



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102630184 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201080054034. 9

(22) 申请日 2010. 11. 29

(30) 优先权数据

12/627, 612 2009. 11. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/058151 2010. 11. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/066490 EN 2011. 06. 03

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·贝克豪斯-瑞考尔特

C·R·格罗斯 J·W·齐默尔曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 胡嘉倩

(51) Int. Cl.

B01D 46/24(2006. 01)

C04B 38/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009220736 A1, 2009. 09. 03,

US 2009220734 A1, 2009. 09. 03,

US 7618699 B2, 2009. 11. 17,

CN 101316642 A, 2008. 12. 03,

CN 101316804 A, 2008. 12. 03,

审查员 牛宇飞

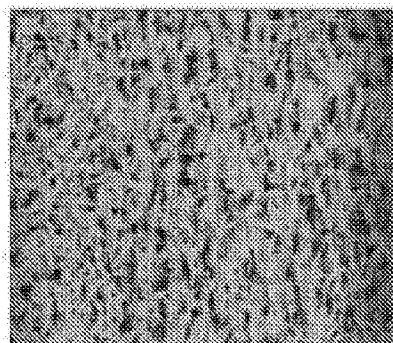
权利要求书1页 说明书16页 附图9页

(54) 发明名称

网状堇青石组合物、制品及其制造

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔陶瓷材料,其具有堇青石主相,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于20MPa。所述堇青石相具有网状微结构。本发明提供了一种形成具有堇青石主相的多孔陶瓷体的方法,所述方法包括由无机陶瓷形成组分的增塑的混合物形成坯体,所述无机陶瓷形成组分包括氧化镁源、二氧化硅源和氧化铝源,所述氧化铝源包括含氧化铝的细长颗粒,其中至少90%的含氧化铝的细长颗粒的长度为50-150微米;以及,然后烧制所述坯体。



A

200 μ m

1. 一种多孔陶瓷材料,所述多孔陶瓷材料由具有网状微观结构的堇青石主相组成,所述多孔陶瓷材料的归一化强度 (MOR) (相对 CFA) $^{1/3}(1 - \text{孔隙率}/100)^{1/3}$ 大于 20MPa,其中 MOR 是根据 ASTM C1674-08 对蜂窝体样品进行四点弯曲断裂模量测试得到的数值, MOR 的单位为 MPa,所述蜂窝体样品的孔密度 (CD) 单位为孔数/平方长度度量单位,其蜂窝体基质孔壁厚度 ($T_{\text{壁}}$) 的单位为长度度量,其中相对 CFA 是相对的封闭正面面积,定义为:相对 CFA = $T_{\text{壁}} [2L - T_{\text{壁}}] / L^2$,其中 $L = CD^{-1/2}$,所述孔隙率是总孔隙率 (以 % 计),根据压汞孔隙率法进行测量。

2. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料具有小于 1 重量 % 的玻璃相。

3. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的总孔隙率大于或等于 45 %。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的总孔隙率为 45-60 %。

5. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的 d50 大于 5.0 微米。

6. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的 d50 大于 15 微米。

7. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的 d50 小于 15 微米。

8. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 25MPa,总孔隙率大于或等于 45 %。

9. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于或等于 20MPa, d50 为 5.0-25 微米。

10. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述多孔陶瓷材料在 25-800℃ 的热膨胀系数 ($CTE_{25-800^{\circ}\text{C}}$) 小于 $15 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。

11. 如权利要求 1-3 和 5-10 中任一项所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述堇青石主相的中值粒度小于 10 微米。

12. 如权利要求 1-3 和 5-10 中任一项所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述堇青石主相的平均区域尺寸小于 50 微米。

13. 如权利要求 1-3 和 5-10 中任一项所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述堇青石主相最大尺寸的平均长度为 30-50 微米,在垂直于所述最大尺寸方向的第二方向中,第一横向直径为 20-30 微米,在垂直于所述最大尺寸方向和第二方向的第三方向中,第二横向直径为 20-30 微米。

14. 如权利要求 1 所述的多孔陶瓷材料,其特征在于,所述堇青石主相的微裂纹密度 (MCD) 小于 0.15。

网状堇青石组合物、制品及其制造

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于 2009 年 11 月 30 日提交的美国申请第 12/627,612 号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及多孔堇青石材料和具有网状微观结构的多孔堇青石制品,以及制造所述制品的方法,本发明具体涉及例如可以用作催化剂负载基材或过滤器的挤出成形的制品,如蜂窝体形状的制品。

背景技术

[0004] 堇青石可以用于多种应用,如用于柴油颗粒排放的催化基材和过滤器。堇青石的热膨胀较低,因此适合用于要求高抗热冲击性的应用。堇青石显示其热膨胀的各向异性,不同的晶体方向呈现为正向和负膨胀。由于热膨胀的各向异性,在具有不同晶体取向的颗粒之间累积失配应变 (mismatch strain),这种应变导致微裂化。多晶堇青石陶瓷在热循环中经历更广泛的微裂化。在冷却过程中微裂纹打开,在加热过程中复原。这在具有可能造成微裂纹存在的加热和冷却曲线之差的热循环行为中产生滞后响应。微裂化的结果是晶体平均 CTE 相比,所述陶瓷的总体热膨胀降低。

[0005] 从某种意义上说,由于希望采用微裂化提高与材料强度成正比且与材料弹性模量和热膨胀成反比的材料耐热冲击性,通过微裂化降低热膨胀系数 (CTE) 是有益的。但是,随着微裂纹密度增大,材料强度明显降低,因此断裂韧度、孔隙率、热膨胀和强度之间的平衡变得困难。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明公开了一种包括堇青石主相的多孔陶瓷材料,所述多孔陶瓷材料的归一化强度 (MOR) $(\text{相对 CFA})^{-1}(1 - \text{孔隙率}/100)^{-1}$ 大于 20MPa。所述堇青石相具有网状微结构。

[0007] 在另一方面,本发明公开了一种形成包括堇青石主相的多孔陶瓷体的方法,所述方法包括形成:包括无机陶瓷形成组分的增塑的混合物,所述无机陶瓷形成组分包括氧化镁源、二氧化硅源和氧化铝源,所述氧化铝源包括含氧化铝的细长颗粒,至少 90 重量%的所述含氧化铝的细长颗粒的长度为 50-150 微米;将所述增塑的混合物挤出成为生坯体;以及加热所述生坯体形成多孔陶瓷体。

[0008] 可以实施本发明公开的材料和/或本发明公开的方法来提供多种废气后处理系统,这些系统具有高度多孔的壁并使气体流过所述壁(在一些应用中甚至具有厚的含催化剂的外涂层 (catalyst-bearing washcoat)),而不会限制发动机的功率,对排放的颗粒具有高过滤效率,具有高强度,在快速加热和冷却过程中经受剧烈的热冲击并耐受腐蚀性废气环境。可以使用这种材料和方法来达到极低的组分压降,例如通过非常薄(极薄)的壁或者通过高孔隙率实现所述极低的组分压降,并且还能得到高烟炱量限制 (high soot mass

limit)。

[0009] 附图简要说明

[0010] 图 1 示出挤出配料中使用的类型 1 (富氧化铝) 材料的代表性直径分布。

[0011] 图 2 示出用于配料的材料 1 细长的富氧化铝材料的 SEM 显微图。

[0012] 图 3 示出挤出配料中使用的类型 2 (铝硅酸盐) 材料的代表性直径分布。

[0013] 图 4 示出用于在挤出配料中混合的类型 2 的细长颗粒的 SEM 显微图。

[0014] 图 5A-5C 示出由氧化物配料和 36% 富氧化铝的细长颗粒 (配料组合物 D10) 制成的实施方式 (样品 14) 在烧制至 1430°C 之后的烧制壁表面的 SEM 图像。

[0015] 图 6A-6C 示出由氧化物配料和 50% 铝硅酸盐的细长颗粒 (配料组合物 D9) 制成的实施方式 (样品 13) 在烧制至 1430°C 之后的烧制壁表面的 SEM 显微图像。

[0016] 图 7A-7C 示出由氧化物配料与细长颗粒制成的网状堇青石的如此烧制壁表面、抛光横截面和抛光纵截面 (顶部至底部) 的图像, 所述细长颗粒由 36% 的类型 1 细长颗粒 (D10 号配料) (左)、50% 的类型 2 细长颗粒 (D9 号配料) (中) 和 70% 的类型 2 细长颗粒 (D8 号配料) (右) 制成。

[0017] 图 8 示出由基于滑石的 D5 号配料得到的样品 6 的 SEM 显微图像。

[0018] 图 9 和 10 示出由非氧化物配料 (分别是基于滑石的 D6 号配料 / 样品 7 和基于粘土的 D7 号配料 / 样品 8) 制得的网状堇青石材料的如此烧制壁表面和抛光横截面的 SEM 显微图像。

[0019] 图 11 示出在对由 D8 号氧化物配料与 47% 的铝硅酸盐细长颗粒在 1430°C 烧制制成的细长颗粒形成的样品 12 进行加热 (“H”) 和冷却 (“C”) 循环的过程中, 轴向杨氏模量 (“弹性模量”) (单位为 psi) 随温度 (°C) 变化的图。

[0020] 图 12 示出已知的微裂纹堇青石陶瓷 (不是由配料中的细长颗粒形成的) 的弹性模量 (单位为 psi) 与加热 (“H”) 和冷却 (“C”) 过程中的温度的关系。

[0021] 图 13 示出配料中含有由富氧化铝和铝硅酸盐的细长颗粒和小粒径成孔剂 (玉米淀粉 (CS)) 和大粒径成孔剂 (马铃薯淀粉 (PS)) 制成的氧化物配料的多个实施方式的孔径分布。

[0022] 图 14 示出由含有两种类型细长颗粒的粘土 - 滑石、滑石或粘土配料与粗 (PS) 成孔剂 (PS) 或细 (CS) 成孔剂制成的网状堇青石的多种实施方式的孔径分布。

[0023] 图 15 示出含铝硅酸盐细长颗粒的氧化物配料的代表性实施例的热膨胀加热 (“H”) 和冷却 (“C”) 曲线 ($\Delta L/L$ (单位为 ppm) - 温度 (单位为 °C))。

[0024] 图 16 示出含由 45% 的铝硅酸盐细长颗粒制成的细长颗粒的滑石基配料制得的样品 7 的热膨胀加热 (“H”) 和冷却 (“C”) 曲线 ($\Delta L/L$ (单位为 ppm) - 温度 (单位为 °C))。

具体实施方式

[0025] 本发明提供一种新的具有网状微结构的堇青石陶瓷。在反应烧制过程中, 利用在挤出方向上的堇青石负膨胀方向的择优结晶对齐以使堇青石从前体细长颗粒如前体氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒模板化生长, 并优选得到小尺寸区域。包括网状微结构的材料与包括仅由颗粒原材料形成的微结构 (即使孔隙率相同) 的比较材料相比具有改进的强度。

[0026] 增塑的配料可以包含有机粘合剂如纤维素材料。适合提供有机粘合剂的示例性

和非限制性有机粘合剂的例子包括纤维素醚粘合剂及其衍生物,如甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素钠和它们的混合物。

[0027] 在第一组实施方式中,使用含氧化铝和 3-4%氧化硅的细长颗粒(类型 1 细长颗粒)作为配料原料,在第二组实施方式中,使用铝硅酸盐细长颗粒(类型 2 细长颗粒)作为配料原料。在本文中,细长颗粒的长度表示最大尺寸的长度,细长颗粒的直径表示横向方向(与最大尺寸垂直)上的平均直径。

[0028] 类型 1 细长颗粒的中值直径约为 3 微米,其中 90%的细长颗粒直径为 2-5 微米。细长颗粒长度为 50-150 微米,细长颗粒的直径示于图 1。图 2 示出类型 1 细长颗粒的 SEM 显微图。

