(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103562154 A
(43)申请公布日 2014.02.05

(21)申请号 201280024776.6
(22)申请日 2012.03.29
(30)优先权数据
61/468,644 2011.03.29 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.11.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/031053 2012.03.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/135401 EN 2012.10.04
(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 D·格罗霍尔 M·L·德赖贝尔比斯 M·T·马伦加
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 吴亦华
(51)Int.Cl.
C04B 35/185(2006.01)
C04B 35/478(2006.01)

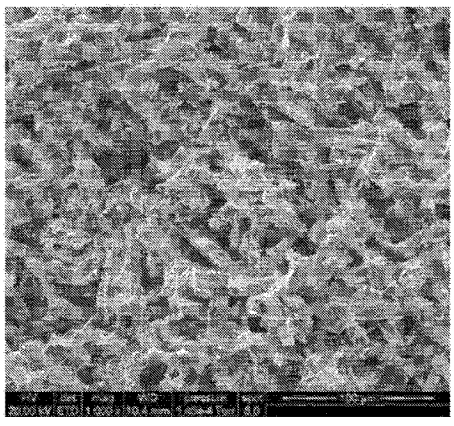
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

制造多孔莫来石-铝假板钛矿复合材料的方法

(57)摘要

在钛的氧化物存在下,通过烧灼针状莫来石体形成针状莫来石和铝假板钛矿的多孔复合材料。在所述方法的一些变化形式中,在形成针状莫来石体时存在钛的氧化物。在其它变化形式中,向之前形成的针状莫来石体施加钛的氧化物。意外的是,所述复合材料的线性热膨胀系数在单独的针状莫来石和铝假板钛矿的线性热膨胀系数中间。认为在针状莫来石针之间的晶粒边界和/或相交点处形成一些铝假板钛矿,而不是仅仅涂布所述针。针状莫来石形成期间存在的氧化钛不显著影响产生高度多孔针状莫来石网络的能力。



CN 103562154 A

1. 多孔复合陶瓷体，其包含散布的和粘结的针状莫来石和铝假板钛矿晶体，其中所述针状莫来石晶体占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的25到95重量%、铝假板钛矿晶体占所述陶瓷体中结晶陶瓷材料的5到75重量%、和其它结晶陶瓷材料占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的0到5重量%。

2. 权利要求1的复合陶瓷体，其通过以5℃/分钟的速率加热样品测量时，在20到800℃的温度范围内具有1.0至5.0ppm℃的CTE。

3. 权利要求1或2的复合陶瓷体，其中所述铝假板钛矿是钛酸铝、钛酸铁铝或钛酸稀土铝。

4. 权利要求1-3任一项的复合陶瓷体，其中所述结晶陶瓷相含有40至80重量%的针状莫来石和15至60重量%的铝假板钛矿。

5. 权利要求1-4任一项的复合陶瓷体，其中所述结晶陶瓷相含有65至85重量%的针状莫来石和15至35重量%的铝假板钛矿。

6. 形成针状莫来石-铝假板钛矿复合体的方法，所述方法包括在钛源的存在下，在1450至1750℃的温度下烧灼针状莫来石体，以产生所述针状莫来石-铝假板钛矿复合体。

7. 权利要求6的方法，其中所述烧灼步骤在氧化气氛中进行。

8. 权利要求6或7的方法，其中通过将所述体加热到1100℃，然后将所述体以5至100℃/小时的速率进一步从1100℃加热到所述加工温度，来进行所述烧灼步骤。

9. 形成针状莫来石-铝假板钛矿复合体的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 形成含有一种或多种铝、硅和钛源的生坯；

(b) 在气态氟源存在下，在足以将所述生坯的一部分转变成氟黄玉的温度下加热所述生坯；

(c) 在使得所述氟黄玉分解以形成除了针状莫来石之外还含有一种或多种钛化合物和一种或多种铝化合物的多孔针状莫来石体的条件下，在850℃至1250℃的温度下进一步加热所述生坯；和

(d) 在1450℃至1750℃的温度下烧灼所述多孔针状体，以引起至少一部分所述钛化合物和至少一部分所述铝化合物反应以形成铝假板钛矿并产生所述针状莫来石-铝假板钛矿复合体。

10. 权利要求9的方法，其中步骤(d)在至少1500℃的温度下进行。

11. 权利要求9或10的方法，其中步骤(d)在氧化气氛中进行。

12. 权利要求9-11任一项的方法，其中在步骤(a)中形成的生坯含有氧化铁。

13. 权利要求9-12任一项的方法，其中在步骤(a)中形成的生坯含有至少1.5摩尔铝原子/摩尔硅原子加上至少两摩尔铝原子/摩尔钛原子。

14. 权利要求9-13任一项的方法，其中通过加热所述体至1100℃，并然后以5至100℃/小时的速率将所述体进一步从1100℃加热至所述加工温度，来进行步骤d)的步骤。

15. 权利要求9-13任一项的方法，其中在步骤(c)形成的多孔针状莫来石体，基于所述体中结晶材料的重量，含有小于3重量%的铝假板钛矿。

16. 权利要求6-15任一项的方法，其中所述针状莫来石-铝假板钛矿复合体在空气中以5℃/分钟的加热速率测量时，在20至800℃的温度范围内具有1.0至5.0ppm/℃的CTE。

17. 权利要求6-16任一项的方法，其中所述复合体具有40至60体积%的孔隙率。

18. 权利要求 6-17 任一项的方法，其中所述复合体在 20 至 800℃的温度范围内具有 2.0 至 5.0ppm/℃的 CTE。

制造多孔莫来石－铝假板钛矿复合材料的方法

[0001] 本申请要求 2010 年 3 月 29 日提交的美国临时申请 No.61/468,644 的优先权。

[0002] 本发明涉及制造多孔莫来石－铝假板钛矿 (mullite-tialite) 复合体的方法。

[0003] 针状莫来石采取高纵横比的针的形式。大量这些针形成高表面积、高孔隙度的结构。所述针状结构提供了机械强度和高孔隙度的组合，这是相当有益的。针状莫来石还具有出色的耐高温性。由于这种性质组合，发现了针状莫来石蜂窝体作为微粒捕集器用于过滤动力设备排放的废气中的烟尘的用途。动力设备可以是活动的或固定的。活动的动力设备的例子是内燃机，例如柴油发动机。固定的动力设备包括电力装置和 / 或蒸汽发生装置。多孔针状莫来石体还可用作催化剂载体，例如汽车催化转化器中贵金属的载体。

[0004] 制造多孔针状莫来石体的便利方式以含有铝和硅原子源的“生坯”开始。通过在氟源存在下加热，成形为具有近似化学式为 $Al_2(SiO_4)F_2$ 的氟黄玉（Fluorotopaz）化合物。氟黄玉然后热分解形成莫来石，所述莫来石的近似化学式为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$。用这种方法形成的莫来石晶体采取大量互连的针的形式。所述针通常直径在 3 和 40 微米之间。互连的针形成多孔结构，其中孔隙占所述莫来石体体积的 40 至 85%。像这些的途径描述于 WO90/01471、WO99/11219、WO03/82773 和 WO04/96729 中。

[0005] 针状莫来石的抗热冲击性略低于对例如微粒过滤器和催化剂载体应用所要求的，主要是由于它的比较高的热膨胀系数，在 20-800℃温度范围内大约是 5.2ppm/ 摄氏度 ($5.2X10^{-6}℃^{-1}$)。热再生期间，在有些动力设备操作中使用的针状莫来石体可能经历在数分钟或甚至数秒的时间内温度升高到数百摄氏度。在这些条件下，抗热冲击性不充分经常导致破裂。通过设计所述过滤器，可能某种程度上改善这个问题。然而，更可取的方式是通过致力于所述陶瓷的材料性质、同时保持其它期望的属性例如高孔隙度和良好的机械完整性来改善抗热冲击性。

