



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102971276 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201180025437. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 05. 25

C04B 38/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/195 (2006. 01)

12/788, 647 2010. 05. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 11. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/037874 2011. 05. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02011/150038 EN 2011. 12. 01

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 C·L·科尔 P·奥拉姆

(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

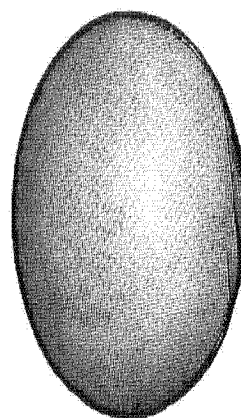
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 15 页

(54) 发明名称

用于改进挤出工艺质量的堇青石组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种生坯陶瓷组合物和生坯陶瓷体。生坯组合物及由其形成的生坯体具有足够高的湿强度,可防止因流动差异而形成缺陷。所述组合物不包括煅烧黏土,而包含水合黏土、堇青石前体如氧化铝、滑石和二氧化硅,以及至少一种粘结剂。所述粘结剂的含量在 3 重量%至最高 10 重量%的范围内。本发明还描述了制备堇青石生坯体的方法。



1. 一种陶瓷生坯体,所述陶瓷生坯体包含:堇青石前体材料,所述堇青石前体材料包含滑石、至少一种水合黏土、氧化铝和二氧化硅;以及至少一种粘结剂,其中所述陶瓷生坯体不含煅烧黏土。

2. 如权利要求1所述的陶瓷生坯体,其特征在于,所述粘结剂占所述陶瓷生坯体的3-10重量%。

3. 如权利要求1所述的陶瓷生坯体,其特征在于,所述粘结剂包含甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠及其组合中的至少一种。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的陶瓷生坯体,其特征在于,所述水合黏土是高岭石、多水高岭石、叶腊石及其组合中的至少一种。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的陶瓷生坯体,其特征在于,所述陶瓷生坯体具有蜂窝状结构。

6. 如权利要求5所述的陶瓷生坯体,其特征在于,所述蜂窝状结构具有包含多个孔道壁的网结构,其中每个孔道壁的厚度小于0.005英寸。

7. 如权利要求6所述的陶瓷生坯体,其特征在于,90%的网结构不含快流网。

8. 一种生坯陶瓷组合物,所述组合物包含堇青石前体材料和至少一种粘结剂,所述堇青石前体材料包含至少一种水合黏土,其中所述堇青石前体材料不含煅烧黏土。

9. 如权利要求8所述的生坯陶瓷组合物,其特征在于,所述粘结剂占所述组合物的3重量%至最高10重量%。

10. 如权利要求8所述的生坯陶瓷组合物,其特征在于,所述粘结剂包含甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠及其组合中的至少一种。

11. 如权利要求8-10中任一项所述的生坯陶瓷组合物,其特征在于,所述堇青石前体材料还包含氧化铝、滑石和二氧化硅。

12. 如权利要求8-10中任一项所述的生坯陶瓷组合物,其特征在于,所述至少一种水合黏土包含高岭石、多水高岭石、叶腊石及其组合中的至少一种。

13. 一种制造生坯陶瓷体的方法,所述方法包括以下步骤:

a. 提供包含堇青石前体材料和至少一种粘结剂的生坯陶瓷批料,所述堇青石前体材料包含至少一种水合黏土、滑石、氧化铝、二氧化硅,其中所述批料不含煅烧黏土,且所述粘结剂占所述批料的3-10重量%;以及

b. 使所述生坯陶瓷批料形成生坯陶瓷体。

14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述使生坯陶瓷批料形成生坯陶瓷体的步骤包括挤出生坯陶瓷批料,形成生坯陶瓷体。

15. 如权利要求14所述的方法,其特征在于,所述生坯陶瓷体具有蜂窝状结构。

16. 如权利要求15所述的方法,其特征在于,所述蜂窝状结构具有孔道壁,所述孔道壁的厚度小于0.005英寸。

17. 如权利要求15或16所述的方法,其特征在于,所述蜂窝状结构包含网结构,其中90%的网结构不含快流网。

18. 如权利要求 13-16 中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法还包括以下步骤:

a. 煅烧所述陶瓷生坯体;以及

b. 烧成所述经过煅烧的陶瓷生坯体,形成陶瓷体。

19. 如权利要求 13-16 中任一项所述的方法,其特征在于,所述至少一种水合黏土包含高岭石、多水高岭石、叶腊石及其组合中的至少一种。

20. 如权利要求 13-16 中任一项所述的方法,其特征在于,所述粘结剂包含甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠及其组合中的至少一种。

用于改进挤出工艺质量的堇青石组合物

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据 35U.S.C. § 119(e) 要求 2010 年 5 月 27 日提交的美国申请系列第 12/788,647 号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于堇青石的生坯陶瓷组合物。具体地,本发明涉及由这种组合物形成的生坯体。更具体地,本发明涉及用于生产陶瓷蜂窝状结构的生坯堇青石组合物。

背景技术

[0004] 具有蜂窝网状结构的堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)陶瓷体广泛应用于内燃排放系统。所述网状结构包含被孔道壁隔开的许多独立的孔道。这种结构一般通过挤出生坯组合物或批料来形成,所述生坯组合物或批料包括堇青石前体,如滑石、氧化铝、二氧化硅和黏土,再加上有机粘结剂。

[0005] 由于尺寸和过滤方面的要求,这种蜂窝状结构在设计上要求增大孔道密度而减小孔道壁厚度。陶瓷微粒过滤器中的孔道密度常常大于 400 个孔道/英寸²,而孔道壁厚度小于 0.005 英寸。由于生坯批料在挤出过程中的流动差异,具有这种尺寸的挤出生坯体容易产生孔道几何形状的局部变形,并容易产生缺陷,如快流网(fast flow web)或膨胀网(swollen web)。根据流动差异的严重程度,在平行于或垂直于流动方向的方向上形成称作快流网的缺陷。

发明内容

[0006] 本发明提供了生坯陶瓷组合物和生坯陶瓷体。生坯组合物及由其形成的生坯体具有足够高的湿强度,可防止因流动差异而形成缺陷。所述组合物不包括煅烧黏土,而包含水合黏土、堇青石前体如氧化铝、滑石和二氧化硅,以及至少一种粘结剂。所述粘结剂的含量在 3 重量%至最高 10 重量%的范围内。

[0007] 因此,本发明的一个方面是提供一种陶瓷生坯体。所述陶瓷生坯体包含堇青石前体材料和至少一种粘结剂。所述堇青石前体材料包含滑石、至少一种水合黏土、氧化铝和二氧化硅,并且不含煅烧黏土。

[0008] 本发明的第二个方面是提供一种包含堇青石前体材料和至少一种粘结剂的生坯陶瓷组合物。所述堇青石前体材料包含至少一种水合黏土,并且不含煅烧黏土。

[0009] 本发明的第三个方面是提供一种制备生坯陶瓷体的方法。所述方法包括以下步骤:提供包含堇青石前体材料和至少一种粘结剂的生坯陶瓷批料,使所述生坯陶瓷批料形成生坯陶瓷体。所述堇青石前体材料包含至少一种水合黏土、滑石、氧化铝和二氧化硅,并且不含煅烧黏土。所述粘结剂占所述批料的 3 重量%-10 重量%。

[0010] 从以下详细描述、附图和所附权利要求书能明显地看出本发明的上述及其他方面、优点和显著特征。

附图说明

[0011] 图 1 包括以不同速率挤出的条带的照片 :a) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的参比 1 材料 ;b) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的参比 2 材料 ;以及 c) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的参比 1 材料 ;

[0012] 图 2 包括以不同速率挤出的条带的照片 :a) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 1 材料 ;b) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 2 材料 ;c) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 3 材料 ;以及 d) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 4 材料 ;

[0013] 图 3 包括以不同速率挤出的条带的照片 :a) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 1 材料 ;b) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 2 材料 ;c) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 3 材料 ;以及 d) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 4 材料 ;

[0014] 图 4 包括由以下材料得到的挤出网状结构的照片 :a) 包含 2.9 重量 % 的粘结剂的参比 1 材料 ;b) 包含 5 重量 % 的粘结剂的参比 1 材料 ;以及 c) 包含 5 重量 % 的粘结剂的参比 2 组合物 ;

[0015] 图 5 包括由以下材料得到的挤出网状结构的照片 :a) 包含 5 重量 % 的粘结剂的样品 1 材料 ;以及 b) 包含 5 重量 % 的粘结剂的样品 2 材料 ;

[0016] 图 6 包括陶瓷生坯体中快流网的 :a) 光学显微图 ;以及 b) 扫描电镜图 ;以及

[0017] 图 7 是壁阻力压力 (drag pressure) 随挤出机料筒中入口速度之间的关系曲线。

具体实施方式

[0018] 在以下描述中,相同的附图标记表示附图所示的若干视图中相同或相应的部分。还应理解,除非另外指出,否则,术语如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等是方便用语,不应视为限制性用语。此外,每当将一个组描述为包含一组要素中的至少一个要素和它们的组合时,应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式包含任何数量的这些所列要素,或者主要由它们组成,或者由它们组成。类似地,每当将一个组描述为由一组要素中的至少一个要素和 / 或它们的组合组成时,应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式由任何数量的这些所列要素组成。除非另有说明,否则,列举的数值范围同时包括所述范围的上限和下限,以及所述范围之间的任意和所有的范围。

[0019] 从总体上参见附图,并具体参见图 1,应理解图示是为了描述本发明的具体实施方式,这些图示不构成对本发明的内容或权利要求书的限制。为了清楚和简明起见,附图不一定按比例绘制,所示的附图的某些特征和某些视图可能按比例放大显示或以示意性方式显示。

[0020] 除非另有说明,否则,本文所用的术语“生坯体”、“生坯陶瓷体”或“陶瓷生坯体”是指烧成之前的未烧结体、未烧结部件或未烧结制件。除非另有说明,否则,术语“生坯组合物”和“生坯批料”是指用来形成陶瓷生坯体的材料的混合物。生坯体和生坯批料包含载剂如水,并且通常包含至少一种陶瓷材料前体。此外,生坯体和生坯批料还可包含其他材料,如粘结剂、成孔剂、稳定剂、增塑剂、抗絮凝剂、润滑剂等。除非另有说明,否则,本文所用的“烧成”是指在升高的温度下进行的热处理,以形成陶瓷材料或陶瓷体。