[0029] 铝硅酸盐颗粒是 50%氧化铝,50%二氧化硅,并且 90%的细长颗粒由直径为 1-3 微米的铝硅酸盐颗粒制备,所述细长颗粒具有相同的直径,如图 3 所示。图 3 示出不同类型的铝硅酸盐颗粒的代表性直径分布。

[0030] 图 4 示出类型 2 铝硅酸盐细长颗粒的 SEM 显微图。

[0031] 在氧化物、滑石基堇青石和粘土基堇青石配料中使用氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒作为原料。氧化铝和二氧化硅基原料是部分或全部取代的。相对于各配料组合物中包含的无机原料,配料中细长颗粒的含量为 10-70 重量%。

[0032] 表 1 列出多种配料组合物 D1-D12。相对于各配料组合物中包含的无机原料的量以重量%列出。配料编号 D1, D3 和 D12 是由纤维原料得到的不包含无机组分的比较配料。配料组合物 D2, D4, D5 和 D10 使用氧化铝类型 1 细长颗粒。配料组合物 D6, D7, D8, D9 和 D11 使用铝硅酸盐类型 2 细长颗粒。配料组合物 D2, D8, D9, D10 和比较配料 D1 是仅包含无机氧化物(即氧化物)的配料(即无粘土、无滑石)。配料组合物 D4 以及比较配料 D3 和 D12 是含粘土和滑石(即含粘土-滑石)的配料。配料组合物 D7 是不含滑石、含粘土的配料(即含粘土,无滑石)。配料组合物 D5, D6 和 D11 是不含粘土、含滑石的配料(即含滑石,无粘土)。配料组合物 D1-D4 和 D11 中包含马铃薯淀粉(PS)作为成孔剂,配料组合物 D5-D10 和 D12 中包含玉米淀粉(CS)作为成孔剂。对于各配料组合物,表 1 中所列的成孔剂以相对于表 1 中其它无机材料的重量%附加量计。配料组合物 D2, D3 和 D12 包含中值粒径为 5 微米的“A5”氧化铝,而本发明限定的细长颗粒的形式中不存在该氧化铝。配料组合物 D6 和 D11 包含中值粒径为 3 微米的“A3”氧化铝,而本发明限定的细长颗粒的形式中不存在 A3 氧化铝。配料组合物 D3, D4 和 D12 包含氢氧化铝($Al(OH)_3$),而本发明限定的细长颗粒的形式中不存在所述氢氧化铝。

[0033]

表1

配料组合物编号	细长颗粒类型	% 细长颗粒	%SiO ₂	%MgO	氧化铝类型	%氧化铝	滑石	高岭土	%Al(OH) ₃	% 成孔剂加量	成孔剂
D1	-	0.00	51.00	14.00		35.00				10.00	PS
D2	1	10.00	50.70	14.00	A5	25.30				10.00	PS
D3	-	0.00	12.50		A5	14.80	40.70	16.00	16.00	10.00	PS
D4	1	15.30	12.00				40.70	16.00	16.00	10.00	PS
D5	1	34.60	21.03				44.00			15.00	CS
D6	2	44.86			A3	11.14	44.00			15.00	CS
D7	2	40.00	13.00	13.00				37.00		15.00	CS
D8	2	70.00	16.41	13.76						15.00	CS
D9	2	50.00	26.38	13.76						15.00	CS
D10	1	36.00	50.23	13.76						15.00	CS
D11	2	44.86			A3	11.14	44.00			15.00	PS
D12	-	0.00	14.75		A5	14.98	40.73	15.95	16.12	15.00	CS

[0034] 通过柱塞式挤出操作制备蜂窝体多孔陶瓷制品。所述陶瓷制品包括堇青石主相，可以称为由堇青石基材料制成的陶瓷制品。使用1”柱塞式挤出机 (ram extruder)。将干

纤维垫研磨 2 分钟,成为长度为 50-150 微米短片段的流动混合物。在混合的第一步骤中,将无机非纤维原材料、成孔剂和粘合剂预混合。在研磨盘中混合干组分并进行研磨。在第二混合步骤中,将粉碎的纤维片段进料至运行的研磨机中。然后将粉末混合物干混约 2-5 分钟,直至得到平滑流动的干燥混合物。在第三混合步骤中,加入配料水(在第三步骤之前不加水)。对于柱塞式挤出,以无机配料材料为基准,需要的水为 28% -30%。在大部分情况下,在均化器(设置在挤出模头上游)和具有 0.006"外皮形成区域(skin former region)的 1 英寸掩模之前使用两个 10 目交叉筛(crossed screen)。使用 200cps/16 密耳模头(cpsi= 每平方英寸的孔数;密耳= 千分之一英寸)。在高挤出速度下挤出是无缝的,而较低的速度导致外皮撕裂并使孔数损失。

[0035] 然后在市售的 1000W Whirlpool 微波干燥器中干燥 1"挤出样品。干燥方案为在 1000 瓦进行 3 分钟,接着在 90℃空气条件下干燥 12 小时。

[0036] 使用 120℃ / 小时的升温速率将所有样品加热至最高温度 1410-1435℃,在此最高温度保持 15-30 分钟,在箱式炉中以 -120℃ / 小时的速率用空气冷却至 25℃。

[0037] 采用 X-射线衍射(XRD)确定烧制部件中存在的相。使用装配有多条带 LynxEye 高速检测仪的 Bruker D4 衍射系统。通常得到 15-100° (2θ) 的高分辨率图谱。采用 Rietveld 精算来量化相贡献。

[0038] 采用标准扫描电子显微镜 SEM 对蜂窝体壁表面以及抛光的蜂窝体壁纵向截面(沿着蜂窝体孔道方向,即挤出方向切开)和抛光的蜂窝体横截面(垂直于蜂窝体孔道切开)进行表征。为观察抛光后的截面,烧制后的制件用环氧树脂浸透,切片并抛光。在抛光样品的横截面上可观察到以显微水平存在的孔隙和相空间分布。使用高分辨的 SEM 来得到网状微结构和相分布的具体情况。通过在 SEM 上的能量色散 X-射线光谱,由(定量)分析和元素绘图可以获得不同相的化学组成和元素分布。

[0039] 使用 SEM 上电子反向散射衍射对抛光样品截面取向绘图,得到以蜂窝体几何结构中存在的相的粒度、相对取向和质地。该技术使用 SEM 中会聚的入射电子束,得到具有高空间分辨率的局部晶体信息。EBSD 检测器由插入试样室中的荧光屏组成。随着入射电子冲击试样,很多入射电子在样品中各个方向弹性散射。因此,如果位于冲击点的材料是晶体,将存在具有符合布拉格定律(Bragg's Law) ($n\lambda = 2d \sin \theta$) 的合适轨迹的能量电子,因此,衍射电子的两个相对锥体来自各晶格平面。荧光屏上这些衍射锥体的交点产生两条强线,称为菊池线族(Kikuchi lines),限定出厚度与合适的晶体平面距离“d”成正比的条带(band)。因此,形成由数个交叉的菊池线族构成的电子反向散射衍射图案(EBSD),通过样品表面和 EBSD 检测器之间的几何关系,可以精确地确定晶体取向。由于 SEM 的入射电子束可以扫描通过样品,可以得到空间分辨率极好的定量晶体取向图。菊池图案随着晶格间距和晶格对称性剧烈变化;因此,它们可以用来区别材料中存在的不同相(而不用进一步化学分析),由于化学组成变化导致的晶格参数差异或晶格应变差异。

[0040] 采用真空条件,将样品嵌入(embed)环氧树脂中,然后在 100℃固化过夜。然后,随着从抛光样品表面附近的区域收集反向散射电子,平行于网表面(横向取向或纵截面)并垂直于挤出方向(轴取向或横截面)小心地对样品进行抛光。在 Red Final C 抛光垫上使用 0.05 微米胶体二氧化硅完成最终的抛光。抛光之后,施加铱的薄涂层(10Å)得到导电表面,并避免了在收集 EBSD 数据的长过程中产生带电问题。

[0041] 在装配有 Oxford/HKL EBSD 系统的 Hitachi SU70SEM 上完成所有的 EBSD 分析。在以下条件下完成数据收集:23nA 束电流,20kV 加速电压,对总体取向信息采用 $2\mu\text{m}$ 步长,对粒度确定采用 $0.2\mu\text{m}$ 步长。收集一个交叉点至相邻交叉点的横截面面积,约 $1900\mu\text{m}\times 700\mu\text{m}$ 。收集 16 个相邻区域 (4×4) 的纵截面面积,得到总的图像尺寸为 $1000\mu\text{m}\times 700\mu\text{m}$ 。用于确定完全烧制的堇青石材料的相包括堇青石、莫来石、尖晶石等。

[0042] 对 EBSD 数据的收集后分析包括使用 HKL 图像装订器将收集的 16 个区域接合,并通过去除杂乱的尖峰信号 (wild spike) 和滤波来降低噪声。使用具有 5° 数据群集 (clustering) 的 HKL Mambo 软件产生极象图 (pole figure)。对极象图的密度标度进行调节,使得最小值与 c- 轴取向的最小实验密度相对应,最大值与 c- 轴取向的最大实验密度相对应。对低织构化 (low texturing) 来说标度的最大值接近 1,对强对齐 (strong alignment) 来说达到高数值。在测试的多个样品中,我们发现挤出方向 (挤出轴方向) 的负膨胀 c- 轴的晶体织构化因子的数值为 3。

[0043] 使用 Autopore IV 9500 孔隙率计通过压汞孔隙率法 (mercury intrusion porosimetry) 对孔径分布进行研究。该方法使用毛细管原理以及非浸润液体和圆柱孔。通常用 Washburn 方程式 $D=-(1/P)4\gamma\cos\theta$ 表示,其中 D 是孔直径,P 是施加的压力, γ 是表面张力, θ 是接触角。汞体积与压力成正比。

[0044] 微晶粒学软件数据处理使用微分和微分对数来计算累积的具体压入体积的一阶导数与计算的直径对数的函数关系。

[0045] 可以使用汞孔隙率计计算渗透率。渗透率表示流体流速和施加压力的关系。在 Autopore 仪器中,随着压力增大,汞填充越来越小的孔,直到达到临界压力为止,此时汞延伸 (span) 在所述样品上。通常用方程式 $1/226(L_c)^2\sigma/\sigma_0$ 表示,其中 σ 是长度 L_c 处的传导率, σ_0 是孔的传导系数 (conductance),以毫达西为单位。

[0046] 对 0.25 英寸 $\times$ 0.25 英寸 $\times$ 2 英寸尺寸的棒形样品测量其以 $4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率从室温升温至 1200°C 的加热期间和随后的冷却至室温期间的热膨胀。对于性质表中给出的数据,测试棒的长轴沿着蜂窝体通道的方向取向,从而提供在蜂窝体部件轴向方向上的热膨胀性。

[0047] 在性质表中列出不同温度范围的平均热膨胀系数, $\text{CTE}^{20\ 800}$ (单位为 K^{-1}) 是从室温至 800°C 的平均热膨胀系数,定义为 $(L(800^\circ\text{C})-L(20^\circ\text{C}))/780^\circ\text{C}$,为室温至 800°C 温度范围的平均热膨胀系数, $\text{CTE}^{20\ 1000}$ (单位为 K^{-1}) 是从室温至 1000°C 的平均热膨胀系数,定义为 $(L(1000^\circ\text{C})-L(20^\circ\text{C}))/980^\circ\text{C}$,为室温至 1000°C 温度范围的平均热膨胀系数, $\text{CTE}^{500\ 900}$ (单位为 K^{-1}) 是从 500°C 至 900°C 的平均热膨胀系数,定义为 $(L(900^\circ\text{C})-L(500^\circ\text{C}))/400^\circ\text{C}$,为 500°C 至 900°C 温度范围的平均热膨胀系数。 $\text{CTE}^{500\ 900}$ 对于蜂窝体部件在机动车废气后处理中的应用特别重要,在该处理中蜂窝体部件经受非常快速的温度变化, $500\text{--}900^\circ\text{C}$ 的温度范围是常常遇到的操作温度范围。

