



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970377 B

(45) 授权公告日 2013.11.06

(21) 申请号 200880123977.5

CN 1253126 A, 2000.05.17, 说明书摘要.

(22) 申请日 2008.11.17

CN 1674972 A, 2005.09.28, 说明书第3页倒数第4—5段, 表4.

(30) 优先权数据

11/986,958 2007.11.27 US

CN 1674972 A, 2005.09.28, 说明书第3页倒数第4—5段, 表4.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.28

WO 2007/064497 A1, 2007.06.07, 说明书实施例.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/012862 2008.11.17

WO 2007/064497 A1, 2007.06.07, 说明书实施例.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/070218 EN 2009.06.04

审查员 郑丽丽

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 G·A·莫克尔

(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 周承泽

(51) Int. Cl.

C04B 38/00(2006.01)

C04B 35/195(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1210836 A, 1999.03.17, 说明书摘要.

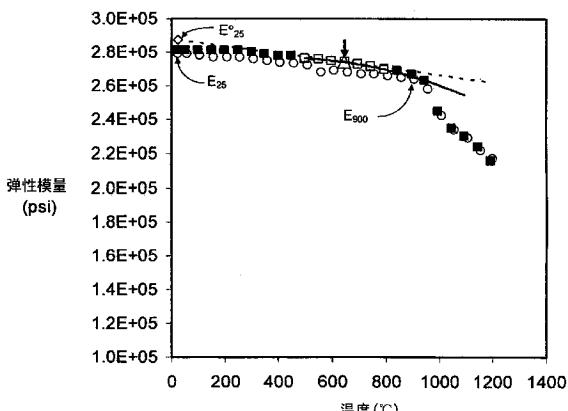
权利要求书2页 说明书20页 附图5页

(54) 发明名称

细小孔隙率低微裂纹陶瓷蜂窝体及其方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种高孔隙率堇青石蜂窝体基材，其具有细小的孔径、窄孔径分布、极少的微裂纹或不含微裂纹、以及高抗热震性。本发明的多孔陶瓷蜂窝体基材通常包含主要的堇青石陶瓷相。本发明还揭示了所述堇青石基材的制备和使用方法。



1. 一种多孔陶瓷蜂窝体, 其包含 :

主要的堇青石陶瓷相, 该陶瓷相显示以下性质 :

中值孔径  $d_{50}$  小于 7.9 微米 ;

总孔隙率 %P 至少为 50%;

应变耐受度 ( $MOR_{25^\circ C}/E_{25^\circ C}$ ) 至少为 0.10% ;

热震参数 (TSP) 至少为 450° C;

弹性模量比  $E_{\text{比}}$  不大于 1.01,

其中 TSP 为  $(MOR_{25^\circ C}/E_{25^\circ C})(CTE_{500-900^\circ C})^{-1}$ ,  $MOR_{25^\circ C}$  是 25°C 的断裂强度模量,  $E_{25^\circ C}$  是 25°C 的杨氏弹性模量,  $CTE_{500-900^\circ C}$  是 500–900°C 的高温热膨胀系数,  $E_{\text{比}} = E_{900^\circ C}/E_{25^\circ C}$ , 其中  $E_{900^\circ C}$  是在加热过程中, 在 900°C 测量的弹性模量。

2. 一种多孔陶瓷蜂窝体, 其包含 :

主要的堇青石陶瓷相, 该陶瓷相显示以下性质 :

中值孔径  $d_{50}$  小于或等于 5 微米 ;

$E_{\text{比}}$  小于或等于 0.95, 其中  $E_{\text{比}} = E_{900^\circ C}/E_{25^\circ C}$ ,  $E_{900^\circ C}$  是 900°C 的杨氏弹性模量,  $E_{25^\circ C}$  是 25°C 的杨氏弹性模量 ,

热震参数 (TSP) 至少为 450° C, 其中  $TSP = (MOR_{25^\circ C}/E_{25^\circ C})(CTE_{500-900^\circ C})^{-1}$ ,  $MOR_{25^\circ C}$  是 25°C 的断裂强度模量,  $CTE_{500-900^\circ C}$  是大约 500–900°C 的高温热膨胀系数 ;

$\Delta CTE_{mc}(I_A)$  小于或等于  $2.0 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。

3. 一种制备如权利要求 1 所述的多孔陶瓷蜂窝体的方法,

所述多孔陶瓷蜂窝体包含主要的堇青石陶瓷相, 该主要的堇青石陶瓷相的中值孔径  $d_{50}$  小于 7.9 微米 ; 总孔隙率 %P 至少为 50%; 应变耐受度 ( $MOR_{25^\circ C}/E_{25^\circ C}$ ) 至少为 0.10%; 热震参数 (TSP) 至少为 450° C; 弹性模量比值  $E_{900^\circ C}/E_{25^\circ C}$  不大于 1.01; 其中  $TSP = (MOR_{25^\circ C}/E_{25^\circ C})(CTE_{500-900^\circ C})^{-1}$ ,  $MOR_{25^\circ C}$  是 25°C 的断裂强度模量,  $E_{25^\circ C}$  是 25°C 的杨氏弹性模量,  $E_{900^\circ C}$  是加热过程中在 900°C 测得的弹性模量,  $CTE_{500-900^\circ C}$  是 500–900°C 的高温热膨胀系数,  $E_{\text{比}} = E_{900^\circ C}/E_{25^\circ C}$ , 其中  $E_{900^\circ C}$  是在加热过程中, 在 900°C 测量的弹性模量 ;

所述方法包括 :

提供增塑的形成陶瓷的前体批料组合物, 该组合物包含 :

无机粉末批料混合物, 该混合物包含 : 中值粒径  $D_{50}$  小于或等于 15 微米的镁源, 中值粒径  $D_{50}$  小于或等于 8 微米的氧化铝形成源, 中值粒径  $D_{50}$  小于或等于 15 微米的氧化硅形成源 ;

至少 0.5 重量 % 的至少一种形成玻璃的金属氧化物源, 它包括钇源、镧源、或它们的组合 ;

有机粘合剂 ;

液体载剂 ;

由增塑的形成陶瓷的前体批料组合物形成蜂窝体生坯体 ; 和

对所述蜂窝体生坯体进行烧制, 以形成多孔陶瓷蜂窝体。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述增塑的形成陶瓷的前体批料组合物包含 :

无机粉末批料混合物, 该混合物包含 : 中值粒径  $D_{50}$  小于或等于 10 微米的滑石, 中值粒

径  $D_{50}$  小于或等于 8 微米的氧化铝形成源，中值粒径  $D_{50}$  小于或等于 10 微米的氧化硅形成源；

至少 0.5 重量 % 的形成玻璃的氧化钇源；

任选的微粒成孔剂，其中值粒径  $D_{50}$  小于或等于 15 微米。

## 细小孔隙率低微裂纹陶瓷蜂窝体及其方法

[0001] 要求享有在先申请的优先权

[0002] 本申请要求 2007 年 11 月 27 日提交的美国申请第 11/986,958 号的优先权。该文献以及本文提到的所有出版物、专利和专利文献的全部内容都参考结合入本文中。

### 背景技术

[0003] 本发明涉及多孔蜂窝体陶瓷及其制造方法,更具体地,涉及用于催化转化器和微粒过滤器(如用于发动机废气的后处理)的多孔堇青石蜂窝体陶瓷。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种高孔隙率堇青石蜂窝体基材或柴油机微粒过滤器,其具有细小的孔径,所述基材或过滤器包含极少的微裂纹或不含微裂纹,即使在不存在微裂纹的情况下预期造成热膨胀系数增大的时候,仍能保持高抗热震性。

[0005] 本发明提供了一些蜂窝体,其具有改进的强度,使其成为用来制造具有以下性质的催化转化器基材或柴油机微粒过滤器(DPF)的极佳的选择:所述催化转化器基材或柴油机微粒过滤器具有极薄的壁,同时还具有(如果需要的话)低孔道密度,用来减小背压和热质量(更快点火)。所述改进的强度还可以制造具有较高孔隙率的陶瓷体,用于转化器基材和DPF,用来进一步减小热质量或者储存大量的催化剂(例如用于SCR或4路催化的DPF),同时保持足够的强度。本发明蜂窝体的细小的中值孔径促进了高强度,可以在DPF中额外提供高过滤效率,制得的制品在烟炱沉积的早期阶段过程中具有改进的过滤极为细小的颗粒的能力。

[0006] 在一些实施方式中,所述多孔陶瓷蜂窝体通常包含主要的堇青石陶瓷相,孔隙率%P至少为50%;中值孔径 $d_{50}$ 小于10.0微米;热震参数(TSP)至少为450°C;弹性模量E-比值, $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$ ,不大于1.01。热震参数TSP定义为 $(\text{MOR}_{25^\circ\text{C}}/\text{E}_{25^\circ\text{C}})(\text{CTE}_{500-900^\circ\text{C}})^{-1}$ , $\text{MOR}_{25^\circ\text{C}}$ 是25°C的断裂强度的四点模量, $\text{E}_{25^\circ\text{C}}$ 是25°C的杨氏弹性模量, $E_{900^\circ\text{C}}$ 是在加热过程中,在900°C测得的弹性模量, $\text{CTE}_{500-900^\circ\text{C}}$ 是在500-900°C的高温热膨胀系数。

[0007] 在一些实施方式中,本发明还提供了一种用来制备本文所述的多孔陶瓷蜂窝体结构的方法。所述方法大体包括:将无机原料、有机粘合剂和液体载剂混合起来,形成增塑的批料,由所述增塑的批料形成生坯体,干燥所述生坯体,对所述生坯体进行烧制,提供所述堇青石陶瓷结构。

[0008] 在以下详细描述和任意权利要求中部分地提出了揭示内容的另外一些实施方式,它们部分源自详细描述,或可以通过实施本发明来了解。以上的概述和以下的详述仅仅是示例说明性的,不会构成限制。

[0009] 附图简要说明

[0010] 附图显示了本发明的某些实施方式。

[0011] 图1是本发明的低微裂纹的堇青石蜂窝体在加热和冷却期间弹性模量(psi)与温度(°C)的关系图。

[0012] 图 2 是高度微裂纹的堇青石蜂窝体在加热和冷却期间弹性模量 (psi) 与温度 (°C) 的关系图。

[0013] 图 3 是多孔蜂窝体基材的等距视图。

[0014] 图 4 是多孔蜂窝体过滤器的等距视图。

[0015] 图 5 是本发明的低微裂纹堇青石实施例 (实心圆点) 以及具有低孔隙率 ( $MOR_{25°C}/E_{25°C}$ ) 和中等孔隙率的较差的例子 (空心圆点) 的应变耐受度 ( $MOR/E$ )<sub>25°C</sub> 与孔隙率 % 的关系图。

## 具体实施方式

[0016] 参见附图详细描述揭示内容的各种实施方式。对各种实施方式的参考不限制本发明的范围，本发明范围仅受所附权利要求书的范围的限制。此外，在本说明书中列出的所有实例都不意图构成限制，而仅是列出要求权利的本发明的许多可能实施方式中的一些实施方式。

[0017] 揭示了可用于所揭示的方法和组合物、可结合所揭示的方法和组合物而使用、可用于所揭示的方法和组合物的制备、或者是所揭示的方法和组合物的产物的材料、化合物、组合物、以及组分。在本文中揭示了这些和其它的材料，应当理解，揭示了这些材料的组合、子集、相互关系、组，等等而未明确地揭示每个不同的单独的和集合的组合的具体参考以及这些化合物的排列组合时，在本文中具体设想和描述了它们中的每一个。因此，如果公开了一类取代物 A、B、和 C 且公开了一类取代物 D、E、和 F 以及组合的实施方式 A-D 的实例，则可单独地和共同地设想每一个。因此，在本实例中，具体设想了以下组合 A-E, A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E 和 C-F 中的每一个，应认为以上这些都是从 A, B 和 C ;D, E 和 F ;以及实例组合 A-D 的内容揭示的。同样，也具体设想并揭示了上述的任何子集或组合。因此，例如，具体设想了 A-E, B-F 和 C-E 的亚组，并应认为它们是从 A, B 和 C ;D, E 和 F ;以及实例组合 A-D 的内容揭示的。这种概念应用于本内容的所有方面，包括组合物的任何组分以及所揭示组合物的制备方法和使用方法中的各步骤。因此，如果存在可进行的多个附加步骤，应当理解可通过所公开方法的任一特定实施方式或实施方式的组合来进行这些附加步骤中的每一个，而且可具体设想每一个这样的组合且应当认为它是公开的。

[0018] 具有高抗热震性和细小孔径的多孔堇青石陶瓷蜂窝体结构可以用于控制污染的装置，例如催化转化器基材、SCR 基材和某些柴油机微粒过滤器 (DPF)。在这些应用中，基材中的孔隙提供了一种将外涂层或催化剂“固定”于通道壁表面上或通道壁之内的方式，对于 DPF，则是用来从废气过滤细微颗粒。历史上，人们通过保持低的热膨胀系数 (CTE) 实现了堇青石蜂窝体陶瓷的高抗热震性，而所述低的热膨胀系数则是通过以下方式实现的：使得堇青石晶体产生微裂纹和织构取向，使得其负向的热膨胀 z 轴（也称为 c 轴）在蜂窝体壁的平面内取向。为了进一步努力保持低的热膨胀系数，之前的方法主要将注意力集中在使用钠、钾、钙、铁等元素含量很低的高纯度原料上，以尽可能减少次要相、特别是玻璃相的存在。