[0021] 本文所用的术语“煅烧黏土”是指已经通过高温加热脱水(即去除了水)的黏土。

术语“水合黏土”是指包含水且未经煅烧的黏土。

[0022] 本发明提供了生坯陶瓷组合物和陶瓷生坯体。所述组合物和生坯体依赖于最低含量的至少一种有机粘结剂的存在以及煅烧黏土的不存在。所述生坯组合物和生坯体改为仅采用水合黏土以及一定量的其他氧化铝和二氧化硅原料,所述量的其他氧化铝和二氧化硅原料是确保陶瓷生坯体被烧成之后得到最终的堇青石化学计量比所必需的。所述生坯组合物和陶瓷生坯体各自包含堇青石前体材料、至少一种粘结剂,并且不含煅烧黏土。所述生坯组合物和陶瓷生坯体还可包含本领域已知的其他组分,如成孔剂(例如石墨或淀粉)、润滑剂等。

[0023] 煅烧黏土通常具有聚集结构。所述聚集结构导致在挤出机如双螺杆挤出机内混合批料时,随着聚集颗粒破碎,批料表面积增大。相比于水合黏土,煅烧黏土的破碎使新的颗粒表面暴露出来,这些表面表现出来的疏水性稍微增大。同时,有机粘结剂的化学结构向链长更短的组分转变。这种转变的原因是粘结剂结构降解或粘结剂溶解在批料中。因此,粘结剂变得更难接近,因为随着黏土破碎,新的键合位置增多。通过将煅烧黏土排除在批料之外并提高粘结剂在批料中的含量,可减少或消除批料中因流动性质的改变而造成的不利影响。

[0024] 堇青石的化学式是 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 。如本文所述,堇青石前体材料包含滑石、至少一种水合黏土、氧化铝和二氧化硅,它们合并在一起形成具有生坯组成的批料,由所述批料形成陶瓷生坯体。所述堇青石前体材料不含煅烧黏土[例如 $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$]——即不主动将煅烧黏土加入前体材料或生坯批料。用作堇青石前体的水合黏土通常基于高岭石结构 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$,包括但不限于高岭石 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ 、多水高岭石 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、叶腊石 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2]$ 、它们的组合或混合物等。滑石是具有层状结构的含水硅酸镁,其通式为 $\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$ 。滑石用作堇青石中氧化镁(MgO)的来源。向批料中加入氧化铝(Al_2O_3),得到符合化学计量比的堇青石,氧化铝以纯氧化铝形式或者铝前体形式加入,所述铝前体是例如勃姆石或三水合铝。二氧化硅通常以纯净化学状态存在,如 α 石英或熔凝二氧化硅。

[0025] 在一些实施方式中,所述陶瓷生坯体的生坯组成包含:约 12-16 重量 % 的 MgO ;约 33-38 重量 % 的 Al_2O_3 ;约 49-54 重量 % 的 SiO_2 ;以及约 3 重量 % 至最高约 10 重量 % 的至少一种粘结剂。在一个实施方式中,所述陶瓷组合物和生坯体各自包含:约 12.5-15.5 重量 % 的 MgO ;约 33.5-37.5 重量 % 的 Al_2O_3 ;以及约 49.5-53.5 重量 % 的 SiO_2 。形成堇青石的生坯体和堇青石体通常还包含杂质,如 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等。

[0026] 所述生坯陶瓷组合物和生坯体各自包含 3 重量 % 至最高 10 重量 % 的至少一种粘结剂。利用粘结剂来形成具有较高加载量的这种陶瓷材料的可流动分散体。这种粘结剂必须与所述陶瓷批料化学相容,并且应当提供足够的强度,以便能够处理所述陶瓷生坯体。此外,所述粘结剂应能通过加热或“烧去”的方式从成形陶瓷生坯体中除去,而不会引起陶瓷体变形或破裂。

[0027] 所述至少一种粘结剂是水基粘结剂——即该粘结剂能够与极性溶剂如水形成氢键。这种粘结剂包括但不限于甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠及其混合物。甲基纤维素和 / 或甲基纤维素衍生物——特别是甲基

纤维素、羟丙基甲基纤维素或其组合 - 尤其适合用作有机粘结剂。这种纤维素粘结剂可以以品牌名称 **METHOCEL®** A4M、F4M、F240 和 K75M 纤维素产品商购于陶氏化学公司 (Dow Chemical Co.)。Methocel A4M 纤维素是甲基纤维素。**METHOCEL®** F4M、F240 和 K75M 纤维素产品是羟丙基甲基纤维素。

[0028] 所述至少一种粘结剂通常构成添加到陶瓷批料中的粘结剂体系的一部分。所述粘结剂体系包含粘结剂、用于所述粘结剂的溶剂、表面活性剂以及“非溶剂”组分,所述“非溶剂”组分相对于所述至少一种粘结剂及其他溶剂组分而言不作为溶剂。所述非溶剂组分是黏度低于粘结剂的黏度的低分子量油。所述低分子量油代替部分溶剂,对塑性无贡献,但提供陶瓷批料成形所需的流动性,同时仍能使所述批料保持硬度。非溶剂低分子量油的非限制性例子包括聚烯烃油、轻矿物油、 α 烯烃等。包含在所述粘结剂体系中的溶剂是水或者能与水混溶。这种溶剂使所述粘结剂与无机堇青石前体水合。用于所述粘结剂体系的表面活性剂包括例如 C_8-C_{22} 脂肪酸和 / 或它们的衍生物; C_8-C_{22} 脂肪酸酯; C_8-C_{22} 脂肪醇; 硬脂酸、月桂酸、亚油酸和棕榈酸; 以及硬脂酸与月桂基硫酸铵的组合,特别优选硬脂酸、月桂酸和油酸。

[0029] 在一个具体的实施方式中,所述粘结剂体系包含:选自甲基纤维素、甲基纤维素衍生物及其组合的纤维素醚粘结剂;包含聚 α 烯烃的非溶剂轻油;选自硬脂酸、月桂基硫酸铵、月桂酸、油酸、棕榈酸及其组合的表面活性剂;以及作为溶剂的水。

[0030] 在一些实施方式中,所述陶瓷生坯体用本领域已知的方法成形为或形成蜂窝状结构,所述方法是例如模塑、压制、浇铸、挤出或其组合等。当通过烧成形成陶瓷体时,这种蜂窝状结构可用作内燃系统中的微粒过滤器。所述蜂窝状结构可包括具有多条被孔道壁隔开的孔道的网状结构。

[0031] 在一些实施方式中,所述网状结构包含多个孔道壁,其中每个孔道壁的厚度小于 0.005 英寸。这种薄壁蜂窝状结构容易变形,如孔道壁或网络发生膨胀或坍塌,其原因是生坯陶瓷批料的湿强度差,挤出模头或生坯批料中存在温度梯度,生坯批料通过挤出模头和挤出料筒时存在剪切或流动差异,以及模头和 / 或挤出料筒与生坯批料之间存在相互作用。图 6a 和 6b 分别显示了挤出陶瓷生坯体中快流网的光学显微镜和扫描电镜 (SEM) 图像。从图 6a 可以看出,所述快流网能沿着生坯体 100 的长度向下扩展。

[0032] 生坯批料的组成影响模具中或通过挤出机的批料的黏度、流动和 / 或温度,从而影响快流网或膨胀网出现的概率以及陶瓷生坯体的最终形状。例如,生坯批料的黏度和均匀性影响材料通过挤出机时的流动,使挤出机四周和中心的挤出物的流动产生差异,导致快流网或膨胀网的形成。所述流动或黏度受粘结剂和 / 或液体分布、粘结剂的分子量、颗粒尺寸和取向等的影响。图 7 显示了流动差异的影响,它是壁阻力压力 P_w 随挤出机料筒中的入口速度 v 的变化曲线。以壁阻力压力 P_w 处于稳定状态或者为较恒定的数值时的速度操作通常是有利的。对于许多堇青石批料组合物(图 7 中的曲线 1),批料必须以大于阈值速度 v_1 的速度挤出。本文所述的生坯批料组合物的壁阻力压力 P_w (图 7 中的曲线 2) 在更低的阈值速度 v_2 获得了稳定的或者较恒定的数值,这使生坯陶瓷体能够在更低的速度下挤出,因而流动差异较小。

[0033] 本文所述的包含水合黏土、不含煅烧黏土并包含 3-10% 的粘结剂的生坯批料组合物提供了湿强度提高且内部缺陷减少的陶瓷生坯体。因此,通过在陶瓷生坯体的一个面上

对变形网进行计数和制图的方式测量,本文所述的陶瓷生坯体的网状结构中有 90% 不含快流网或变形孔道壁。

[0034] 本发明还提供了制备陶瓷生坯体的方法。所述方法的第一个步骤是提供形成堇青石的生坯批料。所述批料用本领域已知的用来获得增塑生坯陶瓷体混合物或批料的方法,通过混合堇青石前体材料和至少一种粘结剂来形成。

[0035] 选择堇青石前体材料,提供烧成后可形成堇青石的氧化镁(MgO)、氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)的组合物。堇青石前体通常包含滑石、至少一种水合黏土、氧化铝、二氧化硅和至少一种粘结剂。所述至少一种水合黏土包括但不限于高岭石、多水高岭石、叶腊石、它们的组合或混合物等。原料和批料不含煅烧黏土。

[0036] 如上文所述,在一些实施方式中,形成堇青石的生坯批料组合物包含:约 12-16 重量%的 MgO;约 33-38 重量%的 Al_2O_3 ;约 49-54 重量%的 SiO_2 ;以及约 3 重量%至最高约 10 重量%的至少一种粘结剂。在一个实施方式中,所述堇青石批料包含:约 12.5-15.5 重量%的 MgO;约 33.5-37.5 重量%的 Al_2O_3 ;以及约 49.5-53.5 重量%的 SiO_2 。形成堇青石的生坯体和堇青石体通常还包含杂质,如 CaO、 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等。

[0037] 如上文所述,包含在所述生坯陶瓷批料中的粘结剂包括但不限于甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠及其混合物。甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物——特别是甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或其组合——尤其适合用作有机粘结剂。所述粘结剂是粘结剂体系的一部分,所述粘结剂体系包含粘结剂、用于所述粘结剂的溶剂、表面活性剂以及“非溶剂”组分,所述“非溶剂”组分相对于所述至少一种粘结剂及其他溶剂组分而言不作为溶剂。上文已经描述了可能的溶剂、表面活性剂和非溶剂组分。

[0038] 接着,利用本领域已知的用来对增塑生坯陶瓷混合物进行成形的形成装置和方法,将所述陶瓷生坯批料成形为陶瓷生坯体。这样的形成方法包括但不限于模塑、压制、浇铸、挤出及其组合。在一个非限制性例子中,将所述批料竖直或水平挤出。这种挤出可利用液压柱塞式挤压机、两级真空单螺旋挤出机,或者模头组件连接到挤出机出料端的双螺杆混合机。

[0039] 然后根据生坯体的组成、尺寸和几何形状,在选定的温度下和合适的气氛中将所述陶瓷生坯体烧成一段时间,从而得到烧成陶瓷体。烧成时间和温度取决于多个因素,例如陶瓷生坯体中材料的组成和含量,以及用来烧成生坯体的设备类型。用来形成堇青石的烧成温度范围通常约为 1300°C 至最高约 1450°C,在所述温度下的保持时间范围约为 1-8 小时,总烧成时间通常在约 20 小时至最高约 80 小时之间。

