



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98811655.3

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1208280C

[22] 申请日 1998. 11. 19 [21] 申请号 98811655.3

[30] 优先权

[32] 1997. 12. 2 [33] US [31] 60/067,246

[86] 国际申请 PCT/US1998/025000 1998. 11. 19

[87] 国际公布 WO1999/028270 英 1999. 6. 10

[85] 进入国家阶段日期 2000. 5. 29

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·M·比尔 G·A·默克尔

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

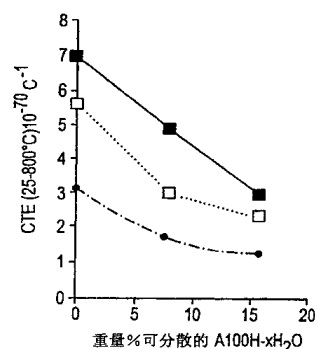
代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 膨胀堇青石蜂窝体的制造方法

[57] 摘要

本发明揭示了热膨胀系数 (CTE) 低和耐热冲击性高的堇青石蜂窝体及其制造方法。在该堇青石蜂窝体原料中, 包含具有高的比表面积, 且在批料中分散成很细的粉末的氧化铝形成原料, 较好与用作批料中唯一镁源的细滑石粉一起使用。使用细滑石粉能制造平均热膨胀系数低和孔隙率高的薄壁挤压蜂窝结构体。这种蜂窝结构体特别适用于控制内燃机废气排放的应用, 如催化剂载体。



—●— 试验 1-3

··□·· 试验 4-6

—■— 试验 7-9

1. 一种挤压烧制堇青石陶瓷蜂窝体的制造方法，该陶瓷蜂窝体在 25-800℃范围内的平均线性热膨胀系数低于 $7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，该方法包括如下步骤：

(a) 配混和塑化含表面积高、可细分散氧化铝的用于形成堇青石的粘土-滑石
5 粉末批料，所述氧化铝的表面积至少为 20 米²/克，所述的氧化铝具有分散的粒度，平均直径小于 0.3 微米；

(b) 用挤压法经蜂窝体挤压模头将塑化粉末批料成形为蜂窝体生坯；

(c) 将所述的蜂窝体生坯转变成结晶堇青石。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于所述堇青石陶瓷蜂窝体的蜂窝
10 壁孔隙率超过 20%。

3. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于所述氧化铝的表面积大于 50 米²/克。

低膨胀堇青石蜂窝体的制造方法

5 背景技术

本发明涉及热膨胀系数低(25-800℃下 $CTE < 7 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$)和耐热冲击性高的陶瓷蜂窝体的制造方法。该方法主要是把可细分散、表面积高的形成氧化铝的原料用作批料混合物中的原料。本发明特别适用于薄壁蜂窝状载体,因为本发明可以使用细的滑石原料,但仍保持烧制蜂窝体的高耐热冲击度。

- 10 已知有许多在堇青石陶瓷产品的配方中使用氧化铝和滑石的不同方法。例如,英国专利说明书 1,518,475 和美国专利 4,280,845 表明,当含镁原料(具体为滑石)的平均粒度为 5-150 微米,较好为 21-100 微米,更好为 26-80 微米时,可以制得热膨胀系数(CTE)令人满意的堇青石陶瓷。现已表明,当含镁原料的平均粒度超过上述范围时,25-1000℃范围内的热膨胀系数大于 $16 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$,
15 从而使得耐热冲击性差。

美国专利 4,434,117 描述了制造平均滑石粒度低达 2.8 微米以及热膨胀系数低的堇青石蜂窝体的方法。然而,这种方法要求“预烧制”或煅烧滑石颗粒。现已发现,平均滑石粒度约小于 20 微米而没有这种预烧制步骤时,热膨胀系数太高。

- 20 美国专利 4,772,580 和欧洲专利 0,232,621 都揭示了一种用很细的滑石粉末(< 7 微米)制造低膨胀堇青石蜂窝体的方法。这种方法依靠使用很细的粘土和细的滑石。据说明,粘土颗粒的平均粒度不能大于 2 微米,粘土粒度与滑石粒度之比不能大于 1/3。制成的陶瓷产品具有低的孔隙率($< 30\%$)。虽然孔隙率低导致较高的强度,但已知高的孔隙率是涂布高表面积修补基面涂层(washcoat)和
25 催化剂最需要的性能。

