百分比数值记录了 1000℃时的最大 ΔL 值，因此，例如 1000℃时 0.15% 的最大 ΔL 等于 0.15×10^{-2} 的 ΔL 值，也相当于 1500ppm 或 1500×10^{-6} 英寸 / 英寸。1000℃时的最大 ΔL 值是加热和冷却过程中的热膨胀曲线（ $\Delta L/L$ 对温度）的滞后现象程度的度量。

[0065] 除了测量表3至表11和13中的性质数据，还进行了几种特定的测量，以便表征本发明材料的热稳定性，并确定它们用作柴油机微粒过滤器时的压降性能。

[0066] 热稳定性（分解速度）通过两种方法来评估。第一种方法中，将发明性物体和对照钛酸铝组合物的样品保持在 1100℃，并在最多 100 小时的时间内测量它们的长度。铁板钛矿相的分解伴随着体积的减小（收缩或负的长度变化）。图3中所示的结果表明发明性物体具有良好的稳定性，因此，铁板钛矿相的分解速度比对照钛酸铝组合物至少慢 10 倍。在评估分解速度的第二种方法中，将样品等温在 950–1250℃ 的温度下保持 100 小时之前和之后，测量发明性组合物和对照钛酸铝组合物的 CTE。因为铁板钛矿相的分解减少微开裂的量、增加 CTE，所以热处理后 CTE 的增加是分解程度的一个指标。结果示于图4中，其表明发明性物体具有提高的热稳定性。

[0067] 在空载过滤器和负载催化剂的过滤器上测量由本发明的代表性的堇青石铝镁钛酸盐陶瓷和钛酸铝对照陶瓷制成的空载过滤器和负载烟炱的过滤器的压降。本发明的过滤器为 300/12 孔结构。在实施常规的预备聚合物溶液钝化后，使用 AL-20 胶态氧化铝进行基面修补涂覆施涂基面修补涂层。这种压降试验的代表性结果示于图5中，从中可发现，进行基面修补涂覆后本发明的过滤器压降增加的百分数低于对照钛酸铝过滤器。这些被测试的

基面修补涂覆的过滤器的微结构示于图 6。

[0068] 表 3 至表 11 和 13 中的数据还说明了由本发明的发明性陶瓷体能达到的性质的一些示例性范围。表 3 中的实施例 1 至 7 代表无烧结添加剂的基本四元三相组合物（表 1 和表 2）。这些实施例显示，孔隙率为 44–52%、中值孔径为 15–27 微米时，可以实现低热膨胀（6 至 $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ），适合用作柴油机微粒过滤器。 d_f 值为 0.24 至 0.45。这些组合物的最佳最高烧制温度约为 1355°C 至 1360°C。用于实施例 4–7 的粗氧化铝产生较大的孔径和较低的烧制收缩。

[0069] 表 4 中的实施例 8 至 15 说明，在实施例 1–3 的基础组合物中添加约 2 重量 % Y_2O_3 能够允许更低的烧制温度（1290–1320°C）和达到高孔隙率（41–50%）和低热膨胀（ $10\text{--}14 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）的宽的烧制稳温度范围。中值孔径是 16 至 22 微米， d_f 值减小至 0.17 至 0.31。收缩随温度的变化也更小。这能够以更宽的加工窗口来实现所需的性质。最佳的烧制温度是约 1310°C。

[0070] 表 5 中的实施例 16 至 22 表明，在实施例 1–3 的基础组合物中仅加入追加的约 1% Y_2O_3 能使烧制温度降低至 1310–1350°C，最佳约为 1320°C。少量添加剂产生的烧制温度和烧制加工窗口是介于基础四元组合物与添加 2 重量 % 添加剂对应的烧制温度和烧制加工窗口之间。物理性质也十分有利于柴油机微粒过滤器应用。

[0071] 表 6 中的实施例 23 显示，与实施例 8–15 相比，使用更小的（10 微米）氧化铝粉末产生更小的孔径、稍大的收缩和稍大的热膨胀。

[0072] 表 6 中的实施例 24 至 30 显示，与实施例 8–15 相比，使用更大粒径的氧化铝粉末产生更大的孔、更小的热膨胀和更小的收缩。由于粗氧化铝和 2 重量 % 氧化钇，这种组合物具有非常稳定的烧制加工窗口。这就是于介电炉中干燥的 2 英寸直径的挤出体。

[0073] 表 7 中的实施例 31–37 表明了组合物，其中所有的镁由滑石提供，且其中氧化铝的粒度更小（~18 微米 MPS）。所有实施例都具有 1.9 重量 % 氧化钇添加剂。实施例 31 使用 15% 的马铃薯淀粉。实施例 32 使用 15% 玉米淀粉，这提供更小的孔但非常窄的孔径分布。实施例 33 含有 30% 石墨，但仍然提供有用的中值孔径（12 微米）和窄的孔径分布（ $d_f = 0.29$ ）。实施例 34 使用玉米淀粉和石墨的混合物以达到优良的性质。实施例 35 显示，对于同样的烧制程序，较粗的氧化铝和滑石造成较小的烧制收缩并使孔径相比实施例 32 增大。由青豆淀粉制成的实施例 36 得到 15 微米的孔和非常窄的孔径分布。使用马铃薯淀粉的实施例 37 显示，较粗的氧化铝和滑石使孔径相对于实施例 31 增大。

[0074] 表 8 和 9 中的实施例 38 — 50 显示了示例实施方式的多种组合物。实施例 38–50 表明在实施方式的这些示例范围中，以及改变成孔剂、原料、烧制温度和金属氧化物添加剂（如前面的实施例所示），可优化用于特定应用的最终孔隙率和孔径。

[0075] 实施例 51–67 表明烧结助剂即氧化铈、氧化铈和氧化钇混合物、氧化铈和氧化钇和氧化镧的混合物、氧化铈和氧化镧的混合物、或者氧化镧得到类似的 CTE、孔隙率、孔径和孔径分布，且稀土成本低于单独使用氧化钇。

[0076] 表 3

[0077]