[0048] 可以采用三点或四点弯曲测试陶瓷材料的强度。在失败之前的最大应力常称作断裂模量或 MOR。在本文中,MOR 表示根据 ASTM C1674-08,对具有孔密度 (CD) (单位为孔数/平方长度测量单位 (例如孔数/平方英寸,或 cpsi)) 和蜂窝体基质孔壁厚度 $T_{\text{壁}}$ (以长度测量单位计 (例如英寸)) 的蜂窝体样品进行四点弯曲断裂模量测试得到的测试结果。我们使用 ASTM C1674-08 的测试方法 A。本发明使用四点弯曲测量强度值 (4 点弯曲 MOR),其中

下跨度 (lower span) (L) 为 2 英寸 (50.8mm), 上跨度 (upper span) 为 0.75 英寸 (19mm)。4 点弯曲测试的试样几何形状为长 2.5 英寸 (63.5mm), 宽 0.5 英寸 (12.7mm), 厚 0.25 英寸 (6.4mm)。使用的测力系统装配有最大力读出装置和校准的测力元件。所有测试的试样都具有正方形多孔 (蜂窝体) 结构, 其孔道沿蜂窝体的长度方向。实际材料强度, 通常称为壁强度 ($\sigma_{\text{壁}}$), 通过考虑孔结构进行确定。材料强度的另一种度量是“归一化强度”, 需要考虑材料的孔隙率以及 MOR 测试样品的几何形状, 本文中归一化强度定义为: (MOR) (相对 CFA) $^1(1 - \text{孔隙率} / 100) ^1$, 其中相对 CFA 是相对封闭的正面区域, 定义为: 相对 CFA = $T_{\text{壁}} [2L - T_{\text{壁}}] / L^2$, 其中 $L = CD^{-1/2}$, 孔隙率是总孔隙率, 以 % 计, 通过压汞孔隙率方法进行测试。孔密度 (CD) 的单位是孔数 / 平方长度测量单位 (例如孔数 / 平方英寸, 或 cpsi), 蜂窝体基质孔壁厚度 $T_{\text{壁}}$ 与长度测量的单位一致 (例如英寸)。

[0049] 使用尺寸为 5 英寸 × 1 英寸 × 0.5 英寸并且长轴沿蜂窝体通道的方向取向的棒形样品通过弯曲共振频率测量弹性模量。将样品加热到 1200° C, 再冷却至室温。对于各温度, 参考 ASTM C 1198-01, 弹性模量直接由共振频率得到, 并针对样品的几何尺寸和重量归一化。

[0050] 在堇青石配料中使用类型 1 或类型 2 的细长颗粒得到具有网状微结构的多孔低膨胀堇青石陶瓷, 与用仅含颗粒的无机原料制成的比较陶瓷 (无类型 1 或类型 2 细长颗粒) 相比, 发现其具有改进的性质。在网状微结构中, 陶瓷制品的颗粒构成多晶束并围绕细长的孔。图 5-6 示出本发明中由氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒作为配料原料制得的堇青石材料的网状微结构的代表性 SEM 图像。低倍放大图示出高孔隙率陶瓷的网状微结构; 较高倍数放大 SEM 图显示在烧制过程中由原料细长颗粒模板和颗粒原料固态反应形成的束的多晶性质。

[0051] 用氧化铝、铝硅酸盐和二氧化硅细长颗粒以及配料中不同的细长颗粒量得到网状堇青石微结构。网状微结构可以跨越宽范围的多晶束宽度、互连性、开孔尺寸和形状不同的网。具体的微结构取决于配料中使用的细长颗粒的量、组成和几何形状, 配料中的成孔剂和烧制循环。采用氧化物基配料原料 (即不含粘土或滑石的配料) 得到特别好的结果。在仅由颗粒配料得到的已知材料 (即配料中无类型 1 或类型 2 细长颗粒) 中, 已报道氧化物、粘土 / 滑石、滑石基和粘土基堇青石配料之间大的微结构差异。不受限于理论, 我们相信仅由颗粒配料制成的材料和本发明中由含细长颗粒的配料制得的材料之间的差异与反应顺序 (如形成中间产物尖晶石或莫来石), 或者中间玻璃相的量以及其在堇青石形成中所起作用的差异有关。对于细长颗粒堇青石配料来说, 尚未确定与反应顺序紧密相关的微结构驱动因子。在本文公开的网状堇青石的情况下, 微结构的形成似乎是由前体细长颗粒的模板化决定的。我们发现对于一些实施方式, 特别是由氧化物配料形成的那些实施方式来说, 在本发明公开的烧制多孔材料中存在极少的 (如果有的话, 痕量的) 玻璃相或玻璃, 即所述多孔陶瓷材料 (包括堇青石主相) 包含小于 1 重量 % 的玻璃相、或小于 0.1 重量 % 的玻璃相, 或者不超过可检测量的痕量玻璃。

[0052] 不同网状堇青石材料样品的性质和其颗粒状的比较样品参照列于表 2。d10、d50、d90 等数值的单位为微米, % 孔隙率是无量纲的, 通过压汞孔隙率法测量孔径和孔隙率。例如, d10、d50、d90 数值是 10%、50% 和 90% (以体积计) 的总孔径分布下的孔直径。具体地, d10 是 90% 累积压汞体积时的孔直径, d50 是 50% 累积压汞体积时的孔直径, d90 是 10% 累

积压汞体积时的孔直径。因此,以体积计,10%的孔小于 d10,50%的孔小于 d50,90%的孔小于 d90。

[0053]

表2

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
配料编号	D1	D2	D12	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D8	D9	D10	D11
烧制温度(°C)	1425	1430	1415	1415	1415	1415	1415	1410	1425	1425	1425	1430	1430	1430	1410
保持时间(小时)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	25	25	25	15
%孔隙率	51.26	50.78	53.35	56.64	55.71	45.93	55.64	57.32	51.60	53.83	53.35	49.67	54.52	44.90	50.49
d1 (微米)	4.12	11.05	4.84	1.84	0.57	13.60	2.14	1.29	6.48	8.57	5.32	5.76	6.48	3.20	4.13
d2 (微米)	7.16	17.90	5.56	3.80	1.54	14.96	3.64	1.62	7.36	9.51	6.62	6.67	7.79	3.92	6.20
d5 (微米)	9.76	22.14	7.19	7.05	7.30	17.23	5.98	2.22	8.94	11.02	8.52	8.36	9.99	5.42	9.19
d10 (微米)	12.06	24.71	8.76	9.85	12.65	19.60	8.11	2.98	10.30	12.32	11.41	9.84	11.61	8.11	11.82
d25 (微米)	15.38	29.26	12.16	13.91	19.80	23.73	10.55	4.99	12.37	14.22	19.00	12.01	13.79	17.11	16.67
d50 (微米)	18.92	35.46	17.33	18.13	26.32	28.40	12.53	6.81	14.56	16.13	23.64	14.28	15.70	21.86	22.06
d75 (微米)	22.76	44.69	24.62	23.41	34.29	36.78	15.91	7.90	17.98	18.67	28.75	17.70	17.85	27.15	28.41
d90 (微米)	28.73	66.28	40.89	38.61	52.28	68.71	30.27	9.78	32.93	25.09	50.20	33.16	23.78	59.48	41.29
d95 (微米)	42.90	95.39	65.13	64.33	81.70	111.92	54.44	14.49	69.95	43.55	103.16	68.87	42.26	122.74	73.49
d98 (微米)	108.95	155.17	124.15	138.26	146.83	184.29	129.51	62.22	135.41	113.64	185.89	135.67	118.38	210.46	151.35
d99 (微米)	175.33	202.37	188.83	205.28	195.72	237.53	194.15	140.79	186.79	168.20	251.02	184.02	171.47	264.48	204.42
(d50-d10) / d50	0.36	0.30	0.49	0.46	0.52	0.31	0.35	0.56	0.29	0.24	0.52	0.31	0.26	0.63	0.46
(d90 - d10) / d50	0.88	1.17	1.85	1.59	1.51	1.73	1.77	1.00	1.55	0.79	1.64	1.63	0.77	2.35	1.34

[0054]

渗透率(毫达西)	802	2725	592	769	699	1636	410	122	510	719	1358	466	708	1006	1003
CTE, 25-800°C (10 ⁻⁷ /K)	12.9	11.3	6.1	4.4	9.4	4.2	6.5	11.9	7.7	9.9	8.6	8.2	9	6.1	4.3
CTE, 25-1000°C (10 ⁻⁷ /K)	14.3	12.8	8.1	6.2	11.2	6	8.4	13.8	9.4	11.7	10.2	10.1	10.8	7.9	6
CTE, 500-300°C (10 ⁻⁷ /K)	4.3	4.4	4.5	-4.4	4.4	5	4.5	5.7	4.3	4.3	4.5	4.3	4.4	4.3	4.3
孔密度 (每平方英寸的孔数)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
壁厚 (10 ⁻³ 英寸)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
相对CFA	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401	0.401
MOR (psi)	294	676	385	268	520	489	481	724	818	728	693	893	937	848	
MOR (MPa)	2.03	4.66	2.65	1.85	3.59	3.37	3.32	4.99	5.64	5.02	4.78	6.16	6.46	5.85	
MOR / 相对CFA (psi)	733	1686	960	668	1297	1219	1200	1805	2040	1815	1728	2227	2337	2115	
MOR/[CFA × [100-孔隙率/100]] (MPa)	10.38	23.59	14.16	10.63	20.20	15.53	18.65	29.13	29.04	27.09	25.53	30.50	35.39	26.45	
MOR/[CFA × [100-孔隙率/100]] (psi)	1504	3425	2058	1541	2928	2256	2704	4230	4215	3932	3704	4425	5137	3838	

[0055] 在含有类型1细长颗粒的氧化物配料(配料组合物D2和D10;样品编号2、11、14)中,堇青石生长为由独立的小堇青石晶体组成的互成双束(inter-twined strand)的细小

微结构,其晶面在所述束的外侧终止,分别参见图 5A, 5B 和 5C 中样品 14 的 SEM A, B 和 C。直径为 10-20 微米的束牢固地互连,并表现出高度支化。在烧制壁表面,独立的晶体尺寸为 2-5 微米。图 5A-5C 显示烧制至 1430°C 之后,样品 14 (配料组合物 D10, 含 36 重量%的类型 1 细长颗粒的氧化物配料) 的烧制壁表面的 SEM 图像。

[0056] 对样品 14 的抛光横截面和纵截面取向作图,生长的堇青石在挤出方向的负膨胀方向显示强烈的择优对齐。

[0057] 测定 1.5 度的取向差为约 9 微米的中值“颗粒”尺寸;单独的晶体似乎更小,为 2-5 微米。独立的颗粒具有等轴形状;它们不沿束 (strand) 的方向伸长。

[0058] 如果使用马铃薯淀粉作为成孔剂代替玉米淀粉,采用较大的孔径并且同时采用较大的区域尺寸可以得到较粗的微结构。

[0059] 对于配料中低含量的细长颗粒,例如 10 重量%的类型 1 细长颗粒 (配料组合物 D2) 来说,所述微结构与仅由颗粒配料形成的堇青石的微结构相似度更高,但仍显示网状堇青石的特性。对于样品 2,典型的区域尺寸约为 50 微米,并且所述区域的伸长较少。由于细长颗粒含量低和成孔剂较粗,挤出方向的择优对齐较少。这都使得细长颗粒最大轴与挤出方向的偏差较大,堇青石沿择优挤出方向的负膨胀 c- 轴的对齐相差更大。