- 在美国专利 4,772,580、4,869,944、5,030,398、5,409,870 和欧洲专利 0,232,621 中,为了获得低的热膨胀系数,在批料中加入至少一种选自平均粒度不大于 2 微米的氧化铝粉末或氢氧化铝粉末。这两个专利中所述的氢氧化铝是三水合铝,烧制时有 34% 灼烧失重。与一般有很高表面积($> 50 \text{ 米}^2/\text{克}$)的勃姆石(水合
30 α -氧化铝)相比,三水合铝一般有较低的表面积($< 10 \text{ 米}^2/\text{克}$)。

据日本公开的专利说明书 256965/86 报道,当把 α -氧化铝用作批料组分时可制造耐热冲击性高的堇青石蜂窝体。在这批料中,调节 α -氧化铝的粒度分

布,使直径小于3微米的颗粒不超过17%重量,且中值直径为4-17微米。据认为,在较低的温度下(<1300℃)细的 α -氧化铝和中间相(如 χ -、 κ -、 γ -、 δ -、 θ -氧化铝等)对含镁原料是高度活性的,会阻碍与滑石和高岭土的主反应,从而制得热膨胀性低的堇青石。

- 5 美国专利 5,030,592 中描述了一种用溶胶-凝胶法制造高密度堇青石的方法。在该专利中,将氧化铝溶胶与氧化镁和氧化硅溶胶一起使用,形成一种凝胶,然后将其干燥、烧制形成堇青石体。虽然没有记载勃姆石代替溶胶基体系中其它氧化铝的作用,但它用作一种氧化铝原料。

- 10 在美国专利 5,258,150 中,在一种制造低热膨胀、高孔隙率物体的方法中,将勃姆石用作一类产生氧化铝的组分(水合氧化铝)。然而,没有重视一水合氧化铝或其它表面积很高的可细分散的氧化铝形成原料的有益作用。

- 在美国专利 5,332,703 中,描述了一种制造低孔隙率、低热膨胀系数和高强度堇青石物体的方法。在该专利中,将由矿物组分(滑石、粘土、氧化铝)组成的组合物与化学组分(镁、硅和铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物粉末)混合。然而,没有观察到热膨胀性随化学组分的增加而减小的倾向。
- 15

发明概述

- 在本发明中,将活性氧化铝用作批料组分比使用低比表面积的 α -氧化铝的组合物产生更低的热膨胀系数,前提是也把高表面积的 Al_2O_3 形成原料分散成细的颗粒。因此,本发明包括如下的揭示:在批料混合物中使用可细分散、高表面积的氧化铝形成原料与氧化铝形成组分具有低表面积或没有分散成很细颗粒的相同原料混合物相比,可降低热膨胀。
- 20

“高表面积”是指 B.E.T.比表面积至少为 20 米²/克,较好大于 50 米²/克。

- “氧化铝形成材料”是指氧化铝或当加热到足够高的温度时基本上产生 100%氧化铝的含铝化合物。特别优选的是 α 氢氧化氧化铝($\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,通常称为勃姆石或假勃姆石,或称为一水合氧化铝)以及含有不同量化合水或羟基的所谓过渡氧化铝(χ -、 η -、 ρ -、 ι -、 κ -、 γ -、 δ -、 θ -氧化铝)。“可细分散的”是指在混合和生坯成形加工步骤中氧化铝形成材料的团粒基本上能分散成平均直径约小于 0.3 微米的颗粒。可细分散的高表面积氧化铝形成材料可任选地加入在水中或其它液体介质中已制成预分散胶悬体的原料混合物中。
- 25
- 30

通过使用本发明,可明显地降低堇青石蜂窝状陶瓷的平均热膨胀系数。因此,本发明提供一种制造热膨胀系数很低(< $7.0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,较好< $4.0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