[0019] 近来汽油发动机废气后处理的趋势为催化转化器提出了更高的要求。具体来说，人们需要每单位体积具有更低质量的转化器，因为这样的转化器能够更快地进行加热，更早地开始对废气进行催化转化，由此使得驱动循环中排出的总体污染物更少。可以使用较

低孔道密度、较薄壁或较高的孔隙率的任意组合来实现较低的质量，这些作法都会降低转化器基材的强度。在低质量堇青石蜂窝体中实现高强度仍然存在挑战，这是因为其中存在微裂纹，微裂纹是为了实现极低 CTE 必需的，这也会导致陶瓷的强度减小。在 DPF 中，当对 DPF 进行催化的时候，经常需要较高的孔隙率。类似地，这种较高的孔隙率也会降低 DPF 的强度。

[0020] 由微裂纹的堇青石陶瓷组成的催化基材或 DPF 面对的第二个挑战在于，非常细小的催化剂外涂层颗粒会渗透入堇青石基质内的微裂纹中，或者使得来自外涂层和催化剂体系的溶解的组分沉淀入微裂纹中。在 DPF 中，还有可能使得灰尘或烟炱颗粒进入微裂纹。存在于微裂纹中的颗粒可能干扰加热期间微裂纹的闭合，主要是作为销塞使裂纹敞开。这可能会导致热膨胀系数 (CTE) 增大，还可能使得弹性模量 (E) 增大，这两种因素都会造成抗热震性减小。

[0021] 尽管之前为了提高抗热震性的努力主要集中于减小热膨胀系数，但是也可以通过增大强度（例如通过断裂模量衡量）与杨氏弹性模量之比 MOR/E 来改进陶瓷材料的抗热震性。量值 MOR/E 也被称为陶瓷的应变耐受度。

[0022] 在一些实施方式中，本发明提供了具有细小孔径的高孔隙率堇青石蜂窝体基材或 DPF，包括极少的微裂纹或没有微裂纹，即使在不存在微裂纹的情况下发生热膨胀系数增大的问题时，其也可以保持高抗热震性。该基材具有改进的强度，还具有对外涂层和催化剂的存在敏感性较小的抗热震性。

[0023] “包括”、“包含”或类似术语表示包括但不限于。

[0024] 单数形式的“一个”，“一种”和“该”包括复数的指代物，除非文本中有另外的明确表示。因此，例如，提到“组分”包括具有两种或更多种这类组分的方面，除非文本中有另外的明确表示。

[0025] “任选的”或“任选地”表示随后描述的事件或情形会或不会发生，而且该描述包括事件或情形发生的实例和事件或情形不发生的实例。例如，“任选的组分”表示该组分可以存在或者不存在，并且该描述包括本发明包括所述组分和排除所述组分的两个方面。

[0026] 在本文中，范围可以表示为从“约”一个具体值和 / 或到“约”另一个具体值。当表示这样的一个范围时，另一个实施方式包括从一个具体值和 / 或至另一个具体值。类似地，当使用前缀“约”表示数值为近似值时，应理解，具体数值形成另一个方面。每个范围的端值无论是与另一个端值联系起来还是独立于另一个端值，都是有意义的。

[0027] 除非有具体的相反表示，否则，例如表示组分的“重量%”或“重量百分数”或“重量百分比”等术语表示以百分数表示的该组分的重量相对于包含该组分的组合物的总重量的比值。

[0028] 在一些实施方式中，所述多孔陶瓷蜂窝体具有较高的孔隙率。例如，本发明的陶瓷蜂窝体可以具有总孔隙率  $\% P \geq 45\%$ ，使得多孔体的总孔隙率 ( $\% P$ ) 至少为 45%，至少为 50%，至少为 55%。作为附加或者替代，本发明的陶瓷蜂窝体可以具有总孔隙率  $\% P \geq 52\%$ ， $\% P \geq 55\%$ ，甚至  $\% P \geq 58\%$ 。在一些实施方式中，本发明的陶瓷蜂窝体可以具有  $\% P \geq 60\%$ ，甚至  $\% P \geq 65\%$ 。

[0029] 在一些实施方式中，所述高的总孔隙率可以优选由具有较细孔径和较窄孔径分布的互穿孔网络组成。在一些实施方式中，所述细小孔径特征为中值孔径 ( $d_{50}$ ) 不超过 10 微

米。例如，所述中值孔径可以约为 1-10 微米。在一些实施方式中，所述中值孔径  $d_{50}$  可以约小于  $8 \mu\text{m}$ , 小于  $7 \mu\text{m}$ , 小于  $6 \mu\text{m}$ , 小于  $5 \mu\text{m}$ , 甚至约小于  $4 \mu\text{m}$ 。在一个优选的实施方式中，所述中值孔径可以约小于 7.9 微米。

[0030] 窄的孔径分布可以提供低的烟炱加载压降，当所述主体用作微粒过滤器的时候，可以获得高过滤效率。本发明的多孔主体的孔隙的孔径分布的相对窄度可以通过计算  $d_f$  或  $d_b$  来表征，其中  $d_f = (d_{50} - d_{10}) / d_{50}$ ,  $d_b = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 。这些等式中的参数  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  和  $d_{90}$  在本文中通常定义为，按照标准汞孔隙仪测定，材料孔体积的分别 10%, 50% 和 90% 属于更小孔径的孔时的孔径。因此，这些测量中， $d_{10} < d_{50} < d_{90}$ 。在一些实施方式中， $d_f$  的值可以包括例如  $d_f \leq 0.55$ ,  $d_f \leq 0.50$ ,  $d_f \leq 0.45$ ,  $d_f \leq 0.40$ ,  $d_f \leq 0.37$ ,  $d_f \leq 0.35$ , 甚至  $d_f \leq 0.30$ 。

[0031] 如上所述，所述窄孔径分布还可以用孔径分布的总体宽度表征，用等式  $d_b = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$  定义。例如， $d_b$  的值可以包括  $d_b \leq 1.50$ ,  $d_b \leq 1.20$ ,  $d_b \leq 1.00$ ,  $d_b \leq 0.90$ , 甚至  $d_b \leq 0.80$ 。

[0032] 所述的陶瓷制品在热震条件下的耐久性还可以通过计算热震参数 (TSP) 来表征。更具体来说，TSP 是当主体的最冷区域约为 500°C 时，该主体在不发生破裂的情况下所能耐受的最大温差的指标。因此，例如，如果计算的 TSP 约为 450°C，则表示当蜂窝体内一些位置的最冷温度为 500°C 的时候，另外一些位置的温度绝不能超过 950°C。热震参数是根据以下等式计算的： $TSP = (MOR_{25^\circ\text{C}} / E_{25^\circ\text{C}}) (CTE_{500-900^\circ\text{C}})^{-1}$ ，式中  $MOR_{25^\circ\text{C}}$  是 25°C 的断裂强度模量， $E_{25^\circ\text{C}}$  是 25°C 的杨氏弹性模量， $CTE_{500-900^\circ\text{C}}$  是 500°C 至 900°C 的平均热膨胀系数。

[0033] 断裂模量 MOR 是通过四点法在多孔棒上测得的，所述多孔棒是例如尺寸为大约  $0.5 \times 1.0 \times 5.0$  英寸或大约  $0.25 \times 0.5 \times 2.5$  英寸的多孔棒，其长度平行于蜂窝体的通道。MOR 是蜂窝体的挠性强度的度量。需要具有高的 MOR 值，这是因为这会使得主体具有更高的机械耐久性以及更高的热耐久性和抗热震性。高的 MOR 值还会得到较高的热震参数， $(MOR_{25^\circ\text{C}} / E_{25^\circ\text{C}}) (CTE_{500-900^\circ\text{C}})^{-1}$ 。

[0034] 弹性模量（杨氏模量），E，是通过声波共振技术测定的，其中试样是  $0.5 \times 1.0 \times 5.0$  英寸的棒，所述棒的长度平行于通道的长度。弹性模量是主体刚性的度量。需要具有低的 E 值，这是因为这会使得主体具有更高的挠性以及更高的热耐久性和抗热震性。低的 E 值还会得到较高的热震参数， $(MOR_{25^\circ\text{C}} / E_{25^\circ\text{C}}) (CTE_{500-900^\circ\text{C}})^{-1}$ 。

[0035] 热膨胀系数 CTE 是使用膨胀测定法，沿着试样的轴向测定的，所述试样的轴向是平行于蜂窝体通道长度的方向。如上所述， $CTE_{500-900^\circ\text{C}}$  的值是 500-900°C 的平均热膨胀系数。类似的， $CTE_{25-800^\circ\text{C}}$  的值是 25-800°C 的平均热膨胀系数， $CTE_{200-1000^\circ\text{C}}$  的值是 200-1000°C 的平均热膨胀系数，这些值都是在对样品进行加热的过程中测定的。人们需要得到低的 CTE 值，以便得到高的热耐久性和抗热震性。低的 CTE 值还会得到较高的热震参数， $(MOR_{25^\circ\text{C}} / E_{25^\circ\text{C}}) (CTE_{500-900^\circ\text{C}})^{-1}$ 。在一些实施方式中， $CTE_{500-900^\circ\text{C}}$  优选不大于  $23 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,  $22 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,  $21 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,  $20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 甚至不大于  $19 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[0036] 在本发明的一些实施方式中，优选蜂窝体的热震参数值  $TSP \geq 450^\circ\text{C}$ ,  $TSP \geq 500^\circ\text{C}$ ,  $TSP \geq 525^\circ\text{C}$ ,  $TSP \geq 550^\circ\text{C}$ , 甚至  $TSP \geq 600^\circ\text{C}$ 。在一些实施方式中，热震参数值可以为  $TSP \geq 700^\circ\text{C}$ ,  $TSP \geq 800^\circ\text{C}$ , 甚至  $TSP \geq 900^\circ\text{C}$ 。对于本发明实施方式中的这些示例性 TSP 值，可以计算陶瓷蜂窝体的热震极限 (TSL)。如上所述，通常将热震极限考虑为在陶瓷蜂窝体表面温度为 500°C，但没有发生裂纹损害时，蜂窝体中心可以加热到的最高温

度。TSL 可通过在热震参数 (TSP) 上加 500°C 来估算,  $TSL = TSP + 500^\circ\text{C}$ 。

[0037] 在一些实施方式中, 很大部分的高度互连的孔包括堇青石蜂窝体的窄孔径分布, 会对所得的高应变耐受度和高 TSP 值具有很重要的贡献。这些低微裂纹的陶瓷中的高孔穴互连性带来的减小弹性模量值的效果大于 MOR 值。因此, 应变耐受度 ( $\text{MOR}_{25^\circ\text{C}} / E_{25^\circ\text{C}}$ ) 也记作  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}}$ , TSP 的值取决于该应变耐受度, 该应变耐受度受到这些低微裂纹的陶瓷的孔隙率的量的优先影响 (图 5)。在一些实施方式中, 提供较高的  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}}$  比值, 其中  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.10\%$ ,  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.11\%$ ,  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.12\%$ ,  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.13\%$ ,  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.14\%$ ,  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.15\%$ ,  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.16\%$ , 甚至  $(\text{MOR}/E)_{25^\circ\text{C}} \geq 0.17\%$ 。

[0038] 在本发明的一些实施方式中, 所述多孔堇青石蜂窝体包含稀土金属氧化物。所述稀土金属氧化物的含量优选占陶瓷体的 0.25-4.0 重量%, 更优选 0.5-3.0 重量%, 甚至更优选 0.7-2.0 重量%。稀土氧化物优选是氧化钇或氧化镧。还优选所述稀土氧化物以玻璃相, 至少部分地以玻璃相, 存在于所述陶瓷的微结构中。已经发现存在稀土氧化物可以提高主体的强度, 减少微裂纹。

[0039] 本发明的蜂窝体可以具有微结构, 其中堇青石微晶随机取向, 或者其取向优选使得负向的-CTE 晶体 z-轴平行于蜂窝壁的平面。需要具有高度的此类取向, 因为这样可以减小蜂窝体在轴向 (壁平面内, 平行于通道的长度) 和径向 (壁平面内, 垂直于通道的长度) 的 CTE。优选的晶体取向的程度是通过 x 射线衍射法, 在从烧制的主体上切割下的试样上测定的。“XRD I 比值”通过关系式 EQ1 定义。

[0040]  $I - \text{比值} = I(110) / [I(110) + I(002)] \text{EQ. 1}$

[0041] 其中  $I(110)$  和  $I(002)$  是使用铜 K $\alpha$  辐射, 基于 XRD 峰的六方晶胞指标化, 来自堇青石晶格中 (110) 和 (002) 平面的 XRD 衍射的峰高。“轴向 I- 比值”  $I_A$  是通过 x 射线衍射法在蜂窝体的轴向横截面上测得的, 所谓轴向横截面表示垂直于通道长度的横截面。“横向 I- 比值”  $I_T$  是在依法烧制的蜂窝壁表面上测定的, 测定时除去了垂直的壁。“粉末 I 比值”是通过将蜂窝体样品研磨至细小粒度制得粉末, 在此粉末上测定的。粉末 I 比值的值也表示为随机取向的堇青石晶体的 I 比值, 约为 0.655。