[0060] 基于不同区域之间 15° 取向差的区分标准,发现配料组合物 D10 (样品 11 和 14) 中平均区域尺寸直径为 23 微米,长度为 35 微米。这些区域在挤出方向是细长的。对于配料中使用类型 2 细长颗粒 (配料组合物 D8 和 D9; 样品编号 9、12、10、13) 的实施方式,改变反应顺序,形成中间反应产物莫来石。在这种反应顺序中,通常通过中间体玻璃的分布来控制堇青石生长,所述堇青石生长表现为相当程度的各向同性。如图 6A-6C 所示,对于样品 13 的如此烧制壁表面,含 50 重量%类型 2 细长颗粒的氧化物配料在 1430°C 烧制之后,铝硅酸盐细长颗粒产生网状微结构,其与类型 1 细长颗粒形成的网状微结构类似。同样,孔结构为各向异性,孔沿着挤出方向伸长。与 D 10 配料相比,烧制表面更光滑,并且材料的比表面积更小。

[0061] 取向绘图显示使用铝硅酸盐细长材料的择优对齐,但与使用富氧化铝的细长颗粒相比择优对齐程度较低。纵截面上择优对齐因子为 2.5;横截面上确定的因子略小,为 1.8。

[0062] 对颗粒分离使用 1.5 度取向差标准,确定中值粒度为 10 微米。

[0063] 所述区域为椭圆形,沿所述束的平均区域长度为 40 微米,直径为 25 微米。使用 15° 取向差标准确定所述区域。

[0064] 图 7A-7C 示出由氧化物配料与 36% 的类型 1 细长颗粒 (配料编号 D10) (左)、50% 的类型 2 铝硅酸盐细长颗粒 (配料编号 D9) (中) 和 70% 的类型 2 细长颗粒 (配料编号 D8) (右) 制成的网状堇青石如此烧制的壁表面、抛光横截面和抛光纵截面的图像。

[0065] 由滑石或粘土以及氧化铝或铝硅酸盐制成的细长颗粒制备的网状堇青石材料具有较粗的微结构,参见图 8 中由 D5 号滑石基配料得到的样品 6 的 SEM 显微图。但是,与相应的仅含颗粒的参照材料相比,网状堇青石材料的相和相分数未改变。X- 射线衍射和局部化学分析未显示任何明显的差别。图 9 和 10 示出由非氧化物配料 (分别是基于滑石的 D6 号配料 / 样品 7 和基于粘土的 D7 号配料 / 样品 8) 制得的网状堇青石材料的如此烧制壁表面和抛光横截面的 SEM 图。

[0066] 如表 2 中实施例所示,与孔隙率和中值孔径基本相同的仅由颗粒得到的比较堇青

石相比,本发明的网状堇青石具有较高的材料强度。我们发现本文公开的网状堇青石的强度可以是比较堇青石材料的两倍或三倍。例如,在孔隙率和中值孔径相似的含铝硅酸盐细长颗粒的氧化物配料中观察到基本为三倍的强度(例如将样品 9 和 10 与样品 D1 进行比较)。

[0067] 在含类型 1 细长颗粒的氧化物配料中,在孔隙率相似条件下,中值孔径明显增大,虽然 d50 增加,但强度显著增加(例如将样品 2 和 11 与样品 1 进行比较)。即,虽然通常在已知的堇青石组合物中随着 d50 增大,强度会明显减小,但本发明观察到强度增大。

[0068] 含细长颗粒的粘土、滑石和粘土-滑石堇青石配料显示强度明显增加,虽然在孔隙率相似条件下中值孔径增加(例如将样品 5 和样品 4 进行比较)。即使预期已知的堇青石组合物的强度随着 d50 的增加而减小,但是本发明的强度也基本上是增加的。

[0069] 我们发现本发明公开的使用细长颗粒的堇青石配料不仅使多孔陶瓷材料的充分烧制的强度增加,而且公开的网状堇青石在生坯至充分烧制器皿的宽烧制温度范围内显示生坯和中间体烧制强度的明显改善。

[0070] 与已知的堇青石组合物相比,含类型 2 细长颗粒的氧化物配料得到的网状堇青石的弹性模量显示极少的滞后现象。例如,图 11 示出在对由 D8 号氧化物配料与 47 重量%的类型 2 细长颗粒在 1430℃ 烧制形成的样品 12 进行加热(“H”)和冷却(“C”)循环的过程中,轴向杨氏模量(“弹性模量”)(单位为 psi)随温度(℃)变化的图。该曲线与非微裂纹化堇青石通常获得的性能具有很强的相似性。

[0071] 为进行比较,图 12 中示出微裂纹化堇青石陶瓷(样品 3,配料 D12:不是由配料中细长颗粒形成的)的弹性模量(以 psi 计)与加热(向右的箭头)和冷却(向左的箭头)过程中的温度(℃)对比,显示微裂纹化堇青石的加热和冷却循环过程中弹性模量的滞后现象。

[0072] 在同样的孔隙率条件下,微裂纹化颗粒堇青石陶瓷的弹性模量低于非微裂纹化陶瓷的弹性模量,也低于本文公开的相应网状堇青石的弹性模量,这表示与常规的已知微裂纹化堇青石相比,网状堇青石的微裂纹密度较低。我们发现与常规的已知微裂纹化堇青石相比,本文公开的网状堇青石的弹性模量明显较低,在一些实施方式中,所述网状堇青石的微裂纹密度可忽略不计。

[0073] 如图 12 所示,微裂纹化堇青石参照陶瓷体在加热和冷却循环中的弹性模量显示强的滞后作用,不受限于理论,我们认为在加热至高于约 700℃ 的温度过程中,该滞后作用与材料中的微裂纹开始闭合的现象有关,这可导致在约 700-1200℃ 温度范围内加热期间弹性模量提高。约 1200° C 时,在大部分堇青石材料中,微裂纹通常闭合,得到非微裂纹化的陶瓷体。在从 1200° C 到室温的冷却循环中,弹性模量曲线首先遵循非微裂纹化的陶瓷体的弹性模量曲线,其特征是略带负斜率的直线,该曲线的斜率由堇青石陶瓷体的固有弹性模量以及次要相的贡献来决定。当在冷却过程中达到临界局部应力时,在进一步冷却过程中开始形成微裂纹。在弹性模量冷却曲线中低于 500℃ 的温度下观察到在冷却过程中开始发生微裂化。然后,弹性模量随温度下降而减小,反映出微裂纹增加。在室温下,冷却曲线的弹性模量最终达到加热曲线的原始起始值,这是微裂纹化的陶瓷的室温弹性模量 E_{mc}^{RT} 。室温时非微裂纹化陶瓷体的假想弹性模量 E_{NMC}^{RT} 可通过将 600℃ -1000℃ 温度范围内的冷却曲线的直线部分外推到室温而得到, $E_{NMC}^{RT} = E^{1000C} - 975 \cdot (E^{1000C} - E^{600C}) / 400$ 。加热和冷却弹性模量

曲线之间的滞后程度反映材料在室温的微裂纹密度。微裂纹密度与微裂纹化材料的弹性模量 E_{mc}^{RT} 和相应非微裂纹化材料的（真实）模量 E_{nmc}^{RT} 之间的比值成比例。参数 MCD 定义为： $MCD = (9/16) [(E_{nmc}^{RT}/E_{mc}^{RT}) - 1]$ ，用作微裂纹网密度的度量。对于非微裂纹化陶瓷体， $MCD=0$ ，对于具有低微裂密度的堇青石，MCD 较小（通常 $MCD < 0.2$ ），而对于高度微裂纹化的堇青石， $MCD > 0.5$ 。

[0074] 我们发现网状堇青石的 MCD（例如图 11 中含类型 2 细长颗粒的氧化物配料）极小，接近于 1，表示材料中微裂纹的水平极低。在一些样品中，网状堇青石氧化物配料几乎无微裂纹。在一些实施方式中，本文公开的多孔陶瓷制品的堇青石相的微裂纹密度（MCD）小于 0.15，甚至小于 0.10。在一些实施方式中，本文公开的多孔陶瓷制品在室温（20℃）下是非微裂纹化的。

[0075] 除了改进的强度之外，采用多种成孔剂和配料中的用量以及本文公开的网状堇青石能得到多种所需孔隙率，例如可以缩小孔径分布得到低的 d - 因子，例如 $(d_{50}-d_{10})/d_{50} < 0.3$ 。

[0076] 几种网状微结构的孔径分布示于图 13-14，示出压汞孔隙率法得到的压入体积差 - 孔径（以微米计）。还显示了比较堇青石的孔径分布。图 13 示出配料中含有由类型 1 和 2 细长颗粒和小粒径成孔剂（玉米淀粉（CS））和大粒径成孔剂（马铃薯淀粉（PS））制成的细长颗粒的氧化物配料的多个实施方式的孔径分布。

[0077] 图 13 示出由含两种类型的细长颗粒的粘土 - 滑石、滑石或粘土配料与粗（PS）成孔剂（PS）或细（CS）成孔剂制成的网状堇青石的多种实施方式的孔径分布。还示出颗粒参照材料用于比较。

[0078] 从表 2 和图 13-14 可以看出，根据本发明可以得到具有高 D50，甚至是高 D50 和高强度的多孔陶瓷体。在一些实施方式中，所述孔隙率可以很高。在一些实施方式中，D50 大于 10 微米，在一些实施方式中，D50 大于 20 微米，在一些实施方式中，D50 大于 30 微米，在一些实施方式中，D50 大于 50 微米。在一些实施方式中，D50 大于 25 微米，归一化强度大于 15MPa。在一些实施方式中，D50 大于 25 微米，归一化强度大于 20MPa。在一些实施方式中，D50 大于 25 微米，孔隙率大于 45%，或大于 50%，或者甚至大于 55%。在一些实施方式中，D50 大于 25 微米，归一化强度大于 15MPa，孔隙率大于 45%，或大于 50%，或者甚至大于 55%。在一些实施方式中，D50 大于 25 微米，归一化强度大于 20MPa，孔隙率大于 45%，或者甚至大于 50%。

[0079] 从表 2 和图 13-14 可以看出，根据本发明公开的内容可以得到具有低 D50，甚至是低 D50 和高强度的多孔陶瓷体。在一些实施方式中，所述孔隙率可以很高。在一些实施方式中，D50 小于 15 微米，归一化强度大于 15MPa。在一些实施方式中，D50 小于 15 微米，归一化强度大于 20MPa。在一些实施方式中，D50 小于 15 微米，归一化强度大于 15MPa，孔隙率大于 50%，或者在一些实施方式中甚至大于 55%。在一些实施方式中，D50 小于 15 微米，归一化强度大于 20MPa，孔隙率大于 50%，或者在一些实施方式中甚至大于 55%。

[0080] 本发明公开的具有网状微结构的堇青石材料具有低的热膨胀，即小于 $15 \times 10^{-7} K^{-1}$ ，在一些实施方式中小于 $10 \times 10^{-7} K^{-1}$ 。结合高强度和低热膨胀可以得到改进的耐热冲击性，可用于作为基材和过滤器的应用。此外，各种实施方式的热膨胀加热和冷却曲线显示轻微的滞后作用，表示这些材料中的微裂纹密度很低。

[0081] 图 15 示出本发明含有类型 2 细长颗粒的氧化物配料的代表性实施例的热膨胀加热 (“H”) 和冷却 (“C”) 曲线 ($\Delta L/L$ (单位为 ppm)–温度 (单位为 $^{\circ}\text{C}$)), 其中滞后作用可忽略不计。

[0082] 图 16 示出含 45% 的类型 2 细长颗粒的滑石基配料制成的样品 7 的热膨胀加热 (“H”) 和冷却 (“C”) 曲线 ($\Delta L/L$ (单位为 ppm) 对温度 (单位为 $^{\circ}\text{C}$)), 其中滞后作用可忽略不计。