[0040] 实施例

[0041] 以下实施例说明了本文所述的生坯陶瓷体和生坯批料的特征和优点,它们绝不是为了限制本发明内容或者所附权利要求。

[0042] 制备了构成一个系列的六种不同组成的生坯批料,并将其挤出成生坯陶瓷体。所研究的组成包括包含水合黏土和煅烧黏土的混合物的组成(参比 1、参比 2)以及包含水合黏土但不含煅烧黏土的组成(样品 1、2、3、4)。对于每种组成,制备包含 2.9 重量%或 5 重量%的 METHOCEL® 甲基纤维素粘结剂的样品。

[0043] 所研究的组成总结于表 1。参比 1 是目前用来形成生坯堇青石体的基础或者参比组合物,包含煅烧黏土。参比 2 是采用了最高挤出速率的第二参比组合物。参比 2 也包含煅烧黏土,但包含的颗粒比参比 1 小得多(例如精细氧化铝和 Artic Mist®滑石)。具有上述组成的样品 2-5 包含水合黏土,不含任何煅烧黏土。样品 1 的组成中排除了煅烧黏土,比参比 1 具有更高含量的精细氧化铝和二氧化硅。在样品 2 中,ARTIC MIST®滑石构成批料的一部分,所述滑石具有板状形貌,比通常用作堇青石前体的滑石具有更小的颗粒尺寸。在样品 3 中,用超细研磨的中性水合高岭土作为水合黏土。样品 4 的组成类似于参比 1,不同之处在于不含煅烧黏土,批料中的黏土全是水合黏土。利用 40 毫米双螺杆挤出机,由这些组合物挤出生坯蜂窝成型体。这些材料用 400/4 (400 个孔道 / 英寸 2,孔道尺寸为 0.004 英寸)模头挤出,模头直径分别为 2 英寸和 5.66 英寸。

[0044] 表 1. 批料组成,用重量 % 表示。

[0045]

	参比 1	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	参比 2
滑石	40.38	41.8	20.9	41.8	42.9	0
煅烧黏土 (高岭土)	19.52	0	0	0	0	24.73
水合黏土 (高岭土)	15.28	15.2	15.2	0	31.9	16.55
煅烧氧化 铝	14.04	14	14	14	14	0
精细氧化 铝	4.68	13.2	13.2	13.2	4.7	5.73
二氧化硅 (Imsil)	6.1	15.8	15.8	15.8	6.5	2
滑石 (Artic Mist®) ¹	0	0	20.9	0	0	39.95
水合氧化 铝 (勃姆 石)	0	0	0	0	0	11.05
水合黏土 ²	0	0	0	15.2	0	0

[0046] ¹ 具有较小粒度的高纯板状滑石。

[0047] ² 超细研磨的中性高岭土。

[0048] 图 1-5 通过视觉比较了上述组成的挤出条带。图 1-5 中的挤出条带在给定配方下根据挤出速率分组。所有条带通过 5 密耳(0.005 英寸)的微切开口挤出,混合能为 100 千焦,模头温度为 37℃。

[0049] 图 1 显示了以不同速率挤出的条带:a)添加了 2.9 重量%的粘结剂的参比 1 材料;b)添加了 5 重量%的粘结剂的参比 2 材料;以及 c)添加了 5 重量%的粘结剂的参比 1 材料。由参比 1 组合物(图 1a 和 1c)挤出的条带显示了流动缺陷——特别是边缘撕裂——而参比 2 组合物产生的挤出条带很少有或没有边缘撕裂。更高的粘结剂浓度(图 1c)对参比 1 中产生边缘撕裂的影响小,而参比 2 中更小的颗粒看上去降低了这种流动缺陷的发生概

率。

[0050] 图 2 显示了以不同速率挤出的条带 :a) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 1 材料 ; b) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 2 材料 ; c) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 3 材料 ; 以及 d) 添加了 2.9 重量 % 的粘结剂的样品 4 材料。使用这种粘结剂浓度挤出的条带与使用参比 1 材料得到的条带相比有所改进, 在挤出速度更高的情况下尤其如此。

[0051] 图 3 显示了以不同速率挤出的条带 :a) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 1 材料 ; b) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 2 材料 ; c) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 3 材料 ; 以及 d) 添加了 5 重量 % 的粘结剂的样品 4 材料。图 3 所示的所有条带都没有图 1a-c 和图 2a-d 中看到的边缘缺陷。从图 1a 和 1c 可以看出, 单纯添加更多的粘结剂并没有消除边缘缺陷。而要消除这种流动缺陷, 需要将增大粘结剂的浓度和从生坯陶瓷批料中剔除煅烧黏土结合起来。

[0052] 干燥之后, 从挤出成形体上切下一英寸厚的横截面, 在光盒上检查网状结构中是否存在内部缺陷。图 4a-c 和图 5a-b 显示了挤出的直径为 5.66 英寸的蜂窝网状结构中的内部缺陷(快流网)。在图 4a-c 和 5a-b 中, 这些内部缺陷看上去是深色区间或区域 20。在图 4a-c 中, 用包含 2.9 重量 % 的粘结剂的参比 1 材料得到的挤出网状结构(图 4a)与用各包含 5 重量 % 的粘结剂的参比 1 材料(图 4b) 和参比 2 材料(图 4c) 得到的网状结构作比较。图 4a-c 所示的全部三种结构都显示出快流网 20。图 5a 和 5b 显示了样品 1 和样品 2 材料的挤出蜂窝网状结构, 这两种材料各包含 5 重量 % 的粘结剂, 包含水合黏土, 并且不含煅烧黏土。快流网 20 仅在样品 1 的小区域可见(图 5a), 而在样品 2 中看不到快流网(图 5b)。

[0053] 如本文前面所述, 快流网或变形孔道壁的数量一般通过在陶瓷生坯体的一个面上对变形网进行计数和制图来测量。表 2 列出了图 4a-c 和图 5a-b 所示的挤出蜂窝网状结构中的缺陷数量和缺陷百分数。缺陷计数和缺陷百分数根据每个部分的 x 轴方向的可能位置数确定。分析是这样进行的 : 制作网格, 将网格叠置在所述部分上, 对每个网格中的缺陷计数。从表 2 可以看出, 与由参比材料形成的生坯体相比, 包含水合黏土且不含煅烧黏土的挤出陶瓷生坯体具有明显少得多的缺陷 / 快流网。

[0054] 表 2. 图 4a-c 和图 5a-b 所示的挤出蜂窝网状结构的缺陷计数和缺陷百分数。

[0055]

	参比 1 2.9%粘结剂 (图 4a)	参比 1 5%粘结剂 (图 4b)	参比 2 5%粘结剂 (图 4c)	样品 1 5%粘结剂 (图 5a)	样品 2 5%粘结剂 (图 5b)
总缺陷	1044	947	1423	42	3
% X 可能的位置	23.99	21.76	32.70	0.97	0.07

[0056] 挤出生坯陶瓷体过程中产生的屈服应力和壁剪切应力可利用改进型本鲍 - 布里奇沃特(Benbow-Bridgewater) 方程分析 [J. Benbow, J. Bridgewater, "Paste Flow and Extrusion" (糊料流动与挤出), (克拉仁敦出版社, 牛津, 1993) (Clarendon Press, Oxford)], 在该方程中, 总压力由入口压力与壁阻力压力 P_w 之和给出。从描述批料通过毛细管的流动方程中得到相应的入口压力和壁阻力参数。

[0057] 壁阻力参数包括屈服应力 τ_y 、入口压力一致性指数 n、本体一致性指数(bulk

consistency index) k 、壁阻力系数 β 和壁阻力压力 P_w 的壁阻力幂律指数 m , 其中 $P_w = 4(L/D) \beta v^m$, 其中 L 和 D 是管几何因子 (分别是长度和直径), v 是挤出机料筒的入口速度, 用英寸每秒 (英寸 / 秒) 表示。表 3 列出了前文所述参比 1 和 2 以及样品 1-4 得到的壁阻力系数 (β) 和壁阻力幂律指数 (m) 的值。所有样品得到的壁阻力系数均大于参比的壁阻力系数, 并且样品 1、2 和 4 的壁阻力系数明显高于由参比测得的壁阻力系数。样品 1-4 的更大的壁阻力系数使这些组合物能够以比参比材料更大的壁阻力和 / 或挤出, 从而使生坯批料更均匀地流过挤出机。样品 1、2 和 4 的壁阻力幂律指数 (m) 值明显小于参比 1 和 2 的壁阻力幂律指数。样品 3 与样品 1、2 和 4 的不同之处在于, 样品 3 中所用的水合黏土 (高岭土) 比所研究的其他样品中使用的水合黏土研磨得更细。

[0058] 表 3. 参比和样品得到壁阻力系数和壁阻力幂律指数值列于表 1。所有样品的混合能都是 50 千焦。

[0059]

	参比 1 水, 粘结剂	样品 1 水, 粘结剂	样品 2 21%水, 5%粘结剂	样品 3 17%水, 5%粘结剂	样品 4 19%水, 5%粘结剂	参比 2 30%水, 5%粘结剂
重量% 水	23	19	21	17	19	30
重量% 粘结剂	2.9	5	5	5	5	5
壁阻力 (β)	10.3	15.0	19.85	10.85	19.5	18.5
壁阻力 (m)	0.7	0.43	0.31	0.92	0.4	0.51

[0060] 虽然出于说明的目的给出了典型的实施方式, 但是前面的描述不应被认为是对本说明书或所附权利要求书的范围的限制。因此, 在不偏离本说明书或者所附权利要求书的精神和范围的前提下, 本领域的技术人员可想到各种改进、修改和替换形式。