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7
氧化铝 A (24)	44.76	44.76	44.76	—	—	—	—
氧化铝 B (42)	—	—	—	44.76	44.76	44.76	44.76
氧化铝 C (10)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 D (18)	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 A (25)	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 B (23)	8.65	8.65	8.65	8.65	8.65	8.65	8.65
氧化钛 A (0.5)	33.85	33.85	33.85	33.85	33.85	33.85	33.85
氧化镁 A (1.2)	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01
滑石 A (5.0)	9.73	9.73	9.73	9.73	9.73	9.73	9.73
滑石 B (14.4)	—	—	—	—	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
石墨 A (35)	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
玉米淀粉 (17)	—	—	—	—	—	—	—
马铃薯淀粉 (49)	—	—	—	—	—	—	—
第一热炼温度 (°C)	1320	1330	1335	1325	1330	1335	1340
第一热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6
第二热炼温度 (°C)	1347	1357	1362	1352	1357	1362	1367
第二热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6
烧制后长度变化 (%)	1.7	-1.1	-2.1	1.3	0.9	0.2	-0.5
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	16.2	9.8	6.3	8.7	4.9	3.0	6.6
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	19.5	12.6	9.1	12.1	8.4	6.2	10.0
1000°C 时最大ΔL (%)	0.22	0.19	0.17	0.17	0.15	0.15	0.15
[0078]							
%孔隙率	52.1	50.6	44.0	52.1	51.5	51.5	44.6
d ₅₀ (微米)	14.5	15.1	16.1	23.2	23.5	22.5	27.3
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.45	0.44	0.27	0.42	0.38	0.38	0.24
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	1.16	1.08	1.01	1.26	1.09	1.45	1.19

[0079] 表 4

[0080]

实施例编号	8	9	10	11	12	13	14	15
氧化铝 A (24)	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90
氧化铝 B (42)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 C (10)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 D (18)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 A (25)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 B (23)	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48
氧化钛 A (0.5)	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19
氧化镁 A (1.2)	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96
滑石 A (5.0)	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54
滑石 B (14.4)	—	—	—	—	—	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
石墨 A (35)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
玉米淀粉 (17)	—	—	—	—	—	—	—	—
马铃薯淀粉 (49)	—	—	—	—	—	—	—	—
第一热炼温度 (°C)	1275	1285	1290	1295	1305	1315	1320	1330
第一热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6	6
第二热炼温度 (°C)	1302	1312	1317	1322	1332	1342	1347	1357
第二热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6	6
烧制后长度变化 (%)	-1.9	-2.8	-2.6	-3.5	-4.3	-4.6	-4.9	-6.5
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	6.8	7.4	6.3	7.4	7.5	11.2	9.6	8.3
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	10.2	10.8	10.0	10.8	11.3	13.9	13.5	11.7
1000°C时最大ΔL (%)	0.17	0.17	0.18	0.16	0.17	0.18	0.18	0.17
%孔隙率	50.4	48.3	49.3	47.2	45.7	43.9	41.5	41.1
d ₅₀ (微米)	16.0	17.0	16.6	18.0	20.1	22.0	20.2	21.6
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.31	0.27	0.30	0.23	0.21	0.17	—	0.17
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	—	—	0.75	0.60	0.71	0.79	—	0.87

[0081] 表 5

[0082]

实施例编号	16	17	18	19	20	21	22
氧化铝 A (24)	44.33	44.33	44.33	44.33	44.33	44.33	44.33
氧化铝 B (42)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 C (10)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 D (18)	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 A (25)	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 B (23)	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56
氧化钛 A (0.5)	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52
氧化镁 A (1.2)	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99
滑石 A (5.0)	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63	9.63
滑石 B (14.4)	—	—	—	—	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
石墨 A (35)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
玉米淀粉 (17)	—	—	—	—	—	—	—
马铃薯淀粉 (49)	—	—	—	—	—	—	—
第一热炼温度 (°C)	1285	1290	1295	1305	1315	1320	1330
第一热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6
第二热炼温度 (°C)	1312	1317	1322	1332	1342	1347	1357
第二热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6
烧制后长度变化 (%)	-0.9	-0.3	-1.1	-2.6	-3.7	-3.9	-5.1
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	11.3	11.6	8.4	8.4	7.2	6.3	10.8
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	14.6	15.3	11.8	11.7	10.9	9.7	14.3
1000°C时最大ΔL (%)	0.19	0.20	0.17	0.18	0.17	0.18	0.18
%孔隙率	51.3	51.9	50.5	51.1	43.9	43.9	42.5
d ₅₀ (微米)	14.5	13.9	15.3	16.0	18.1	18.5	20.1
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.39	0.45	0.35	0.33	0.23	0.22	0.17
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	1.17	0.80	0.84	0.75	0.66	0.67	0.93

[0083] 表 6

[0084]

实施例编号	23	24	25	26	27	28	29	30
氧化铝 A (24)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 B (42)	—	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90	43.90
氧化铝 C (10)	43.71	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 D (18)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 A (25)	—	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48
氧化硅 B (23)	8.49	—	—	—	—	—	—	—
氧化钛 A (0.5)	33.36	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19	33.19
氧化镁 A (1.2)	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96
滑石 A (5.0)	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54	9.54
滑石 B (14.4)	—	—	—	—	—	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
石墨 A (35)	25.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
玉米淀粉 (17)	—	—	—	—	—	—	—	—
马铃薯淀粉 (49)	—	—	—	—	—	—	—	—
第一热炼温度 (°C)	1290	1250	1260	1270	1280	1290	1300	1290
第一热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6	6
第二热炼温度 (°C)	1317	1277	1287	1297	1307	1317	1327	1317
第二热炼时间(小时)	6	6	6	6	6	6	6	6
烧制后长度变化 (%)	-3.1	-1.9	-2.0	-1.6	-2.1	-1.8	-1.8	—
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	7.2	9.0	6.8	6.3	4.1	3.3	3.0	5.1
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	11.0	12.0	10.4	9.9	7.7	6.8	6.4	7.9
1000°C时最大ΔL (%)	0.18	0.17	0.16	0.16	0.15	0.13	0.14	0.13
%孔隙率	47.0	46.6	48.3	45.6	47.6	46.0	44.0	46.4
d ₅₀ (微米)	10.7	19.8	21.1	20.2	22.8	23.9	23.9	21.9
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.27	0.29	0.30	0.29	0.26	0.28	0.22	0.55
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.83	0.78	1.12	0.72	0.93	0.89	0.91	1.73

[0085] 表 7

[0086]