[0006] 为了形成莫来石与热膨胀系数低于莫来石的其它陶瓷材料的复合材料，已有各种尝试。

[0007] 因此，例如，莫来石－堇青石复合材料描述于 USP5,079,064、EP0164028、US5,045,514 和 USP5,407,871。这些参考文献中描述的复合材料利用溶胶－凝胶或烧灼途径制造，不产生针状莫来石。这些体的孔隙度一般对于过滤和催化剂载体应用而言不够高，并且达不到针状莫来石结构典型的机械强度与高孔隙度的粘结。在 WO2010/033763 中描述了用于制造针状莫来石和堇青石复合材料的方法。在该方法中，在硅和镁原子源存在下烧灼针状莫来石体，以形成线膨胀系数比单独的针状莫来石低的复合材料。所述针状莫来石本身可以在镁原子源存在下形成，然后烧灼以产生所述复合材料。这种方法可以产生具有良好机械强度和低热膨胀系数的高孔隙度复合材料。

[0008] 另一种已经研究的复合材料是莫来石－钛酸铝复合材料。钛酸铝表现出高度各向异性的热膨胀（即，膨胀沿着结晶轴差异很大）。据认为，这在大的钛酸铝晶体内引起了内应力，其导致当所述材料从产生它的烧灼温度冷却时产生微裂纹。微裂纹进而造成总体热膨胀系数低并因此造成良好的抗热冲击性，这是所期望的，但是也导致机械强度低的缺点。因此，通过与莫来石形成复合材料来提高钛酸铝蜂窝体的机械强度，已经进行了各种尝试。

USP4,855,265、WO2004/011124、WO2006/0021308 和 USP7,071,135 都例示了这种方法。在每个例子中，都通过烧灼含有铝、硅和钛原子（以及在有些例子中还有铁或稀土原子）的氧化物前体得混合物来形成所述复合材料。这种方法不产生针状莫来石。因此，通过使用牺牲型致孔剂和 / 或使用大粒度前体，赋予所述复合材料孔隙度。如前所述，利用这种方式难以获得具有高孔隙度、高度互连的孔隙、足够的机械强度和抗热冲击性的复合材料。

[0009] 希望提供一种针状莫来石体，它具有有用的高孔隙度、良好机械强度和低线性热膨涨系数（CTE）的组合。还需要可以制备这样的多孔针状莫来石体的方法。

[0010] 本发明在一个方面是包含散布的和粘结的针状莫来石和铝假板钛矿晶体的多孔复合材料陶瓷体，其中所述针状莫来石晶体占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的 25 至 95 重量 %，所述铝假板钛矿晶体占所述陶瓷体中结晶陶瓷材料的 5 至 75 重量 %，以及其它结晶陶瓷材料占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的 0 至 5 重量 %。

[0011] 结晶陶瓷材料优选占复合陶瓷的至少 50 重量 %，更优选至少 75 重量 %。所述陶瓷体优选至少部分是针状形态的。

[0012] 对本发明来说，术语“铝假板钛矿”用于指结晶钛酸铝（近似经验式 Al_2TiO_5 或，等同于 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$），以及在所述结晶结构内含有铁和 / 或稀土金属原子的结晶钛酸铁铝和结晶钛酸稀土铝。

[0013] Fe^{3+} 原子可以取代钛酸铝晶格内的铝原子。Fe_2TiO_5（假板钛矿）与钛酸铝是同晶型的；这两种材料在相同的空间群内结晶并有相似的晶格尺寸。因此可以形成 Al_2TiO_5—Fe_2TiO_5 固溶体。对本发明来说，结晶钛酸铁铝被认为是“铝假板钛矿”。这些钛酸铁铝可以被认为是晶格中的一些 Al^{3+} 离子被 Fe^{3+} 离子置换的钛酸铝，或者作为 Al_2TiO_5—Fe_2TiO_5 固溶体。当铝假板钛矿是钛酸铁 - 铝时，优选所述铝假板钛矿含有不超过约 0.33 摩尔铁原子 / 摩尔铝原子。更优选的量是 0.02 至 0.25 摩尔铁 / 摩尔铝原子，更加优选的量是 0.025 至 0.1 摩尔铁 / 摩尔铝原子。

[0014] 类似地，对本发明来说，结晶钛酸稀土铝也被认为是“铝假板钛矿”。这些钛酸稀土铝可以被认为是其中一些铝原子被稀土金属原子置换的 Al_2TiO_5 材料，或者作为 Al_2TiO_5—RE_2TiO_5 固溶体，其中“RE”是指稀土金属原子。当所述铝假板钛矿含有稀土原子时，优选所述铝假板钛矿含有不超过约 0.33 摩尔稀土原子 / 摩尔铝原子。更优选的量是 0.025 至 0.1 摩尔稀土原子 / 摩尔铝原子。

[0015] 在一些实施方式中，针状莫来石晶体占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的 40 至 80 重量 %，并且铝假板钛矿晶体占 15 至 60 重量 %。在其它实施方式中，针状莫来石晶体占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的 50 至 80 重量 %，并且铝假板钛矿晶体占 20 至 50 重量 %。在另外的其它实施方式中，针状莫来石晶体占所述复合陶瓷体中结晶陶瓷材料的 65 至 80 重量 %，并且铝假板钛矿晶体占 15 至 35 重量 %。

[0016] 其它结晶陶瓷材料，如果确实存在的话，优选占不超过所述结晶陶瓷体重量的 2%。这样的其它结晶材料可以包括，例如，各种形式的二氧化硅例如方英石或鳞石英、不完全反应的产物例如假蓝宝石和尖晶石、残留的 TiO_2 或钛的其它氧化物等等。结晶二氧化硅相，尤其是方英石，通常是不合需要的。方英石在 200-250℃的范围内经历结晶相变，伴随有体积膨胀。这加到所述复合材料的 CTE 上，进而可以降低所述材料的抗热冲击性。最优选地，所述复合陶瓷体中的结晶陶瓷材料包含方英石、尖晶石和假蓝宝石中的每种不超过 1%，尤

其不超过 0.5%。

[0017] 所述复合材料(包含针状莫来石和铝假板钛矿)中存在的结晶组分及相对比例可以利用粉末 X- 射线衍射法确定。钴或铜 X- 射线源是合适的。如果想要提高信号强度,可以旋转样品。通过将所述 X- 射线衍射图谱与已知的材料谱进行匹配,可方便地进行针状莫来石、铝假板钛矿及其他结晶材料的存在的定性分析。可商购的软件包例如 9.3 版 Jade 软件(可得自 Material Data Incorporated)或与其等效的软件包便于执行这样的定性分析。可以使用全谱拟合定量分析法,例如由 R.J.Hill&C.J.Howard 在 J.Applied Crystallography20,467(1987) 中所描述的,来进行定量分析以确定针状莫来石、铝假板钛矿及其他结晶材料的相对量。全谱拟合定量分析还使用可商购的软件包例如 9.3 版 Jade 软件(可得自 Material Data Incorporated)或等效软件包进行。

[0018] 所述复合陶瓷体可以含有一个或多个非晶相,其优选占所述复合陶瓷体总重量的不超过 10% 并更加优选不超过 5%。非晶相可以完全或部分散布于所述结晶材料。