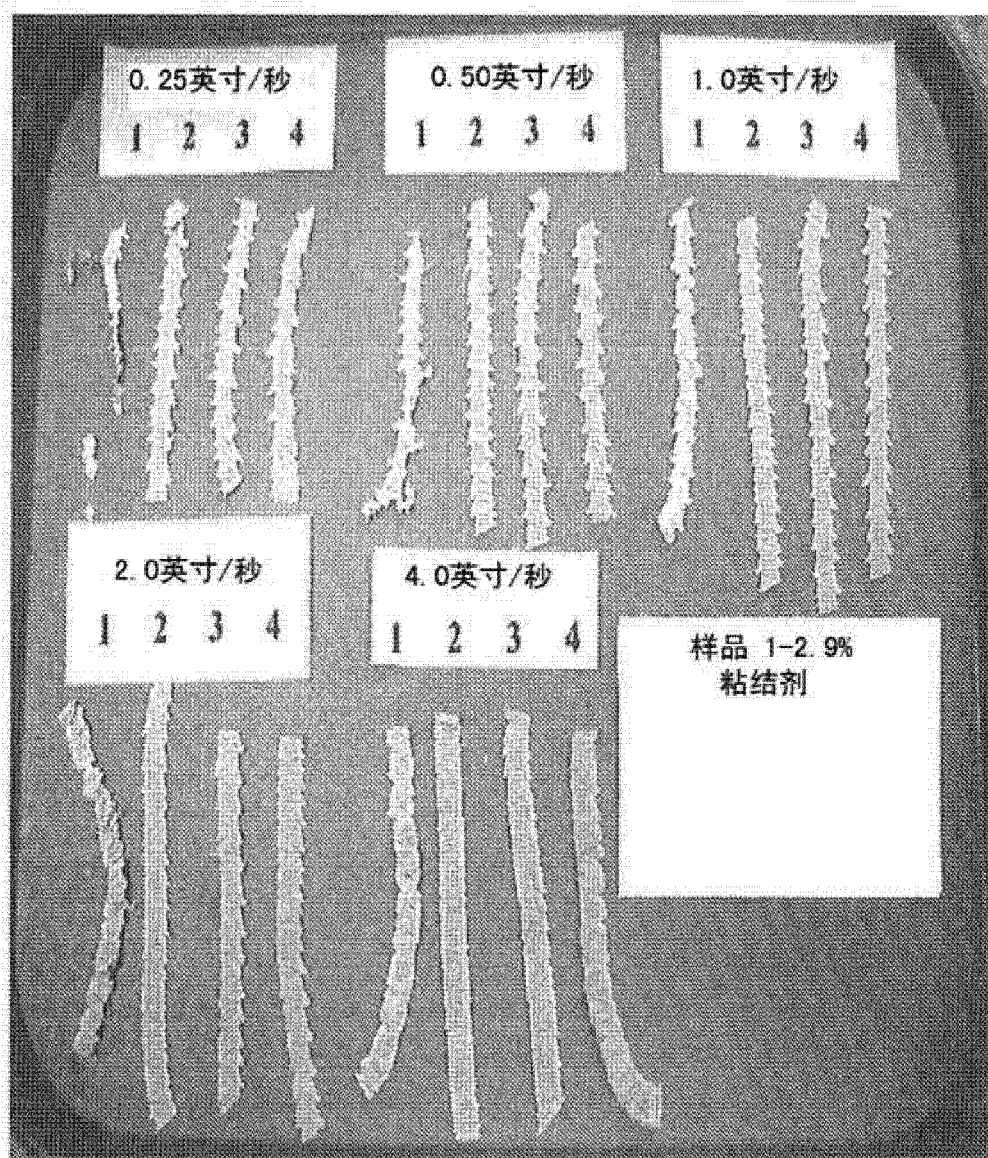


图 1a

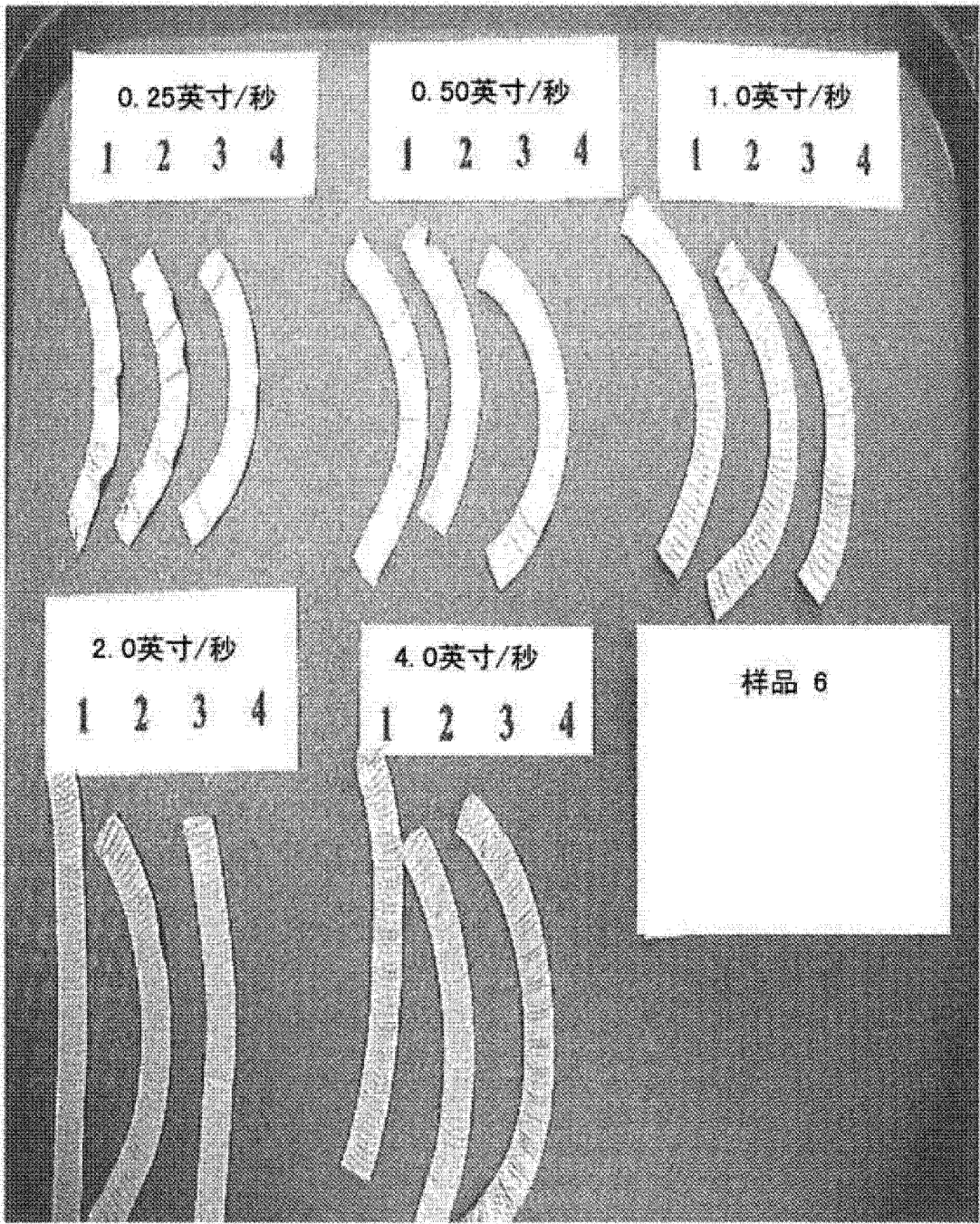


图 1b

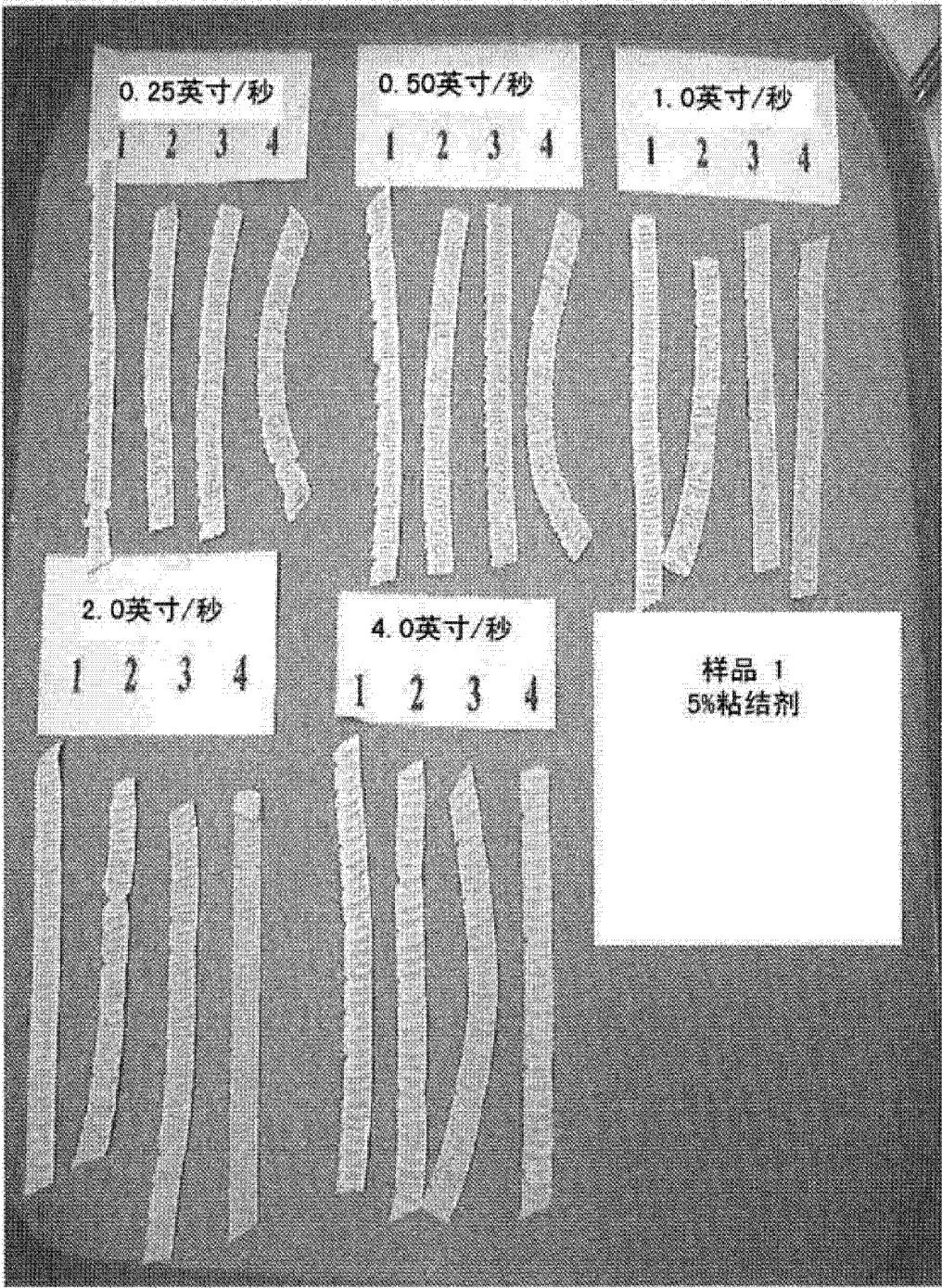


图 1c