[0083] 我们发现在堇青石配料中使用类型 1 或类型 2 细长颗粒得到通常将小的堇青石颗粒以较大的束束缚在网状网络中的网状微结构。在网状结构中, 堇青石材料呈现出 c- 轴沿挤出方向的择优晶体取向 (在挤出过程中前体细长颗粒的对齐方向)。不受限于理论, 我们相信生坯件中细长颗粒的填充行为限制了堇青石颗粒尺寸和区域尺寸的生长, 以使得到的材料与并非由细长颗粒制得的比较堇青石材料相比具有较低的微裂纹密度。即对齐和小的区域尺寸在网状堇青石中得到低的甚至可忽略不计的微裂纹密度, 所述微裂纹密度与材料强度的增加有关。由纤维材料制成的细长颗粒与同样孔隙率的颗粒材料相比具有较高的表面积, 并且还显示较低微裂纹密度。与已知的堇青石微结构相比, 网状堇青石可以具有较好的承受较大机械影响如热冲击、振动或冲击的能力, 因此可以在耐高热冲击性和 / 或高耐久性 (强度) 应用中使用。

[0084] 在一个方面, 本文公开的多孔陶瓷材料包括堇青石主相, 所述多孔陶瓷材料的归一化强度 (MOR) (相对 CFA) $^{1/2}(1-\text{孔隙率}/100)^{1/2}$ 大于 15MPa, 其中 MOR 是根据 ASTM C1674-08 对蜂窝体样品进行四点弯曲断裂模量测试得到的数值 (单位为 MPa), 所述蜂窝体样品的孔密度 (CD) 单位为孔数 / 平方长度度量单位, 其蜂窝体基质孔壁厚度 ($T_{\text{壁}}$) 的单位为长度度量, 其中相对 CFA 是相对的封闭正面面积, 定义为: 相对 CFA= $T_{\text{壁}}[2L-T_{\text{壁}}]/L^2$, 其中 $L=CD^{-1/2}$, 孔隙率是总孔隙率 (以 % 计), 根据压汞孔隙率法进行测量。

[0085] 在一些实施方式中, 多孔陶瓷材料具有小于 1 重量 % 的玻璃相, 在一些实施方式中小于 0.1 重量 % 玻璃相, 在一些实施方式中甚至小于 0.01 重量 % 玻璃相。

[0086] 在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 20MPa, 在一些实施方式中大于 25MPa, 在一些实施方式中甚至大于 30MPa。

[0087] 在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的总孔隙率大于或等于 45%, 在一些实施方式中大于或等于 50%, 在一些实施方式中大于或等于 55%, 在一些实施方式中为 45-60%。

[0088] 在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的 d_{50} 大于 5.0 微米, 在一些实施方式中大于 10.0 微米, 在一些实施方式中大于 15.0 微米, 在一些实施方式中大于 20.0 微米, 在一些实施方式中大于 25.0 微米, 在一些实施方式中大于 30.0 微米。

[0089] 在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的 d- 因子 (“ d_f ”)=($d_{50}-d_{10}$)/ d_{50} , 所述 d- 因子小于 1.00, 在一些实施方式中小于 0.70, 在一些实施方式中小于 0.60, 在一些实施方式中小于 0.50, 在一些实施方式中小于 0.40, 在一些实施方式中小于 0.30, 在一些实施方式中小于 0.25。

[0090] 在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 20MPa, 总孔隙率大于或等于 45%。在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 25MPa, 总孔隙率大于或等于 50%。在一些实施方式中, 所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 30MPa, 总孔隙率大

于或等于 55%。在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 25MPa,总孔隙率大于或等于 45%。在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 20MPa,总孔隙率为 50-60%。在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 20MPa,总孔隙率为 45-55%。在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于 25MPa,总孔隙率大于或等于 50%。

[0091] 在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于或等于 20MPa, d_{50} 为 5.0-25 微米。在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料的归一化强度大于或等于 20MPa, d_{50} 大于 20 微米。

[0092] 在一些实施方式中,所述多孔陶瓷材料在 25-800℃ 的热膨胀系数 ($CTE_{25-800}^{\circ C}$) 为小于 $15 \times 10^{-7} K^{-1}$, 在一些实施方式中,小于 $10 \times 10^{-7} K^{-1}$ 。

[0093] 在一些实施方式中,本文公开的所述多孔陶瓷材料具有各向异性微结构。

[0094] 在一些实施方式中,所述堇青石相的中值粒度小于 10 微米。

[0095] 优选地,所述堇青石相具有网状微结构,更优选地,所述堇青石相包括椭圆形区域。

[0096] 在一些实施方式中,所述堇青石相的平均区域尺寸小于 50 微米。在一些实施方式中,所述堇青石相的平均区域尺寸为 30-50 微米。在一些实施方式中,所述堇青石相的平均区域尺寸小于 30 微米。在一些实施方式中,所述堇青石相最大尺寸的平均长度为 30-50 微米,在垂直于最大尺寸方向的第二方向中,第一横向直径为 20-30 微米,垂直于最大尺寸方向和第二方向的第三方向中,第二横向直径为 20-30 微米。

[0097] 在一些实施方式中,所述堇青石相的微裂纹化密度 (MCD) 小于 0.15, 在一些实施方式中,所述堇青石相的微裂纹化密度 (MCD) 小于 0.10。在一些实施方式中,所述堇青石相是非微裂纹化的。

[0098] 在另一方面,本发明公开了一种形成包括堇青石主相的多孔陶瓷体的方法,所述方法包括:形成包括无机陶瓷形成组分的增塑的混合物,所述无机陶瓷形成组分包括氧化镁源、二氧化硅源和氧化铝源,所述氧化铝源包括含氧化铝的细长颗粒,至少 90 重量%的所述含氧化铝的细长颗粒的长度为 50-150 微米,所述含氧化铝的细长颗粒选自:(a) 包含至少 90 重量%氧化铝的第一类型细长颗粒,和 (b) 包含至少 40 重量%氧化铝和至少 40 重量%二氧化硅的第二类型细长颗粒,其中所述第一类型中至少 75 重量%的细长颗粒的直径为 1-15 微米,所述第二类型中至少 75 重量%的细长颗粒的直径为 1-15 微米;将所述增塑的混合物挤出成为生坯体;以及加热所述生坯体形成多孔陶瓷体。

[0099] 在一些实施方式中,含氧化铝的细长颗粒构成 10-70 重量%的无机陶瓷形成组分。在一些实施方式中,含氧化铝的细长颗粒构成 25-70 重量%的无机陶瓷形成组分。

[0100] 在一些实施方式中,通过研磨纤维原料得到含氧化铝的细长颗粒。在一些实施方式中,所述含氧化铝的细长颗粒不是通过拉制法形成的,即它们是非拉制细长颗粒。

[0101] 在一些实施方式中,大部分含氧化铝的细长颗粒的长度为 50-150 微米。

[0102] 在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)中至少 90 重量%的细长颗粒的直径为 2-5 微米。

[0103] 在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)的细长颗粒包含小于 5 重量%的二氧化硅。

[0104] 在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)的细长颗粒包含至少 50 重量%的 α 氧化铝,在其它实施方式中包含至少 60 重量%的 α 氧化铝。

[0105] 在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)的细长颗粒包含不超过约 10 重量%的莫来石。在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)的细长颗粒包含不超过约 5 重量%的莫来石。

[0106] 在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)的细长颗粒包含不超过约 10 重量%的立方氧化铝。

[0107] 在一些实施方式中,第一类型(如果存在的话)的细长颗粒包含不超过约 6 重量%的立方氧化铝。

[0108] 在一些实施方式中,第二类型(如果存在的话)中至少 90 重量%的细长颗粒的直径为 1-3 微米。

[0109] 在一些实施方式中,含氧化铝的细长颗粒构成至少 30 重量%的无机陶瓷形成组分。

[0110] 在一些实施方式中,含氧化铝的细长颗粒构成至少 35 重量%的无机陶瓷形成组分,在其它实施方式中,构成至少 40 重量%的无机陶瓷形成组分,在其它实施方式中,构成至少 50 重量%的无机陶瓷形成组分,在其它实施方式中,构成至少 60 重量%的无机陶瓷形成组分。

[0111] 在一些实施方式中,所述无机陶瓷形成组分包含至少 30 重量%的氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒,在其它实施方式中,包含至少 35 重量%的氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒,在其它实施方式中,包含至少 40 重量%的氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒,在其它实施方式中,包含至少 50 重量%的氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒,在其它实施方式中,包含至少 60 重量%的氧化铝或铝硅酸盐细长颗粒。

[0112] 在一些实施方式中,氧化铝源还包括各向同性形状的含氧化铝颗粒。在一些实施方式中,所述无机陶瓷形成组分包含各向同性形状的含氧化铝颗粒和至少 30 重量%的含氧化铝细长颗粒,和在其它实施方式中至少 35 重量%的含氧化铝细长颗粒,和在其它实施方式中至少 40 重量%的含氧化铝细长颗粒。

[0113] 在一些实施方式中,所述方法还包括在形成增塑的混合物之前,通过加工含氧化铝的纤维原料得到含氧化铝的细长颗粒,所述加工包括以下操作中的一种或多种:研磨、切割、粉碎、切碎、电化学反应、阳极氧化。

[0114] 在一些实施方式中,所述无机陶瓷形成组分混合在一起形成干配料,然后使水性溶剂与所述干配料混合形成增塑的配料。在一些实施方式中,在混合氧化铝源与氧化镁源和二氧化硅源之前,优选使无机陶瓷形成组分的氧化镁源和二氧化硅源混合在一起。

[0115] 在一些实施方式中,所述无机陶瓷形成组分混合在一起并一起研磨形成干配料,然后使水性溶剂与所述干配料混合形成增塑的配料。

[0116] 在一些实施方式中,对所述生坯体的加热包括将所述生坯体暴露于加热速率大于 100°C / 小时的环境,在其它实施方式中,所述加热速率大于 120°C / 小时。

[0117] 在一些实施方式中,对所述生坯体的加热包括将所述生坯体暴露于最高温度为 $1410-1435^{\circ}\text{C}$ 的环境。

[0118] 在一些实施方式中,对所述生坯体的加热包括将所述生坯体暴露于加热速率大于

100℃ / 小时并且最高温度为 1410–1435℃ 的环境。在一些实施方式中, 对所述生坯体的加热包括将所述生坯体暴露于加热速率大于 120℃ / 小时并且最高温度为 1410–1435℃ 的环境。

[0119] 在一些实施方式中, 所述增塑的混合物不含滑石。在一些实施方式中, 所述增塑的混合物不含粘土。在一些实施方式中, 所述增塑的混合物不含滑石并且不含粘土。在一些实施方式中, 所述无机陶瓷形成组分包括多种选自下组的无机组分: 滑石、高岭土、二氧化硅和氧化镁。

[0120] 在一些实施方式中, 所述增塑的混合物进一步包括至少一种处理组分, 该组分选自下组: 粘结剂、润滑剂、增塑剂、成孔剂和溶剂。在一些实施方式中, 所述增塑的混合物进一步包括成孔剂, 所述成孔剂是以下物质中的一种或多种: 淀粉、石墨、聚苯乙烯珠粒、蜡。所述成孔剂可以球形颗粒的形式引入所述配料中。