[0019] 散布在所述复合陶瓷体中的个体针状莫来石和铝假板钛矿晶体通常将具有不大于 1mm 的最大尺寸,并且在一些实施方式中这些晶体具有不大于 500μm、更加优选不大于 100μm 的最大尺寸。个体针状莫来石和铝假板钛矿晶体通常至少一个尺寸将是至少 10nm,更优选至少 50nm。所述针状莫来石和铝假板钛矿晶体可以直接彼此粘结,或通过例如非晶相和 / 或另一种结晶材料间接粘结。在一些实施方式中,至少部分铝假板钛矿晶体位于针状莫来石晶粒边界之间。

[0020] 除非铝假板钛矿含量非常低,所述复合陶瓷体在大多数情况下热膨胀系数(CTE)比只有针状莫来石的低。CTE 通常随着铝假板钛矿含量增加而降低。在 20 至 800℃的温度范围内,所述复合陶瓷体的 CTE 值经常不大于 5ppm/℃。在高铝假板钛矿含量下,CTE 在该范围内可以低到 1ppm/℃或甚至更低。在一些实施方式中,在 20 至 800℃的温度范围内,CTE 可以从 1.0 至 5.0ppm/℃,从 2.0 至 5.0ppm/℃,或从 3.0 至 5.0ppm/℃。对本发明来说,样品在该温度范围内以 5℃ / 分钟的速率在空气中加热时,通过测量它的长度改变来确定 CTE。CTE 使用膨胀计例如 Du Pont 的 2940 型或等效装置来测量。

[0021] 非常希望通过形成铝假板钛矿相来大幅降低 CTE,但是这是不能预料的,因为连续针状莫来石结构或者作为起始材料使用或者形成为中间体。在这样的情况下向这样的连续结构添加铝假板钛矿不能预期导致 CTE 明显降低,因为预料 CTE 将受针状莫来石针状结构的连续性质的支配。仅在这样的连续莫来石针状结构中的针状莫来石晶体表面上随机形成的铝假板钛矿预期将对复合材料整体的 CTE 影响甚微。在这样的结构中,由于针状莫来石的结构的预期连续性,预计混合物的规则将不适用,因为 CTE 主要由所述复合材料的一种组分、即针状莫来石针状结构控制。但是,并且意外地,一些铝假板钛矿显现出至少部分在针状莫来石晶粒边界之间形成,可能是在个体针状莫来石针的相交处集中。虽然本发明不限于任何理论,但在晶粒边界之间形成的铝假板钛矿被认为通过破坏针状莫来石针状结构的连续性而造成 CTE 降低。这可以解释所述复合材料的 CTE 与起始针状莫来石结构的 CTE 相比降低。

[0022] 本发明的另一个优点是保留了针状莫来石中间体的大量多孔和针状结构。因此所生成的陶瓷体是多孔的,并且在大多数情况下是高度多孔的,通过水银孔率法测定,孔隙度的可能范围从 30 至多达 85 体积 %,并且更通常,范围从 45 至 75% 或从 48 至 65% 或甚至从

48 至 60%。针状莫来石的针状形态倾向于保留在所述体内，虽然随着铝假板钛矿含量增加，所述针状性质趋于降低。所述复合材料由于它们的高孔隙度，可用于过滤和催化剂载体应用。

[0023] 所述复合材料还具有在等值孔隙度下通常高于单独多孔铝假板钛矿的机械强度。

[0024] 本发明的又一个优点是所述体的表面倾向于更光滑，即，相比于不含显著水平的铝假板钛矿的常规针状莫来石体的情况，更少的针状莫来石针倾向于从所述体的表面延伸，或从所述体表面平均延伸的距离较短。这种效果即使在可比的孔隙度下也经常能看出，使得得到表面平滑度不以孔隙度为代价。这在过滤器应用中可能是很重要的，因为突出的针可降低气流并反之增加过滤器的压降。

[0025] 本发明还是形成针状莫来石 - 铝假板钛矿复合体的方法，所述方法包括在钛原子源的存在下，在 1450 至 1750℃的温度下烧灼针状莫来石体，以产生所述针状莫来石 - 铝假板钛矿复合体。

[0026] 针状莫来石体可以预先产生，然后与一种或多种铝和钛原子源相结合并烧灼，以产生所述体。然而，通常优选在铝假板钛矿前体（即，钛原子源和超过产生所述针状莫来石需要量的过量铝原子源）存在下形成所述针状莫来石体。因此，在某些实施方式中，本发明是形成针状莫来石 - 铝假板钛矿复合体的方法，所述方法包括以下步骤：

[0027] (a) 形成含有一种或多种铝、硅和钛原子源的生坯；

[0028] (b) 在气态氟源存在下，在足以将所述生坯的一部分转变成氟黄玉的温度下加热所述生坯；

[0029] (c) 在使得所述氟黄玉分解以形成除了针状莫来石之外还含有一种或多种钛化合物和一种或多种铝化合物的多孔针状莫来石体的条件下，在 850℃至 1250℃的温度下进一步加热所述生坯；和

[0030] (d) 在 1450℃至 1750℃的温度下烧灼所述多孔针状体，以引起至少一部分所述钛化合物和至少一部分所述铝化合物反应形成铝假板钛矿并产生所述针状莫来石 - 铝假板钛矿复合体。

[0031] 图 1 是如实施例 4 所述的本发明陶瓷体的实施方式的显微照片。

[0032] 图 2 是如实施例 4 所述的本发明陶瓷体的一部分表面的显微照片。

[0033] 在本发明的优选实施方式中，所述复合材料是从至少部分由一种或多种铝、硅和钛源构成的生坯形成的。如果所述铝假板钛矿是钛酸铁铝或钛酸稀土铝的话，还存在铁和 / 或稀土源。所述生坯然后反应形成针状莫来石，并进一步反应形成针状复合莫来石 - 铝假板钛矿体。

[0034] 铝源可以是例如有机铝化合物例如醇化铝、卤化铝、硝酸铝、氯酸铝、碳酸铝、硅酸铝、羧酸铝例如乙酸铝、或优选的氧化铝。铝的氧化物包括任何各种晶型的氧化铝（经验式大致为 Al_2O_3），包括 α -、δ -、η -、θ -、κ -、γ -、或 χ - 形式，以及天然存在的氧化铝矿物例如刚玉。

[0035] 硅源可以是，例如，硅氧烷化合物或氧化硅。硅的氧化物包括结晶二氧化硅（例如石英粉）、火成二氧化硅及经验式大致为 SiO_2 的其它二氧化硅材料。

[0036] 钛源可以是，例如，硝酸钛、氯酸钛、碳酸钛或硅酸钛、羧酸钛例如乙酸钛、醇化钛、卤化钛、或氧化钛。钛的氧化物包括经验式为 TiO_2 的任何和所有形式的二氧化钛，包括金红

石、锐钛矿、板钛矿、类高压单斜晶斜锆石形式和类高压正交晶 α-PbO_2 形式、和合成形式的二氧化钛例如单斜晶、四方晶和正交晶形式。钛的低氧化物也可用，“低氧化物”是指钛-氧化合物中氧原子与钛原子的比率小于 2:1 的钛-氧化合物。这样的低氧化物的例子包括 Ti_3O_5、Ti_4O_7 等。

[0037] 合适的铁源包括卤化铁、氟化铁、硝酸铁、氯酸铁、碳酸铁、硅酸铁、羧酸铁例如乙酸铁、醇化铁、和氧化铁例如氧化铁 (II) (FeO，方铁矿)、氧化铁 (II，III) (Fe_3O_4，磁铁矿)、氧化铁 (III) (Fe_2O_3，包括 α-Fe_2O_3 (赤铁矿)、β-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3 (磁赤铁矿)和 ε-Fe_2O_3)，以及其它天然存在或合成的氧化铁。