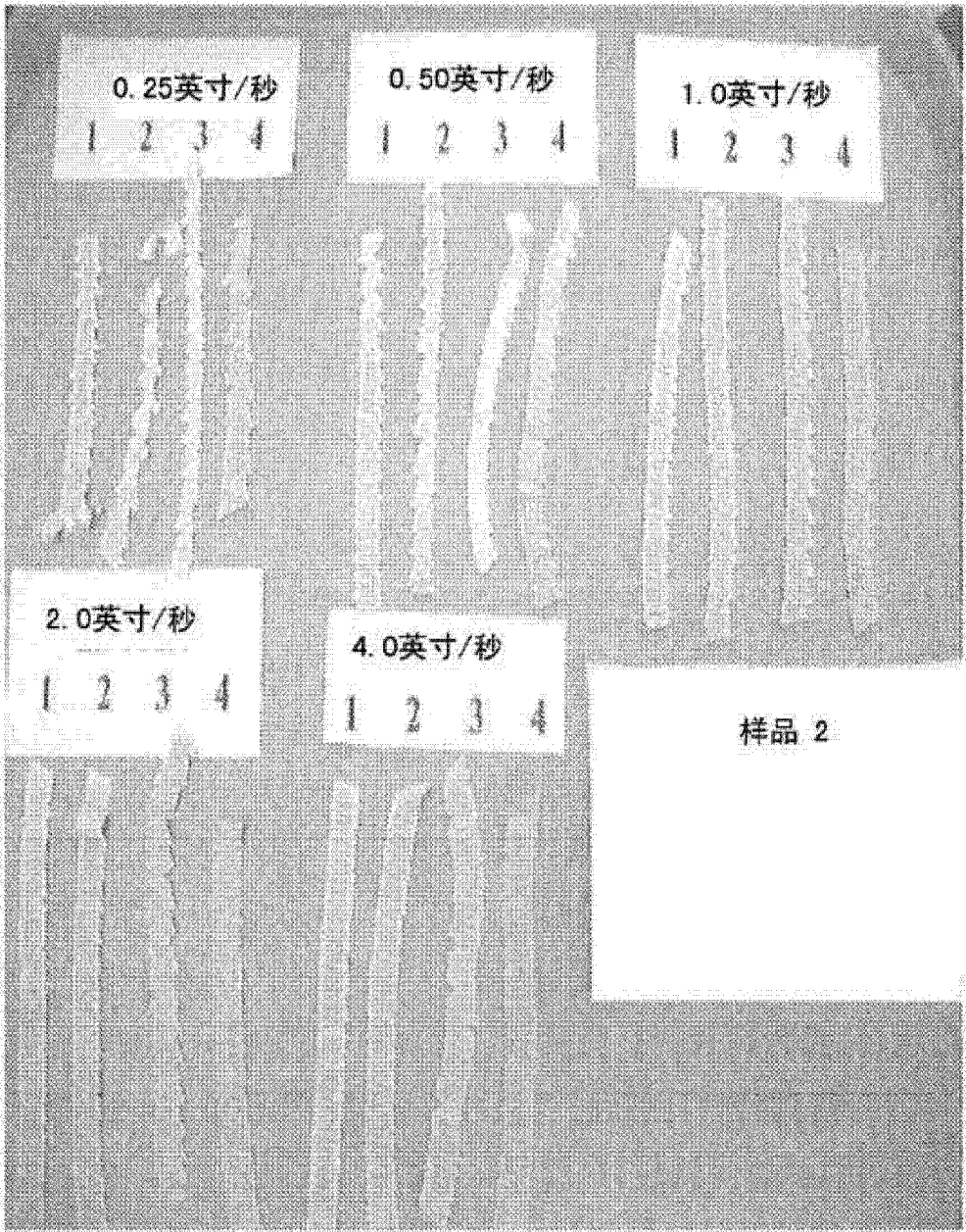


图 2a

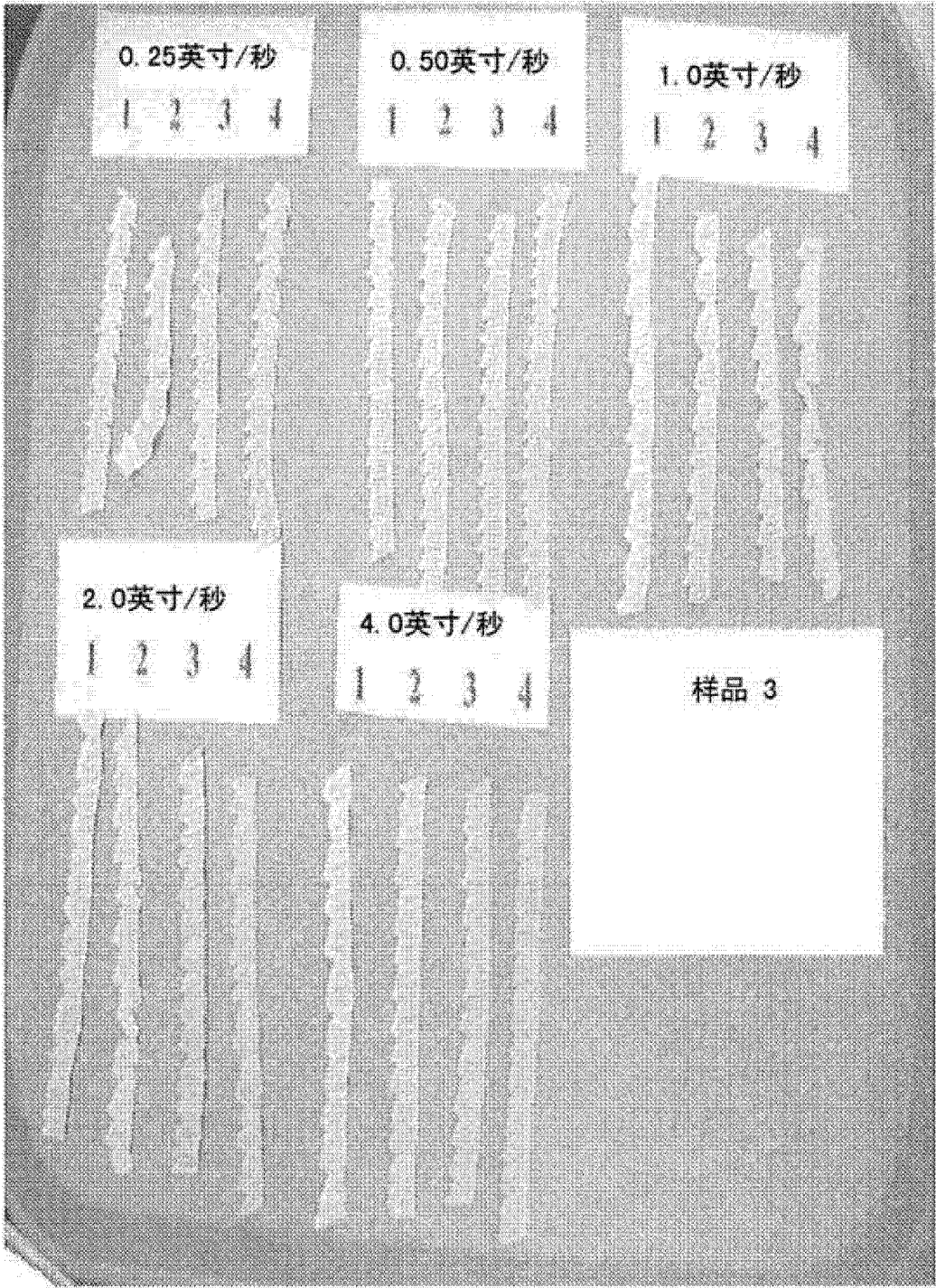


图 2b

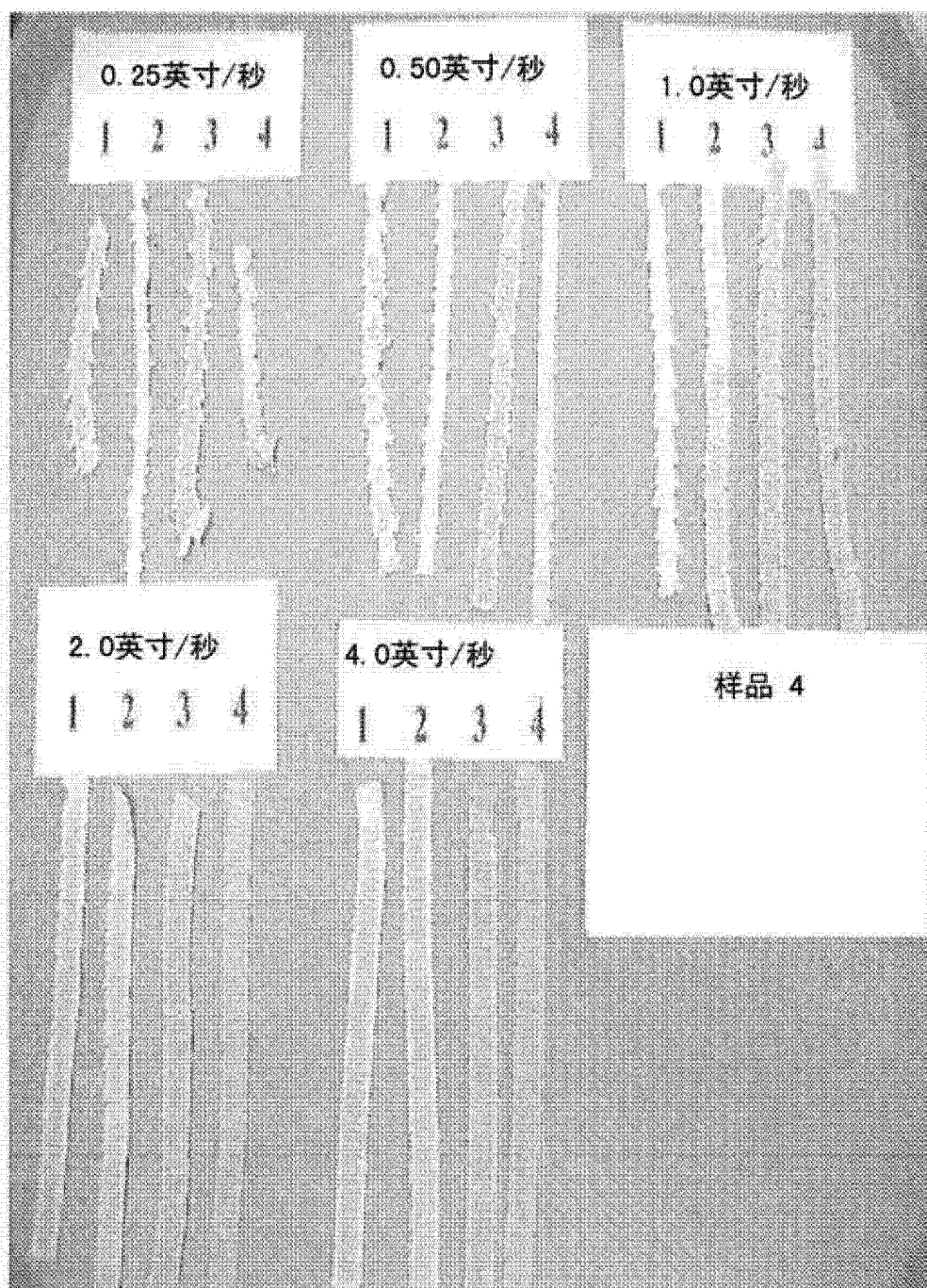


图 2c