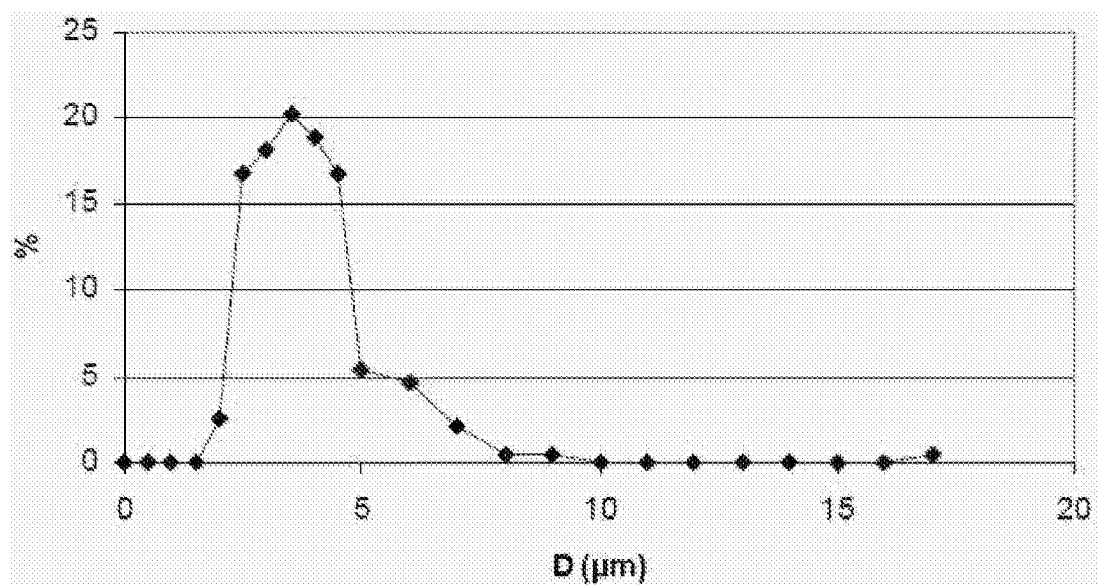


图 1

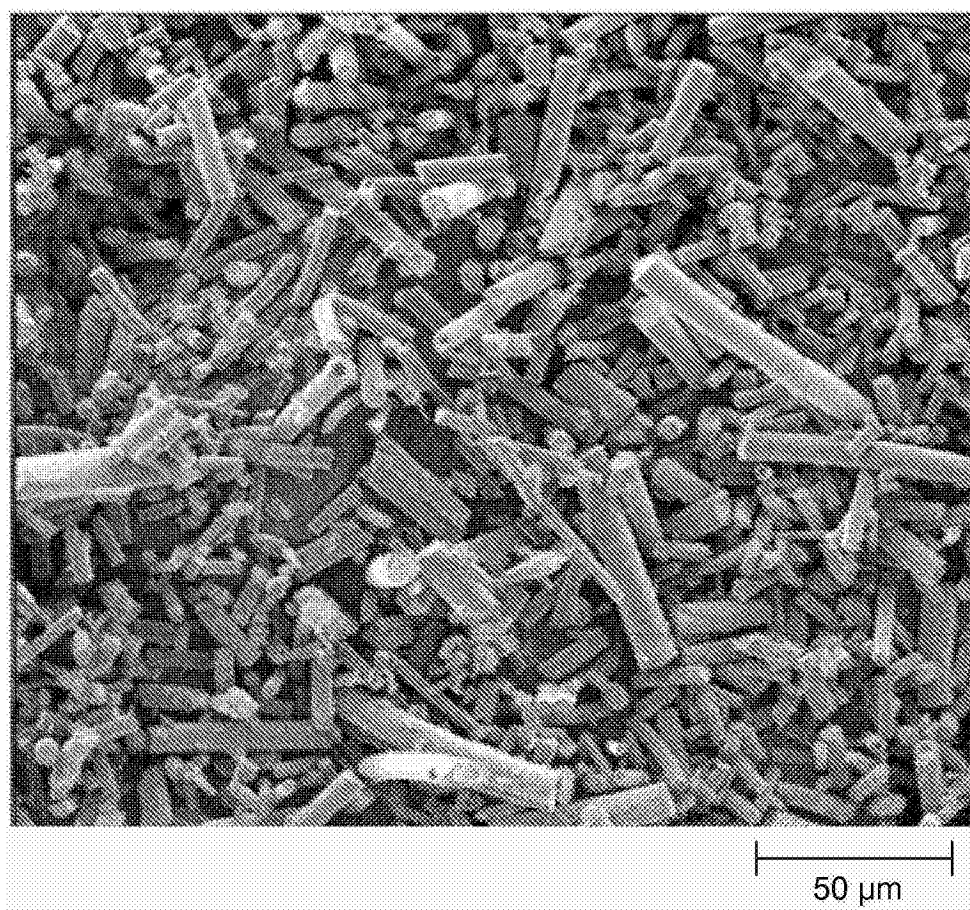


图 2

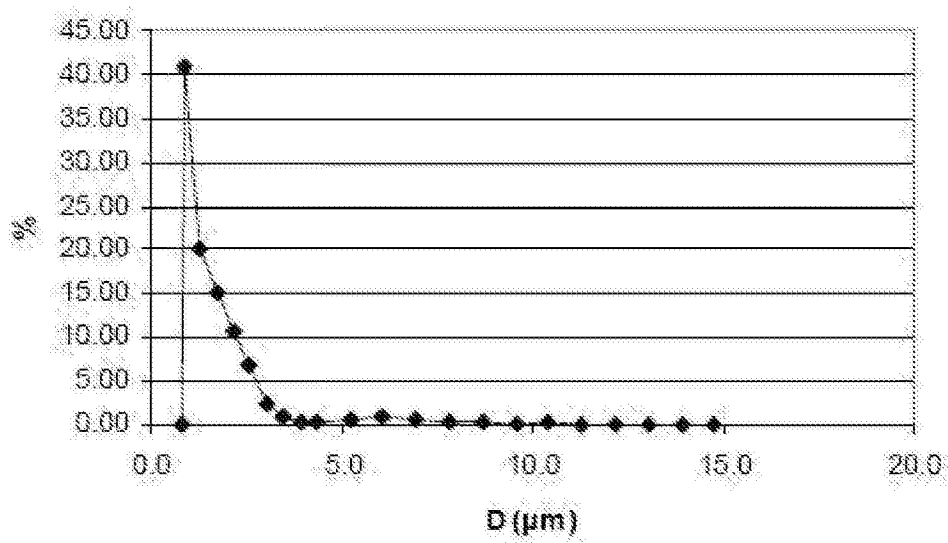


图 3

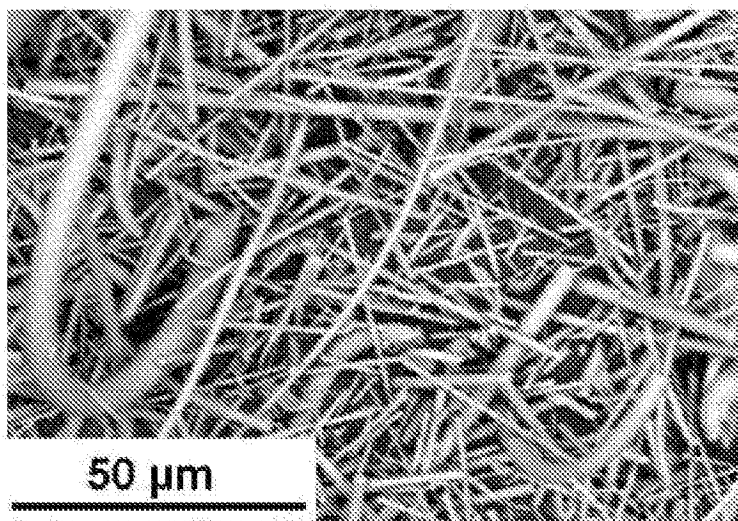


图 4

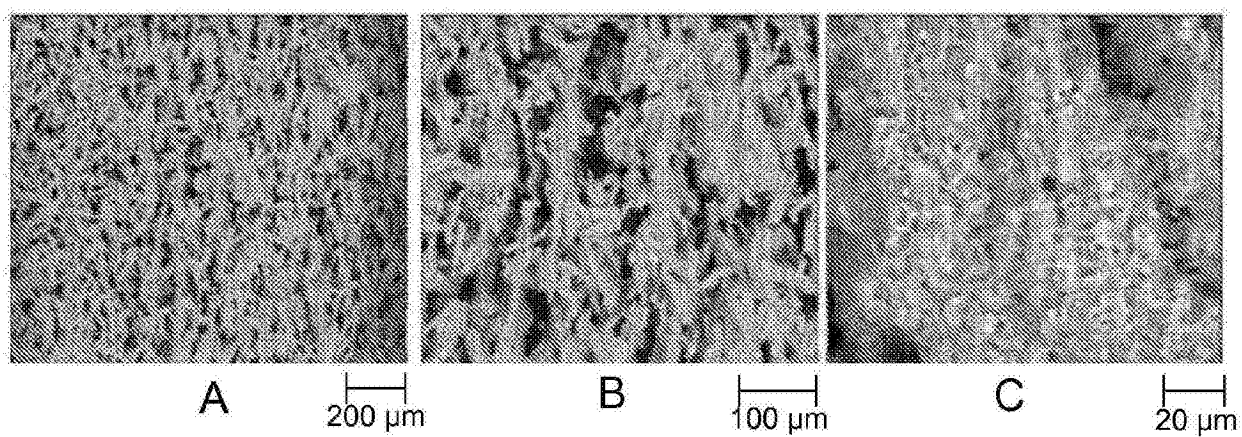


图 5