[0038] 合适的稀土氧化物源包括稀土元素的各种卤化物、硝酸盐、氯酸盐、碳酸盐、硅酸盐、羧酸盐、醇化物和氧化物。稀土可以是，例如，La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb、Y 和 Sc，及其两种或更多种的混合物。

[0039] 一种或多种混合化合物(即，含有选自铝、硅、钛、铁和稀土金属的至少两种不同原子的化合物)可以存在，如果存在的话，可以形成全部或部分的各种相应元素的源。因此，例如，单一材料例如水合硅酸铝可以满足对铝氧化物的全部或部分需求和对硅氧化物的全部或部分需求。这样的水合硅酸铝的例子包括各种粘土、莫来石和各种沸石。钛酸铝可以满足对铝氧化物的全部或部分需求和对钛氧化物的全部或部分需求。钛酸铝铁或钛酸铝稀土可以满足对铝氧化物的全部或部分需求、对钛氧化物的全部或部分需求和对铁或稀土金属氧化物的全部或部分需求。钛铁矿($FeTiO_3$)可以用作铁和钛二者的源。

[0040] 一种有用的生坯含有氧化铝、二氧化硅，以及二氧化钛与钛酸铝中的至少一种。另一种有用的生坯含有莫来石，以及二氧化钛与钛酸铝中的至少一种。在任一个实例中，所述生坯还可以含有铁的氧化物和/或至少一种稀土氧化物。

[0041] 再一种生坯包含至少一种可以至少部分煅烧的硅酸铝粘土(例如球土)、氧化铝、滑石、二氧化钛和任选的氧化铁和/或一种或多种稀土氧化物。在一种特别优选的实施方式中，所述生坯含有新鲜的球土、煅烧粘土、氧化铝、滑石、二氧化钛和任选的氧化铁和/或一种或多种稀土氧化物。

[0042] 生坯中起始材料的比率取决于产物中想要的针状莫来石和铝假板钛矿的相对比例。这些比例主要由以下因素决定：(1) 起始体中硅原子摩尔数与钛原子摩尔数的比率，和 (2) 在生坯加工成最终的复合体时铝假板钛矿形成反应完成的程度。

[0043] 理论上，含有摩尔比为约 0.28:1 的硅和钛原子(二者都以氧化物的形式)的生坯，将产生含有重量比为 25:75 的针状莫来石和铝假板钛矿的复合体。该估算假设了存在足够的铝源(和铁或稀土源，如果要形成钛酸铝铁或钛酸铝稀土的话)并且所有起始材料都转变成针状莫来石和铝假板钛矿。在同样的假设下，含有摩尔比约 16.5:1 的硅和钛原子的生坯理论上将产生含有重量比为 95:5 的针状莫来石和铝假板钛矿的复合体。硅：钛摩尔比为 0.56:1、0.85:1 和 3.4:1 理论上分别产生重量比为 40:60、50:50 和 80:20 的针状莫来石和铝假板钛矿。

[0044] 然而，现已发现，根据起始材料的组成，所述反应往往产生的铝假板钛矿比预期的少。这可能是由于一种或多种含钛玻璃相的形成。还可能是在所述过程期间有些钛反应形成气态物质，其从所述体逸出。例如，二氧化钛可以与 SiF_4 反应以产生 TiF_4，它在反应条件下是气态的，因此可以导致钛的损失和在所述体中形成的铝假板钛矿的量的相应减少。然

而，钛通过形成气态物类的损失相信是少的。

[0045] 因此，通常优选在所述生坯中包含的钛源比理论上需要的更多，以获得给定的目标铝假板钛矿含量。在所述生坯中合适的硅原子与钛原子摩尔比是约 0.25:1 至约 15:1。更优选的摩尔比是 0.5:1 至 3:1。如前所述，优选硅和钛以氧化物的形式提供。

[0046] 铝源优选，基于硅原子和钛原子的量，以至少化学计算量存在于生坯中。化学计算量是在其中铝假板钛矿是钛酸铝铁或钛酸铝稀土的情况下足以提供至少 1.5 摩尔铝原子 / 摩尔硅原子加上至少 1.5 摩尔铝原子 / 摩尔钛原子的量，或者在其中铝假板钛矿是钛酸铝的情况下为至少 2.0 摩尔铝原子 / 摩尔钛原子。优选在所有情况下，所述生坯含有（优选以氧化物的形式）至少 1.5 摩尔铝原子 / 摩尔硅原子加上至少两摩尔铝原子 / 摩尔钛原子。更优选所述生坯中存在过量的铝原子。

[0047] 铁源，如果存在的话，通常在生坯中的存在量要提供最多 0.33、更优选 0.02 至 0.25 和更加优选 0.025 至 0.1 摩尔铁原子 / 摩尔钛原子。

[0048] 稀土源，如果存在的话，通常在生坯中的存在量要提供最多 0.33、更优选 0.025 至 0.1 摩尔稀土原子 / 摩尔钛原子。

[0049] 所述各种铝、硅和二氧化钛源占生坯的 55 至约 100 重量 %，优选 80 至 99 重量 %，所述生坯重量不包括可能存在的任何液体、有机材料和致孔剂。

[0050] 所述生坯可以含有各种其它材料例如烧结助剂，各种杂质例如天然粘土起始材料中存在的杂质，或 Ca、Na、K、B、或 Y 中一种或多种的氧化物，或在空气中加热时形成氧化物的一种或多种前述物质的化合物。如果不是氧化物，所述化合物可以是例如氯化物、氟化物、硝酸盐、氯酸盐、碳酸酯或硅酸盐、或羰酸盐例如乙酸盐。如果所述化合物含有硅（例如硅酸盐），由所述化合物提供的硅量在计算生坯中铝 - 硅比率和钛 - 硅比率中应该考虑在内。如果使用，所述化合物适合占生坯重量的至少 0.01、优选至少 0.1、更优选至少 0.5 并甚至更优选至少 1%，所述生坯重量不包括可能存在的任何液体、有机材料和致孔剂在内。它可以占多达生坯重量的 12%，但是优选占生坯重量的最多 10、更优选最多约 5 和甚至更优选最多 2%，所述生坯重量不包括可能存在的任何液体、有机材料和致孔剂在内。

[0051] 粘合剂可以、并优选与所述其它材料混合，以帮助在将起始材料的粒子粘结在一起直到所述生坯被烧灼。所述粘合剂适合是可溶于水或某些其它溶剂的有机聚合物。优选的粘合剂类型是水溶性有机聚合物，尤其是纤维素醚，例如甲基纤维素。一般而言，所述粘合剂可以占生坯重量的约 1 至约 10%。更优选的量是约 2 至 8 重量 %。

[0052] 所述生坯还可以含有一种或多种致孔剂。致孔剂是颗粒状材料，它在加热步骤的条件下燃烧或热降解（优选在 1100℃或低于 1100℃的温度下），产生气态的燃烧或降解产物。优选的致孔剂包括碳或石墨粒子。粒度如上所述的碳和石墨粒子可从许多来源商购。碳和石墨粒子的一个合适的来源是新泽西州 Asbury Carbons, Inc. 的 Asbury。所述碳或石墨粒子优选碳含量为至少 80 重量 %，更优选至少 90 重量 %，甚至更优选至少 95 重量 %，和更加优选至少 98 重量 %。