实施例编号	31	32	33	34	35	36	37
氧化铝 A (24)	—	—	—	—	43.51	43.51	43.51
氧化铝 B (42)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 C (10)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 D (18)	43.57	43.57	43.57	43.57	—	—	—
氧化硅 A (25)	2.68	2.68	2.68	2.68	2.65	2.65	2.65
氧化硅 B (23)	—	—	—	—	—	—	—
氧化钛 A (0.5)	33.01	33.01	33.01	33.01	32.94	32.94	32.94
氧化镁 A (1.2)	—	—	—	—	—	—	—
滑石 A (5.0)	—	—	—	—	—	—	—
滑石 B (14.4)	18.81	18.81	18.81	18.81	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—	—	18.97	18.97	18.97
Y ₂ O ₃	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
石墨 A (35)	—	—	30.00	10.00	—	—	—
青豆淀粉	—	—	—	—	—	15.00	—
玉米淀粉 (17)	—	15.00	—	10.00	15.00	—	—
马铃薯淀粉 (49)	15.00	—	—	—	—	—	15.00
第一热炼温度 (°C)	1285	1285	1285	1285	1285	1285	1285
第一热炼时间 (小时)	6	6	6	6	6	6	6
第二热炼温度 (°C)	1312	1312	1312	1312	1312	1312	1312
第二热炼时间 (小时)	6	6	6	6	6	6	6
烧制后长度变化 (%)	-1.1	-1.6	-2.5	-1.6	-0.3	0.1	0.3
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	6.0	7.1	6.1	6.7	8.9	7.4	7.2
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	9.2	10.4	9.1	9.8	12.1	10.9	10.5
1000°C 时最大 ΔL (%)	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15
% 孔隙率	48.4	44.4	46.7	44.7	46.5	47.1	49.1
d ₅₀ (微米)	15.7	10.3	12.2	10.9	12.5	14.5	19.1
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.39	0.20	0.29	0.25	0.23	0.22	0.32
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.87	0.52	0.74	0.70	1.12	0.72	0.94

[0087] 表 8

[0088]

实施例编号	38	39	40	41	42	43	44
氧化铝 A (24)	42.17	42.17	45.61	45.61	45.61	45.61	42.17
氧化硅 B (23)	11.93	11.93	18.26	18.26	11.48	11.48	15.13
氧化钛 B (8-16)	39.13	39.13	29.62	29.62	37.24	37.24	35.55
氧化镁 A (1.2)	6.77	6.77	6.51	6.51	5.67	5.67	7.15
第一热炼温度 (°C)	1400	1375	1400	1375	1400	1375	1400
第一热炼时间(小时)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
烧制后长度变化 (%)	-9	0	-7	1	2	1	-3
CTE, 25-800°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	1	7	-	-	-	-	-
CTE, 25-1000°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	5	10	5	13	14	21	8
1000°C时最大 ΔL (%)	0.19	0.19	0.17	0.16	0.16	0.23	0.12
%孔隙率	-	40.6	19.38	40.28	32.33	42.33	26.88
d_{50} (微米)	-	7.1	12.69	14.99	23.01	7.59	15.24

[0089] 表 9

[0090]

实施例编号	45	46	47	48	49	50
氧化铝 A (24)	42.17	42.17	42.17	44.00	48.00	48.00
氧化硅 B (23)	15.13	8.49	8.49	6.84	9.42	12.83
氧化钛 B (8-16)	35.55	41.42	41.42	43.52	37.84	33.99
氧化镁 A (1.2)	7.15	7.92	7.92	5.64	4.74	5.18
第一热炼温度 (°C)	1375	1400	1375	1400	1400	1400
第一热炼时间(小时)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
烧制后长度变化 (%)	2	-11	-1	-7	3	-2
CTE, 25-800°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	-	-	-	-	-	-
CTE, 25-1000°C ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	20	5	15	4	13	11
1000°C时最大 ΔL (%)	0.23	0.13	0.22	0.16	0.18	0.17
%孔隙率	37.30	14.63	36.63	24.65	34.22	35.26
d_{50} (微米)	10.26	0.47	7.14	6.83	9.46	14.42

[0091] 表 10 和 11 中的实施例 51-54 是包括氧化钪的比较例。实施例 55-58 包括氧化铈。实施例 59 和 60 同时包括氧化钪和氧化铈。这些实施例的配方见表 10 和 11。实施例 51-60 全部使用 4% 的石墨和 22% 淀粉 (作为表 10 和 11 所示的无机材料的追加量来添加), 和作为所有其它批料组分的追加量的 4.5% 的甲基纤维素和 1% 妥尔油。将这些实施例和去离子水混合, 挤出成具有 300 孔 / 平方英寸和 330 微米 (13 密耳) 壁厚的多孔结构, 在空气烧制的窑炉中干燥并烧制到 1350°C 并保持 16 小时。实施例 51-60 的烧制制品的性质见表 10 和 11, 还显示了基于现有市场价格相对于 1% Y_2O_3 的成本归一化的添加剂相对成本估计。

[0092] 表 12 列出了稀土材料的一些代表性价格, 它至少比所有其它批料材料高 10 倍。

[0093] 图 7 显示了表 10 和 11 中的比较例 51-54 和实施例 55-60 的热膨胀系数 (CTE) 随相对稀土成本 (1% $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1$) 的变化。如图 7 所示, 当保持类似的孔径、孔隙率和孔径分布

(表 10 和 11) 时,与单独使用氧化钇相比,使用氧化铈或氧化钇和氧化铈混合物来获得低于给定值例如低于 $12 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的 CTE 所需的成本更低。使用这个指标,可能降低的稀土成本是至少 50%。

[0094] 这些较低成本组合物随烧制温度的性质稳定性与较高成本组合物的类似。表 13 显示了实施例 52, 53, 56, 和 60 在 1320, 1330, 1340, 1350 和 1360 $^{\circ}\text{C}$ 下于电窑炉中烧制 12 小时之后的性质。

[0095] 表 10

[0096]

实施例编号	51	52	53	54	55	56	57
氧化铝 A (24)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 B (42)	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 C (10)	44.31	44.18	43.97	43.54	44.18	43.97	43.54
氧化铝 D (18)	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 A (25)	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 B (23)	2.72	2.71	2.69	2.67	2.71	2.69	2.67
氧化钛 A (0.5)	33.62	33.52	33.36	33.03	33.52	33.36	33.03
氧化镁 A (1.2)	—	—	—	—	—	—	—
滑石 A (5.0)	19.16	19.10	19.01	18.82	19.10	19.01	18.82
滑石 B (14.4)	—	—	—	—	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	0.20	0.50	1.00	2.00	—	—	—
CeO ₂	—	—	—	—	0.50	1.00	2.00
石墨 A (35)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
玉米淀粉 (17)	—	—	—	—	—	—	—
马铃薯淀粉 (49)	22	22	22	22	22	22	22
第一热炼温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
第一热炼时间(小时)	16	16	16	16	16	16	16
烧制后长度变化 (%)	-2.0	-2.7	-2.8	-3.7	-2.1	-2.7	-3.7
CTE, 25-800 $^{\circ}\text{C}$ ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	12.8	9.6	9.2	8.2	13.3	10.1	8.6
CTE, 25-1000 $^{\circ}\text{C}$ ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	15.8	12.5	11.8	10.8	16.4	13.1	11.6
%孔隙率	55	53	52	52	55	53	53
d ₅₀ (微米)	11	12	13	14	12	13	14
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.28	0.22	0.17	0.16	0.21	0.19	0.16
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.52	0.46	0.36	0.35	0.44	0.38	0.35
相对 RE 成本	0.20	0.50	1.00	2.00	0.13	0.25	0.50