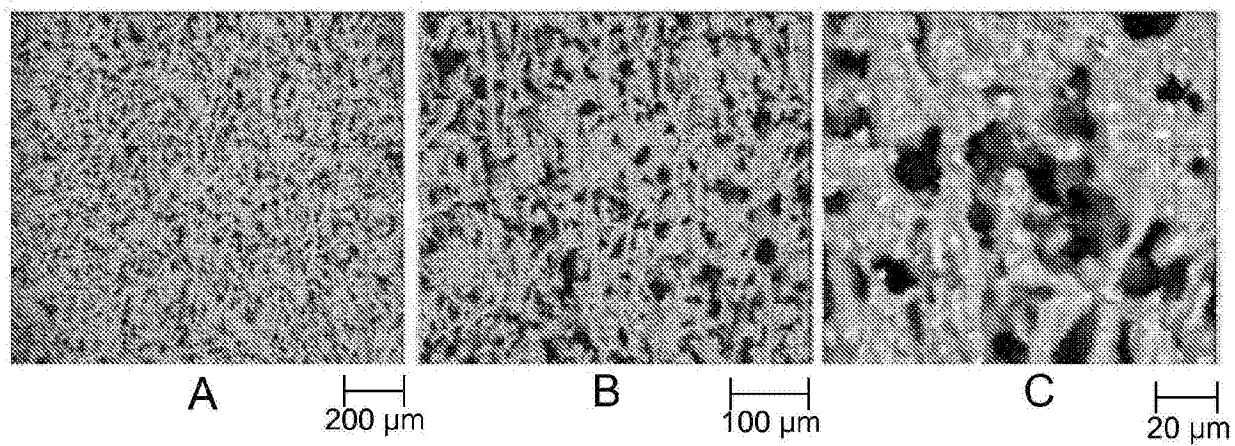


图 6

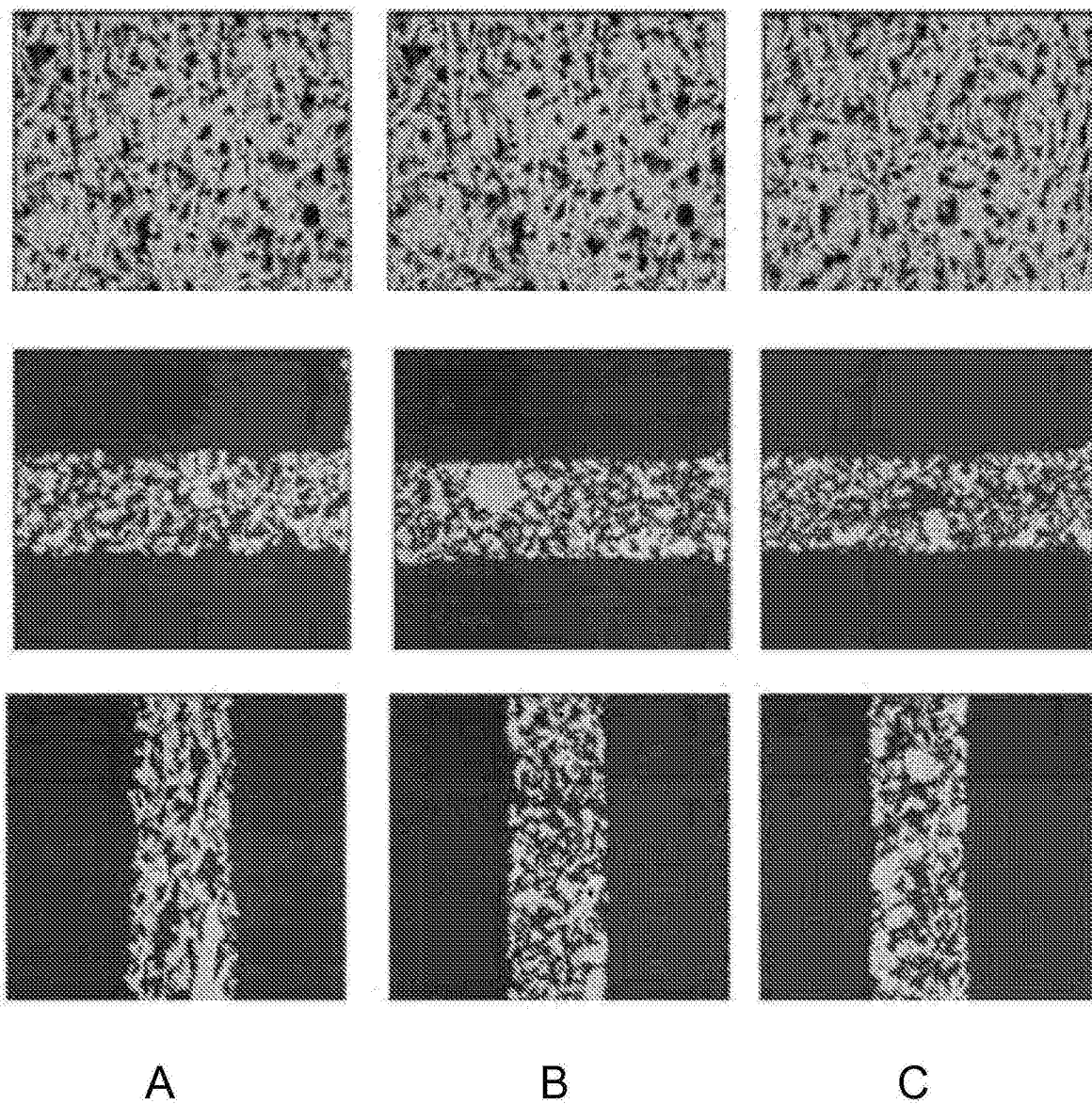


图 7

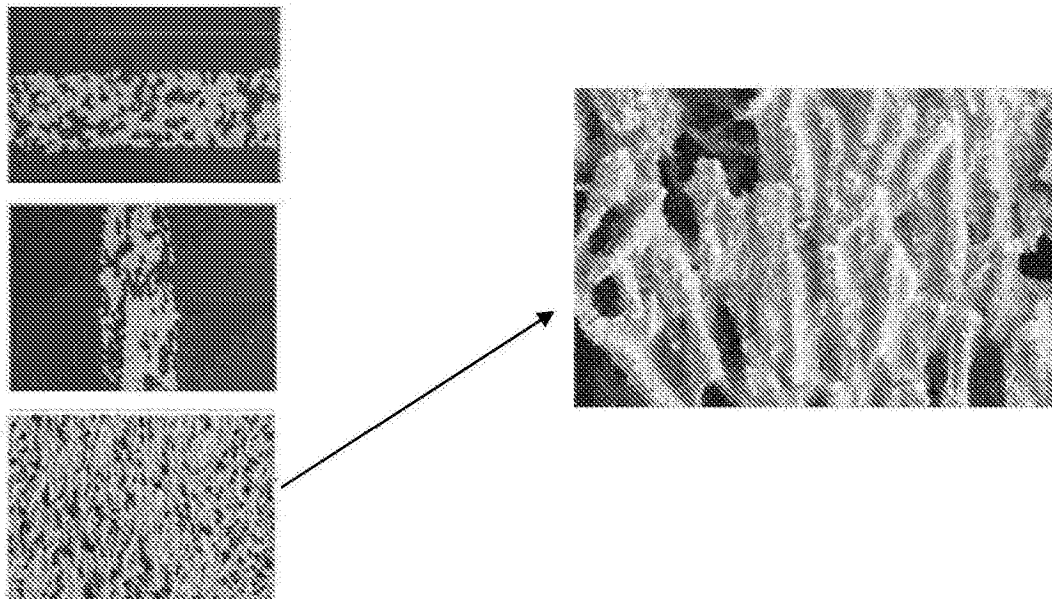


图 8

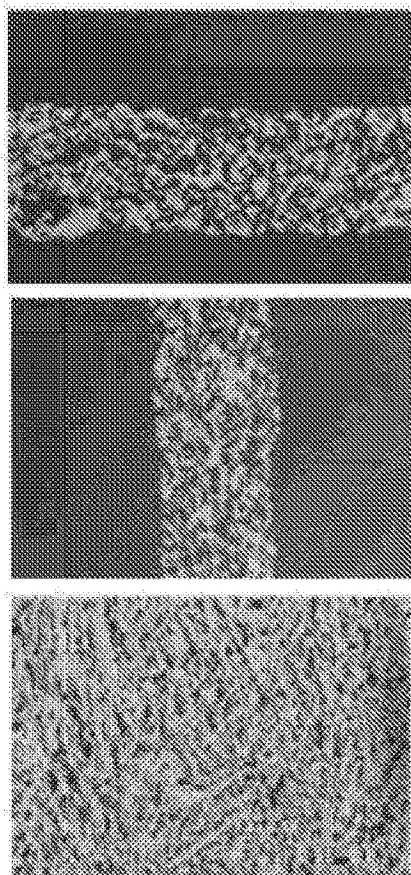


图 9

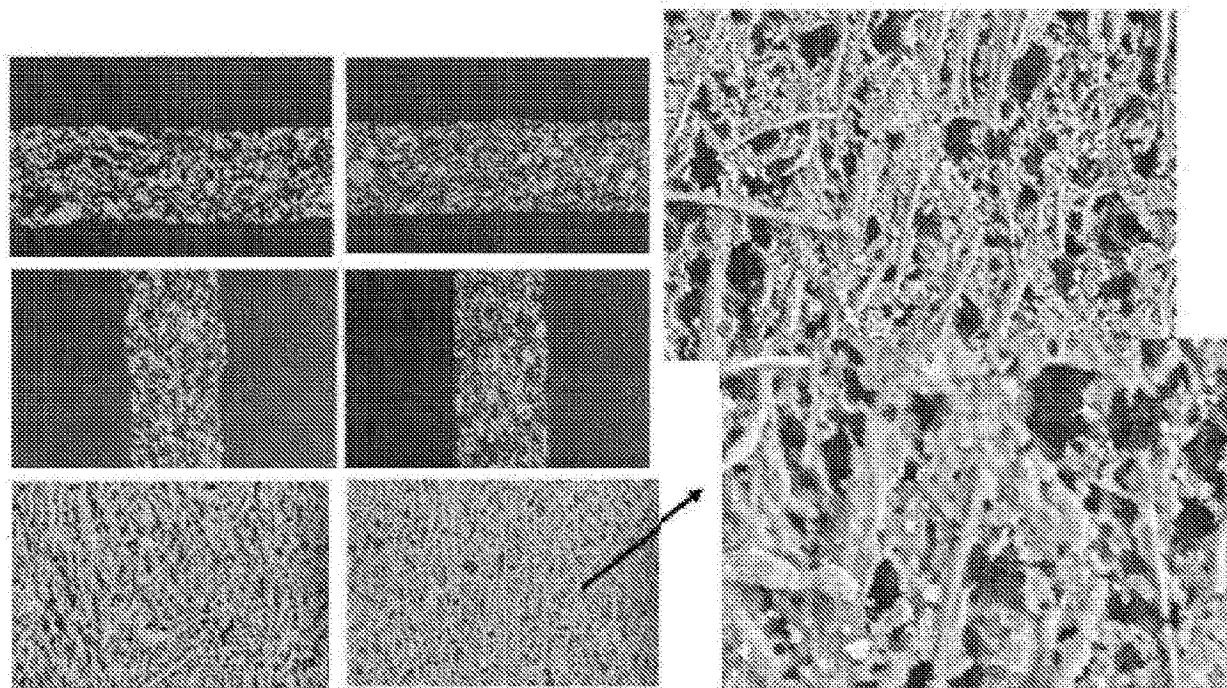


图 10

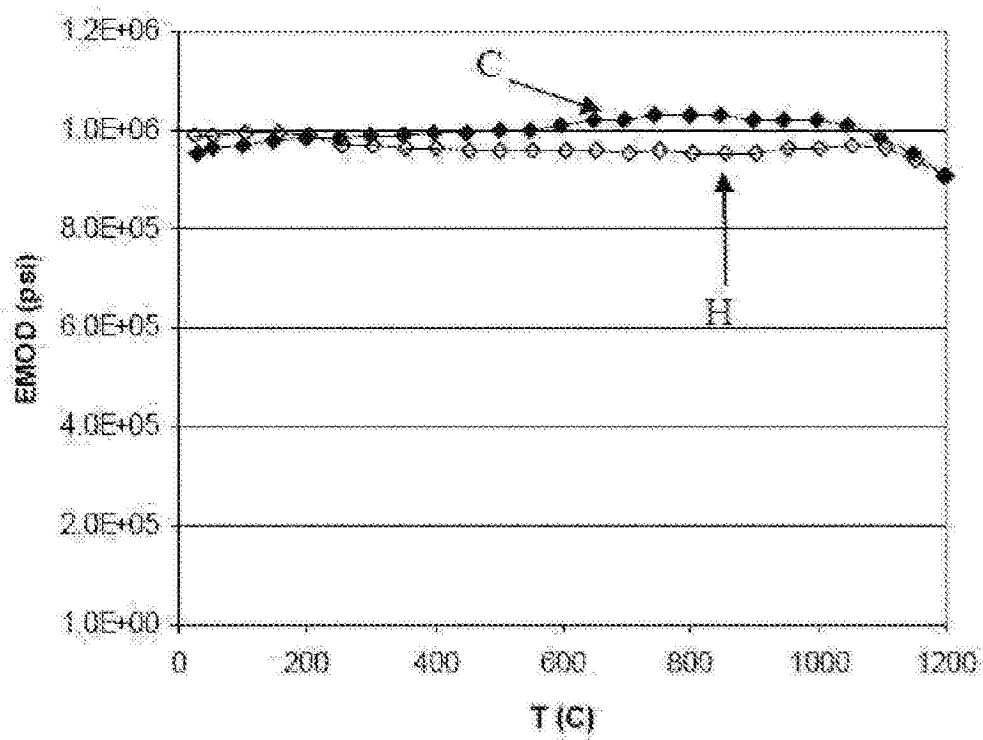