[0053] 以基本上所述最终部件要求的形状和尺寸形成所述生坯。

[0054] 生坯通过形成起始材料的混合物并使其成形而制成。所述生坯可以使用任何合适的方法制备。可以使用湿法或干法。湿法是优选的。在湿法中，载液例如水或有机液体与起始材料掺合，形成可以通过挤塑或模制技术加工的粘稠的油灰状料（putty）或糊料。醇、二

醇、酮、醚、醛、酯、羧酸、羧酰氯、酰胺、胺、腈、硝基化合物、硫醚、亚砜、砜等是合适的载液，但是水是最优选的。载液的量可以影响所述复合材料的孔隙率，因为载液量越大，占生坯的体积越多。当除去载液时，可以在之前被载液占据的空间中形成孔隙，增加所述复合材料的孔隙率。增加载液的量还可以增加所述部件当其从生坯转变为完成的复合材料时的收缩量。因此，载液的量可以是工艺变量，可以控制它从而在一定程度上影响最终产物的某些性质。

[0055] 起始材料可以利用球磨、带掺合、立式螺杆混合、V- 掺合、磨碎或任何其它合适的技术混合在一起。混合的材料然后利用例如如注射成型、挤塑、等静压压制、注浆成型、辊轧实、流延成型等方法形成为想要的形状。合适的方法描述于 J.,Reed 的 Introduction to the Principles of Ceramic Processing，第 20 和 21 章，Wiley Interscience,1988 中。粘合剂可以在生坯转变成氟黄玉和然后转变成针状莫来石和铝假板钛矿之前烧尽。

[0056] 如果存在粘合剂或其它有机材料或致孔剂，或使用湿法来产生生坯，则所述生坯应该被干燥并且所述有机材料和 / 或致孔剂应该烧尽。所述生坯可以在进行莫来石化反应之前煅烧。在干法制造的生坯上也可以进行煅烧。这些步骤通过在真空下或在惰性气氛例如氮气或稀有气体中加热所述生坯而进行。除去粘合剂和致孔剂可以在 300 至 900℃的温度下进行。煅烧发生在至少 1000℃、最多 1400℃的温度下。进行煅烧步骤的时间段足以增加所述生坯的断裂强度。所需的时间量将多少依赖于部件的尺寸和孔隙率。通常，从 15 分钟到 5 小时是足够的。

[0057] 在所述方法的某些实施方式中，除去有机物和致孔剂之后，所述生坯在三步骤过程中被部分转变成针状莫来石和然后部分转变成铝假板钛矿。在第一步骤中，在包含含氟化合物的工艺气体存在下加热所述生坯。该步骤从一部分起始材料形成氟黄玉。在第二步骤中，氟黄玉分解，形成针状莫来石。在第三步骤中，所述体在氧化气氛中进一步加热，以从钛的氧化物、一部分含铝化合物和铁和 / 或稀土化合物（如果存在）产生铝假板钛矿。结果是针状莫来石和铝假板钛矿的复合材料。这种复合材料可以含有 25 重量 % 或更多的非结晶材料。除针状莫来石和铝假板钛矿以外，所述结晶相可以含有最多 5 重量 % 的无机结晶材料。

[0058] 第一氟黄玉形成步骤通过在含有含氟化合物的工艺气体存在下加热生坯来进行。所述含氟化合物适合是 SiF_4、AlF_3、HF、Na_2SiF_6、NaF、NH_4F、含氟烃气体，或其任何两种或更多种的一些混合物。SiF_4 是优选的。该步骤期间的温度可以从 700℃至高达 1200℃。然而，在该步骤期间，优选 900℃或更低、尤其是 800℃或更低的温度，因为在更高的温度下，氟黄玉分解反应占优势。所述较低的温度允许氟黄玉的形成与氟黄玉转变成莫来石的分解反应分开发生。通常优选在真空下或惰性气氛例如氮气或稀有气体中加热所述生坯，直到它达到至少 500℃的温度。然后，将所述含氟化合物引入炉子，继续加热直到达到氟黄玉形成步骤要求的温度。

[0059] 氟黄玉形成反应期间的工艺气体可以含有高达 100% 的所述含氟化合物，但是也可能使用含有 80 至 99 重量 %、尤其是 85 至 95 重量 % 的所述含氟化合物，其余是从起始材料中所含的杂质或从氟黄玉形成或针状莫来石形成反应中形成的各种气态副产物。

[0060] 工艺气体流可以在氟黄玉形成步骤期间在炉子中设立。这可以通过向含氟化合物可能已经耗尽的烘箱区域补充所述含氟化合物，促进在一起加工的单个体之间、和在有些

情况下甚至在单个体内的反应速率更均一。

[0061]

[0062] 整个第一反应步骤期间炉子中的含氟化合物的分压可以被调节或保持到想要的水平，和 / 或在所述反应过程中可以允许变动。控制含氟化合物的分压允许对反应速率的一定控制，这进而允许对氟黄玉形成步骤期间一个或多个生坯的温度的一定控制。在反应的早期，当含氟化合物的消耗可以与其进给所述反应的速率大致相同时，所述含氟化合物的分压可以低到 0 托。至少在氟黄玉形成反应的后期期间，反应容器反而可以保持在预定的含氟化合物分压下。

[0063] 形成氟黄玉之后，在使得氟黄玉分解形成针状莫来石的条件下加热所述体。氟黄玉通过进一步增加反应温度、降低所述含氟化合物的分压、或通过二者的一定组合被分解。氟黄玉在它分解时释放四氟化硅气体。这个过程是吸热的。在氟黄玉分解步骤期间达到的温度优选至少 900℃，并可以高达 1200℃。更优选的温度是至少 1050℃，或至少 1100℃。所述体应该保持在该温度下直到完成氟黄玉分解。当所述体不再释放四氟化硅时，所述分解反应完成。所述分解加热步骤可以在氟黄玉形成步骤之后立即进行，不用冷却所述体。或者，可以冷却所述含氟黄玉体，然后重新加热以执行氟黄玉分解步骤。

[0064] 氟黄玉分解反应通常在非氧化气氛中进行。所述含氟化合物在该步骤期间可以存在于工艺气体中，但是其分压有利地不大于 755 托（100kPa）并且可以是任何更低的值，包括 0 托。所述含氟化合物的分压可以用作工艺变量，以控制在该步骤期间形成的莫来石针的大小。优选在不含所述含氟化合物或者含有分压不超过 250 托（33.2kPa）、优选 50 至 250 托（6.7 至 33.2kPa）或从 50 至 150 托（6.7 至 20kPa）的含氟化合物的气氛中，进行该第二步骤。

[0065] 随着氟黄玉分解，在体中形成针状莫来石晶体。针状莫来石晶体在接触点处粘结在一起，形成总体几何形状和尺寸与所述生坯基本相同的多孔物质。所述针状莫来石晶体的纵横比通常是至少 5，优选至少 10，更优选至少 20。所述晶体可以具有 3 至 40 微米的平均粒径。

[0066] 在氟黄玉分解反应结束时，所述体含有主要含针状莫来石的结晶相。所述结晶相可以包含二氧化钛，并且如果在起始生坯中存在氧化铁和 / 或稀土氧化物的话，还可以包含各种铁钛氧化物和 / 或稀土钛氧化物。这些各种钛氧化物倾向于包含低价氧化物例如 Ti_3O_5、Ti_4O_7、Fe_2TiO_5、$Fe_3Ti_3O_{10}$ 等等，但是可以存在一些 TiO_2。此时的体还可以含有非晶相，所述非晶相可以包含铝和 / 或钛的各种化合物。在氟黄玉分解反应结束时得到的体通常含有很少的（通常小于所有结晶材料的 5%，更优选小于 3%）或没有铝假板钛矿，即使在生坯中存在铝假板钛矿作为起始材料的那些情况下。在所述方法的该阶段的所述体具有针状莫来石典型的多孔结构。所述结构中的针状莫来石采取细长的针形状，在它们的相交点处连接在一起。