[0042] 接近随机取向的例子是在蜂窝体结构壁中的堇青石晶体显示  $\Delta_I \leq 0.1$ , 其中  $\Delta_I = I_T - I_A$ 。与之相对的是, 本发明的低微裂纹的蜂窝体结构的壁中的堇青石微晶具有优选的取向, 可以满足  $\Delta_I > 0.1$ 。在一些实施方式中, 在多孔陶瓷蜂窝体中, 具有优选的取向的蜂窝体结构的壁可满足  $I_A \leq 0.60$ ,  $I_A \leq 0.55$ ,  $I_A \leq 0.50$ , 甚至  $I_A \leq 0.45$ 。另外, 蜂窝体结构的壁可以满足  $I_T \geq 0.70$ ,  $I_T \geq 0.75$ ,  $I_T \geq 0.80$ , 甚至  $I_T \geq 0.85$ 。在一些实施方式中, 本发明的具有优选取向的低微裂纹蜂窝体结构可满足  $\Delta_I \geq 0.2$ ,  $\Delta_I \geq 0.3$ ,  $\Delta_I \geq 0.4$ , 甚至  $\Delta_I \geq 0.45$ 。

[0043] 为了保持良好的抗热震性, 堇青石陶瓷蜂窝体在 25-800°C 温度范围的平均热膨胀系数 (以下为 CTE) 应当相对较低。因此, 在本发明的一些实施方式中, 可以使得陶瓷体中沿至少一个方向上的  $\text{CTE} \leq 18.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在一些实施方式中, 沿至少一个方向提供了  $\text{CTE} \leq 16.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 甚至  $\text{CTE} \leq 14.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在低微裂纹蜂窝体的一些实施方式中, 所述堇青石陶瓷蜂窝体沿至少一个方向上在该温度范围内的热膨胀系数可以为  $\text{CTE} \leq 12.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 甚至  $\text{CTE} \leq 11.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。在一些实施方式中, 可以提供约  $10.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  至  $18.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  的 CTE, 包括例如 CTE 约为  $10.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  至  $14.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

在一些实施方式中，堇青石微晶优选的取向包括使得它们的 z 轴平行于壁的平面，使得  $\Delta_I > 0.10$ ，且  $CTE \leq 14.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在一些实施方式中，堇青石微晶优选的取向包括使得它们的 z 轴平行于壁的平面。在一些实施方式中，还优选 CTE 至少为  $10.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，因为这样的 CTE 值可以带来低的微裂纹。出于这个原因，还优选  $CTE \geq 12.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在另外的实施方式中，壁内的堇青石微晶的取向几乎是随机的，使得  $\Delta_I \leq 0.10$ ，则 CTE 可以约为  $14.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $18.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0044] 堇青石陶瓷体的以上 CTE 值还会受到以下因素的影响，例如：微裂纹的程度，微晶取向相对于壁平面或挤出方向的取向程度（微结构组织），以及次要晶相，例如尖晶石、假蓝宝石、富铝红柱石和氧化铝（刚玉）的量。因此，已经发现微裂纹造成的  $CTE_{25-800^{\circ}\text{C}}$  值减小的程度  $\Delta CTE_{mc}$ ，可以通过等式 2 或等式 3 估计：

$$[0045] \Delta CTE_{mc}(I_T) = \{34-26(I_T)\} + 0.6(\% SCP) - CTE_{25-800^{\circ}\text{C}} \text{ 等式 2}$$

$$[0046] \Delta CTE_{mc}(I_A) = \{76.838(I_A)^3 - 129.5(I_A)^2 + 97.915(I_A) - 12.8\} + 0.6(\% SCP) - CTE_{25-800^{\circ}\text{C}} \text{ 等式 3}$$

[0047] 在等式 2 和等式 3 中， $I_T$  和  $I_A$  是上文定义的横向和轴向 XRD I- 比值，% SCP 是通过粉末 x 射线衍射法 (XRD) 测定的烧制的陶瓷体中次要晶相的总重量百分数，其等于重量% 尖晶石 + 重量% 假蓝宝石 + 重量% 富铝红柱石 + 重量% 刚玉； $CTE_{25-800^{\circ}\text{C}}$  是如上文定义的测得的热膨胀系数，单位为  $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ； $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  和  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的单位为  $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。因此，例如如果测得  $CTE_{25-800^{\circ}\text{C}}$  为  $12.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，则在等式 2 和等式 3 中代入数值“12.0”。类似地，例如如果由等式 2 或等式 3 的右侧的项计算出数值“1.5”，则意味着  $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  或  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的值为  $1.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0048] 较大的（更正的） $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  和  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  值表示更大量的微裂纹。如果  $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  或  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的值接近于零，则微裂纹的程度较小。在一些实施方式中，计算的  $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  或  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的值甚至可能略微为负值，这是由于其它较小的因素对 CTE 的较小的贡献，或者由于 I- 比值，% SCP 或  $CTE_{25-800^{\circ}\text{C}}$  的计算值存在较小的误差造成的。根据本发明的一些实施方式，所述主体的特征可以满足  $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  的值或  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的值小于  $3.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，更优选小于  $2.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，小于  $1.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，甚至小于  $1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0049] 微裂纹参数  $Nb^3$  和 E- 比值  $E_{900^{\circ}\text{C}}/E_{25^{\circ}\text{C}}$  是对陶瓷体如堇青石陶瓷中微裂纹水平的测量。本发明人发现，对低微裂纹的堇青石体，弹性模量随温度升高而逐渐减小。人们相信，这种弹性模量的减小是因为晶体结构内原子之间的距离随温度上升而增大所致。多孔无微裂纹堇青石蜂窝体的弹性模量随温度升高而减小的例子示于图 1。图 1 示出无微裂纹的堇青石蜂窝体陶瓷在加热至  $1,200^{\circ}\text{C}$ （实心圆）和再冷却回到室温（实心和空心方块）期间的弹性模量与温度性能的变化关系。加热和冷却趋势曲线接近重叠表示实际上不存在微裂纹。发现从室温至  $900^{\circ}\text{C}$ ，或者甚至  $1000^{\circ}\text{C}$ ，弹性模量的减小基本为线性的。约高于  $1,000^{\circ}\text{C}$  时，弹性模量随温度上升而减小的速率较大。人们认为其原因是少量残留的玻璃相发生软化，或者甚至部分熔化，玻璃相最初是在陶瓷烧结期间通过杂质反应或加入形成玻璃的金属氧化物的反应而形成的。惊奇的是，发现对无微裂纹的堇青石陶瓷，弹性模量随加热的变化率  $\Delta E^{\circ}/\Delta T$  与无微裂纹体室温时的弹性模量  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  成正比，并近似地用关系式 4 表示：

$$[0050] \Delta E^{\circ}/\Delta T = -7.5 \times 10^{-5}(E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}) \text{ 等式 4}$$

[0051] 其中弹性模量项 ( $E^{\circ}$ ) 的上标“ $\circ$ ”表示陶瓷在无微裂纹态的弹性模量。对无微

裂纹的堇青石体，加热至高温如 1200°C 后进行冷却期间的弹性模量对温度的依从性与最初加热期间的温度依从性基本相同，因此，在任何指定温度，冷却期间的弹性模量值与其在加热期间该温度下的弹性模量值几乎相同。这也可由图 1 中对低微裂纹堇青石陶瓷体所示说明。

[0052] 对高度微裂纹的堇青石陶瓷体的弹性模量的温度依从性示于图 2。因此，图 2 示出有微裂纹的堇青石蜂窝体陶瓷在加热至 1,200°C（空心圆）和再冷却回到室温（实心和空心方块）期间的弹性模量与温度性能的变化关系。

[0053] 在高度微裂纹的陶瓷体中，弹性模量逐渐增加，然后，随着温度升至 1,200°C，更急剧增加。人们认为这种增加是因为微裂纹随加热再次闭合，最终退火（annealing）所致，使陶瓷体在较高温度逐渐减少敞开的微裂纹。E 因为微裂纹减少而增加的程度大于弥补各堇青石晶体的 E 随加热减小的程度，导致高温时具有较高刚性的物体。当陶瓷从 1,200°C 冷却时，微裂纹没有立刻再开裂，因为微应力最初很小。结果，弹性模量随冷却的趋势最初是无微裂纹堇青石体的趋势。开始时该增加是急剧的，因为任何液体或玻璃相的粘度增加，可能伴随分别因为结晶或失透使液体或玻璃的体积分数减小。图 2 的实施例中，在约 1,000–700°C 之间，E 随温度下降更为平缓的增加可能归因于堇青石晶体的弹性模量随冷却的自然增加。在低于约 700°C 的温度，弹性模量随冷却发生逐渐的减小，然后是更快速的减小。这是因为微裂纹逐步再次开裂，并降低陶瓷的刚性。在室温，弹性模量回到接近陶瓷进行至 1200°C 的热周期之前的最初弹性模量值。

[0054] 堇青石陶瓷中微裂纹的程度反映在弹性模量的加热和冷却曲线的两个特征中。微裂纹程度的一个表现是弹性模量在从 25°C 至 900°C 或至 1000°C 的加热期间的增加程度，因为人们认为弹性模量的增加是由微裂纹的再闭合造成的。根据等式 4，可以计算无微裂纹的堇青石体在 900°C 或 1000°C 时的弹性模量与无微裂纹的堇青石体在 25°C 时的弹性模量的比值，为  $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} = 1 + 875(-7.5 \times 10^{-5}) = 0.934$  或者  $E_{1000^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} = 1 + 975(-7.5 \times 10^{-5}) = 0.927$ 。 $E^{\circ}_{900^\circ\text{C}}/E^{\circ}_{25^\circ\text{C}}$  和  $E^{\circ}_{1000^\circ\text{C}}/E^{\circ}_{25^\circ\text{C}}$  的值提供一个基线，相对于该基线可以比较具有微裂纹的陶瓷体的  $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  和  $E_{1000^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  的值。例如，在图 1 中， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  的比值为 0.95， $E_{1000^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  的比值为 0.87，表明微裂纹程度极低。与之相对的，在图 2 中，加热曲线的  $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  比值为 1.07， $E_{1000^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  为 1.12。这些值远高于完全不存在微裂纹情况下预期的值。因此，对堇青石陶瓷的  $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  或  $E_{1000^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  的值可以用作对室温陶瓷体的微裂纹程度的定量的测量。因此，根据本发明的一些实施方式， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 1.00$ ， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 0.99$ ， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 0.98$ ， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 0.97$ ， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 0.96$ ， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 0.95$ ，甚至  $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}} \leq 0.94$ 。为此，应当注意对于由 100% 的堇青石组成的陶瓷，如果陶瓷体是完全不含微裂纹的，则该陶瓷体可达到的最小的  $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  的值约为 0.93。当堇青石陶瓷体中还包含玻璃相的时候， $E_{900^\circ\text{C}}/E_{25^\circ\text{C}}$  的值甚至可以小于 0.93，这是因为玻璃在高温下的软化造成  $E_{900^\circ\text{C}}$  的减小。

[0055] 微裂纹程度的另一个标志是弹性模量的加热曲线和冷却曲线之间的间隔。对这种滞后现象定量的方法是基于在样品仍处于未微开裂状态时的温度范围的冷却曲线的正切的释义。图 2 中，正切示为线段 A-B，正切点标为点“C”。因此，正切线的斜率等于无微裂纹堇青石体的弹性模量对温度的依从关系，如受等式 4 的限制。而且，该正切线外延返回至室温（点 A）的值约等价于样品的室温弹性模量（如果该样品室温下没有微裂纹），并等于该样品的  $E^{\circ}_{25^\circ\text{C}}$ 。因此，由以下一般表达等式 5 得出正切线的等式：

[0056]  $E^{\circ}_{\text{正切}} = (E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}) \{1 - 7.5 \times 10^{-5}(T-25)\}$  等式 5

[0057] 其中  $E^{\circ}_{\text{正切}}$  表示沿着正切线, 无微裂纹的陶瓷体在各个温度  $T$  下的弹性模量。

[0058] 我们设计了一种分析方法, 由加热至大约  $1200^{\circ}\text{C}$  之后的冷却过程中实验测得的弹性模量来确定  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ 。根据这种方法, 将在约  $1,000\text{--}500^{\circ}\text{C}$  冷却期间测得的弹性模量测量值拟合成二阶多项式, 作为随温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 的变化关系式。该等式为以下形式:

[0059]  $E = c + b(T) + a(T^2)$  等式 6

[0060] 对拟合成等式 6 的试验测量弹性模量值的温度范围的上限, 如果因为例如在低于  $1000^{\circ}\text{C}$  时玻璃相的持续明显软化或形成少量的液体而确定  $E$  随温度变化的趋势在约  $1000^{\circ}\text{C}$  或低于约  $1000^{\circ}\text{C}$  显示很高的曲率, 则所述上限可被进一步限制在低于  $1000^{\circ}\text{C}$  的温度。同样, 对拟合成等式 6 的试验测量弹性模量值的温度范围的下限, 如果因为例如在  $500^{\circ}\text{C}$  以上时微裂纹的显著再次开裂而确定  $E$  随温度变化的趋势在约  $500^{\circ}\text{C}$  或高于约  $500^{\circ}\text{C}$  显示很高的曲率, 则所述下限进一步被限制在高于  $500^{\circ}\text{C}$  的温度。采用最小二乘回归 (least-squares regression) 分析方法, 得出等式 6 中的回归系数“ $a$ ”、“ $b$ ”和“ $c$ ”的值。在图 2 中, 用  $500\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  的实曲线表示对空心方块的多项式拟合。

[0061] 通过以下方式获得  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  的值: 解出在由等式 5 得出的正切线与等式 6 得出的由冷却期间的弹性模量数据拟合的多项式曲线相交点的弹性模量和温度。在该相交点的弹性模量和温度的值分别表示为  $E_i$  和  $T_i$ 。在图 2 的实施例中,  $E_i$  和  $T_i$  的值对应于该三角形, 即点 C。因为该相交点是正切线和多项式曲线共用的, 遵守下式:

[0062]  $E_i = (E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}) \{1 - 7.5 \times 10^{-5}(T_i - 25)\} = c + b(T_i) + a(T_i^2)$  等式 7

[0063] 此外, 在相切点, 多项式曲线的斜率必须等于正切线的斜率。因此, 遵守下式:

[0064]  $(E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}) (-7.5 \times 10^{-5}) = b + 2a(T_i)$  等式 8

[0065] 等式 7 和等式 8 提供两个将两个未知量  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  和  $T_i$  关联的等式。为解出  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  和  $T_i$ , 首先将等式 8 重排, 得出:

[0066]  $(E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}) = \{b + 2a(T_i)\} / (-7.5 \times 10^{-5})$  等式 9

[0067] 然后将等式 9 代入等式 7, 得出以下表达式:

[0068]  $\{ \{b + 2a(T_i)\} / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{1 - 7.5 \times 10^{-5}(T_i - 25)\} = c + b(T_i) + a(T_i^2)$  等式 10

[0069] 将等式 10 重排, 得出下式:

[0070]  $0 = \{c + b(T_i) + a(T_i^2)\} - \{ \{b + 2a(T_i)\} / (-7.5 \times 10^{-5}) \} \{1 - 7.5 \times 10^{-5}(T_i - 25)\}$  等式 11

[0071] 集合等式 11 中各项, 得出以下关系式:

[0072]  $0 = \{c - \{b / (-7.5 \times 10^{-5})\} \{1 + 7.5 \times 10^{-5}(25)\}\}$

[0073]  $+ (T_i) \{b\} - (T_i) \{2a / (-7.5 \times 10^{-5})\} \{1 + 7.5 \times 10^{-5}(25)\}$

[0074]  $- (T_i) \{ \{b / (-7.5 \times 10^{-5})\} \{-7.5 \times 10^{-5}\} \}$

[0075]  $+ (T_i^2) \{a - \{2a / (-7.5 \times 10^{-5})\} (-7.5 \times 10^{-5})\}$

[0076] 等式 12

[0077] 进一步简化等式 12, 得到下式:

[0078]  $0 = \{c - \{b / (-7.5 \times 10^{-5})\} \{1 + 7.5 \times 10^{-5}(25)\}\} + (T_i) \{-2a / (-7.5 \times 10^{-5})\}$   
 $\{1 + 7.5 \times 10^{-5}(25)\} + (T_i^2) (-a)$  等式 13

[0079] 等式 13 可以重新表示为

[0080]  $0 = C + B(T_i) + A(T_i^2)$  等式 14

[0081] 式 中  $C = \{c - \{b / (-7.5 \times 10^{-5})\} \{1 + 7.5 \times 10^{-5}(25)\}\}$ ,  $B = \{-2a / (-7.5 \times 10^{-5})\} \{1 + 7.5 \times 10^{-5}(25)\}$ , 且  $A = -a$ 。然后, 通过解出该二次方程式, 得出  $T_i$  的值:

[0082]  $T_i = \{-B + \{B^2 - 4(A)(C)\}^{0.5}\} / 2A$  等式 15

[0083]  $T_i = \{-B - \{B^2 - 4(A)(C)\}^{0.5}\} / 2A$  等式 16

[0084] 等式 15 和等式 16 提供两个可能的  $T_i$  值, 其中只有一个具有物理实际值, 即在 25–1, 200°C 范围内的值。然后, 将按照这种方式计算的  $T_i$  的物理实际值代入等式 9, 由等式 9 计算  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  值。

[0085] 解出  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  值后, 对假设无微裂纹的样品在 25°C 的弹性模量  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$  与微开裂样品在 25°C 实际测得的弹性模量值  $E_{25^{\circ}\text{C}}$  的比值与最初样品在加热之前的微开裂程度成正比。即, 室温微裂纹程度较大会降低  $E_{25^{\circ}\text{C}}$  值, 因此提高  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} / E_{25^{\circ}\text{C}}$  的值。

[0086] 对弹性模量与微裂纹之间的关系的建模提供了  $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} / E_{25^{\circ}\text{C}}$  比值与  $Nb^3$  数量之间的关系式, 其中 N 是单位体积陶瓷中的微裂纹数量, b 是微裂纹的直径 (参见 D. P. H. Hasselman 和 J. P. Singh 的“微开裂的脆性陶瓷抗热应力性分析 (Analysis of the Thermal Stress Resistance of Microcracked Brittle Ceramics), ” Am. Ceram. Soc. Bull., 58(9) 856–60 (1979).) 具体地, 该关系可表示为以下表达式:

[0087]  $Nb^3 = (9/16) \{(E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} / E_{25^{\circ}\text{C}}) - 1\}$  等式 17

[0088] 虽然根据许多简化假设, 但是  $Nb^3$  数量 (本文中称作“微裂纹参数”) 提供对陶瓷体中微裂纹程度定量的另一种有用的方式。对无微裂体,  $Nb^3$  值为 0.00。在图 2 的实例中,  $Nb^3$  值为 0.184。因此在一些实施方式中, 优选  $Nb^3$  的值  $\leq 0.08$ 。在一些实施方式中, 更优选陶瓷蜂窝体的微裂纹参数  $Nb^3 \leq 0.07$ ,  $Nb^3 \leq 0.06$ ,  $Nb^3 \leq 0.05$ ,  $Nb^3 \leq 0.04$ ,  $Nb^3 \leq 0.03$ , 甚至  $Nb^3 \leq 0.02$ 。

[0089] 在优选的实施方式中, 葵青石蜂窝体的孔隙率至少为 55%, 中值孔径不大于 5 微米, 预测的热震极限 TSL 至少为 1100°C, 更优选至少为 1200°C。在这些实施方式中, 陶瓷蜂窝体还满足以下性质中的至少一种: 1)  $E_{900^{\circ}\text{C}} / E_{25^{\circ}\text{C}}$  的值不大于约 0.95; 2) 微裂纹参数  $Nb^3$  的值不大于 0.02; 3)  $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  或  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的值不大于  $2.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。该示例性的蜂窝体非常适合用作低质量催化转化器基材。

[0090] 在其它优选的实施方式中, 陶瓷蜂窝体的孔隙率至少为 55%, 中值孔径为 5–10 微米, 预计的热震极限 TSL 至少为 1100°C, 更优选至少为 1200°C, 更优选至少为 1300°C, 还包括以下性质中的至少一种: 1)  $E_{900^{\circ}\text{C}} / E_{25^{\circ}\text{C}}$  值不大于约 0.95; 2) 微裂纹参数  $Nb^3$  的值不大于 0.02; 3)  $\Delta CTE_{mc}(I_T)$  或  $\Delta CTE_{mc}(I_A)$  的值不大于  $2.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。这些陶瓷蜂窝体非常适合用作柴油机微粒过滤器, 用于极高过滤效率的应用。

[0091] 陶瓷蜂窝体可以是具有许多在第一端和第二端之间延伸的孔道的多孔葵青石陶瓷蜂窝体, 例如, 如图 3 和图 4 所示。所示陶瓷蜂窝体具有的蜂窝体结构适合用于例如流通催化剂基材或者壁流废气微粒过滤器, 如柴油机微粒过滤器。根据本发明实施方式的典型多孔陶瓷蜂窝体流通基材制品 10 示于图 3, 该制品包括许多大致平行的孔道 11, 所述孔道由交叉的孔道壁 14 (或者称为“网状结构”) 形成并至少部分由其限定, 并从第一端 12 延伸至第二端 13。孔道 11 未堵塞, 从第一端 12 向下直接流过该孔道 11 至第二端 13。较好地, 蜂窝体制品 10 还包括在该蜂窝体结构周围形成的挤出的光滑表层 15, 但是, 该表层是任选的, 可以在后面的处理中形成作为后施加的表层。在一些实施方式中, 用于基材的每个

孔道壁 14 的壁厚度可以为例如约 0.002–0.010 英寸（约 51–254 微米）。孔道密度例如约为 300–900 个孔 / 英寸<sup>2</sup>(cpsi)。在优选的实施方式中，多孔蜂窝体结构由许多平行孔道 11 组成，形成蜂窝体结构，所述孔道 11 的截面为大致的正方形。或者，蜂窝体结构中也可以使用其他的截面构形，包括矩形，圆形，椭圆形，三角形，八边形，六边形，或它们的组合。“蜂窝体”表示由孔道壁形成的纵向延伸的孔道的连接结构，其中包括大体重复的图案。

[0092] 图 4 显示本发明一些实施方式的蜂窝体过滤器 100。该一般性结构与流通基材相同，包括由交叉多孔陶瓷壁 106 构成的主体 101，所述多孔壁 106 从第一端 102 延伸至第二端 104。将一部分孔道指定为进口孔道 108，将其他一些孔道指定为出口孔道 110。在过滤器 100 中，一些选定的孔道中包含堵塞物 112。一般而言，将堵塞物设置在孔道的端部，并以特定的图案排列，如所示的跳棋盘模式。进口孔道 108 可以在出口端 104 堵塞，出口孔道 110 可以在进口端 102 堵塞。可以使用其他堵塞图案，为增加强度，可以堵塞最外周边的所有孔道（如图所示）。或者，某些孔道可以不在端部而在其他位置堵塞。在一些实施方式中，一些孔道可以是流通孔道，一些孔道可以堵塞，以提供所谓的部分过滤的设计。在一些实施方式中，用于过滤器的每个孔道壁 14 的壁厚度可以为例如约 0.006–0.030 英寸（约 152–762 微米）。孔道密度例如为 100–400 个孔 / 英寸<sup>2</sup>(cpsi)。

[0093] 所谓堇青石陶瓷体或蜂窝体表示主要由  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  组成的堇青石组合物。但是，堇青石主体还可以包含具有类似物理性质的组成，例如“填塞的”堇青石组成。填塞的堇青石是在堇青石晶格的通道位点中包含例如  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $Li$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Y$  或镧系元素的分子或元素的堇青石。这些组分会带来改良的性质，例如提高可烧结性或降低晶格的热膨胀或热膨胀各向异性，这些性质可以用于一些应用。还包括以下因某些原因对基本堇青石组分进行  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Ga$ ,  $Ge$  等元素的化学取代构成的堇青石，所述原因例如是改进的可烧结性，颜色、电性质、催化性质等性质。堇青石相的晶格的对称性可以是例如正交对称、六方对称，或者包括这两种对称性的相的任意混合。

[0094] 在一些实施方式中，本发明还提供了一种用来制备上述多孔堇青石陶瓷蜂窝体结构的方法，通过将无机粉末批料混合物与至少一种玻璃形成金属氧化物源、有机粘合剂和液体载剂混合起来，提供增塑的形成陶瓷的前体批料组合物。增塑的批料可以进一步包括一种或多种任选的组分，包括成孔剂、增塑剂和润滑剂。然后，将增塑的批料通过如挤出成形，形成生坯蜂窝体。然后，干燥这些生坯蜂窝体，如通过微波或 RF 干燥，在窑炉中烘培，将无机原料源烧结或反应 – 烧结成整体的堇青石陶瓷蜂窝体。所述生坯体在足够的温度下烧制足够的时间，以提供烧结的堇青石蜂窝体，所述蜂窝体包括较低的微裂纹和较高的抗热震性。

[0095] 所述无机粉末批料可以包含形成堇青石的原料组分的混合物，该混合物可以在能够有效提供主要烧结相堇青石组合物的条件下加热。所述形成堇青石的批料原料组分可以包括例如氧化镁源；氧化铝源；以及氧化硅源。例如，可以选择无机陶瓷粉末批料组合物，以提供一种堇青石组合物，该组合物主要由以下组分组成：约 49–53 重量% 的  $SiO_2$ ，约 33–38 重量% 的  $Al_2O_3$  和约 12–16 重量% 的  $MgO$ 。