图 11

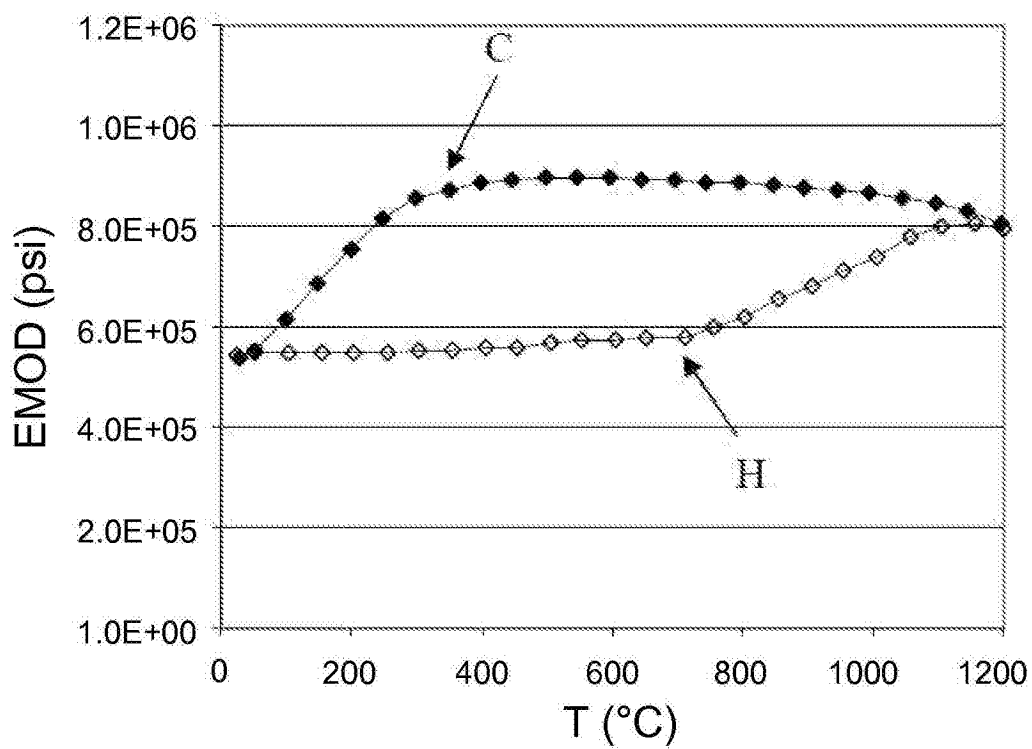


图 12

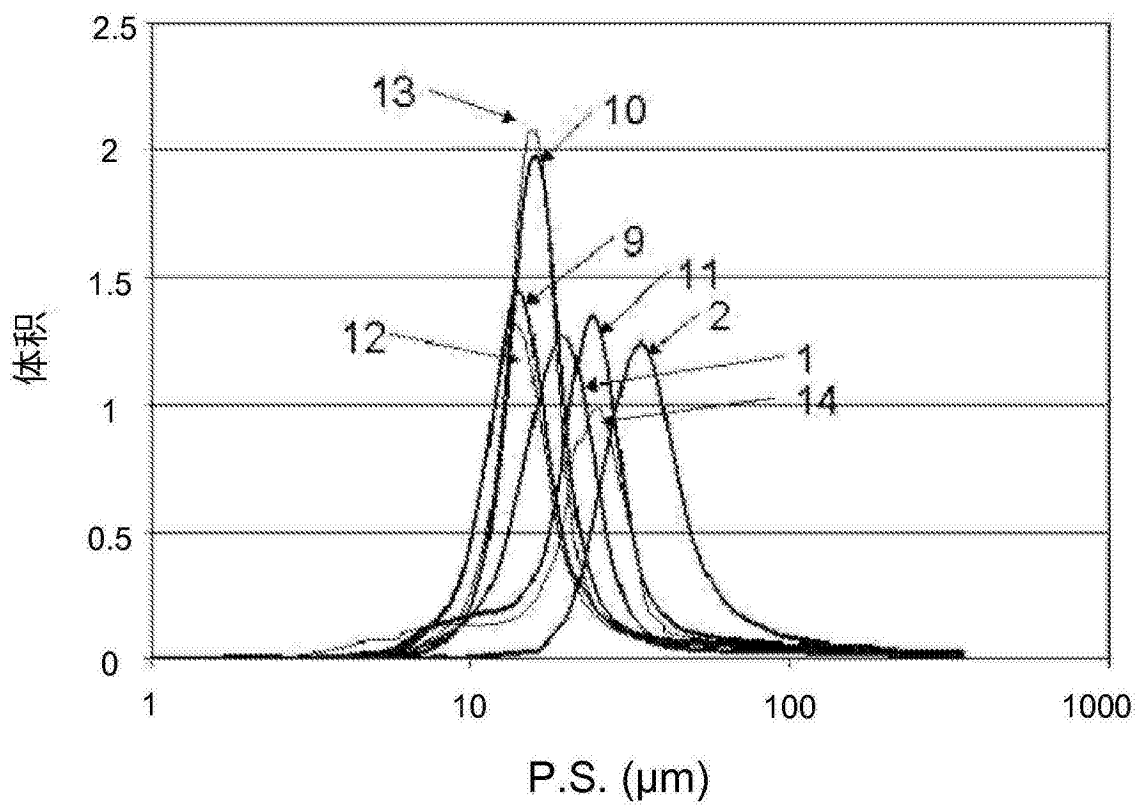


图 13

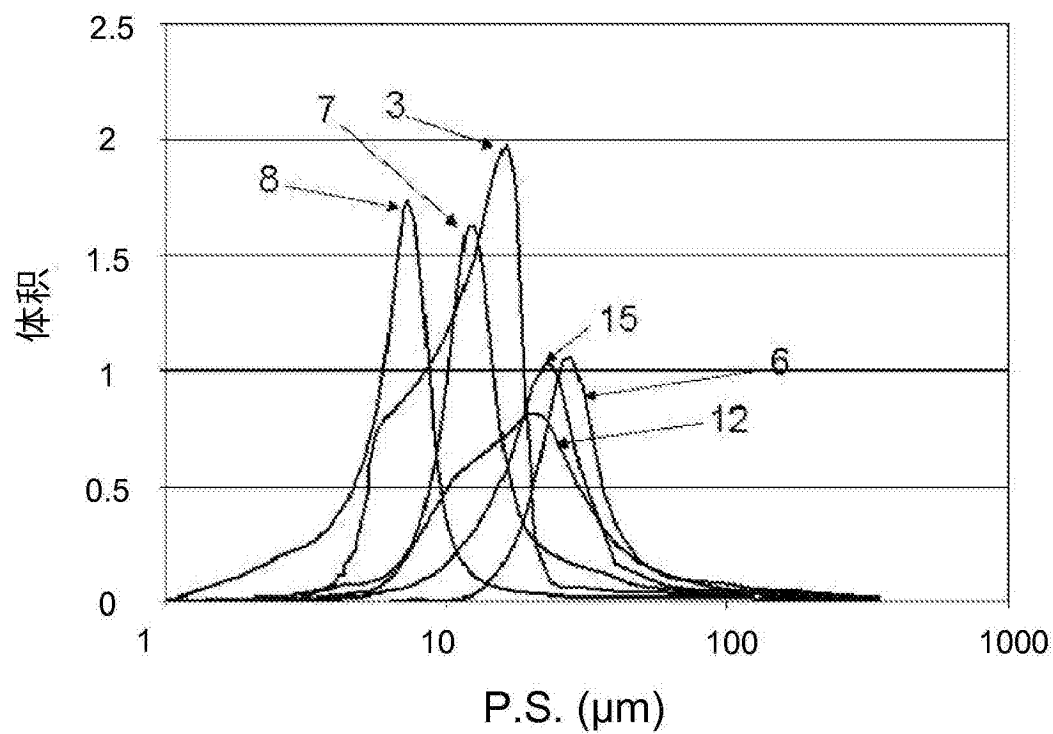


图 14

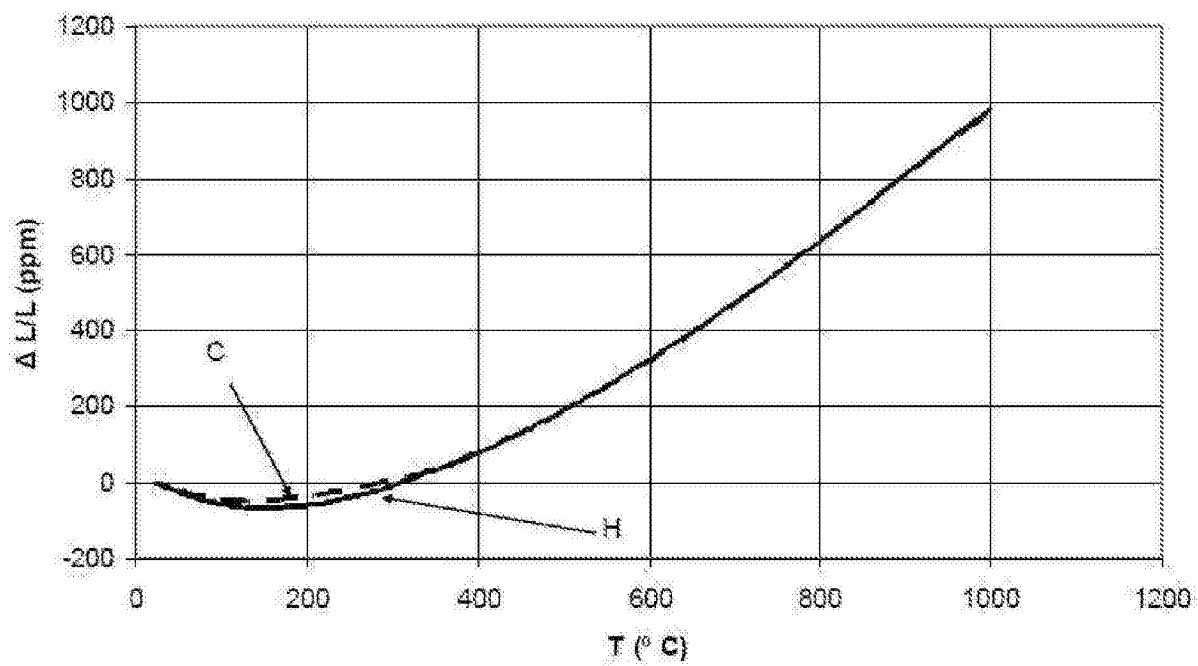


图 15

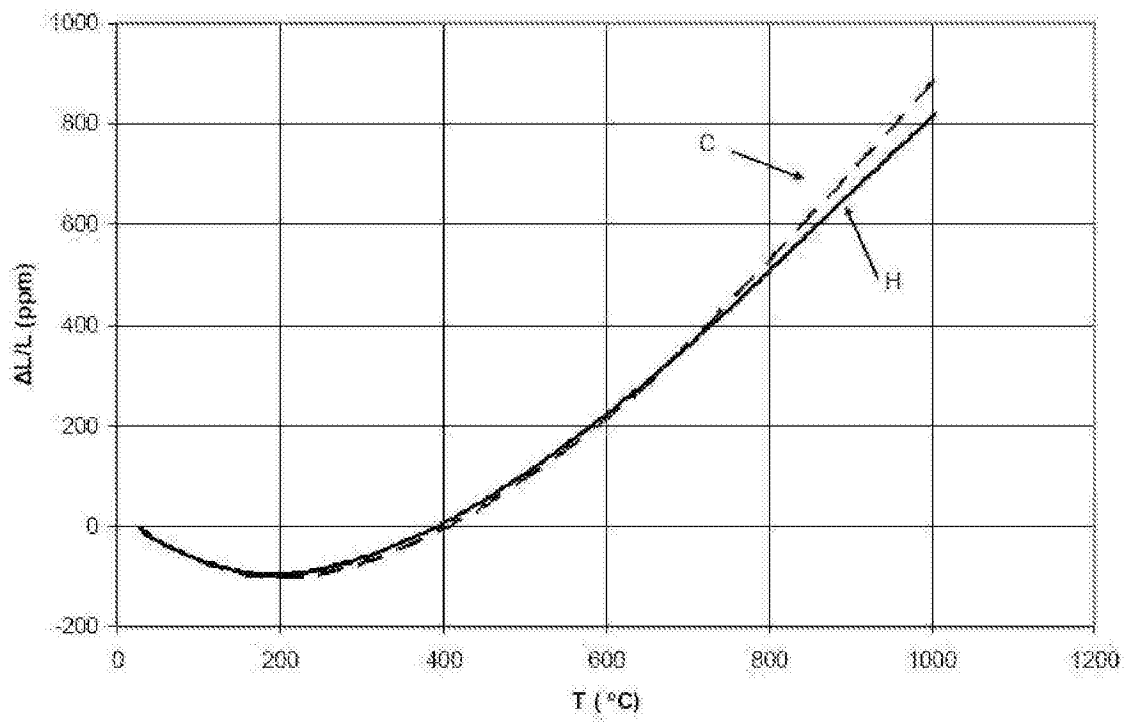


图 16