[0067] 进一步加热这种针状莫来石体以产生铝假板钛矿。这可在完成氟黄玉分解步骤之后立即进行，不用冷却所述体。或者，所述体可以在氟黄玉分解步骤之后冷却，然后重新加热。后一方式是有利的，因为由于气氛的差异，所述步骤通常在不同的设备中和 / 或不同的时间下进行。

[0068] 铝假板钛矿形成步骤期间的温度适合从 1450 至 1750℃。当所述温度是至少

1475℃或更优选至少1500℃时，可见到较高的向铝假板钛矿的转化率。虽然在低到1400℃(和也许更低)的温度下观察到铝假板钛矿形成，但现已发现当温度为至少1450℃时倾向于获得较低CTE复合材料。该步骤期间优选的上限温度是1600℃。

[0069] 现已发现，在铝假板钛矿形成步骤期间所述体温度升高的速率影响所生成的复合材料的尺寸稳定性。当所述体迅速达到所述加工温度时，有时可见扭曲，尤其是在所述体从约1100℃加热直至所述加工温度时。现已发现，如果至少在跨1100℃到加工温度的温度范围内以稍慢的速率加热所述体，可以明显降低这种扭曲。因此，在优选的实施方式中，如下进行铝假板钛矿形成步骤：将所述体以任何合适的加热速率加热到约1100℃，然后以稍低的速率，例如5至100℃/小时、更优选5至75℃/小时和更加优选25至60℃/小时，将所述体进一步从1110℃加热到所述加工温度。如果需要，所述体可以在相似的低速率下从较低的温度(例如从低于50℃)加热到1100℃。

[0070] 所述铝假板钛矿形成步骤优选在氧化气氛下进行。氧化气氛可以是例如空气、富氧空气、纯氧、或优选含有至少15重量%分子氧的其它气氛。所述气氛可以含有一些水分以便于在该步骤期间除去残余的氟。该加热步骤期间，存在于所述方法的该阶段的含钛化合物与所存在的含铝化合物(可以包括针状莫来石)反应，形成铝假板钛矿。如果存在铁或稀土化合物，这些也可以在这个阶段与钛和铝化合物反应，形成含铁或稀土的铝假板钛矿。优选继续所述加热步骤，直到铝假板钛矿占所述体中结晶材料重量的至少5%，更优选至少15%。在一些实施方式中，继续所述加热步骤，直到铝假板钛矿占所述结晶材料重量的至少35%。可以继续所述加热步骤，直到铝假板钛矿占所述体中结晶材料重量的多达60%，或者在一些实施方式中最多50%。可以继续所述加热步骤，直到所述体在所述体中含有至少75重量%、更优选至少90重量%和更加优选至少95重量%的结晶材料。

[0071] 在所生成的复合体中通过粉末X-射线衍射发现的铝假板钛矿的比例经常稍低于从生坯的组成预测的比例。如之前所述，这可能是由于钛化合物的不完全反应或在氟黄玉形成或氟黄玉分解步骤期间通过形成气态反应产物的损失所致。

[0072] 从所述复合材料除去残余的氟可能是必要的或希望的。这通过将所述复合材料加热到至少1200℃、例如1200至1460℃的温度一段时间而方便地实现。该加热步骤优选在含有一些水的气氛、例如湿空气或含有一定量水分的其它惰性气氛存在下进行。所述气氛中需要的水量通常不大，环境湿度通常足够。该加热步骤可以与之前描述的铝假板钛矿形成步骤同时进行，这是优选的，因为这样做消除了分离加工步骤和相关的成本。

[0073] 在所述方法的变化形式中，多孔、针状莫来石体在基本上没有钛原子源下以任何方便的方式形成。通常，这是通过形成含有铝和硅原子源的生坯、在SiF_4存在下加热它以形成氟黄玉、然后分解所述氟黄玉以形成针状莫来石体而进行的。然后向所述针状莫来石体施加钛源，并在惰性气氛中将所述体加热到1450-1750℃。所述体可以在这个温度下保持1至20小时或更多的时间段，优选最多12小时并更优选5至小时。在一些实施方式中，在进行该加热步骤之前，还可以向所述针状莫来石体施加一种或多种铝源、一种或多种铁源和一种或多种稀土元素源。这个步骤期间，至少一部分钛源反应形成铝假板钛矿，其可以含有铁和/或稀土；需要的铝由针状莫来石或添加的铝源提供。向针状莫来石体施加各种反应物的便捷方式是将所述体浸泡在的粒子浆液或氧化物溶液中，然后如果需要的话在升高的温度下干燥。这个步骤可以根据需要多次进行以提供期望量的反应物。

[0074] 所述方法的任一种变化形式的产物都保留了针状莫来石体孔隙率的很大部分。所述体在铝假板钛矿形成之后保留了针状莫来石的针状结构，虽然随着铝假板钛矿含量增加，莫来石针的结构趋于变得不是太好限定。然而，即使铝假板钛矿含量相当高，所述复合材料仍保留了它的孔隙率的很大部分。

[0075] 通过水侵法测量，所述复合材料的开孔率可以在 30 至多达 85 体积％的范围，更通常从 45 至 75％或从 48 至 65％或从 48 至 60％的范围。用于制造针状莫来石的起始材料、尤其是硅源和载液量的选择，可影响所述复合材料的孔隙率。当火成二氧化硅用作硅源时，孔隙率可以比当使用等重量的粉状石英高最多 50％。据认为这是由于在制造生坯时，需要大量载液将火成二氧化硅分散到其它材料中。当使用石英粉作为硅源时，高于约 50％的孔隙率通常需要生坯中存在致孔剂，特别是当合成中使用了除火成二氧化硅以外的二氧化硅源时。孔隙率还倾向于随着铝假板钛矿含量增加而有某种程度的降低。

[0076] 体积平均孔径通常小于 50μm，并且经常在 1 和 30μm 之间并优选从 10 至 25μm。孔径使用水银孔率法测量。

[0077] 所述产物通常具有比孔隙率相当的针状莫来石体低的 CTE。在 20 至 800℃范围内测量，所述产物经常具有不超过 5ppm/℃的 CTE。所述 CTE 倾向于随着铝假板钛矿含量增加而降低。通过之前描述的膨胀计法测量，本发明的复合材料在 20 至 800℃范围内，CTE 可以从 1.0 至 5.0ppm/℃、从 2.0 至 5.0ppm/℃、或从 3.0 至 5.0ppm/℃。

[0078] 所述复合体还倾向于具有针状莫来石和铝假板钛矿的机械性质中间的机械性质。

[0079] 根据本发明制造的针状莫来石－铝假板钛矿复合体可用于各种过滤应用，和／或作为各种类型的功能材料的载体，所述功能材料中催化剂特别受关注。所述复合体的热稳定性使得它们很适合高温应用，例如处理活动或固定动力设备的废气。

[0080] 所述复合体可以用作微粒过滤器，尤其是用于除去动力设备（活动或固定）废气中的微粒物质。这种类型的具体应用是内燃机、尤其是柴油发动机的烟尘过滤器。

[0081] 功能材料可以利用各种方法应用于所述复合体。所述功能材料可以是有机或无机的。无机功能材料例如金属和金属氧化物特别受关注，因为它们中许多具有合乎需要的催化性质，起到吸附剂的作用或执行一些其它需要的功能。将金属或金属氧化物引入到所述复合体上的一种方法是通过用金属的盐或酸的溶液浸渍所述体，然后加热或以其它方式除去溶剂，以及如有必要，煅烧或以其它方式分解所述盐或酸以形成想要的金属或金属氧化物。

