



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115916729 B

(45) 授权公告日 2024.02.27

(21) 申请号 202180042235.5

K·L·沃克

(22) 申请日 2021.07.30

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(65) 同一申请的已公布的文献号

司 31100

申请公布号 CN 115916729 A

专利代理师 徐鑫 项丹

(43) 申请公布日 2023.04.04

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B01J 37/00 (2006.01)

63/059,631 2020.07.31 US

C04B 38/06 (2006.01)

63/071,717 2020.08.28 US

C04B 38/00 (2006.01)

63/072,850 2020.08.31 US

C04B 35/195 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 35/636 (2006.01)

2022.12.12

F01N 3/035 (2006.01)

C04B 41/45 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/043885 2021.07.30

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/026820 EN 2022.02.03

CN 105473532 A, 2016.04.06

US 5322821 A, 1994.06.21

CN 102939445 A, 2013.02.20

US 2011160104 A1, 2011.06.30

CN 105236947 A, 2016.01.13

(续)

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

审查员 白姝琼

(72) 发明人 M·贝克豪斯-里考特

L·K·波哈特 M·A·拉皮纳

权利要求书2页 说明书87页 附图32页

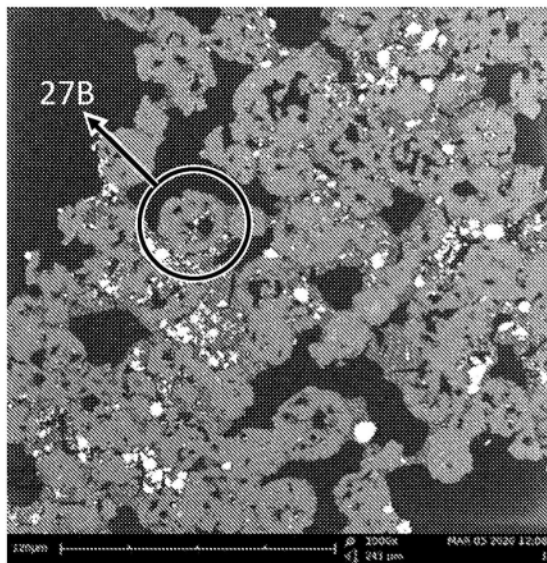
(54) 发明名称

由具有开放孔隙度的珠制造的负载催化剂的蜂窝体

(57) 摘要

微粒过滤器和制造方法。微粒过滤器包括限定了纵向延伸通道的交叉壁。交叉壁包括具有裸微结构的多孔陶瓷材料,所述裸微结构包括多孔类球体陶瓷珠的互连网络,其具有珠内的开放珠内孔隙度以及由珠之间的空隙限定的珠间孔隙度。催化剂颗粒至少部分沉积在珠内孔隙度内。裸微结构具有双峰孔径分布,其中,珠内孔隙度的珠内中值孔径小于珠间孔隙度的珠间中值孔径。过滤器具有三峰孔径分布,其包括对应于珠间孔隙度的第一峰,对应于珠内孔隙度的第二峰,以及对应于被催化剂颗粒阻挡住的珠内孔隙度的第三峰。

CN 115916729 B



[接上页]

(56) 对比文件

EP 1245262 A1, 2002.10.02

CN 102781854 A, 2012.11.14

CN 1844645 A, 2006.10.11

1. 一种微粒过滤器,其包括:

陶瓷蜂窝体,其包含:

多个交叉壁,其中,交叉壁限定了纵向延伸通过陶瓷蜂窝体从第一端面到第二端面的多个通道,其中,交叉壁包含具有刚烧制的微结构的多孔陶瓷材料,所述微结构包含多孔类球体陶瓷珠的互连网络,所述互连网络具有珠内的开放珠内孔隙度和被互连网络中的珠之间的空隙限定的珠间孔隙度;

第一端面处的第一子组通道中的第一组多个堵塞物;

第二端面处的第二子组通道中的第二组多个堵塞物,其中,所述第一子组通道不同于所述第二子组通道;以及

至少部分沉积在珠的珠内孔隙度中以及至少部分沉积在珠的外表面上的珠间孔隙度中的多个催化剂颗粒,

其中,刚烧制的微结构具有双峰孔径分布,其中,珠内孔隙度的珠内中值孔径小于珠间孔隙度的珠间中值孔径,以及

其中,过滤器具有三峰孔径分布,其包含:对应于由于至少部分被催化剂颗粒填充的珠间孔隙度的第一峰,对应于珠内孔隙度的第二峰,以及对应于被催化剂颗粒堵住的珠内孔隙度的第三峰。

2. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,珠间中值孔径和第一峰处的第一中值孔径这两者都是 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

3. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,珠内中值孔径和第二峰处的第二中值孔径这两者都是 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

4. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,第二峰处的第二中值孔径小于珠内中值孔径。

5. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,第三峰处的第三中值孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

6. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,第三峰处的第三中值孔径是 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

7. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,通过压汞孔隙度法测得的第三峰的最大微分侵入值大于第二峰的情况。

8. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,催化剂颗粒包括三相催化剂颗粒。

9. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,催化剂颗粒包括氧化催化剂颗粒。

10. 如权利要求1所述的微粒过滤器,其中,催化剂颗粒包括选择性催化还原催化剂颗粒。

11. 如权利要求1-10中任一项所述的微粒过滤器,其中,相对于互连网络限定的总体积,开放珠内孔隙度是至少10%。

12. 如权利要求1-10中任一项所述的微粒过滤器,其中,珠内孔隙度是 $1.5\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 。

13. 如权利要求1-10中任一项所述的微粒过滤器,其中,多孔陶瓷珠包含小于5%的封闭珠孔隙度。

14. 一种制造微粒过滤器的方法,其包括:

将包含多种多孔陶瓷珠的批料混合物混合在一起,所述多种多孔陶瓷珠分别包含多孔

陶瓷材料,

将批料混合物成形为生坯蜂窝体;

通过将多孔陶瓷珠烧结到一起成为多孔陶瓷珠的互连网络来将生坯蜂窝体烧制成陶瓷蜂窝体,其中,陶瓷蜂窝体包含限定了在陶瓷蜂窝体的相反端面之间轴向延伸的通道或多个交叉壁,其中,交叉壁的刚烧制的微结构包含多孔陶瓷珠的互连网络;以及

在陶瓷蜂窝体的相反端面处,以交替方式堵塞住至少一些通道从而形成微粒过滤器;

将催化剂颗粒至少部分沉积在珠的珠内孔隙度中以及至少部分沉积在珠的外表面上的珠间孔隙度中,

其中,刚烧制的微结构具有双峰孔径分布,其中,珠内孔隙度的珠内中值孔径小于珠间孔隙度的珠间中值孔径;以及

其中,过滤器具有三峰孔径分布,其包含:对应于由于至少部分被催化剂颗粒填充的珠间孔隙度的第一峰,对应于珠内中值孔径的第二峰,以及对应于被催化剂颗粒堵住的珠内孔隙度的第三峰。

15. 如权利要求14所述的方法,其中,对催化剂颗粒进行沉积包括使得过滤器经受包含催化剂颗粒的修补基面涂料浆料。

16. 如权利要求14-15中任一项所述的方法,其中,珠间中值孔径和第一峰处的第一中值孔径这两者都是 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

17. 如权利要求14-15中任一项所述的方法,其中,珠内中值孔径和第二峰处的第二中值孔径这两者都是 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

18. 如权利要求14-15中任一项所述的方法,其中,第二峰处的第二中值孔径小于珠内中值孔径。

19. 如权利要求14-15中任一项所述的方法,其中,第三峰处的第三中值孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

20. 如权利要求14-15中任一项所述的方法,其中,第三峰处的第三中值孔径是 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

21. 如权利要求14-15中任一项所述的方法,其中,通过压汞孔隙度法测得的第三峰的最大微分侵入值大于第二峰的情况。

## 由具有开放孔隙度的珠制造的负载催化剂的蜂窝体

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请根据35 U.S.C. §119, 要求2020年8月31日提交的美国临时申请系列第63/072850号和2020年8月28日提交的美国临时申请系列第63/071717号以及2020年7月31日提交的美国临时申请系列第63/059631号的优先权权益, 本文以它们全文作为基础并通过引用结合入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开内容涉及陶瓷制品, 更具体来说, 涉及修补基面涂覆的多孔陶瓷蜂窝体, 包括陶瓷微粒过滤器, 例如包括陶瓷蜂窝体的蜂窝体, 其包含具有开放孔隙度的陶瓷珠的互连网络。