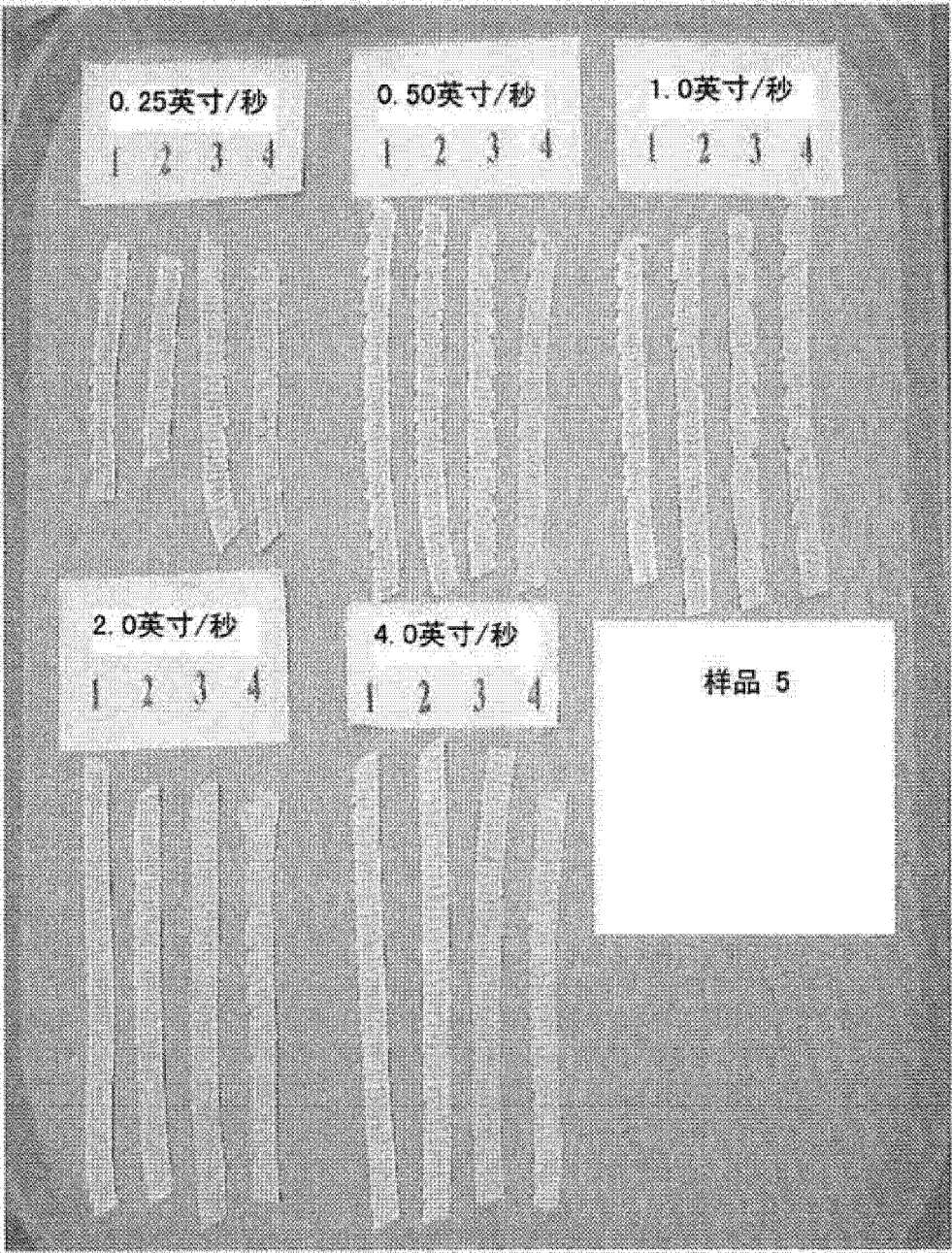


图 2d

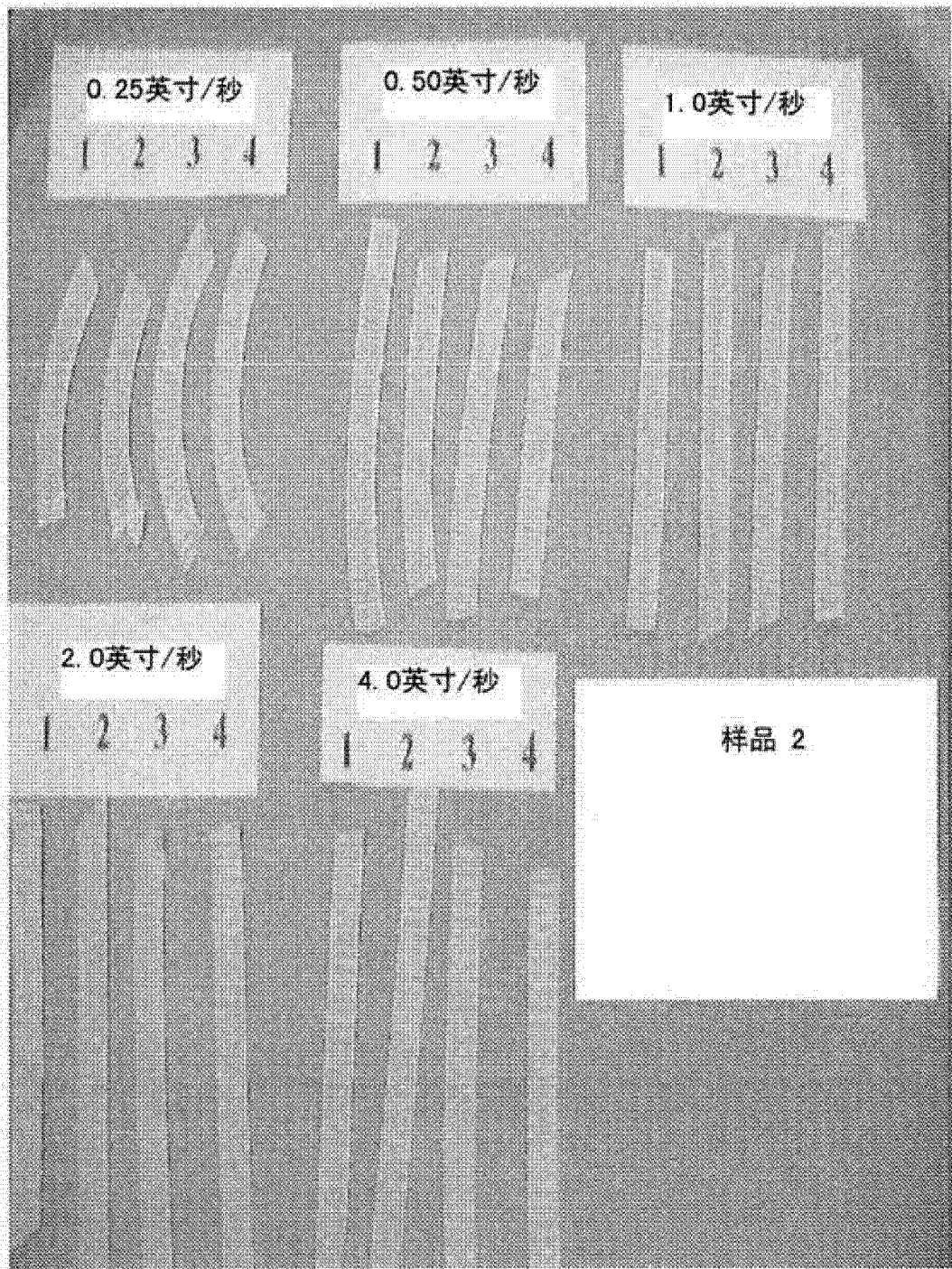


图 3a

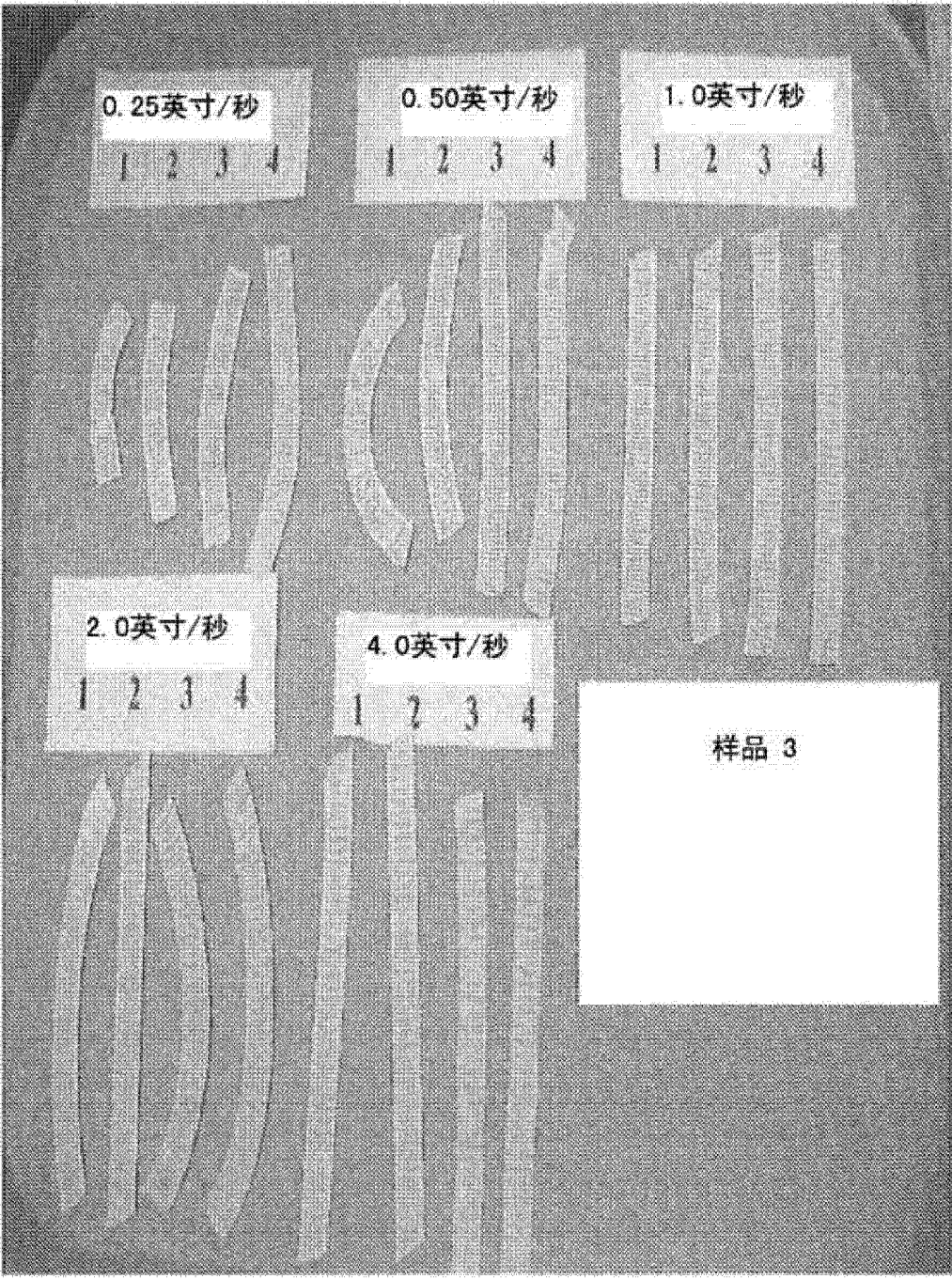