[0082] 因此，例如，为了提供其上可以沉积催化或吸附材料的较高表面积，经常施加氧化铝涂层或其它金属氧化物的涂层。通过用胶态氧化铝浸渍所述复合体，然后，通常利用将气体通过所述浸渍体进行干燥，可以沉积氧化铝。这种程序可以根据需要进行重复，以沉积期望量的氧化铝。其它陶瓷涂层例如二氧化钛可以通过类似的方式施加。

[0083] 金属例如钡、铂、钯、银、金等可以通过用所述金属的可溶盐例如硝酸铂、氯化金、硝酸铑、四氨合硝酸钯、甲酸钡浸渍所述体（其优选涂有氧化铝或其它金属氧化物），然后干燥并优选煅烧，从而沉积在所述复合体上。用于动力设备废气流、尤其是用于汽车的催化转化器可以用这种方式从所述复合体制备。

[0084] 将各种无机材料沉积到多孔莫来石体上的合适的方法描述于例如 US2005/0113249 和 WO01/045828 中。这些方法对于本发明的复合体通常是有用的。

[0085] 在一种尤其优选的实施方式中，氧化铝和铂、氧化铝和钡、或氧化铝、钡和铂可以在一个或多个步骤中沉积的到所述复合体上，以形成能够从动力设备废气、例如从汽车发动机同时除去微粒例如烟尘、NO_x 化合物、一氧化碳和烃的过滤器。

[0086] 提供以下实施例是为了说明本发明，而不意欲限制其范围。全部份数和百分数都按重量计，除非另外指出。

[0087] 实施例 1-4

[0088] 通过混匀表 1 中列出的起始材料的混合物，然后将所得的混合物在大约 3000 磅(1364kg)压力下压制成圆形的、直径 25-mm、厚 4-mm 的球粒，来制造复合材料。形成双份复制的球粒。所述球粒在真空下加热到 700℃。然后在约 200 分钟的过程内，引入 SiF_4 气体到 150 托(20kPa)的分压，在此时间期间形成氟黄玉。然后以 2℃ / 分钟的速率提高温度，直到温度达到 1060℃，然后以 1℃ / 分钟的速率直到温度达到 1150℃，SiF_4 分压保持在大约 150 托(20kPa)。当温度达到约 1000℃时，开始放出 SiF_4，表明氟黄玉开始分解和针状莫来石形成。反应器在 1150℃保持 3 小时。然后从反应器排空 SiF_4 气体，并将所生成的体的温度降低到室温。

[0089] 将小(约 1 克)部分所生成的中间体磨碎成粉末，并通过粉末 X- 射线衍射分析以确定它们相应的晶相的组成。结果如下面表 2 中所指示。通过扫描电子显微术(SEM)得到每个中间体的显微照片。在每个例子下，都看出所述中间体具有针状莫来石典型的互连针状结构。

[0090] 为了产生实施例 1-4，各中间体之一然后在空气中经过七小时时间加热到 1500℃，在该温度下保持在空气中约 8 小时，然后在空气中经 6 小时冷却到室温。对所生成复合材料的各份粉末进行 X- 射线衍射分析，以确定它们的结晶组分的组成。结果在表 3 中显示。测定每种情况下所述复合材料的水可及孔隙率和 CTE，结果如表 3 所示。

[0091] 表 1- 生坯组成(只有无机物)

[0092]

	重量份						
	κ-Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Al_2TiO_5	MgO	Fe_2O_3	目标铝假板钛矿含量，按重量计
实施例 1	31.97	7.05	10.98	0	0.50	0.50	~50%
实施例 2	30.57	7.05	10.98	0	0.50	2.19	~50%
实施例 3	17.95	7.05	0	25.00	0.50	0.50	~50%
实施例 4	17.95	7.05	0	25.00	0.50	2.19	~50%

[0093] 表 2—中间体组成

[0094]

实施例 1	96% 莫来石，1.3%Fe_2TiO_5，1.2%Ti_3O_5，0.9% 锐钛矿 TiO_2，0.5%SiO_2
实施例 2	95% 莫来石，1.6%Ti_3O_5，0.3% 锐钛矿 TiO_2，2.9%SiO_2
实施例 3	83% 莫来石，7.2%Al_2O_3，4.4%Ti_4O_7，2.4%$Fe_3Ti_3O_{10}$，1.2% 锐钛矿 TiO_2
实施例 4	94% 莫来石，2.6%Ti_4O_7，1.7%$Fe_3Ti_3O_{10}$，1.3% 锐钛矿 TiO_2

[0095] 表 2 中的数据不包括可以存在于所述中间体中的任何非晶物质。该数据确实表明产生针状莫来石的反应在二氧化钛存在下充分进行。在所述针状莫来石形成反应的条件期间，不仅没有形成铝假板钛矿，而且从实施例 2 和 3 的数据看出，存在于起始生坯中的钛酸铝在所述针状莫来石形成反应期间被消耗。即使在起始生坯中存在足够的氧化铝与二氧化硅充分反应形成针状莫来石，使得理论上没有必要依靠钛酸铝将所有起始二氧化硅充分转变成针状莫来石，但事实确是如此。还观察到，在针状莫来石形成反应的条件下，许多起始钛化合物被转变成一种或多种低价氧化物(Ti_3O_5，Ti_4O_7，$Fe_3Ti_3O_7$)。

[0096] 表 3- 针状莫来石 - 铝假板钛矿复合体的组成和性质

[0097]

实施例号	结晶相组成	孔隙率%	CTE（ppm/°C）
1	69%莫来石，28%铝假板钛矿，2%金红石 TiO_2	56.9	4.98
2	69%莫来石，29%铝假板钛矿，2%金红石 TiO_2	56.8	4.07
3	66%莫来石，34%铝假板钛矿	49.3	3.80
4	70%莫来石，30%铝假板钛矿	45.7	3.21

[0098] 从表 3 中数据可以看出，在所有情况下，铝假板钛矿在最终加热步骤期间产生。在所有情况下形成的铝假板钛矿的量明显低于目标，表明存在含钛玻璃相，或者钛在一个或多个所述各加热步骤期间损失(或二者的一定组合)。所述中间体孔隙率保持基本不变。

[0099] 利用钛酸铝而不是二氧化钛作为钛源制造的复合材料(实施例 3 和 4)产生较高的铝假板钛矿含量。尽管事实上作为起始材料存在的钛酸铝在针状莫来石形成步骤期间被消耗并且在所述中间体中没有发现。较高的铝假板钛矿含量被认为是由于在钛酸铝用作起始材料时获得的铝和钛原子的更紧密接近。当改为使用分开的钛和铝源时，铝和钛原子可能不处于这样的紧密接近，并且由于在这些条件下铝假板钛矿形成反应是固态反应的事实，可能较少能够接触使得它们可以反应产生铝假板钛矿。

[0100] 本发明的所有复合材料都具有比针状莫来石低的 CTE 值。通常，CTE 降低倾向于随着铝假板钛矿含量增加。

[0101] 当双份重复样品在铝假板钛矿形成步骤中被加热到仅 1400℃时，在大多数情况下观察到形成铝假板钛矿，但是形成的铝假板钛矿的量趋于降低，并且 CTE 倾向于非常接近针状莫来石本身。