[0096] 示例性的氧化镁源可以包括滑石。在另一个实施方式中，合适的滑石可以具有约小于 15 微米的中值粒径，甚至约小于 10 微米。粒度是通过激光衍射技术测量的，例如使用 Microtrac® 粒度分析仪测量。适合用于本发明内容的氧化镁源的商业可得的实例包括

购自加拿大安大略省的奥科威尔的鲁泽纳卡公司 (Luzenac, Inc. of Oakville, Ontario, Canada) 的Artic Mist Talc和来自蒙大纳, 迪龙的巴瑞特矿物公司 (Barrett's Minerals, Inc. of Dillon, Montana) 的 96-67Talc。

[0097] 示例性的氧化铝源包括氧化铝形成源, 其为能够在加热的时候形成氧化铝的化合物。氧化铝形成源包括: 刚玉或  $\alpha$ -氧化铝,  $\gamma$ -氧化铝, 过渡氧化铝, 水铝矿和三羟铝石之类的氢氧化铝, 勃姆石, 水铝石, 异丙醇铝等。氧化铝源的中值粒度优选小于 8 微米, 包括例如中值粒度小于 7 微米, 小于 6 微米, 小于 5 微米, 小于 4 微米, 小于 3 微米, 小于 2 微米, 甚至小于 1 微米。商业可得的氧化铝源可包括相对粗的氧化铝, 例如 Alcan C-700 系列, 其粒度约为 4-6 微米, 比表面积约为 0.5-1 米<sup>2</sup>/克, 如 C-701<sup>TM</sup>, 以及相对细的氧化铝, 其粒度约为 0.5-4 微米, 如可从奥马提斯公司 (Almatis) 获得的 A1000SGD 和 A3000。

[0098] 如果需要, 氧化铝源还可以包括可分散的氧化铝形成源。可分散的氧化铝形成源可以是至少能显著分散在溶剂或液体介质中和可用来提供在溶剂或液体介质中的胶态悬浮液的氧化铝形成源。在一个实施方式中, 可分散的氧化铝源可以是相对高表面积的氧化铝源, 其比表面积至少为 20 米<sup>2</sup>/克。或者, 可分散的氧化铝源的比表面积至少为 50 米<sup>2</sup>/克。在一个示例性实施方式中, 适合用于本发明方法的可分散的氧化铝源包括  $\alpha$ -羟基氧化铝 (aluminum oxide hydroxide) ( $\text{Al}100\text{H} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), 通常称作勃姆石, 假勃姆石和作为一水合铝。在示例性实施方式中, 可分散的氧化铝源包括所谓的过渡或活化的氧化铝 (即, 氧化氢氧化铝 (aluminum oxyhydroxide) 和  $\varphi$ -、 $\eta$ -、 $\rho$ -、 $\iota$ -、 $\kappa$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ - 和  $\theta$ -氧化铝), 它们可以包含各种含量的通过化学方式结合的水或者羟基官能团。可用于本发明的市售可分散的氧化铝源的具体例子包括 Dispaly 18N4-80, 其可购自萨索尔北美公司 (Sasol North America)。

[0099] 合适的氧化硅源可以包括例如一种或多种粘土, 例如生高岭土、煅烧高岭土, 或者它们的混合物。在一些实施方式中, 所述氧化硅源的中值粒径优选小于 15 微米, 甚至更优选小于 10 微米。示例性的粘土包括例如非层状生高岭土, 其粒度约为 7-9 微米, 表面积约 5-7 米<sup>2</sup>/克, 例如 Hydrite MP<sup>TM</sup>, 以及那些粒度约为 2-5 微米、表面积约 10-14 米<sup>2</sup>/克的非层状生高岭土, 例如 Hydrite PX<sup>TM</sup>; 以及粒度约为 1-3 微米、表面积约 13-17 米<sup>2</sup>/克的层状高岭土, 例如 KAOPAQUE-10<sup>TM</sup>, 或者煅烧粘土, 其中值粒径约为 1-3 微米, 表面积约 6-8 米<sup>2</sup>/克, 例如 Glomax LL。所有以上名称的材料都从 Imerys 矿业公司购得。在本发明的一些实施方式中, 当增塑的批料组合物中包含高岭土或煅烧高岭土的时候, 其中中值粒径小于约 7 微米的量优选约小于无机原料的 5 重量 %, 更优选在批料组合物中至少基本不含所述中值粒径小于约 7 微米的该组分。进一步优选原料混合物中不含任何高岭土或煅烧的高岭土。

[0100] 在一些实施方式中, 原料混合物包含氧化硅形成源, 这意味着包含 > 95% 的 SiO<sub>2</sub> 的材料, 或者能够在加热过程中转化为 > 95% 的 SiO<sub>2</sub> 的材料。所述氧化硅形成源可以进一步包含晶态氧化硅, 例如石英或方石英, 非晶态氧化硅, 例如熔凝硅石或溶胶-凝胶氧化硅, 硅树脂、沸石、硅藻土氧化硅、以及类似的材料。市售的石英氧化硅形成源可以包括例如购自优尼敏公司 (Unimin Corporation) 的 Imsil A25 氧化硅。在实施方式中, 氧化硅形成源可包括加热时能形成游离氧化硅的化合物, 例如, 硅酸或硅有机金属化合物。

[0101] 除了上述形成原堇青石的批料组分以外, 所述无机粉末批料组合物还可以包含

一种或多种预先反应的堇青石粉末或者合成的铝硅酸镁玻璃粉末。当选择堇青石粉末或者合成的铝硅酸镁玻璃粉末用于批料的时候,所述颗粒的中值粒径优选不大于 30 微米,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  的值不大于 1.20。 $D_{10}$ ,  $D_{50}$  (中值粒径) 和  $D_{90}$  是以颗粒体积计,通过激光衍射技术测量的粒度分布中 10%, 50% 和 90% 的粉末的粒径。

[0102] 适合用于无机粉末批料中的预先反应的堇青石组合物可以从已知来源购得,包括例如,美国纽约州康宁的康宁有限公司 (Corning Incorporated, Corning, NY, USA)。或者,合适的堇青石组合物还可以通过以下方式制造:在能将形成堇青石的批料组合物有效转化为烧结相堇青石的条件下,如上所述加热该组合物。在一个实施方式中,合适的预先反应的堇青石主要由以下组分组成:约 49–53 重量%  $\text{SiO}_2$ , 约 33–38 重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和约 12–16 重量%  $\text{MgO}$ 。适合预定目的的堇青石粉末可以例如通过以下方式获得:使无机前体材料(包括矿物组合,如粘土+滑石+氧化铝,尖晶石+氧化硅,氧化镁+氧化铝+氧化硅等)完全或部分进行预反应,或者使铝-硅酸镁玻璃料部分或完全失透(结晶);或者使化学沉淀的铝-硅酸镁材料如溶胶凝胶粉末部分或完全结晶。或者,可以使用天然生成的堇青石,将它们粉碎至适当粒度。

[0103] 当通过使无机矿物原料反应或由化学沉淀的材料制备堇青石粉末时,例如可以通过以下方式形成:制备混合的前体或化学沉淀的物体,加热该物体至足以形成堇青石的温度,然后将该物体粉碎,通过任选的筛分或风力分级达到所需的粒度。或者,原料或沉淀物也可以通过球化进行预粉化,例如通过喷雾干燥或其他雾化方法,将产生的细粒加热至有效形成堇青石的温度。当由玻璃前体制备堇青石粉末时,将熔融玻璃成形为方便的形状并进行粉碎,或者通过将熔融玻璃倒入骤冷液体如水中进行“激碎(drigaged)”。然后通过任选的筛分或风力分级来选择适当必需的粒度范围,将形成的玻璃进料粉碎至所需粒度。

[0104] 在一些实施方式中,所述原料混合物可以进一步包含至少一种形成玻璃的金属氧化物源。所述形成玻璃的金属氧化物源可以是胶态金属氧化物源,其能够在溶剂中形成胶态悬浮体,该胶态氧化物源优选包含 0–97 重量%  $\text{SiO}_2$ , 0–97 重量%  $\text{MgO}$ , 0–97 重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 和至少 3.0 重量% 的选自下组的一种或多种金属氧化物: $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ 。所述金属氧化物可包括至少 4%, 至少 5%, 或者甚至至少 6 重量% 的胶态金属氧化物源。在一些实施方式中,所述胶态金属氧化物源可包括含至少 50 重量%  $\text{SiO}_2$  的胶态硅酸盐相(当以无水基准计算化学式时)。例如,胶态硅酸盐可以是胶态页硅酸盐(phyllosilicate),如绿坡缕石或膨润土。另外,在优选的实施方式中,所述形成玻璃的金属氧化物源可以包含稀土元素,例如钇或镧。

[0105] 以小比例存在于这些批料组合物中的其他组分包括杂质元素的氧化物或有意的掺杂剂,如,钙、锂、铁、钛、钠、钾,硼、钨、铋等。对本体原料混合物中氧化镁、氧化铝和氧化硅组分的比例进行选择,从而只形成化学计量的堇青石,或者可以进行选择,以能够形成某些尖晶石、假蓝宝石、富铝红柱石、镁橄榄石、顽辉石或者玻璃相。在一些实施方式中,优选  $\text{Li}+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+$  任意稀土氧化物之和至少为 0.5 重量%。

[0106] 所述批料组合物可以包含成孔剂。成孔剂为追加物可占无机原料重量的大于或等于 30 重量%, 40 重量%, 50 重量%, 或者甚至 60 重量%。所述成孔剂可以包括例如石墨、淀粉、甚至它们的组合。淀粉可包括例如玉米淀粉、大米淀粉或土豆淀粉。在使用石墨和淀粉的组合的情况下,成孔剂作为以无机原料 100 重量% 为基准的追加物,包含大于或等

于 20% 的石墨和大于或等于 10% 的淀粉。在本发明的实施方式中，所述成孔剂的中值粒径优选约小于 20 微米，约小于 15 微米，甚至约小于 10 微米。

[0107] 为了提供本发明的增塑的批料组合物，所述包含上述粉末状陶瓷材料、形成玻璃的金属氧化物源、以及任意成孔剂的无机粉末批料组合物，可以与以下组分混合：液体载剂、有机粘合剂、以及一种或多种任选的成形助剂或加工助剂。示例的加工助剂或添加剂可包括润滑剂、表面活性剂、增塑剂和烧结助剂。示例的润滑剂可包括烃油、妥尔油或者硬脂酸钠。

[0108] 有机粘结剂组分可包括水溶性纤维素醚粘合剂，例如甲基纤维素，羟丙基甲基纤维素，甲基纤维素衍生物，或者它们的组合。特别优选的例子包括甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。较好地，组合物中存在的有机粘合剂作为追加物，其量为无机粉末批料组合物的 0.1–8.0 重量%，更优选其量为无机粉末批料组合物的 3–6 重量%。在批料组合物中加入有机粘合剂能进一步改进组合物的内聚力和塑性。改进的内聚力和塑性可以例如改进将混合物成形为蜂窝体的能力。

[0109] 优选的用来为本发明的组合物提供可流动的或者糊状的稠度的液体载剂是水，但是也可采用其他对合适的临时性有机粘合剂显示溶剂作用的液体载剂。所述液体载剂组分的含量可以变化，从而为陶瓷批料混合物提供最优化的加工性质以及与该混合物中其它组分的相容性。优选地，液体载剂以追加形式加入，其量为无机粉末批料组合物的 15–60 重量%，更优选为无机粉末批料组合物的 20–40 重量%。尽可能减少所述组合物中的液体组分量能进一步降低干燥过程中不希望的干燥收缩和裂纹形成。

[0110] 在示例性的优选实施方式中，本发明的批料组合物可以包含例如以下组分的混合物：中值粒径不大于约 15 微米的含镁源，中值粒径不大于约 8 微米的含氧化铝源，中值粒径不大于约 15 微米的氧化硅形成源，中值粒径不大于约 20 微米的成孔剂，以及能够增加烧制后的主体中的玻璃相的量的一种或多种金属氧化物源，使得烧制后的主体中  $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+$  稀土氧化物的总量至少约为 0.5 重量%。所述形成玻璃的金属氧化物源优选是稀土元素的化合物，例如钇或镧。另外，以无机原料的重量计，中值粒径约小于 7 微米的任何高岭土或煅烧高岭土的含量约小于 5 重量%，优选批料中不含这种组分。

[0111] 在示例性的优选实施方式中，本发明的批料组合物可以包含例如以下组分的混合物：中值粒径不大于约 15 微米的含镁源，中值粒径不大于约 8 微米的含氧化铝源，中值粒径不大于约 15 微米的氧化硅形成源，中值粒径不大于约 20 微米的成孔剂，以及能够增加烧制后的主体中的玻璃相的量的一种或多种金属氧化物源，使得烧制后的主体中  $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+$  稀土氧化物的总量至少约为 0.5 重量%。所述批料组合物还包含约 0.001–5 重量% 的预先反应的堇青石源或铝硅酸镁玻璃源。所述形成玻璃的金属氧化物源也同样优选是稀土元素的化合物，例如钇或镧。另外，以无机原料的重量计，中值粒径约小于 7 微米的高岭土或煅烧高岭土的含量约小于 5 重量%，优选批料中不含该组分。