[0098] 表 11

[0099]

实施例编号	58	59	60
氧化铝 A (24)	—	—	—
氧化铝 B (42)	—	—	—
氧化铝 C (10)	42.72	43.97	43.97
氧化铝 D (18)	—	—	—
氧化硅 A (25)	—	—	—
氧化硅 B (23)	2.62	2.69	2.69
氧化钛 A (0.5)	32.41	33.36	33.36
氧化镁 A (1.2)	—	—	—
滑石 A (5.0)	18.47	19.01	19.01
滑石 B (14.4)	—	—	—
滑石 C (23)	—	—	—
Y ₂ O ₃	—	0.75	0.25
CeO ₂	4.00	0.25	0.75
石墨 A (35)	4.0	4.0	4.0
玉米淀粉 (17)	—	—	—

[0100]

马铃薯淀粉 (49)	22	22	22
第一热炼温度 (°C)	1350	1350	1350
第一热炼时间(小时)	16	16	16
烧制后长度变化 (%)	-4.5	-3.1	-3.2
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	10.4	9.1	8.5
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	13.4	12.1	8.5
%孔隙率	50	54	53
d ₅₀ (微米)	17	13	13
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.16	0.22	0.19
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.32	0.42	0.43
相对 RE 成本	1.00	0.81	0.44

[0101] 表 12

[0102]

金属	2012 年 3 月 的成本 (\$/kg)	2011 年 12 月 的成本 (\$/kg)
氧化镧 ≥ 99.5%	19	35
氧化铈 ≥ 99.5%	16	30
氧化钇 ≥ 99.99%	95	95

[0103] 表 13

[0104]

实施例编号	烧制温度 (C)	热炼 温度	拱孔 隙率	d50	df	db	CTE 800	CTE 1000	烧制 长度 变化
52	1320	12	54	12	0.21	0.47	14.6	17.7	-1.3
52	1330	12	55	12	0.22	0.48	12.4	15.7	-1.5
52	1340	12	55	13	0.20	0.44	13.4	16.8	-1.2
52	1350	12	54	14	0.16	0.41	12.9	15.9	-1.3
52	1360	12	50	15	0.15	0.42	12.4	15.4	-3.3
53	1320	12	54	13	0.16	0.39	11.7	14.9	-1.9
53	1330	12	54	13	0.18	0.37	10.9	14.0	-2.1

[0105]

53	1340	12	54	14	0.16	0.36	11.7	14.6	-1.6
53	1350	12	51	15	0.15	0.39	12.0	15.1	-3.2
53	1360	12	48	16	0.14	0.43	13.0	16.2	-5.5
56	1320	12	54	13	0.18	0.36	16.3	19.4	-2.4
56	1330	12	55	14	0.17	0.37	14.7	18.0	-1.5
56	1340	12	54	15	0.15	0.35	14.2	17.5	-1.1
56	1350	12	54	15	0.20	0.39	15.1	18.0	-2.0
56	1360	12	49	16	0.23	0.48	13.3	16.4	-5.1
60	1320	12	54	13	0.17	0.35	13.4	16.8	-2.3
60	1330	12	54	14	0.14	0.34	13.1	16.3	-2.5
60	1340	12	54	14	0.15	0.36	12.0	15.2	-1.9
60	1350	12	52	15	0.17	0.40	12.6	15.8	-2.9
60	1360	12	47	15	0.18	0.43	13.3	16.5	-6.5

[0106] 实施例 61-68 通过干式共混大量表 14 所示的组合物批料和添加表 15 所示的添加剂并再次干式共混来制备。烧制之前,将各批料的粉末在模头中压制形成 8X8X65mm 条。表 16 至表 18 提供根据表 14 和表 15 的基本组成制造的发明性实施例的数据。提供的数据参数如上文针对表 3 到 11 和 13 所述。如上文针对实施例 1-60 所述制备实施例 61-68。

[0107] 表 16 中的实施例 61 和 62 使用氧化铈作为烧结助剂。表 16 所示的实施例 63-67 使用氧化镧 (La_2O_3) 或者 La_2O_3 与氧化铈的混合物。表 16 中的比较例 68 使用无烧结助剂添加剂的批料组合物。表 16 显示了实施例 61-67 在电窑炉中于 1330°C 下烧制 12 小时之后的性质。这些结果类似于单独使用 CeO_2 或 Y_2O_3 , 但热膨胀系数比单独使用 CeO_2 或 Y_2O_3 高约 $3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[0108] 表 17 中的实施例 69-84 使用氧化钪、氧化铈或氧化镧作为烧结助剂。表 17 中的实施例 69-77 使用氧化钪作为烧结助剂。表 17 中的实施例 78-83 使用氧化铈作为烧结助剂。实施例 84 使用氧化镧作为烧结助剂。与单独使用氧化钪相比,实施例 78-84 呈现可接受的孔隙率、孔径分布、CTE 值和烧制窗口性质,且相对稀土成本低于单独使用氧化钪。

[0109] 表 18 显示了保持时间为 16 小时的条件下实施例 61 和 68 的性质随烧制温度的变化,表明 CeO_2 提供宽的烧制窗口。

[0110] 表 19 包括实施例 53, 54, 57 和 58 的用 X 射线衍射 (XRD) 测定的以重量%表示的相和铁板钛矿相组成。这些分析的实施例全部在 1365℃下烧制。通过用 XRD 测定的铁板钛矿相的晶格参数来测定铁板钛矿相组成。使用 XRD 图谱的里特维德 (Rietveld) 精修来测定相分布。

[0111] 对本领域技术人员而言显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神或范围的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此,本发明应涵盖对本发明的这些修改和变动,只要这些修改和变动在所附权利要求及其等同方案的范围之内。

[0112] 表 14

[0113]

氧化铝	44.42
石英	2.73
氧化钛	33.66
滑石	19.19
淀粉	19.00
石墨	8.00

[0114] TABLE 15

[0115]

实施例	基础配比 (%)	CeO ₂	La ₂ O ₃
61	99.228	0.772	—
62	98.847	1.153	—
63	98.847	0.865	0.288
64	98.847	0.577	0.577
65	98.847	0.288	0.865
66	98.847	0.000	1.153
67	99.420	0.000	0.580
68	100.000	0.000	0.000