### 背景技术

[0004] 蜂窝体被用于各种应用, 例如对燃烧废气中的污染物进行处理的微粒过滤器和催化转化器。蜂窝体的制造工艺会包括将批料材料挤出通过蜂窝挤出模头。

### 发明内容

[0005] 本文公开的微粒过滤器包括陶瓷蜂窝体, 其包含: 多个交叉壁, 其中, 交叉壁限定了纵向延伸穿过陶瓷蜂窝体从第一端面到第二端面的多个通道, 其中, 交叉壁包括具有刚烧制的微结构的多孔陶瓷材料, 所述刚烧制的微结构包括多孔类球体陶瓷珠的互连网络, 该互连网络具有珠内的开放珠内孔隙度以及被互连网络中的珠之间的空隙所限定的珠间孔隙度; 在第一端面处的第一子组通道中的第一组多个堵塞物; 在第二端面处的第二子组通道中的第二组多个堵塞物, 其中, 所述第一子组通道不同于所述第二子组通道; 以及至少部分沉积在珠的珠内孔隙度中以及至少部分沉积在珠的外表面上的珠间孔隙度中的多个催化剂颗粒, 其中, 刚烧制的微结构具有双峰孔径分布, 在其中, 珠内孔隙度的珠内中值孔径小于珠间孔隙度的珠间中值孔径, 以及其中, 过滤器具有三峰孔径分布, 其包括: 对应于珠间孔隙度的第一峰 (因为至少部分被催化剂颗粒填充), 对应于珠内孔隙度的第二峰, 以及对应于珠内孔隙度的第三峰 (因为被催化剂颗粒堵住)。

[0006] 在一些实施方式中, 珠间中值孔径和第一峰处的第一中值孔径这两者都是 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ , 通过压汞孔隙度法测量。

[0007] 在一些实施方式中, 珠内中值孔径和第二峰处的第二中值孔径这两者都是 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ , 通过压汞孔隙度法测量。

[0008] 在一些实施方式中, 第二峰处的第二中值孔径小于珠内中值孔径。

[0009] 在一些实施方式中, 第三峰处的第三中值孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ , 通过压汞孔隙度法测量。

[0010] 在一些实施方式中, 第三峰处的第三中值孔径是 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ , 通过压汞孔隙度法测量。

[0011] 在一些实施方式中,通过压汞孔隙度法测得的第三峰的最大微分侵入值大于第二峰的情况。

[0012] 在一些实施方式中,催化剂颗粒包括三相催化剂颗粒。

[0013] 在一些实施方式中,催化剂颗粒包括氧化催化剂颗粒。

[0014] 在一些实施方式中,催化剂颗粒包括选择性催化还原催化剂颗粒。

[0015] 在一些实施方式中,开放珠内孔隙度是至少10%,相对于互连网络限定的总体积而言。

[0016] 在一些实施方式中,开放珠内孔隙度是至少10%,相对于互连网络限定的总体积而言。

[0017] 在一些实施方式中,珠内孔隙度是1.5 $\mu\text{m}$ 至4 $\mu\text{m}$ 。

[0018] 在一些实施方式中,多孔陶瓷珠包括小于5%的封闭珠孔隙度。

[0019] 本文公开了微粒过滤器的制造方法,其包括:将包含多个多孔陶瓷珠的批料混合物混合在一起,所述多个多孔陶瓷珠分别包括多孔陶瓷材料,其中,多孔陶瓷珠的多孔陶瓷材料,将批料混合物成形为生坯蜂窝体;通过将多孔陶瓷珠一起烧结成多孔陶瓷珠的互连网络将生坯蜂窝体烧制成陶瓷蜂窝体,其中,陶瓷蜂窝体包括限定了在陶瓷蜂窝体的相对端面之间轴向延伸的通道的多个交叉壁,其中,交叉壁的刚烧制的微结构包括多孔陶瓷珠的互连网络;以及在陶瓷蜂窝体的相对端面处交替堵塞住至少一些通道以形成微粒过滤器;将催化剂颗粒至少部分沉积在珠的珠内孔隙度中以及至少部分沉积在珠的外表面上的珠间孔隙度中,其中,刚烧制的微结构具有双峰孔径分布,在其中,珠内孔隙度的珠内中值孔径小于珠间孔隙度的珠间中值孔径;以及其中,过滤器具有三峰孔径分布,其包括:对应于珠间孔隙度的第一峰(因为至少部分被催化剂颗粒填充),对应于珠内中值孔径的第二峰,以及对应于珠内孔隙度的第三峰(因为被催化剂颗粒堵住)。