图 3b

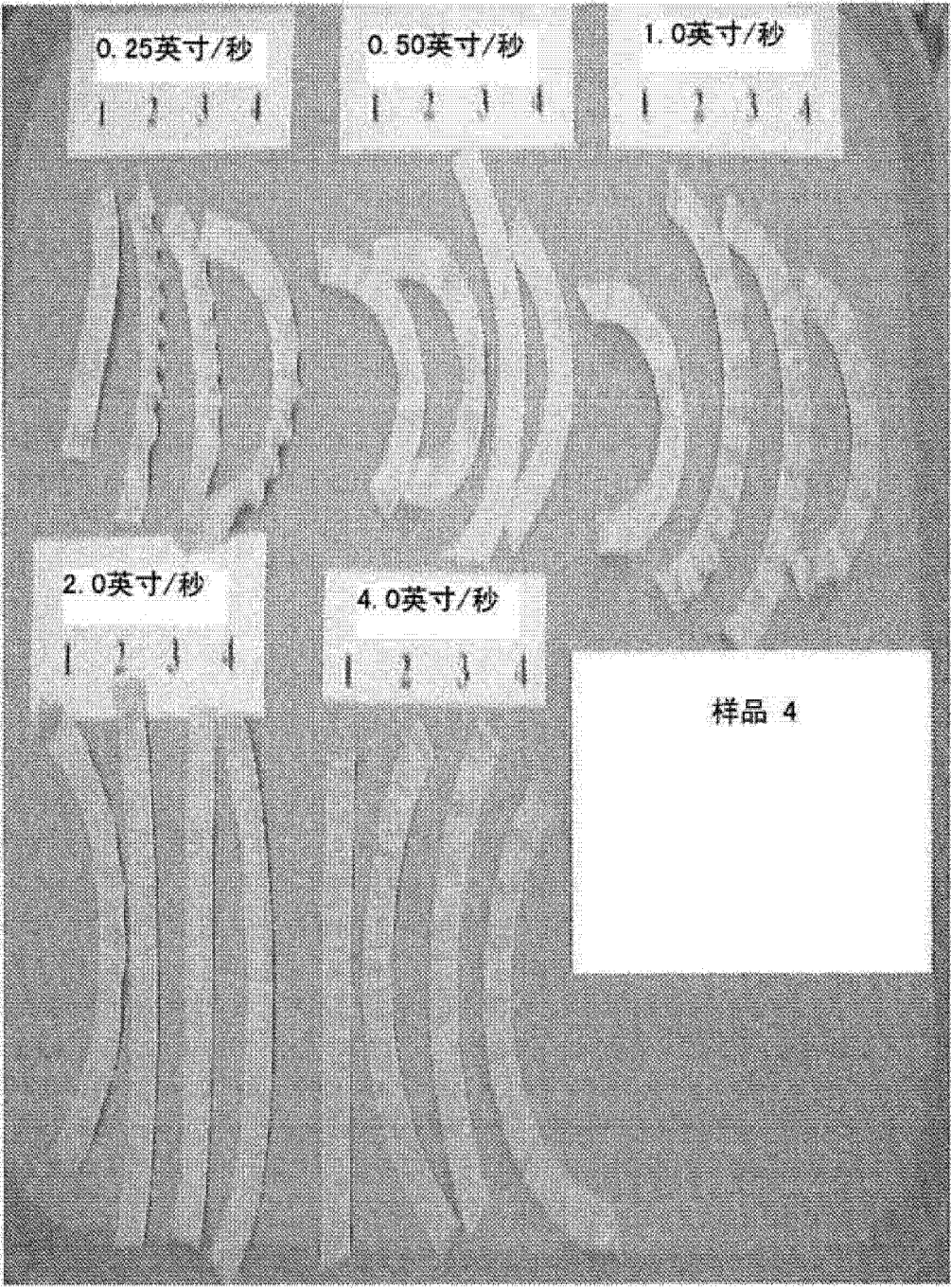


图 3c

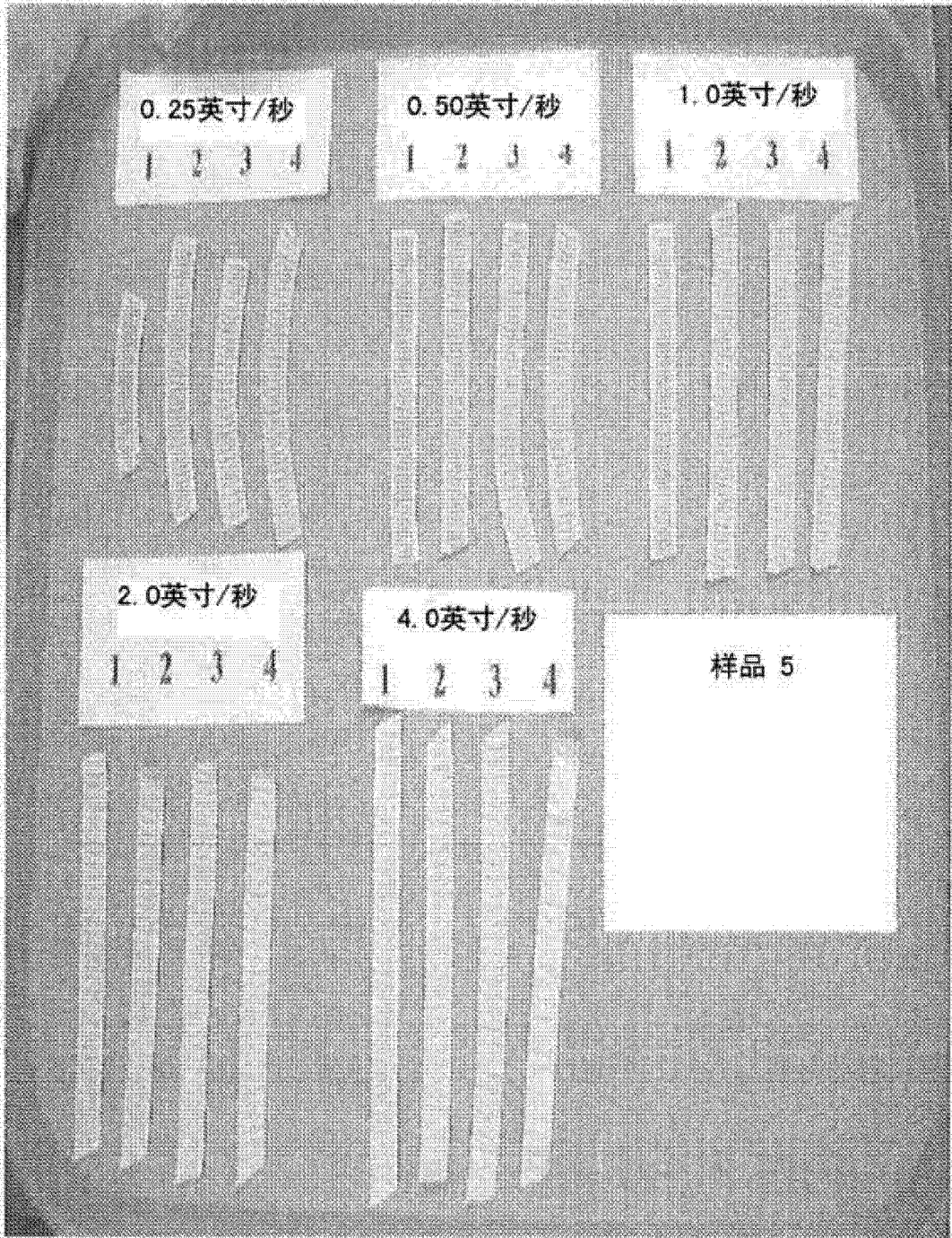


图 3d

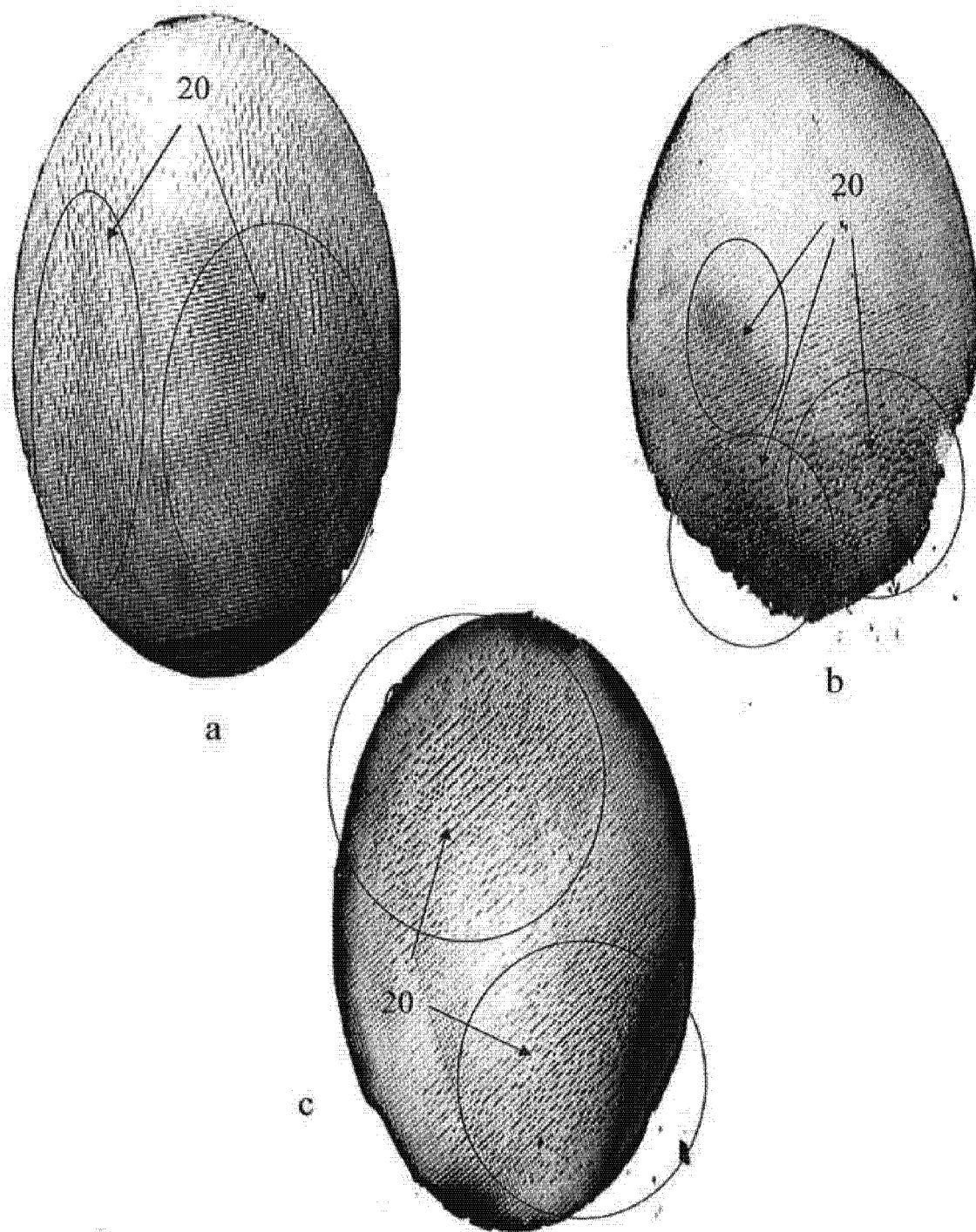