的堇青石蜂窝体的方法。现已获得低于 $4.0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的热膨胀系数(25-800 $^\circ\text{C}$ 范围内测量)。这些极低的热膨胀值使这些蜂窝体具有很高的耐热冲击性。

附图说明

- 5 参照附图可更好地理解本发明。图 1-3 说明批料中加入细的、高度可分散的氧化铝原料对平均热膨胀系数的有益作用。

详细说明

- 通常已将比表面积约为 0.2-10.0 米²/克的氧化铝形成材料(如 α -氧化铝
10 (Al_2O_3)和三水合铝($\text{Al}(\text{OH})_3$))用作制造堇青石蜂窝体时的批料组分。用这些 α -氧化铝可以获得低的热膨胀系数($<5.0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)，但与一些其它原料混合使用时，不曾获得低热膨胀系数。例如，本领域中熟练技术人员已知，为了获得热膨胀系数低的物体，滑石批料组分的粒度必须是优化的粒度。

- 使用粒度分布比最佳粒度细得多的滑石会产生热膨胀值高的物体，从而使
15 得耐热冲击性差。在本发明的研究中，现已发现当用表面积高和可细分散的氧化铝形成材料代替一部分或全部表面积低或不能分散成细颗粒的氧化铝形成材料时，可以用细的滑石粉制得热膨胀系数低的堇青石物体。

- 另外，本发明可以在没有预烧制步骤且可能没有严格控制粘土粒度的情况下使用细的滑石粉。还有，可以在保持低热膨胀系数的同时有一个孔隙率值范
20 围。用细滑石粉制造堇青石的方法特别适用于制造薄壁蜂窝陶瓷体，而用粗的滑石粉可能堵塞模口缝。另外，细的滑石粉适用于需要快速烧制的物体，因为反应性越高，烧结时间越短。

- 下列各表描述用可细分散和表面积很高的氧化铝形成材料部分或全部代替原料混合物中的 I-氧化铝降低了堇青石陶瓷体热膨胀系数的实例。下表 I 记载
25 了不同量地用于制造堇青石陶瓷体的本发明方法中原料实例以及现有技术中所用的其它原料。表 I 中还记载了对所选材料测得的平均粒度(P.S.)(沉降测定器(Sedigrahp)分析法测量)和表面积(S.A.)(按氮 B.E.T.分析法测量)。对于表 I 中记录的市售材料，滑石粉 A 和 B 购自 Luzenac, Inc. of Oakville, Ontario, Canada, 滑石粉 C 购自 Barretts Minerals, Inc., Dillon, MT。高岭土由 Dry Branch
30 Kaolin, Inc. of Dry Branch, GA 制造。勃姆石材料 K、L、M 和 O 购自 CONDEA Vista Company of Houston, Texas, 勃姆石 N 购自 LaRoche Industries Inc. of Baton Rouge, LA。

表 I-原料

原料	原料代码	市售产品	平均 P.S. (Tm)	B.E.T.S.A.(m ² /g)
滑石粉	A	北极云母滑石粉	1.6	
	B	Jetfil 500 滑石粉	3.4	
	C	96-97 滑石粉	6.1	
MgO	D		0.8	
Mg(OH) ₂	E		6.5	
高岭土	F	K10 粘土	0.9	
	G	MP 粘土	7.4	
煅烧高岭土	H	Glomax LL 粘土	1.6	
α 氧化铝	I	A16 氧化铝	0.4	9.4
	J	APA-02 氧化铝	3.4	42
勃姆石	K	Dispal 勃姆石	0.12	180
	L	Catapal A 勃姆石	55	270
	M	Catapal D 勃姆石	60	250
	N	Versal 850 勃姆石	13	290
	O	Disperal 勃姆石	35	160
γ 氧化铝	P	APA 100RDX 氧化铝	2.9	77
		SCFa-140 氧化铝	30	145
氧化硅	Q	Imsil A25 氧化硅	4.6	