[0020] 在一些实施方式中,对催化剂颗粒进行沉积包括使得过滤器经受包含催化剂颗粒的修补基面涂料浆料。

[0021] 在一些实施方式中,珠间中值孔径和第一峰处的第一中值孔径这两者都是5 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

[0022] 在一些实施方式中,珠内中值孔径和第二峰处的第二中值孔径这两者都是0.5 $\mu\text{m}$ 至5 $\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

[0023] 在一些实施方式中,第二峰处的第二中值孔径小于珠内中值孔径。

[0024] 在一些实施方式中,第三峰处的第三中值孔径小于0.1 $\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

[0025] 在一些实施方式中,第三峰处的第三中值孔径是0.001 $\mu\text{m}$ 至0.1 $\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。

[0026] 在一些实施方式中,通过压汞孔隙度法测得的第三峰的最大微分侵入值大于第二峰的情况。

[0027] 要理解的是,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解所要求保护的题目的性质和特点的总体评述或框架。所附图提供了进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图显示了一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

**附图说明**

- [0028] 图1示意性显示根据本文公开的一个实施方式的蜂窝体。
- [0029] 图2显示根据本文公开的一个实施方式的堵塞式蜂窝体。
- [0030] 图3示意性显示根据本文公开的一个实施方式的堵塞式蜂窝体中的穿壁气体流动。
- [0031] 图4示意性显示根据本文公开的一个实施方式的用于形成生坯蜂窝体的挤出系统。
- [0032] 图5A示意性显示根据本文公开的一个实施方式的包含类球体陶瓷珠的网络的陶瓷蜂窝体的一部分的壁。
- [0033] 图5B显示根据本文公开的一个实施方式的陶瓷蜂窝体的一部分的交叉壁的横截面扫描电子显微镜 (SEM) 图像。
- [0034] 图6显示根据本文公开的一个实施方式的类球体陶瓷珠的网络的放大图。
- [0035] 图7显示根据本文公开的一个实施方式的类球体陶瓷珠的一部分的横截面SEM图像。
- [0036] 图8显示根据本文公开的一个实施方式的类球体陶瓷珠。
- [0037] 图9A-9C示意性显示:通过互联的窄孔通道形成的具有高的开放孔隙度的第一陶瓷珠,通过由较宽孔空穴之间连接的薄孔通道形成的具有高的开放孔隙度的第二陶瓷珠,以及通过较宽互联孔通道和较宽孔空穴形成的具有高的开放孔隙度的第三陶瓷珠。
- [0038] 图10显示根据本文公开的一个实施方式的制造类球体陶瓷珠的各个阶段。
- [0039] 图11显示用于制造类球体陶瓷珠以及用于从包含类球体陶瓷珠的批料混合物制造陶瓷蜂窝体的方法的流程图。
- [0040] 图12A-12H是根据本文公开的各种实施方式的生坯团聚体的表面上视图和横截面视图的SEM图像。
- [0041] 图13A-13D显示根据本文公开的各种实施方式的生坯团聚体以及通过以各种顶温度烧制形成得到的陶瓷珠的横截面SEM图像。
- [0042] 图14显示烧制团聚粉末的SEM图像,其是通过如下方式得到的:烧制喷洒干燥的生坯团聚体,以及在旋转蒸发仪中烧制通过团聚工艺制造得到的第一类型和第二类型的生坯团聚体。
- [0043] 图15A和15B显示根据本文公开的一个实施方式的陶瓷蜂窝体的不同放大倍数下的交叉壁的断裂表面视图的SEM图像,其壁包括烧结到一起的类球体陶瓷珠的网络。
- [0044] 图15C和15D显示根据本文公开的一个实施方式的陶瓷蜂窝体的交叉壁的横截面视图和壁上视图各自的SEM图像,其壁包括类球体陶瓷珠的网络。
- [0045] 图16A显示表15A的各种蜂窝体实施例的多孔陶瓷材料的双峰孔径分布与由反应性批料制造的蜂窝体的单峰孔径分布对比,通过MIP测量。
- [0046] 图16B显示由多孔堇青石珠制造的蜂窝体的多孔陶瓷材料的双峰孔径分布,通过MIP测量。
- [0047] 图17显示由传统反应性批料制造的过滤器对比由如本文所述的预反应过的堇青石珠制造的过滤器的基于质量的过滤效率与累积烟炱负载的函数关系图。
- [0048] 图18显示由传统反应性批料制造的参比过滤器对比由本文所述的蜂窝体实施例