[0102] 图 1 是实施例 4 的 SEM 显微照片。该图示出了本发明复合材料的高孔隙结构，并且虽然存在大量铝假板钛矿，但仍保留了互连针状结构特征的针状莫来石体。尽管如此，虽然保持了互连针状结构，但这个体的 CTE 比针状莫来石本身的 CTE 显著降低。这表明铝假板钛矿或一些其它相插入在莫来石晶体的晶粒边界处、例如在针之间的相交点处，使得在仍然保持互连针状结构的同时看出 CTE 降低。

[0103] 图 2 是显示实施例 4 的一部分的表面特征的显微照片。这张显微照片示出只有少量针从表面突出，这是希望的，因为表面越均一，产生的与穿越气体的摩擦越少，这又允许降低通过所述体的压降。

[0104] 实施例 5 和 6 以及比较例 A

[0105] 掺合以下材料制造预混合物：

[0106]

预混合物成分	重量份
新鲜球土	26
煅烧粘土	25
κ－氧化铝	46
滑石	2.7
氧化铁	0.3

[0107] 95 份这种预混合物与 53.3 份氧化铝、41.7 份二氧化钛、8.2 份氧化铁、29.5 份石墨粒子、13.77 份甲基纤维素、和 92 份水掺合，形成糊料，所述糊料被挤塑成带。所述带在氧减少的空气（6%O_2）中在一小时内从室温到 120℃、在八小时内从 120℃到 350℃、在两小时内从 350℃到 550℃、在 15 小时内从 550℃到 930℃、在 930℃保持 3 小时，然后在 20 小时内冷却到室温，进行除去粘合剂和煅烧。所述带与分压为 150 托的 SiF_4 反应以形成氟黄玉，然后在最多 1150℃的温度下进一步加热以分解氟黄玉并形成针状莫来石，然后冷却。所生成的中间体的粉末样品的 X- 射线衍射表明，其结晶部分含有 83 重量 % 莫来石、7% 二氧化钛、7%Fe_2TiO_5 和 3% 铁。

[0108] 所述中间体然后在空气下以 200℃ / 小时的速率加热到 1500℃的温度，在该温度下保持 3 小时，然后经过 15 小时冷却到室温。所生成的带（实施例 5）的粉末样品的 X- 射线衍射显示，其结晶部分含有 63% 莫来石和 37% 铝假板钛矿。通过 SEM 观察到清楚的针状结构。

[0109] 实施例 5 表现出断裂模量为 9.1MPa、弹性模量为 8.1GPa、CTE 为 3.1ppm/℃、孔隙率为 53% 和平均孔径为 9.6 微米。

[0110] 实施例 5 产物在最后的铝假板钛矿形成阶段期间明显扭曲。

[0111] 实施例 6 以与实施例 5 同样的方式产生，除了在铝假板钛矿形成步骤期间，所述带以 200℃ / 小时被加热到 1100℃，但是然后仅以 50℃ / 小时被加热到 1500℃。这导致扭曲比实施例 5 中所见的少得多。实施例 6 产物的结晶部分含有 64% 莫来石和 36% 铝假板钛矿。通过 SEM 观察到清楚的针状结构。实施例 6 表现出断裂模量为 8.2MPa、弹性模量为 7.5GPa、CTE 为 2.9ppm/℃、孔隙率为 53% 和平均孔径为 10.8 微米。

[0112] 比较样品 A 以与实施例 6 同样的方式产生，除了在铝假板钛矿形成步骤中的最高温度只有 1400℃。所生成的材料没有针状结构，含有大量氧化铝和二氧化钛但是铝假板钛矿很少，并且 CTE 等于针状莫来石本身的 CTE。

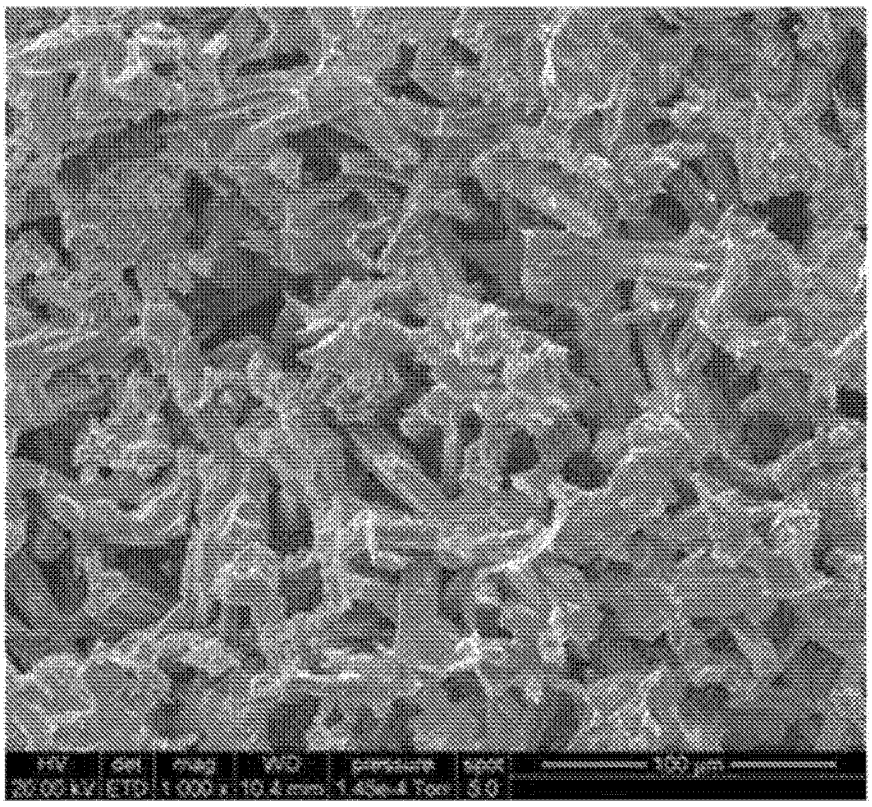


图 1

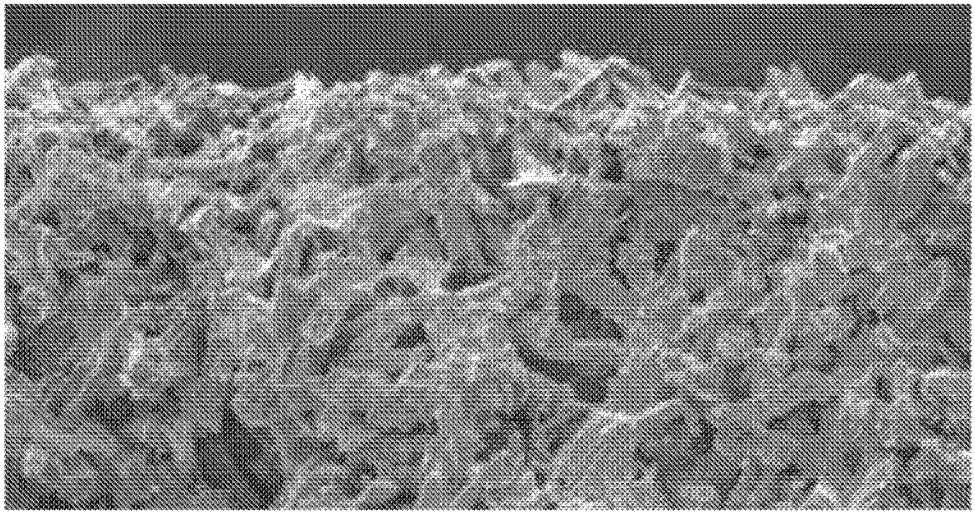


图 2