- 为了由表 I 所示的原料混合物制备堇青石陶瓷体, 将原料与 3-6% 甲基纤维素(用作粘合剂)和 25-45% 水混合, 然后挤压成孔密度(cell density)(按孔/厘米² 蜂窝体横截面计)约为 30-65 孔/厘米² 和直径为 2.5 厘米的蜂窝体。然后将挤压成形的蜂窝体放在 95℃ 的烘箱中干燥 48 小时, 再在电炉中按表 II 中所示的两种不同烧制工艺(9.5 小时或 37 小时)之一进行烧制。

表 II-烧制工艺

烧制工艺	起始温度(°C)	终止温度(°C)	持续时间(小时)	速率(°C/小时)
工艺 A (9.5 小时)	25	400	0.625	600
	400	550	1.50	100
	550	750	0.333	600
	750	840	0.90	100
	840	900	1.20	50
	900	950	0.50	100
	950	1150	1.60	125
	1150	1275	0.50	250
	1275	1410	0.675	200
	1410	1410	1.7	均热
	1410	25	10.0	-139
工艺 B (37 小时)	25	50	2	13
	50	450	5.5	73
	450	650	6	33
	650	900	2.25	111
	900	1050	2.25	67
	1050	1200	3.75	40
	1200	1400	7.25	28
	1400	1405	1.54	3
	1405	1405	6	均热
	1405	850	6	-93
	850	25	5	-165

按上述方法制得的陶瓷蜂窝体的示意性实例列于如下表 III 中。这些实例包括在本发明的范围内，而对比例则不包括在本发明的范围内。每个对比组合物实例用带后缀 C 的组合物编号表示。

对于每个组合物实例，表 III 中记载了每个实例中所用原料的代码(如表 I 中所示)和这些原料的加入比例(按干的粉末蜂窝体批料的重量份计)。批料的余量(按重量计)包括用于将每种粉末混合物成形为可挤压批料的粘合剂、润滑剂和水，这些组分在蜂窝体的烧制过程中被除去。

对于这些批料中的煅烧高岭土组分, 分析了某些高岭土, 即 H(1)和 H(2)粘土, 以确定煅烧过程中产生的富铝红柱石的含量。H(1)和 H(2)粘土分别含有 10.6%和 18.5%重量的富铝红柱石。对 H(3)高岭土没有进行分析。

表 III-组合物实例

组合物 编号	滑石粉			高岭土		煅烧高岭土			I-氧化铝	勃姆石
	A	B	C	F	G	H(1)	H(2)	H(3)	I	K
1C			40.9	12.8				32.6	13.7	0.0
2			40.4	12.7				32.2	6.8	8.0
3			39.9	12.5				31.8	0.0	15.8
4C		40.9		12.8				32.6	13.7	0.0
5		40.4		12.7				32.2	6.8	8.0
6		39.9		12.5				31.8	0.0	15.8
7C	40.9			12.8				32.6	13.7	0.0
8	40.4			12.7				32.2	6.8	8.0
9	39.9			12.5				31.8	0.0	15.8
10C	41.5			14.5			30.1		13.9	0.0
11	40.9			14.3			29.6		8.2	7.0
12	40.6			14.2			29.4		5.5	10.4
13	40.3			14.1			29.2		2.7	13.7
14	41.3			7.4			36.0		8.3	7.0
15	41.0			7.3			35.7		5.5	10.5
16	40.7			7.3			35.4		2.7	13.9
17C	41.5			14.5		30.1			13.9	0.0
18	40.8			14.3		29.5			6.8	8.7
19	40.4			14.2		29.2			3.4	12.9
20	40.0			14.1		29.0			0.0	17.1
21C	41.5				14.5	30.1			13.9	0.0
22	40.0				14.0	29.0			0.0	17.1