制造的各种过滤器的清洁压降与流速的函数关系图。

[0049] 图19显示由本文所述的两种类型的预反应过的堇青石珠制造的过滤器对比由传统反应性批料制造的参比过滤器的表面积与体积之比的图。

[0050] 图20A显示包含根据本文公开的实施方式的多孔陶瓷珠的陶瓷蜂窝体的BET比表面积与珠内孔隙度的函数关系图。

[0051] 图20B显示多孔陶瓷珠的BET表面积与由多孔陶瓷珠制造的蜂窝体的BET比表面积的对比图。

[0052] 图21显示根据本文公开的各种实施方式的相对于标准几何形貌进行了标准化的微粒过滤器的清洁压力和清洁过滤效率图。

[0053] 图22是显示了由根据本文公开的实施方式的珠的互连网络制造的壁的一部分与具有由传统反应性批料制造的“瓶颈”结构的壁的一部分的模拟对比。

[0054] 图23A和23B分别显示了根据本文公开的各种实施方式的微粒过滤器的基于质量的过滤效率和基于颗粒的过滤效率各自相对于累计烟炱负载的函数关系图。

[0055] 图24A显示了根据本文公开的各种实施方式的具有不同珠间中值孔径且以不同条件进行烧制的过滤器的相对于标准几何形貌进行了标准化的裸清洁过滤器性能图。

[0056] 图24B显示了根据本文各种例子的具有各种几何形貌且由多孔陶瓷珠制造的过滤器的开放珠内孔隙度与过滤效率之间的关系图。

[0057] 图24C显示了根据本文各种例子的由多孔陶瓷珠制造的过滤器的过滤效率与 (i) 总孔隙度, (ii) 珠间孔隙度, (iii) 珠内孔隙度, 以及 (iv) 珠间孔径的关系图。

[0058] 图25A-25B显示了根据本文公开的各种实施方式的在对蜂窝体进行了修补基面涂覆之后的包含堇青石珠的互连网络的蜂窝体的壁的各自部分的抛光SEM横截面图像。

[0059] 图26对比了根据本文公开的实施方式制造的修补基面涂覆的陶瓷制品与由传统反应性批料混合物制造的陶瓷制品的渗透性图。

[0060] 图27显示了根据本文公开的各种实施方式的具有不同珠间中值孔径的过滤器的相对于标准几何形貌进行了标准化的经修补基面涂覆的清洁过滤器性能图。

[0061] 图28A-28B显示了根据本文公开的实施方式的包含承载了修补基面涂料颗粒的堇青石珠的互连网络的经修补基面涂覆的蜂窝体的壁的断裂表面的不同放大倍数。

[0062] 图29A显示了根据本文公开的一个实施方式的包含承载了修补基面涂料颗粒的堇青石珠的互连网络的经修补基面涂覆的蜂窝体的一部分壁的抛光SEM横截面图像。

[0063] 图29B显示图23A的画圈区域的放大图,显示了具有沉积在珠内孔结构内以及外部沉积在珠的外侧表面上的修补基面涂料颗粒的多孔陶瓷珠。

[0064] 图30显示由多孔堇青石珠制造的经修补基面涂覆的蜂窝体的多孔陶瓷材料的三峰孔径分布,通过MIP测量。

### 具体实施方式

[0065] 下面详细参考示例性实施方式,这些实施方式在附图中示出。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部件。附图中的组件不一定是成比例的,相反地,进行了突出强调来显示示例性实施方式的原理。在本文中,包括范围端点的数值可以通过前缀术语“约”或者“近似为”等表述为近似值。在此类情况下,其他实施方式包括具