[0116] 表 16

[0117]

实施例编号	61	62	63	64	65	66	67	68
CeO ₂	1.00	1.50	1.13	0.75	0.38	0.00	0.00	—
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.38	0.75	1.13	1.50	0.75	—
烧制后长度变化 (%)	0.03	-0.26	—	—	—	—	—	—
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	13	11	—	—	—	—	—	—
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	16	14	16	18	17	18	21	—
%孔隙率	50	50	50	51	50	51	51	—
d ₅₀ (微米)	13	13	13	13	13	13	12	—
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.23	0.17	0.20	0.23	0.20	0.23	0.28	—
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.37	0.29	—	—	—	—	—	—
相对 RE 成本	0.250	0.375	—	—	—	—	—	—

[0118] 表 17

[0119]

实施例编号	69	70	71	72	73	74	75	76
氧化铝 A (24)	44.18	—	44.18	44.18	44.18	—	—	—
氧化铝 B (42)	—	—	—	—	—	44.18	44.18	44.18
氧化铝 C (10)	—	44.18	—	—	—	—	—	—
氧化硅 C (25)	2.71	2.17	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71
氧化钛 A (0.5)	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52	33.52
滑石 B (14.4)	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10	19.10
Y ₂ O ₃	0.49	0.74	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
CeO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
石墨 A (35)	14	8	14	10	14	8	8	8
马铃薯淀粉 (49)	30	19	32	30	32	27	27	27
第一热炼温度 (°C)	1351	1358	1349	1345	1351	1358	1355	1365
第一热炼时间(小时)	16	16	16	16	16	16	16	16
烧制后长度变化 (%)	-0.28	-1.11	-1.33	-1.55	-1.89	-2.02	-2.5	-2.71
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	12.9	8.1	11.7	9.6	13.25	10.8	9.7	11.7
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	16.1	11.3	14.9	13.2	16.3	13.9	14.1	14.4
%孔隙率	63.3	55.41	63.5	59.85	61.65	57.18	56	57.64
d ₅₀ (微米)	16.24	13.14	17.6	17.15	17.16	19.63	18.93	17.81
(d ₅₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.21	0.22	0.35	0.41	0.63	0.24	0.23	0.16
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	0.53	0.44	0.82	0.78	0.76	0.70	0.54	0.39

[0120] 表 17(续)

[0121]

实施例编号	77	78	79	80	81	82	83	84
氧化铝 A (24)	44.18	44.18	44.18	44.05	43.97	43.97	43.97	44.18
氧化铝 B (42)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化铝 C (10)	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化硅 C (25)	2.71	2.71	2.71	2.7	2.70	2.70	2.70	2.71
氧化钛 A (0.5)	33.52	33.52	33.49	33.42	33.36	33.36	33.36	33.52
滑石 B (14.4)	19.10	19.10	19.08	19.05	19.01	19.01	19.01	19.10
Y ₂ O ₃	0.49	—	—	—	—	—	—	—
CeO ₂	—	0.96	0.59	0.78	0.975	0.98	0.98	—
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.96
石墨 A (35)	10	14	10	10	10	10	10	14
马铃薯淀粉 (49)	30	32	30	30	30	30	30	32
第一热炼温度 (°C)	1355	1351	1345	1345	1345	1345	1345	1346
第一热炼时间(小时)	16	16	16	16	16	16	16	16
烧制后长度变化 (%)	-2.72	-1.31	-1.39	-1.5	-1.51	-1.81	-2.19	-1.77
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /°C)	—	11.7	12.1	11	11.6	10.4	10.7	14.7
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /°C)	—	15	15.9	14.6	15.2	14	14.2	17.9
%孔隙率	—	63.06	59.58	59.52	61	59.73	59.24	—
d ₅₀ (微米)	—	18.9	17.12	17.45	15.91	17.66	17.8	—
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	—	0.28	0.35	0.36	0.18	0.32	0.33	—
(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	—	0.71	0.70	0.70	0.41	0.68	0.65	—

[0122] 表 18

[0123]

实施例编号	孔隙率 (%)		d50 (微米)		CTE 800		CTE 1000	
	68	61	68	61	68	61	68	61
温度	无	1% CeO ₂	无	1% CeO ₂	无	1% CeO ₂	无	1% CeO ₂
1310	51	51	9	11	23.0	11.5	26	15
1320	52	52	9	12	21.4	11.2	25	15
1330	53	51	10	12	20.9	10.5	24	14
1340	54	51	10	12	18.7	10.5	22	14
1350	53	51	11	13	17.4	9.9	21	13
1360	54	—	11	—	15.1	6.9	18	—
1370	52	—	13	—	12.6	—	16	—

[0124] 表 18(续)

[0125]

实施例编号	d _{宽度}		d _{因子}		烧制长度变化	
	68	61	68	61	68	61
温度	无	1% CeO ₂	无	1% CeO ₂	无	1% CeO ₂
1310	0.66	0.39	0.49	0.29	-0.2	-0.2
1320	0.69	0.42	0.47	0.29	0.3	0.0
1330	0.65	0.38	0.48	0.26	0.9	-0.1
1340	0.61	0.37	0.44	0.25	1.4	-0.1
1350	0.56	0.32	0.39	0.21	1.5	-0.3
1360	0.48	0.38	0.32	—	1.4	—
1370	0.39	—	0.26	—	0.5	—

[0126] 表 19

[0127]

实施例 编号	铁板钛矿	刚玉	堇青石	多铝红 柱石	Y ₂ Ti ₂ O ₇	CeO ₂	Al _{2(1-x)} Mg _x Ti _(1+x) O ₅ x 的值
53	65	3	16	16	0.4	0.0	0.19
54	65	1	13	20	1.3	0.0	0.19
57	67	1	14	18	0.0	0.0	0.19
58	67	1	10	20	0.0	1.5	0.19