5

如下表 4 记载了按本发明方法制得的蜂窝体陶瓷的代表性性质。表 4 记载了当按表 III 所示工艺之一烧制时用表 II 所示的几种组合物(组合物编号)制得

的产品。表 4 还记载了对各个试样测得的蜂窝体热膨胀系数平均值(在 25-800 °C 范围内测量)、烧制后材料中的孔隙率值(%)和平均孔隙直径(以微米表示)。

表 IV-烧制蜂窝体的性质

试验号	组合物编号	烧制工艺	CTE ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	孔隙率 (%)	孔隙直径 (微米)
1	1C	B	3.1		
2	2	B	1.7		
3	3	B	1.3		
4	4C	B	5.6		
5	5	B	3.0		
6	6	B	2.3		
7	7C	B	7.0		
8	8	B	4.9		
9	9	B	3.0		
10	10C	B	6.8	35.0	1.5
11	11	B	5.4	28.5	1.3
12	12	B	4.7	25.0	1.2
13	13	B	3.8	26.3	1.1
14	10C	A	5.5	37.4	2.7
15	11	A	3.9	26.5	1.8
16	12	A	2.0	22.3	1.6
17	13	A	0.4	20.7	1.6
18	14	B	5.5	30.9	1.4
19	15	B	4.3	27.6	1.3
20	16	B	3.9	23.0	1.1
21	14	A	3.8	29.0	2.1
22	15	A	1.7	27.1	2.0
23	16	A	1.1	25.2	1.7
24	17C	B	8.8	36.1	1.5
25	18	B	7.3	26.7	1.2
26	19	B	5.5	20.4	1.1
27	20	B	3.8	20.0	0.9
28	17C	A	8.2	35.3	2.1
29	18	A	7.0	25.3	1.4
30	19	A	3.7	20.2	1.3
31	20	A	2.2	17.5	1.2
32	21C	B	10.2	36.8	1.6
33	22	B	5.3	20.8	1.1
34	21C	A	11.1	38.3	2.3
35	22	A	3.2	15.2	1.2

由表 IV 中的数据可知, 当分别用可细分散和高表面积($180 \text{ 米}^2/\text{克}$)的勃姆石颗粒(0.12 微米)逐步代替 α 氧化铝时, 可使烧制蜂窝体的热膨胀系数明显降低。即使被取代的 α 氧化铝具有较小的粒度(0.4 微米)时, 也是这个结果。试验 1-9 说明了这个结果。即使仅取代堇青石批料中 5% 的固体组分(无机粉末), 这种氧化铝取代也是有效的, 这部分取决于其它批料组分的选择, 而且这种氧化铝的取代最高可用勃姆石取代批料中的所有氧化铝。

本发明中降低热膨胀系数的有益效果可在较宽的滑石粉粒度范围内获得, 滑石粉的平均粒度可从约 6 微米 (试验 1-3)到 3.5 微米 (试验 4-6), 甚至低至 1.6 微米 (试验 7-9)。这些实验中观察到的热膨胀系数变化描述在图 1 中。较细滑石粉(平均粒度约低于 4 微米)的结果特别有利, 因为较细的滑石粉是制造薄壁陶瓷蜂窝体的优选材料, 但是如果不采取一定的控制方法, 会容易地使热膨胀系数数值提高到工业上许可值以上。

本发明也能用细的滑石粉和氧化铝批料制造总孔隙率和平均孔径较高的低膨胀蜂窝体。在细的滑石体中难于获得这些特性, 而这些特性对于控制汽车发动机排放物的催化剂蜂窝状载体是极其需要的。控制汽车排放物的市售催化剂通常涂覆在液体催化剂修补基面涂层上。当载体表面有较高的孔隙率时, 则能更有效地涂布这种修补基面涂层。

当蜂窝体的孔隙率较高时(总的孔隙率超过 20%, 较好超过 25%), 通过取代批料中可分散的氧化铝细粉来降低热膨胀系数值的倾向似乎并不受所选的具体高岭土或粘土混合物性质的影响, 也不受所用烧制工艺的时间长短的影响。因此, 例如在使用 37 小时的常规烧制工艺时, 在含有 30% 煅烧高岭土(试验 10-13)、高达 35% 煅烧高岭土(试验 18-20)、30% 富铝红柱石含量较低的煅烧高岭土(试验 24-27)以及相似含量的与叠片式高岭土混合的富铝红柱石含量较低的煅烧高岭土(试验 32 和 33)等混合粘土组合物中都观察到相似的热膨胀系数降低倾向。这种热膨胀系数随可细分散的氧化铝含量的增加而降低的倾向表示在附图 2 中。