体的数值。

[0066] 在各种实施方式中,公开了:多孔陶瓷类球体颗粒,包含此类多孔陶瓷颗粒的陶瓷制品,以及此类多孔陶瓷颗粒和此类陶瓷制品的制造方法。在一些实施方式中,陶瓷制品包括多孔陶瓷蜂窝体。在一些实施方式中,蜂窝体的选定通道被堵塞住以将蜂窝体布置成为微粒或壁流式过滤器。出于方便讨论的目的,在本文中,可能将多孔陶瓷类球体颗粒称作“多孔陶瓷珠”、“陶瓷珠”或者简称为“珠”。因此,本文所指的陶瓷珠是包含多孔陶瓷材料的类球体陶瓷颗粒,包括一个或多个陶瓷相,例如堇青石。

[0067] 如本文所述,通过对包含多孔陶瓷珠的批料混合物进行成形和烧制来形成陶瓷制品(例如,陶瓷蜂窝体)。作为结果,陶瓷制品的材料(例如,蜂窝体的多孔陶瓷壁)形成为多孔陶瓷珠的互连网络。通过这种方式,陶瓷材料的微结构展现出独特的双峰孔隙度,其由珠自身的第一孔隙度(“珠内孔隙度”)以及珠所形成的互连网络中的空隙的第二孔隙度(“珠间孔隙度”)所设定。也就是说,如本文所述的多孔陶瓷材料的微结构具有:由每个个体珠的材料开放孔结构所限定的“珠内”孔隙度,以及由珠的互连网络中的珠之间的空隙限定的“珠间”孔隙度。对应地,形成在珠自身的材料内的珠内孔隙度所具有的珠内中值孔径必然小于珠的中值粒度,而形成在珠之间的空间中的珠间孔隙度具有较大的珠间中值孔径(例如,是珠内中值孔径的数倍那么大),其可以接近珠的中值粒度。也就是说,珠间孔隙度至少部分依赖于珠在互连网络中的填装,而填装进而至少部分由珠的尺寸所决定。

[0068] 有利的是,通过提供作为开放孔隙度的珠内孔隙度结合珠间孔隙度的较大孔径,所得到的本文所述的陶瓷制品的微结构的双峰孔隙度展现出独特的性能特性,例如:当布置成微粒过滤器或催化剂基材的蜂窝体时,可用于对来自流体物流(例如,发动机废气)的一种或多种物质(例如,污染物)进行处理、还原或消除。例如,在一些实施方式中,双峰孔隙度实现了将蜂窝体布置成具有高过滤效率(FE)的微粒过滤器(甚至当清洁时(在灰/烟炱积累之前)亦是如此),并且在所有的灰/烟炱负载水平都维持了低压降。也就是说,开放的珠内孔隙度提供了高的表面积从而提供了灰、烟炱或者其他微粒的锚定点位,以及珠内孔径分布的较小孔径有助于毛细管作用从而辅助在锚定点位捕获灰、烟炱或者其他颗粒,同时珠间孔径分布的较大孔径提供了较大的流动通道,这维持了低压降(甚至在高的微粒负载时亦是如此)。

[0069] 在一些实施方式中,前述的双峰孔隙度实现了利用高催化剂材料负载而没有压降(特别是对于催化剂负载的微粒过滤器)的明显折衷。也就是说,通过珠间与珠内孔隙度的组合所提供的高的开放孔隙度提供了高的孔体积(可以向其中负载催化剂材料)和/或大的孔表面积(催化剂可以与其粘结),同时保留了珠间孔通道的高互连度。此外,珠内孔径分布相对于珠间孔径分布而言较小的孔径有助于毛细管作用来辅助将催化剂材料拉曳到珠上和/或珠中,同时珠间孔径分布的较大孔径提供了维持低压降的较大的流动通道。

[0070] 现参见图1,显示蜂窝体100形式的陶瓷制品,其包含形成了多个通道104的交叉壁102。如本文所述,壁102包含多孔陶瓷材料。这种方式的壁102和通道104形成被表皮或外周表面105包围住的蜂窝结构。通道104以轴向延伸穿过蜂窝体100(例如,相互平行),从第一端面106到第二端面108。如本文所述,蜂窝体100可以被用于各种应用,例如用于催化转化器(例如,壁102作为催化剂材料的基材)和/或用作微粒过滤器(例如,其中,一些通道104被堵住从而在蜂窝壁108中捕获微粒)。因而此类蜂窝体100可以辅助处理或消除来自流体物