[0112] 在示例性的优选实施方式中，所述批料组合物包含以下组分的混合物：约 5–99 重量% 的预先反应的堇青石源或铝硅酸镁玻璃源，其中值粒径不大于约 30 微米，并且  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  值不大于约 1.20。所述批料组合物还包含中值粒径不大于约 20 微米的成孔剂，以及一种或多种中值粒径不大于约 10 微米的选自以下的组分：氧化镁源、氧化铝源、氧化硅源；以及会增大烧制后的主体中玻璃相的量的金属氧化物源，使得烧制后的主体中

$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+$  稀土氧化物的总量至少约为 0.5 重量%。

[0113] 在优选的实施方式中,所述批料组合物可以包含例如以下组分的混合物:中值粒径不大于约 10 微米的滑石,中值粒径不大于 8 微米的氧化铝形成源,中值粒径不大于约 10 微米的氧化硅形成源,以及约 0.5-3.0 重量% 的  $\text{Y}_2\text{O}_3-$  形成源。任选地,还包含一种或多种成孔剂,所述成孔剂的中值粒径不大于约 15 微米,以无机原料为 100 重量份计,所述成孔剂的含量近似最高达 80 重量份。

[0114] 例如图 3 所示的蜂窝体基材可以通过适合用来形成整体型蜂窝体的常规方法,由增塑的批料形成。例如,在一个实施方式中,采用任何已知的陶瓷成形的常规方法,对增塑的批料组合物进行成形,制成生坯,所述常规方法包括例如:挤出,注塑,粉浆浇铸,离心浇铸,加压浇铸,干压制等。在一个示例性的实施方式中,挤出可以使用液压油缸挤出压机,或两段排气单钻挤出机,或在出料端连接模头组件的双螺杆混合机进行。后一情况下,可以根据材料和其他工艺条件选择适当的螺杆元件,以形成足够的压力,迫使批料物质通过模头。

[0115] 然后对得到的蜂窝体进行干燥,随后在能有效将成形的生坯组合物转化为主要烧结相陶瓷组合物的条件下烧制。有效干燥成形的生坯体的条件可包括能够除去生坯组合物中至少基本所有液体载剂的条件。在本文中,所述“至少基本所有”表示干燥前存在的至少 95%、至少 98%、至少 99%、或者甚至至少约 99.9% 的液体载剂都被除去。适合用来除去液体载剂的示例性而非限制性的干燥条件包括在以下温度条件下对生坯蜂窝体基材进行加热:温度为至少约 50°C,至少约 60°C,至少约 70°C,至少约 80°C,至少约 90°C,至少约 100°C,至少约 110°C,至少约 120°C,至少约 130°C,至少约 140°C,甚至至少约 150°C,加热持续时间足以至少基本除去生坯组合物中的液体载剂。在一个实施方式中,所述能够有效地至少基本除去液体载剂的条件包括在至少 60°C 的温度加热成形的生坯体。另外,加热可以通过任意常规已知的方法进行,例如热空气干燥,RF、微波干燥,或其组合。

[0116] 再来看图 4,在对生坯体进行烧制之前或之后,可以使用糊料在进口端 102 对形成的整体型蜂窝体 100 的一部分孔道 110 进行堵塞,所述糊料的组成与主体 101 的组成相同或者类似。优选只在孔道的端部进行堵塞,形成深度约为 5-20 毫米的堵塞物 112,但是可以改变堵塞深度。位于出口端 104 处但并不与在进口端 102 处堵塞的孔道对应的孔道的一部分也可以类似的图案堵塞。因此,每个孔道优选仅在一端堵塞。优选的排列方式是如图 4 所示,在指定表面以棋盘模式每隔一个孔道进行堵塞。另外,所述进口孔道和出口孔道可以具有任意所需的形状。但是,在图 4 所示的示例性实施方式中,所述孔道的截面形状通常是正方形的。

[0117] 然后可以在一定的条件下对形成的蜂窝体进行烧制,所述烧制条件能够有效地将无机粉末批料组合物转化为主要烧结相堇青石组合物。示例性的烧制条件可以包括在大约 1340-1435°C、更优选约 1375-1425°C 的最高烧制温度下,对蜂窝生坯体烧制大约 5-30 小时。

#### [0118] 实施例

[0119] 为了进一步说明本发明的原理,提供了以下实施例,使得本领域普通技术人员完全理解本发明所述的堇青石蜂窝体及其方法的制造和评价。已经努力保证数值(如量、温度等)的准确度;但是可能存在一些误差和偏差。除非另外指出,否则,份数是重量份数,温度按°C 表示或是环境温度,压力为大气压或接近大气压。

[0120] 下表中以示例而非限制性的方式,通过实施例来说明本发明。表 1 提供了用于实施例的原料的来源,以及通过激光衍射技术测定的中值粒径。表 2 列出了用来制备本发明实施例的原料的重量份数。表 3 列出了本发明实施例的性质,其中堇青石晶体的 z 轴基本上在蜂窝壁平面内排列。表 4 列出了本发明实施例的性质,其中在蜂窝壁平面内存在近乎无规的堇青石晶体取向。

[0121] 在制备实施例的时候,将无机原料和成孔剂与粘合剂和润滑剂混合起来,在不锈钢研磨机中,在粉末混合物中加入水,形成增塑的批料。所述批料挤出成为直径 2 英寸的蜂窝体,其包含大约 300–325 个孔道 / 英寸<sup>2</sup> 以及约 0.014–0.015 英寸的壁,或者约 600 个孔道 / 英寸<sup>2</sup> 和约 0.004 英寸的壁。对挤出的制品进行干燥,然后在电加热窑内,在表中所示的温度和保持时间条件下进行烧制。加热速率足以防止制品发生裂纹,这是本领域技术人员众所周知的。在表中,平均热膨胀系数,单位为 10<sup>-7</sup>/°C,使用膨胀测定法,在平行于蜂窝体制品的通道长度(“轴向”)的样品上测定。% 孔隙率是通过水银孔隙率法,在制品的壁中测得的孔隙率的体积百分数。术语 d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>5</sub>, d<sub>10</sub>, d<sub>25</sub>, d<sub>50</sub>, d<sub>75</sub>, d<sub>90</sub>, d<sub>95</sub>, d<sub>98</sub> 和 d<sub>99</sub> 表示占总孔体积 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90%, 95%, 98% 和 99% 的孔的孔径都小于该孔径的孔径,单位为微米(10<sup>-6</sup> 米),也是通过水银孔隙率法测得。因此,例如 d<sub>90</sub> 是 90% (体积比) 的孔的孔径都小于该孔径的孔径(相当于水银累积渗入体积等于总水银渗入体积的 10% 时的孔径)。因此例如满足 d<sub>10</sub> < d<sub>50</sub> < d<sub>90</sub>。

[0122] 烧制后的样品中残余的富铝红柱石、尖晶石 + 假蓝宝石、以及 α - 氧化铝的重量百分数是通过 x 射线衍射法测定的。之所以将尖晶石和假蓝宝石的含量合在一起是因为难以根据所用的 XRD 技术将此两相区分开。

[0123] 轴向 XRD I 比值和横向 XRD I 比值如等式 1 定义,使用铜 Kα 辐射,通过 x 射线衍射法测定。对于随机取向的堇青石晶体,轴向和横向 I 比值都近似等于 0.655。

[0124] 所有的断裂模量(MOR) 或挠曲强度的数值都是使用四点法,在平行于蜂窝体轴向的方向上,在多孔棒(1/2 英寸 × 1/4 英寸 × 2.75 英寸长) 上测得的。表中的 MOR 数值通常表示对 4 至 6 个棒测定结果的平均值。弹性模量数值是使用声学共振技术,在平行于蜂窝体轴向的方向上,在多孔棒(1 英寸 × 1/2 英寸 × 5 英寸长) 上测得的。热震参数 TSP 如前文所述由 (MOR<sub>25°C</sub> / E<sub>25°C</sub>) (CTE<sub>500–900°C</sub>)<sup>-1</sup> 计算,热震极限 TSL 定义为 TSP+500°C。还计算了热震参数 TSP\*, 其定义为 (MOR<sub>25°C</sub> / E<sub>25°C</sub>) (CTE<sub>200–1000°C</sub>)<sup>-1</sup>, 还计算了热震极限 TSL\*, 其定义为 TSP\*+200°C。. 因此 TSL\* 的值是当主体最冷的区域达到 200°C 的时候, 堇青石体能够耐受而不产生断裂的预期最高温度。

[0125] 蜂窝体的闭合正面面积 CFA 是多孔陶瓷壁的面积占蜂窝体面的面积的分数,通过 wN{2(N<sup>-0.5</sup>) – W} 计算,其中 w 是壁厚度, N 是孔道密度(每单位面积的孔道数)。因此 MOR/CFA 的值是包含蜂窝体壁的多孔陶瓷的 MOR 的预期值。

[0126] 表 1. 原料来源和中值粒度

[0127]

原料	供应商	产品编号	D <sub>50</sub> (微米)
滑石 A	卢兹纳克公司 (Luzenac) 巴利特矿业公司 (Barretts Minerals)	Artic Mist 96-67	5.0 14
滑石 B	奥马提斯公司 (Almatis)	A1000 SGD	0.6
氧化铝 A	奥马提斯公司	A3000	3.4
氧化铝 B	奥坎公司 (Alcan)	C701	6.8
氧化铝 C	萨索尔北美有限公司 (Sasol North America Inc.)	Dispal 18N4-800.12	
勃姆石	宜莫里矿业有限公司 (IMERYS)		
高岭土 A	Minerals Ltd.)	Kaopaque K10	3.0
煅烧高岭土 B	宜莫里矿业有限公司 优尼敏公司 (Unimin Corporation)	Glomax LL Imsil A25	3.0 4.5
石英 A	康宁公司 (Corning)	-	4.4
堇青石粉末 A	康宁公司	-	23
堇青石粉末 B <sup>(1)</sup>	H.C. 斯塔克公司 (H.C. Starck, GmbH)	Grade C	0.8
氧化钇	硅酸镁绿土粘土南方粘土产品有限公司 (Southern Clay Products, Inc.)	Laponite® RD	0.025
硅镁土 <sup>(2)</sup>	活性矿物有限公司 (Active Minerals Co. LLC)	Acti-Gel® 208 nm Big Horn®	2.0 μm x 3
膨润土 <sup>(4)</sup>	吴本有限公司 (Wyo-Ben, Inc.)	CH325	-325 目
石墨 A	埃斯波瑞碳公司 (Asbury Carbons)	4602	35
石墨 B	埃斯波瑞碳公司	4014	9.3
石墨 C	埃斯波瑞碳公司	Micro 450	5.8
大米淀粉	美国关键食品产品有限公司 (American Key Food Products LLC)	Remy Starch	Rice 7.1
玉米淀粉	国家淀粉和化学公司 (National Starch & Chemical Co.)	National® 465	16
甲基纤维素	陶氏化学公司 (The Dow Chemical Co.)	METHOCEL™ F240	-
氢化二聚烯	1-癸艾诺威美有限公司 (Innovene USA LLC)	Durasyn® 162	-
硬脂酸	考格尼斯公司 (Cognis Corp.)	Emersol 120	-
硬脂酸钠	维特克公司 (Witco Corp.)	-	-
妥尔油脂肪酸	SS 化学公司 (S and S Chemical Co.)	L-5	-

[0128] (1)  $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 1.03$

[0129] (2) 包含约 3 重量%  $\text{Na}_2\text{O}$  和 1 重量%  $\text{Li}_2\text{O}$

[0130] (3) 包含约 3 重量%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 1.9 重量%  $\text{CaO}$

[0131] (4) 包含约 3.5 重量%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.3 重量%  $\text{Na}_2\text{O}$  和 0.4 重量%  $\text{CaO}$

[0132] 表 2. 本发明实施例的批料组合物

[0133]

批料编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
滑石 A	42.24	42.24	42.24	42.24	42.24	42.24	42.24	42.38	42.38	-
氧化铝 A	-	-	29.35	29.35	-	29.35	29.35	-	-	-
氧化铝 B	-	29.35	-	-	-	-	-	-	-	-
氧化铝 C	29.35	-	-	-	29.35	-	-	30.12	30.12	-
勃姆石	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	5.00	5.00	1.79
高岭土 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.94
石英 A	22.41	22.41	22.41	22.41	22.41	22.41	22.41	23.50	23.50	-
堇青石粉末 A	-	-	-	-	-	-	-	1.00	1.00	-
堇青石粉末 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.00
氧化钇	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-	-
硅酸镁绿土粘土	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.27
硅镁土	-	-	-	-	-	-	-	5.00	-	-
膨润土	-	-	-	-	5.00	5.00	-	-	5.00	-
石墨 A	-	-	-	-	-	-	-	45.00	45.00	15.00
石墨 B	45.00	45.00	45.00	20.00	-	-	35.00	-	-	-
石墨 C	-	-	-	-	45.00	45.00	-	-	-	-
大米淀粉	15.00	15.00	15.00	20.00	15.00	15.00	20.00	-	-	-
玉米淀粉	-	-	-	-	-	-	-	15.00	15.00	10.00
甲基纤维素	5.00	5.00	5.00	6.00	5.00	5.00	6.00	6.00	6.00	8.00
Durasyn 162	6.00	6.00	6.00	4.60	6.00	6.00	4.60	-	-	-
硬脂酸	0.60	0.60	0.60	-	0.60	0.60	-	-	-	-
硬脂酸钠	-	-	-	-	-	-	-	1.00	1.00	1.00
妥尔油	-	-	-	0.60	-	-	0.60	-	-	-