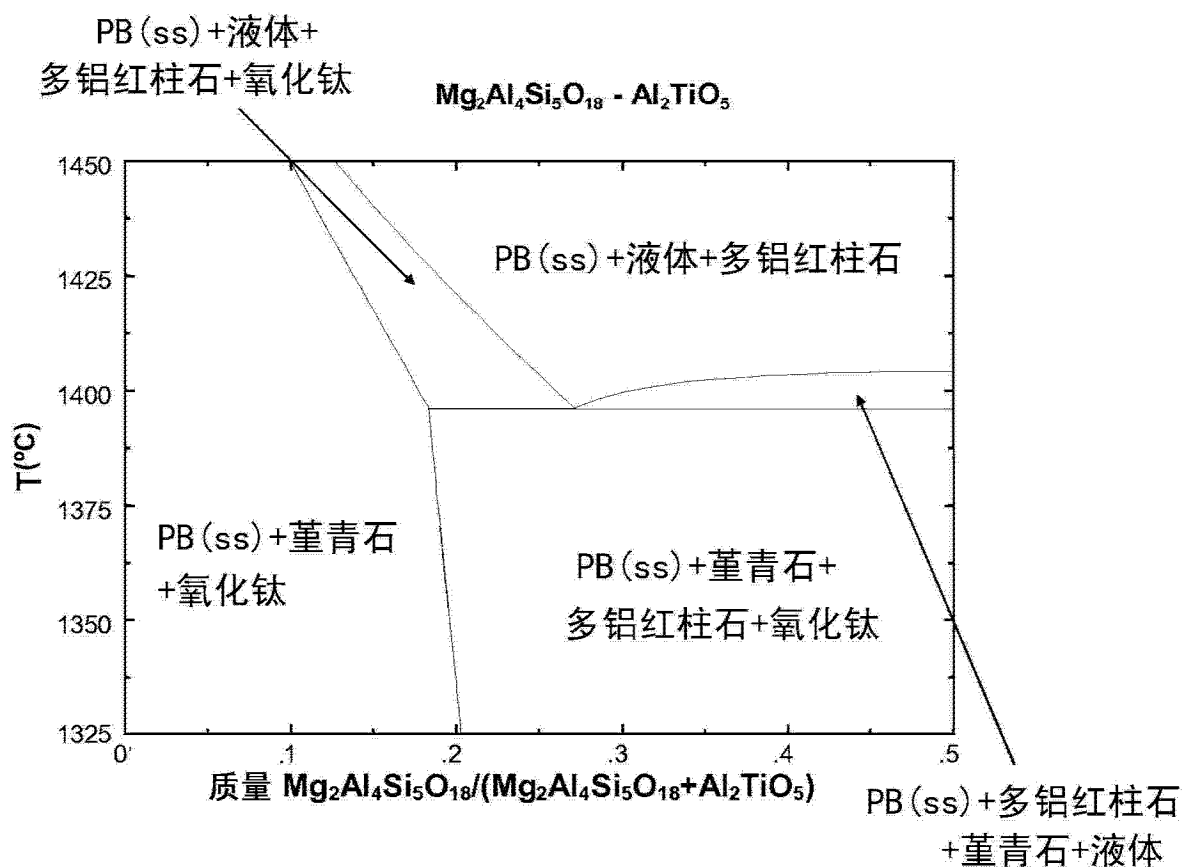


图 1

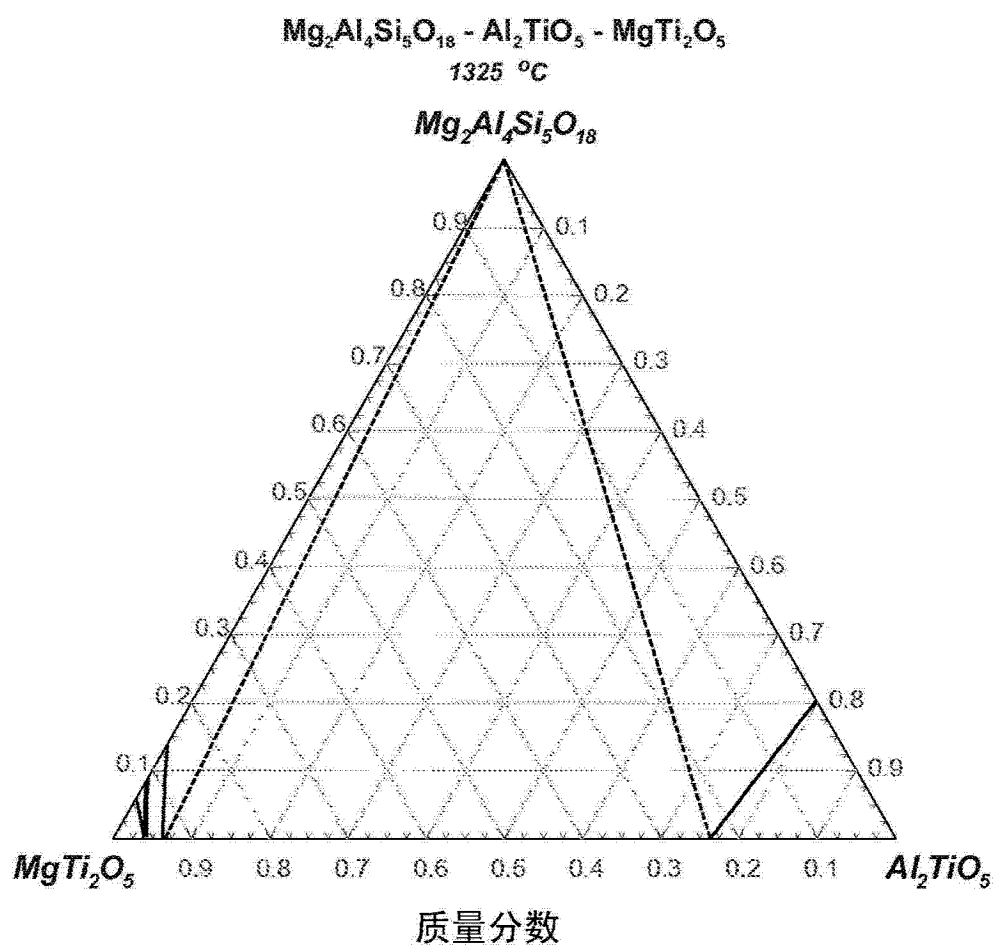


图 2