用较短的烧制处理工艺也可得到相似的结果。试验 14-17 使用试验 10-13 的批料混合物, 用表 II 中 9.5 小时的烧制工艺制成低膨胀的蜂窝体产品, 而试验 21-23 使用试验 18-20 的批料混合物。在这些试验中, 热膨胀系数随勃姆石含量的增加而降低的倾向是明显的。

在试验 28-31 和试验 34-35 中观察到相似的结果。试验 28-31 和试验 34-35 分别相应于试验 24-27 和 32-33, 但使用更短的烧制工艺。虽然氧化铝取代值

最高时观察到的蜂窝壁孔隙率值可能没有象使用较长烧制工艺时那么高，但热膨胀系数值随氧化铝细粉含量的增加而降低的倾向依然存在。附图 3 表示了在每个时间较短的烧制试验中观察到的热膨胀系数随勃姆石类氧化铝的用量的增加而降低的倾向。

- 5 使用分散粒度很细的可分散高表面积氧化铝是本发明的关键性方面。如果不能分散到很细的粒度，仅仅高表面积的氧化铝是无效的。例如，用表面积为 $42 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和平均粒度为 3.4 微米 的 α 氧化铝取代对比例 1 中表面积为 $9 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的氧化铝会使热膨胀系数增加到 $5.1 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ，而用勃姆石取代时热膨胀系数会降低。
- 10 实验数据进一步证明，使用分散粒度大于约 0.3 微米 的可分散氧化铝会对热膨胀系数和耐热冲击性产生不利影响。因此，例如用表 I 中粒度较大的勃姆石氧化铝组合物 L、M、N 或 O 之一代替较细的勃姆石氧化铝 K 制成热膨胀系数值为 $7\text{-}12 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 的挤压烧制堇青石产品，而不是使用较细氧化铝时制得的热膨胀系数值为 $2\text{-}4 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 的挤压烧制堇青石产品。这可能由于在热膨胀系
- 15 数较高的烧制产品中产生了较多的尖晶石和/或富铝红柱石，从而导致氧化铝与其它批料组分之间的反应不完全。

重要的是配制用于制造本发明堇青石陶瓷的批料，以避免使用可能与所用粘土产生不利相互作用的某些常规批料组分。一个问题是氧化镁(MgO)及其原料，如 MgO、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 。当仅用这些原料或者它们与晶态二氧化硅

20 的混合物部分代替挤压批料中的滑石粉时，制得的挤压堇青石蜂窝体的热膨胀系数远高于由仅含细滑石粉镁源的批料制成的蜂窝体。

除了批料中基本上不包括高岭土和煅烧高岭土的情况，由含 MgO 粉末或其前体的形成堇青石批料组合物制成的常规挤压产品在 $25\text{-}800^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数值为 $10\text{-}18 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。这远远高于按本发明方法制得的产品

25 的最大平均热膨胀系数值(约为 $7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)和本发明产品优选的平均热膨胀系数值 $0.4\text{-}5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