[0134] 表 3. 具有基本非随机的晶体取向的实施例的性质

[0135]

实施例编号	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
批料编号	1	1	2	3	4	5	6	7
T <sub>最高</sub> (°C)	1380	1360	1380	1380	1380	1380	1380	1380
保持时间(小时)	20	20	20	20	20	20	20	20
孔体积(毫升/克)	0.7910	0.8097	0.7065	0.6534	0.5151	0.6466	0.5907	0.5958
%孔隙率	66.8	65.8	62.6	60.1	56.9	62.0	60.8	59.7
d <sub>1</sub>	2.8	3.6	1.7	1.5	1.2	3.4	1.5	1.2
d <sub>2</sub>	3.6	4.3	2.2	1.7	1.4	4.1	1.8	1.5
d <sub>5</sub>	4.9	5.4	2.9	2.0	1.8	5.0	2.1	1.9
d <sub>10</sub>	6.0	6.4	3.4	2.3	2.0	5.9	2.3	2.2
d <sub>25</sub>	8.0	7.9	4.2	2.7	2.4	7.7	2.6	2.6
d <sub>50</sub>	10.0	9.4	5.2	3.1	2.7	9.3	3.0	3.0
d <sub>75</sub>	12.6	11.9	6.5	3.5	3.2	11.3	3.6	3.5
d <sub>90</sub>	30.8	35.6	11.6	4.7	4.7	21.3	5.0	4.8
d <sub>95</sub>	98.4	117.4	44.0	8.6	8.2	56.7	8.5	8.7
d <sub>98</sub>	204.1	206.7	155.2	18.8	14.0	142.1	17.6	16.1
d <sub>99</sub>	260.6	253.9	210.6	38.4	21.2	202.4	33.2	27.8
(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub> = d <sub>f</sub>	0.40	0.32	0.35	0.26	0.26	0.37	0.24	0.26
(d <sub>90</sub> -d <sub>50</sub> )/d <sub>50</sub> = d <sub>c</sub>	2.08	2.78	1.22	0.50	0.71	1.28	0.69	0.63
(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub> = d <sub>b</sub>	2.48	3.10	1.57	0.76	0.97	1.65	0.92	0.89
CTE (25-800) 10 <sup>-7</sup> /°C	13.0	12.5	13.2	12.0	12.0	13.2	12.5	10.8
CTE (500-900) 10 <sup>-7</sup> /°C	19.8	19.4	19.4	19.2	18.8	19.9	19.5	17.9
CTE (200-1000) 10 <sup>-7</sup> /°C	17.0	16.7	17.1	16.7	16.4	17.5	17.0	15.4
基于 I <sub>T</sub> 的ΔCTE <sub>mc</sub> (10 <sup>-7</sup> /°C)	0.9	1.7	0.4	1.4	0.5	0.3	0.2	1.5
基于 I <sub>A</sub> 的ΔCTE <sub>mc</sub> (10 <sup>-7</sup> /°C)	1.1	2.4	0.6	1.3	-0.3	0.2	0.1	1.0
轴向 I-比值, I <sub>A</sub>	0.48	0.52	0.48	0.46	0.41	0.47	0.44	0.41
横向 I-比值, I <sub>T</sub>	0.82	0.80	0.82	0.83	0.86	0.82	0.85	0.87
%富铝红柱石	0.8	0	0	0	0	0.6	0.9	0
%尖晶石+假蓝宝石	1.6	1.7	1.6	1.7	1.4	0.7	0.5	1.6
%氧化铝	0	0	0	0	0	0	0	0
孔道密度(英寸 <sup>-2</sup> )	600	600	600	600	600	600	600	600
壁厚度(10 <sup>-3</sup> 英寸)	4	4	4	4	4	4	4	4
闭合正面面积分数(CFA)	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186	0.186
MOR (psi)	197	145	297	409	410	431	442	330
MOR/CFA (psi)	1059	780	1597	2199	2202	2320	2376	1774
25°C 的 E(10 <sup>5</sup> psi)	1.12	0.935	1.81	2.79	4.58	2.25	3.02	2.60
900°C 的 E(10 <sup>5</sup> psi)	1.04	0.892	1.68	2.64	-	-	-	-
1000°C 的 E(10 <sup>5</sup> psi)	0.948	0.812	1.54	2.42	-	-	-	-
E(900°C)/E(25°C)	0.93	0.95	0.93	0.95	-	-	-	-
E(1000°C)/E(25°C)	0.85	0.87	0.85	0.87	-	-	-	-
微裂纹参数, Nb <sup>3</sup>	0.008	0.015	0.014	0.017	-	-	-	-
MOR/E	0.176%	0.156%	0.164%	0.147%	0.089%	0.192%	0.146%	0.127%
TSP=(MOR/E) <sub>25°C</sub> (CTE <sub>500-900</sub> 0°C) <sup>-1</sup>	889	801	844	762	475	966	750	708
TSL = TSP + 500	1389	1301	1344	1262	975	1466	1250	1208
TSP*	=							
(MOR/E) <sub>25°C</sub> (CTE <sub>200-1000°C</sub> ) <sup>-1</sup>	1034	934	957	880	547	1099	860	824
TSL* = TSP* + 200	1234	1134	1157	1080	747	1299	1060	1024

[0136] 表 4. 具有接近随机的晶体取向的实施例的性质

[0137]	实施例编号	5.1	5.2	5.3
	批料编号	8	9	10
	T <sub>最高</sub> (°C)	1380	1380	1340
	保持时间(小时)	20	20	15
	孔体积(毫升/克)	0.5383	0.5471	0.4454
	%孔隙率	56.5	57.2	52.5
	d <sub>1</sub>	1.0	1.4	1.6
	d <sub>2</sub>	2.0	2.1	2.1
	d <sub>5</sub>	3.5	3.4	3.1
	d <sub>10</sub>	4.8	4.6	4.1
	d <sub>25</sub>	6.9	6.5	6.2
	d <sub>50</sub>	8.5	8.2	7.9
	d <sub>75</sub>	9.6	9.3	9.2
	d <sub>90</sub>	13.1	13.0	11.7
	d <sub>95</sub>	49.7	49.0	26.0
	d <sub>98</sub>	171.8	164.9	118.4
	d <sub>99</sub>	229.3	221.0	205.6
	(d <sub>50</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub> = d <sub>f</sub>	0.43	0.44	0.48
	(d <sub>90</sub> -d <sub>50</sub> )/d <sub>50</sub> = d <sub>c</sub>	0.54	0.59	0.48
	(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub> = d <sub>b</sub>	0.97	1.03	0.95
	CTE, 25-800 (10 <sup>-7</sup> /°C)	14.5	14.7	15.8
	CTE, 500-900 (10 <sup>-7</sup> /°C)	21.0	22.1	22.4
	CTE, 200-1000 (10 <sup>-7</sup> /°C)	18.6	19.5	20.1
	基于 I <sub>T</sub> 的 ΔCTE <sub>mc</sub> (10 <sup>-7</sup> /°C)	2.6	2.4	2.2
	基于 I <sub>A</sub> 的 ΔCTE <sub>mc</sub> (10 <sup>-7</sup> /°C)	2.5	2.3	3.3
	轴向 I-比值, I <sub>A</sub>	0.61	0.61	0.64
	横向 I-比值, I <sub>T</sub>	0.68	0.68	0.66
	%富铝红柱石	0	0.5	1.2
	%尖晶石+假蓝宝石	1.3	0.8	0.7
	%氧化铝	0	0	0
	孔道密度(英寸 <sup>-2</sup> )	325	325	300
	壁厚度(10 <sup>-3</sup> 英寸)	15	15	14
	闭合的正面面积分数	0.47	0.47	0.43
	MOR (psi)	972	972	640
	MOR/CFA (psi)	2068	2068	1488
	25°C 的 E(10 <sup>5</sup> psi)	9.04	9.33	6.29
	900°C 的 E(10 <sup>5</sup> psi)	8.39	-	6.34
	1000°C 的 E(10 <sup>5</sup> psi)	8.13	-	6.33
	E(900°C)/E(25°C)	0.928	-	1.008
	E(1000°C)/E(25°C)	0.899	-	1.006
	微裂纹参数, Nb <sup>3</sup>	0.003	-	0.065
	MQR/E	0.107%	0.104%	0.102%
	TSP = (MOR/E) <sub>25°C</sub> (CTE <sub>500-900°C</sub> ) <sup>-1</sup>	512	471	454
	TSL = TSP + 500	1012	971	954
	TSP* = (MOR/E) <sub>25°C</sub> (CTE <sub>200-1000°C</sub> ) <sup>-1</sup>	579	534	507
	TSL* = TSP* + 200	779	734	707

[0138] 表 3 的本发明实施例显示了使用以下组分制备的蜂窝体：细小滑石、氧化铝以及细小的氧化硅原料，加入了 1.0 重量% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，加入了成孔剂，其中缺少高岭土源。这样的组合获得了低程度的微裂纹，高孔隙率，细小孔径，并且热震参数 TSP 至少为 450°C。另外，由于原料混合物中不包含堇青石粉末或者铝硅酸镁玻璃，导致得到的陶瓷体中堇青石微晶表现出高度的取向，其 z 轴平行于蜂窝壁的平面，表示为轴向 XRD I- 比值小于 0.60 的较低数

值以及横向 XRD I-比值大于 0.70 的较高数值。因此, CTE<sub>25-800°C</sub> 值的范围仅为  $10.8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $13.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。图 1 的弹性模量加热和冷却曲线之间几乎不存在滞后现象, 表明实施例 4.4 包含低程度的微裂纹。图 5 的本发明实施例显示了高孔隙率带来的提供高应变耐受度 (MOR/E)<sub>25°C</sub> 的益处。

[0139] 表 4 的本发明实施例 5.1 和 5.2 证明了通过在滑石、氧化铝形成源和石英与成孔剂和不纯的胶态粘土的混合物中加入 1 重量% 的预先反应的堇青石粉末 (其具有细小的粒度 (4.4 微米)) 制备的蜂窝体, 所述不纯的胶态粘土为该陶瓷体贡献钠、钙和铁中的一种或多种, 增加烧制的主体中的玻璃相的量。通过使用预先反应的堇青石粉末制得了一种烧制的主体, 其中基本上没有堇青石微晶的优选取向, 其轴向 XRD I-比值大于 0.60, 横向 XRD I-比值小于 0.70, CTE<sub>25-800°C</sub> 至少为  $14 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。实施例 5.1 和 5.2 获得了低程度的微裂纹, 高孔隙率, 细小孔径, 并且热震参数 TSP 至少为 450°C。实施例 5.3 使用 90 重量% 的预先反应的堇青石粉末制备, 其中加入了细小的勃姆石、高岭土、以及胶态粘土作为无机粘合剂相, 还加入了成孔剂以增大孔隙率。所述胶态绿土粘土还提供了钠和锂杂质, 以增加烧制后的主体中的玻璃相的量。因为预先反应的堇青石粉末的粒度约小于 30 微米, 因此烧制后的主体具有低程度的微裂纹。另外, 由于堇青石粉末的粒度分布很窄, 表示为  $(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 1.20$ , 并且因为成孔剂的中值粒径与堇青石粉末紧密匹配, 因此最终的孔径分布较窄。所述窄的孔径分布和高的孔隙率使得 MOR/E 约为 0.10%, TSP 为 454°C。

[0140] 本申请人已经发现, 通过在包含细小高岭土、并且不含稀土氧化物或其它形成玻璃的金属氧化物源的常规原料混合物中加入成孔剂, 足以将孔隙率增大例如超过 50%, 但是不会制得具有低度微裂纹和高度应变耐受度的主体。