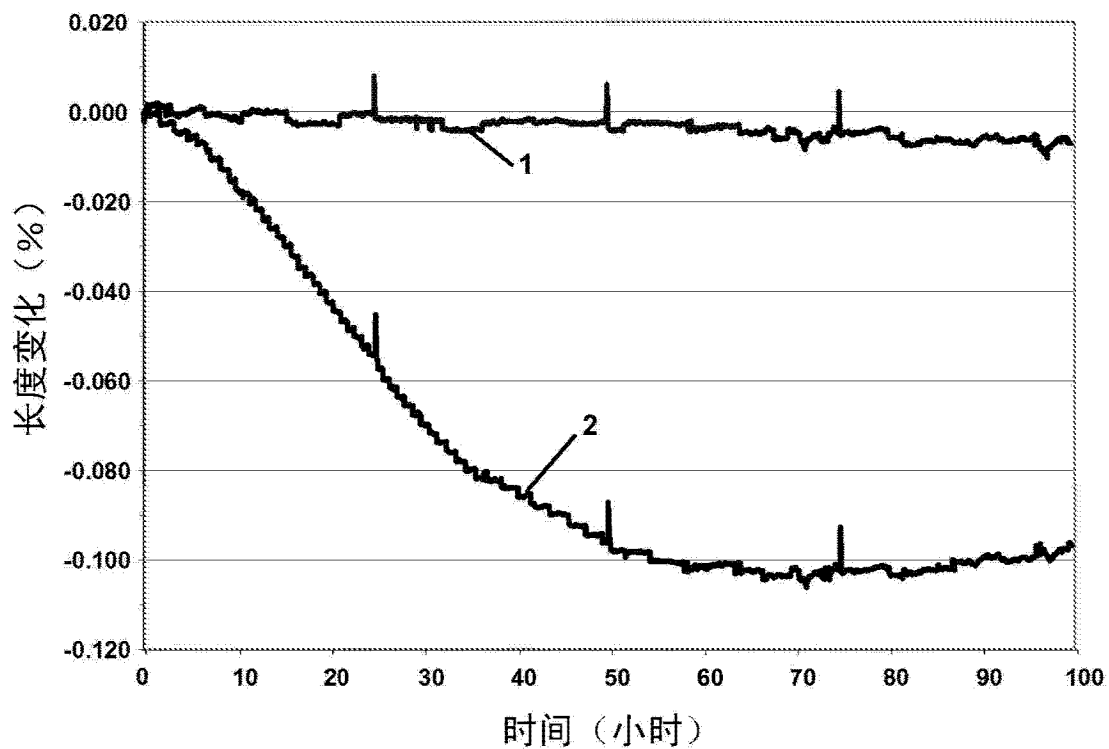


图 3

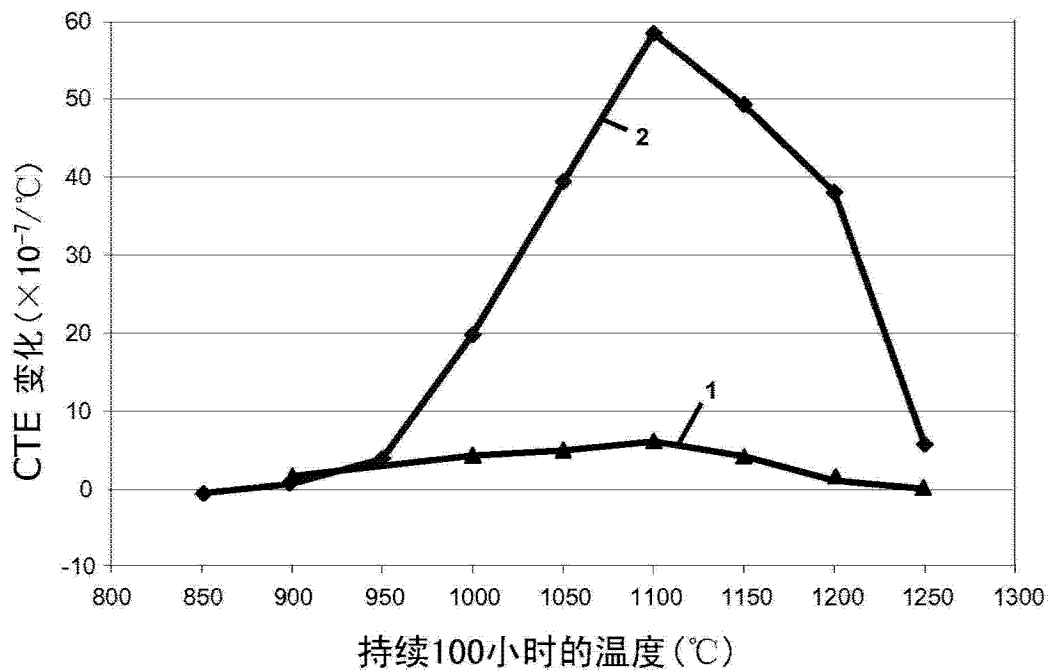


图 4

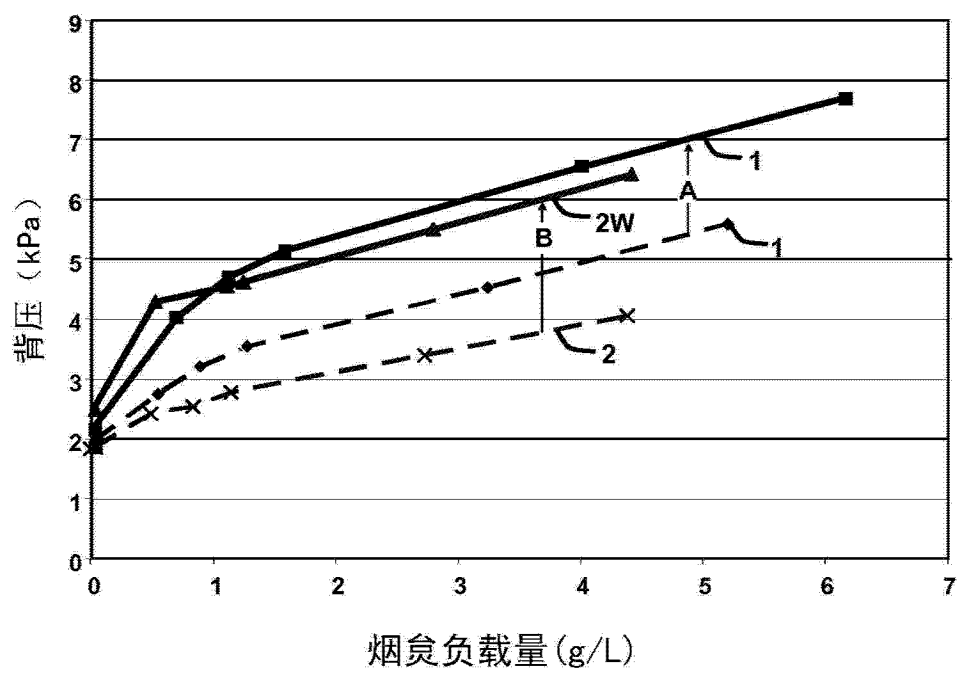