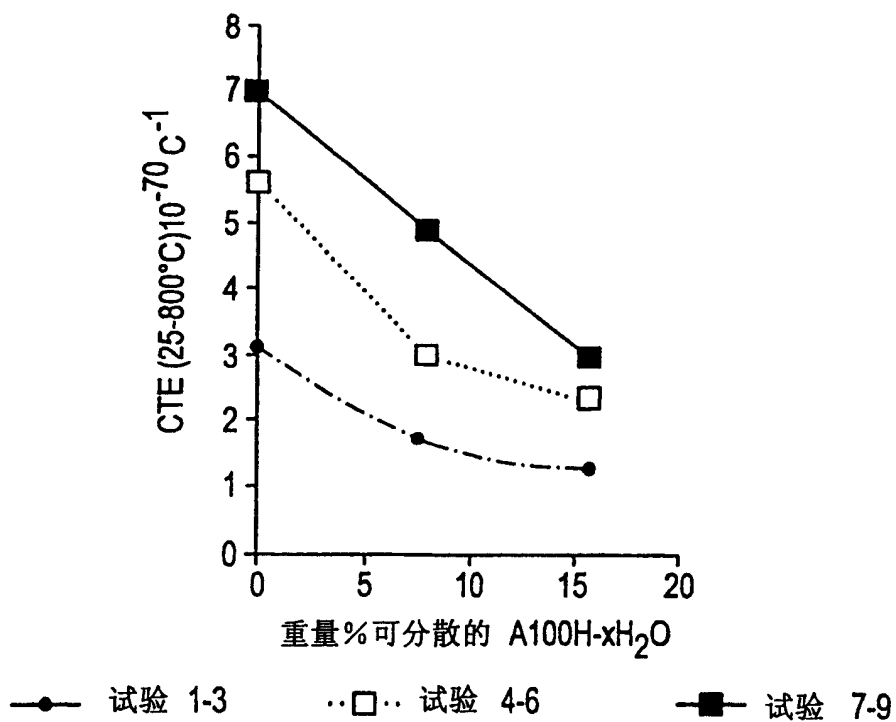


图 1

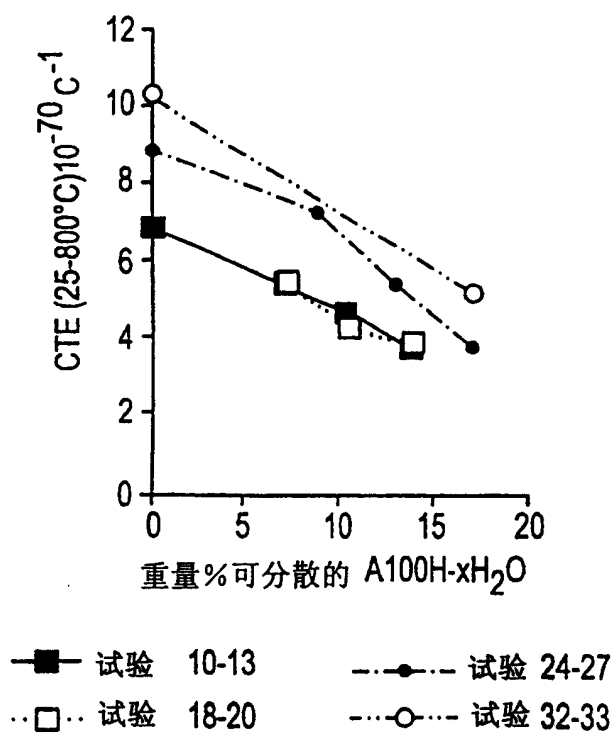


图 2

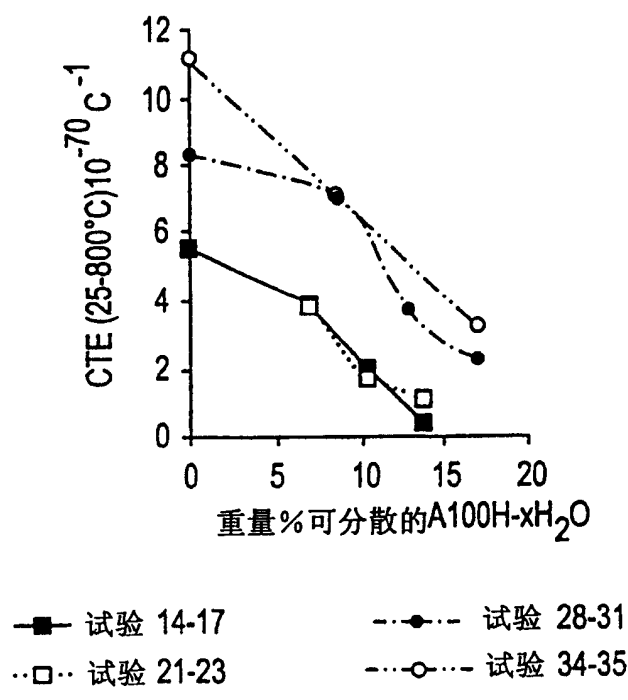


图 3