图 4

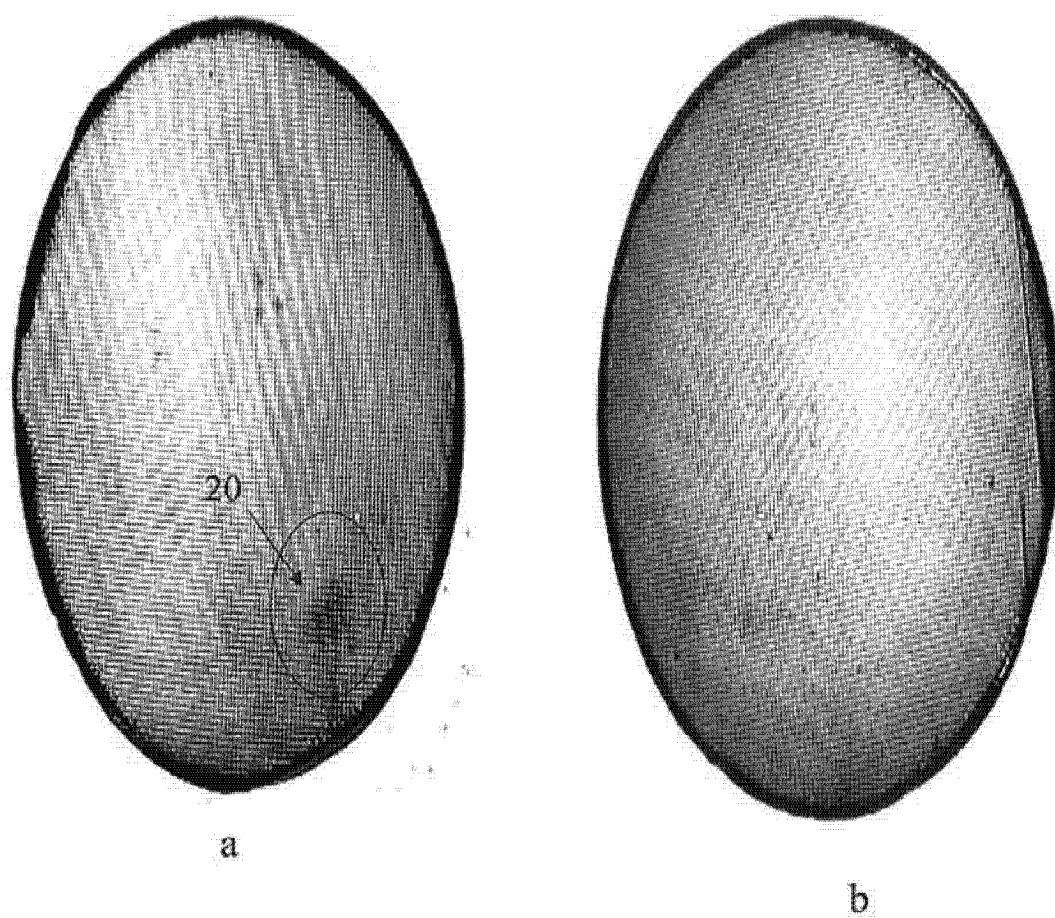


图 5

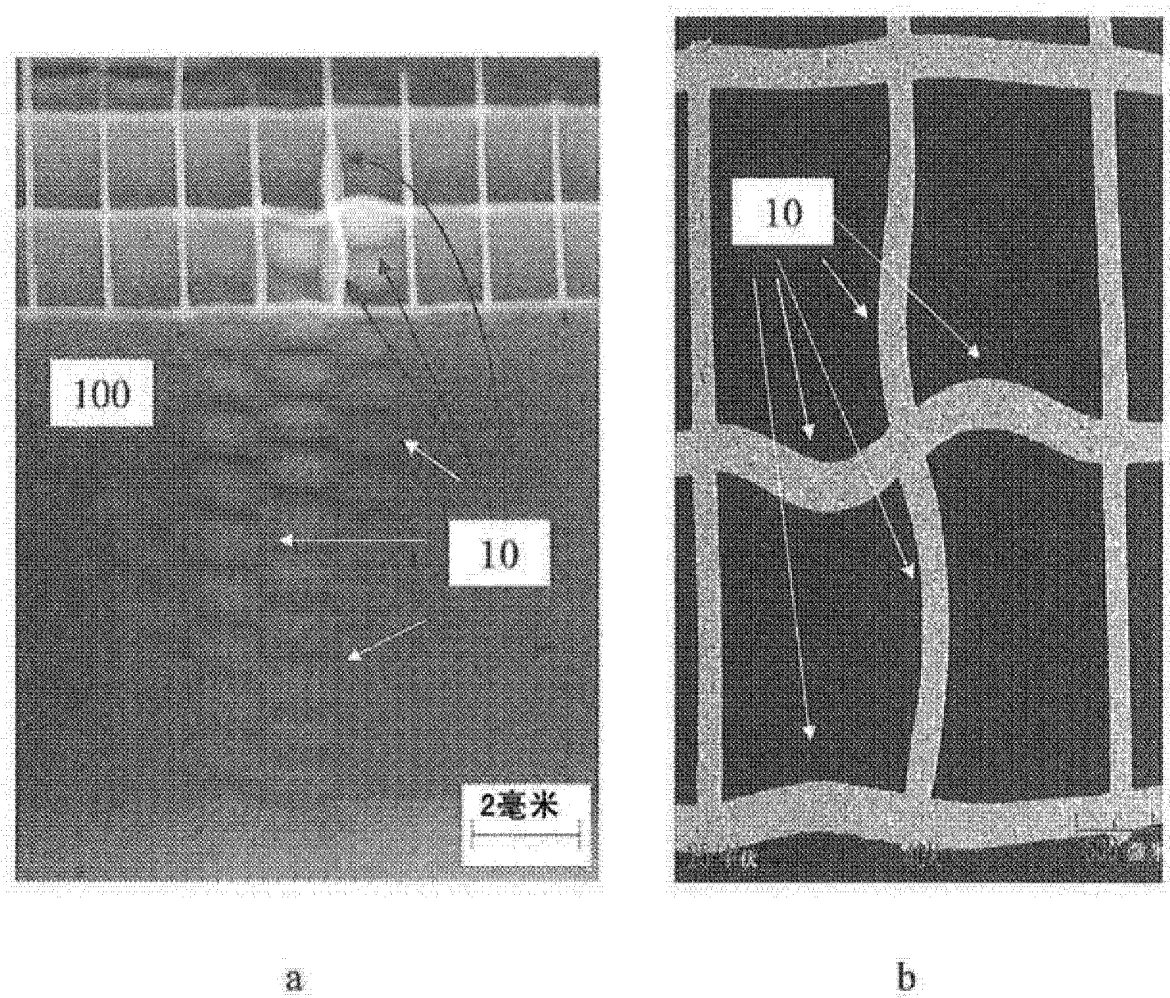


图 6

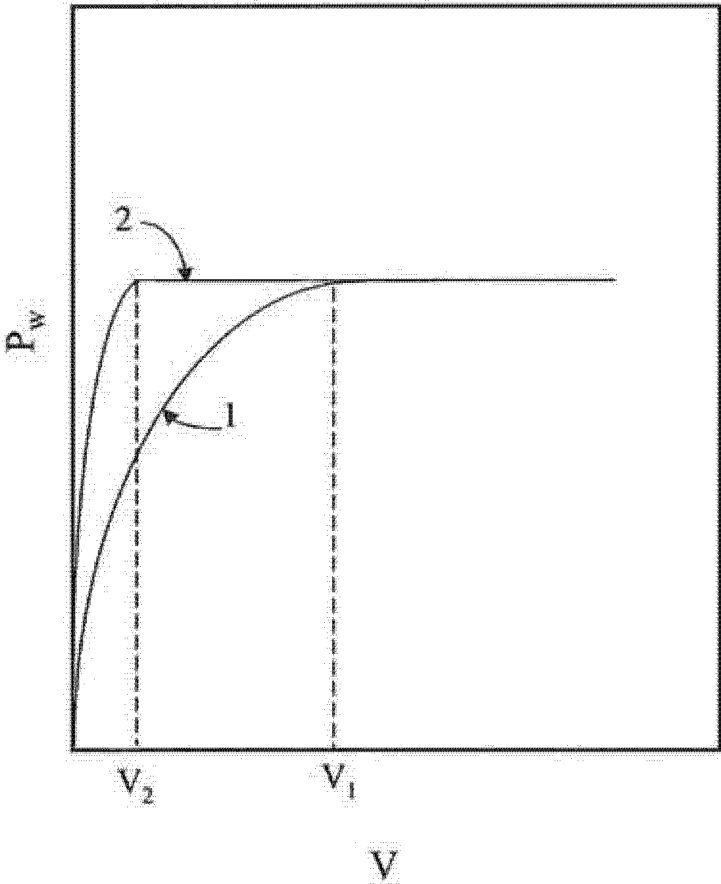


图 7