图 5

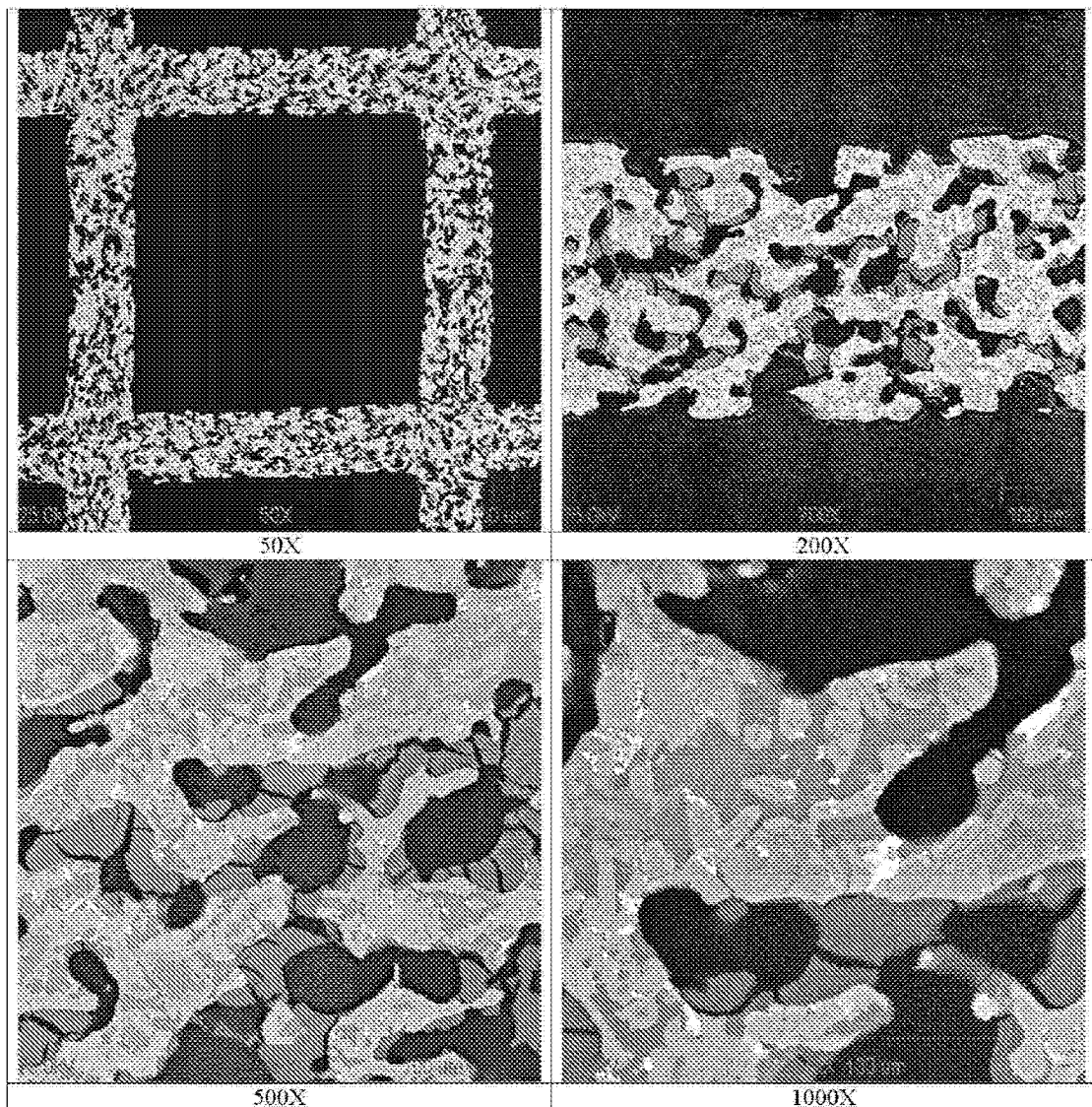


图 6

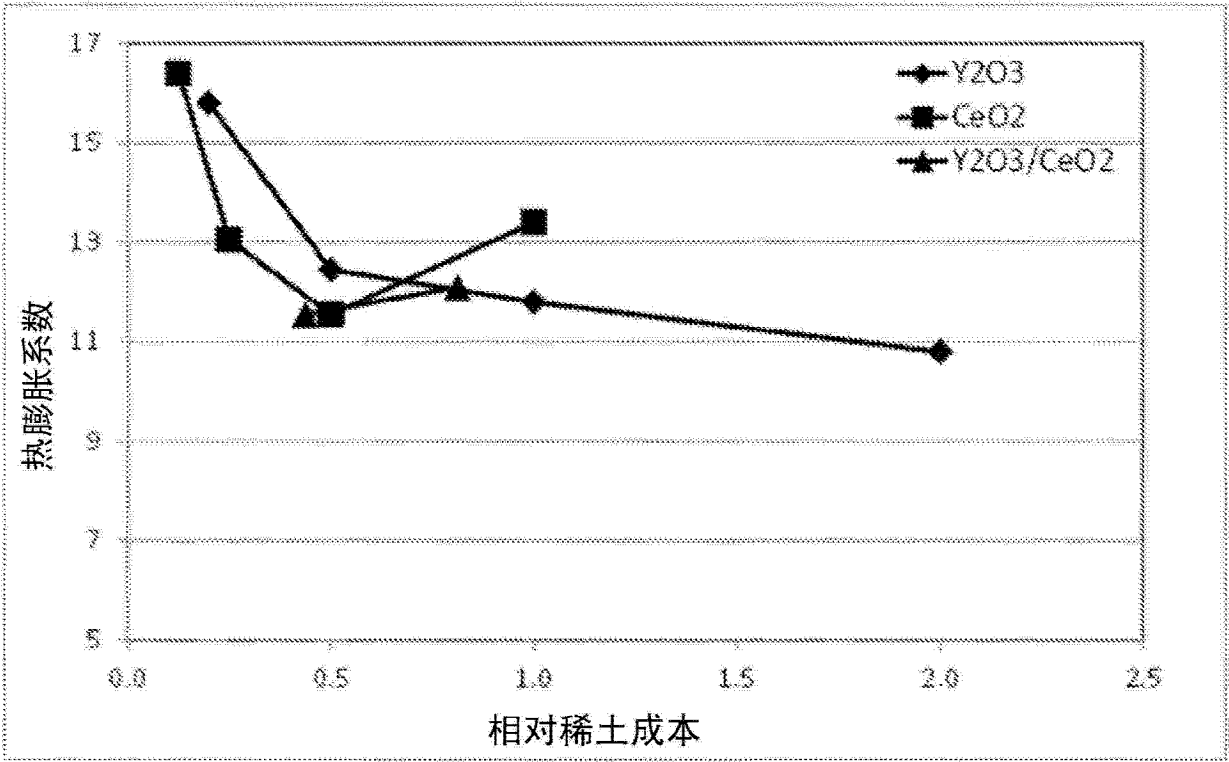


图 7