[0141] 已经结合上述各种具体实施方式和技术描述了本发明。但是, 可以进行各种变动和修改, 同时保持在揭示内容的精神和范围之内。

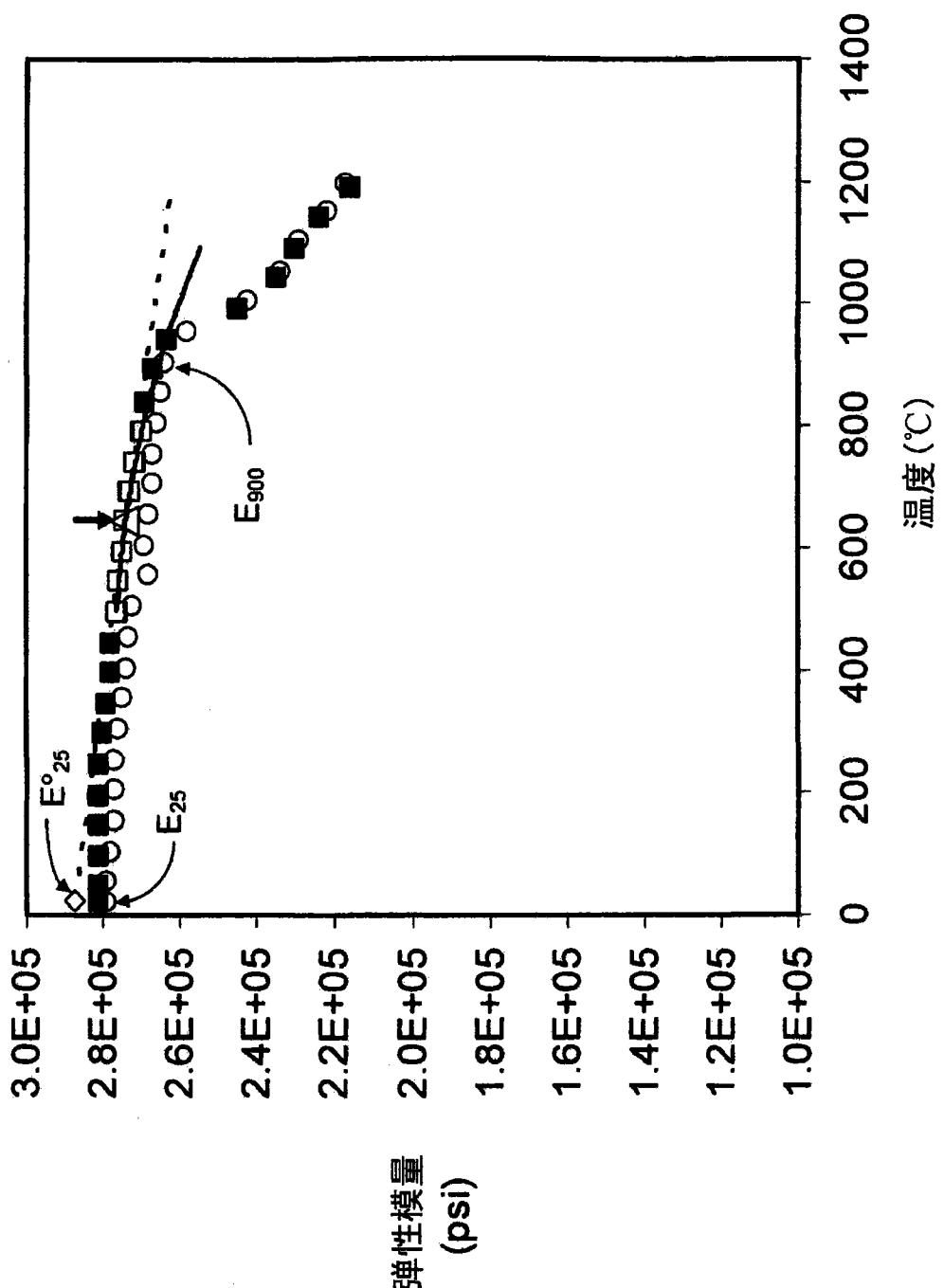


图 1

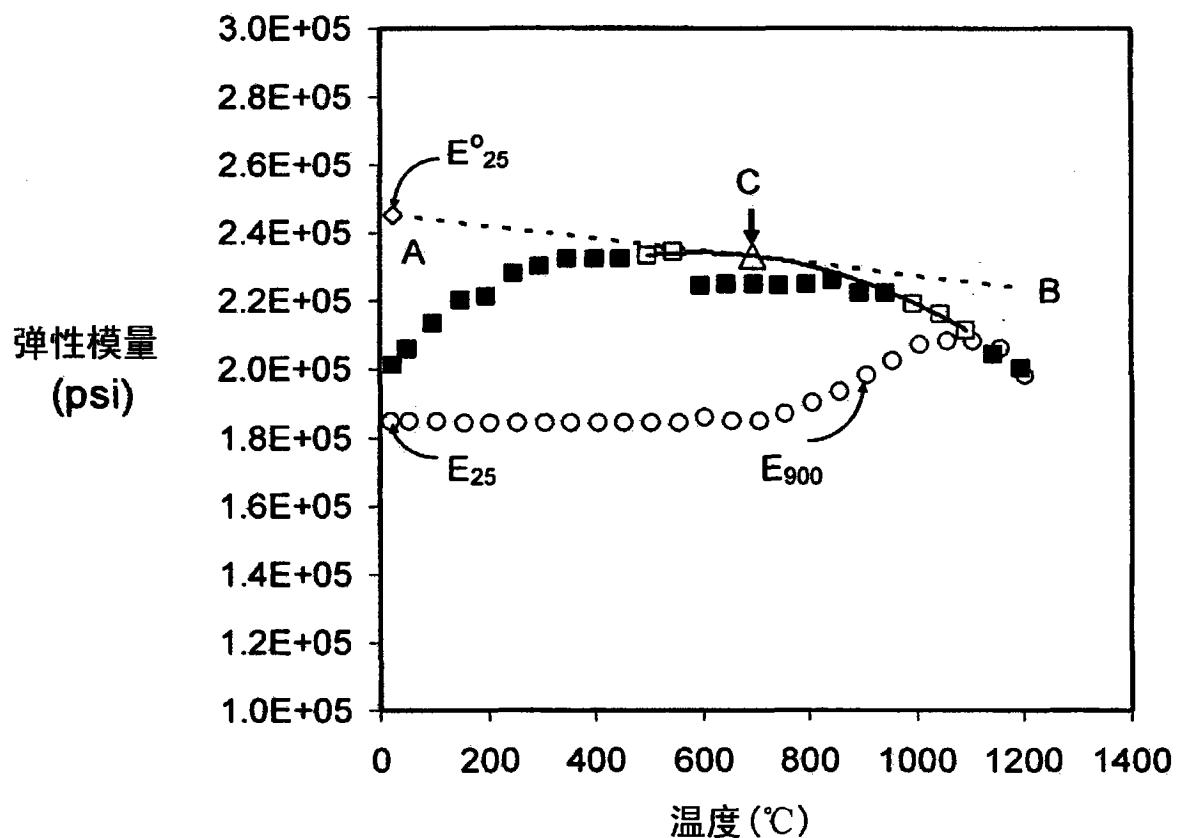


图 2

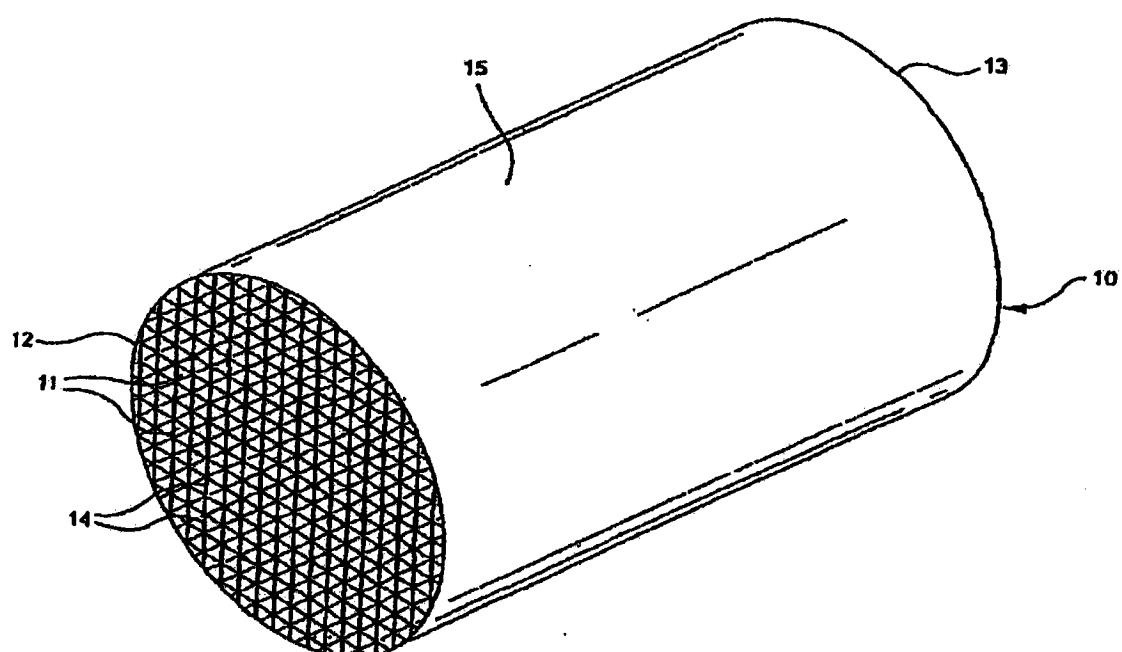


图 3

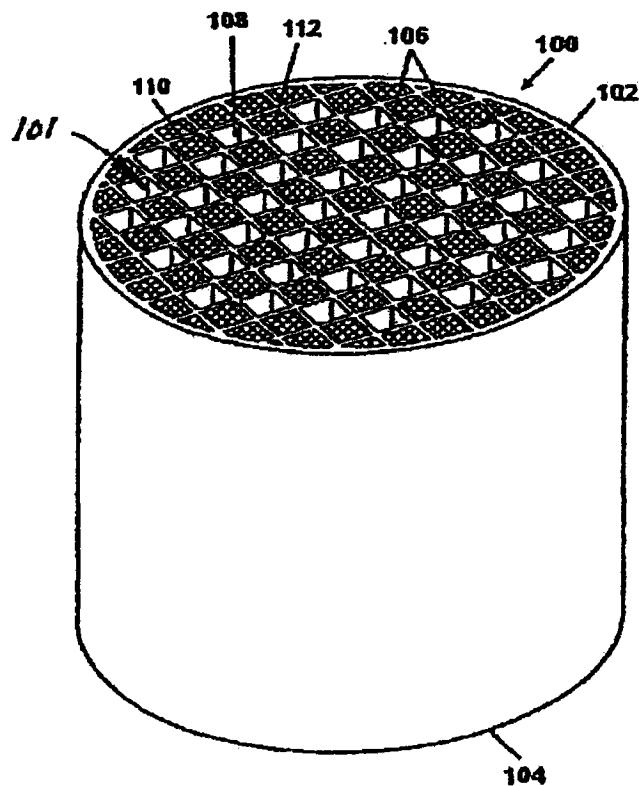


图 4

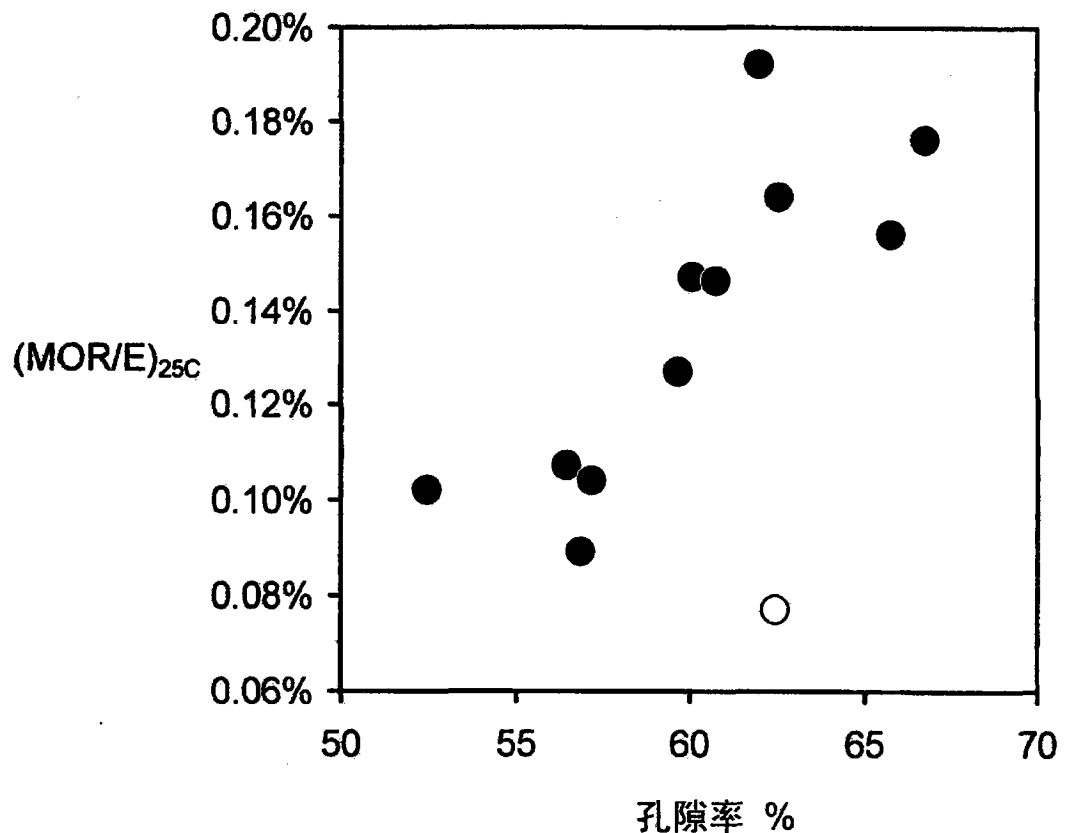


图 5