流的污染物,例如从车辆的发动机的废气物流去除不合乎希望的组分。例如,壁102的多孔材料可以负载催化剂材料(例如,三相催化剂)从而对通过蜂窝体100的通道104的流体流(例如,发动机废气)中的一种或多种化合物进行处理。

[0071] 如图2-3所示,蜂窝体100的一些通道104可以被堵塞物109堵塞住,从而形成堵塞式蜂窝体101。作为堵塞的结果,通道被分成在入口面(例如,第一端面106)开放的“入口通道”以及在相对的出口面(例如,第二端面108)开放的“出口通道”。出于方便本文讨论的目的,入口通道指定为附图标记104a,以及出口通道指定为附图标记104b,统称的“通道104”包括所有的通道,不论它们是入口或者是出口通道。

[0072] 堵塞式蜂窝体101可以形成微粒过滤器或者壁流式过滤器的一部分或者被称作或被视为微粒过滤器或者壁流式过滤器(这些术语通常是可互换的)。可以采用任意合适的堵塞工艺(例如,饼堵塞、浆料堵塞等)以及堵塞材料(例如,冷凝堵塞胶合剂)进行堵塞物109的堵塞。在一些实施方式中,一些通道104在第一端106被堵塞住,而没有在第一端106被堵塞住的一些通道104在第二端108被堵塞住。可以采用任何合适的堵塞图案。例如,在相对端106、108可以对一个个通道104进行交替堵塞。

[0073] 如图3所示,在相对端处交替地堵塞住通道104实现了流体流物流F(例如,发动机尾气)进入在入口侧(例如,图3中的端面106)开放的堵塞式蜂窝体101的入口通道104a,然后被引导通过壁102的多孔材料达到在出口端(例如,图3中的端面108)处开放的相邻的出口通道104b。流物流F中的至少一些微粒物质会被阻挡无法流动穿过壁102的多孔材料(例如,这些颗粒变得被捕获在壁102的多孔结构中),从而当其离开堵塞式蜂窝体101时对流物流F进行了处理。

[0074] 可以以任何合适的方式形成蜂窝体100。例如,如图4所示是能够至少部分形成蜂窝体100的挤出系统(或者挤出机)10。挤出机10包括以方向14(例如,挤出方向)延伸的筒12。在筒12的上游侧,可以提供材料供给端口16(例如,其可以包括漏斗或者其他材料供给结构)从而将形成陶瓷的混合物110(或者称作批料混合物)供给进入到挤出机10中。

[0075] 挤出模头18连接在筒12的下游侧,从而将批料混合物110成形为所需的形状,将其从挤出机10作为挤出物112挤出。例如,挤出模头18可以是用于生产作为生坯蜂窝挤出物的挤出物112的蜂窝挤出模头。可以通过任何合适的方式(例如,螺栓或者夹住等)将挤出模头18连接到筒12。挤出模头18之前可以有挤出装配件20中的其他挤出机结构,例如:颗粒筛、筛支撑物或者均化器等,从而有助于在批料混合物110到达挤出模头18时形成合适的流动特性,例如稳定的塞式流动锋面。

[0076] 挤出机10可以是任何类型的挤出机,例如:双螺杆或者液压柱塞挤出机等。在图4中,显示的挤出机10是包含安装在筒12中的一对挤出机螺杆22的双螺杆挤出机。可以包含驱动机制24(例如,位于筒12的外侧)来对挤出元件(例如,柱塞挤出机的柱塞或者图4的实施方式中的螺杆22)进行致动。挤出机10的挤出元件(例如,挤出机螺杆22对、柱塞等)可以运行以使得批料混合物110移动通过筒12,在纵向方向14(其也对应于挤出方向)上具有泵送和混合作用。

[0077] 挤出机10还包括切割设备26。例如,切割设备26构造成从挤出物112切割得到生坯蜂窝体100G。生坯蜂窝体100G通常装配成蜂窝体100,即包括交叉壁和通道的蜂窝结构,因为最终的陶瓷蜂窝体100是通过生坯体100G的进一步加工制得的。也就是说,在挤出和切割

之后,生坯体100G可以进一步切割或研磨至所需的轴向长度,干燥和烧制以及其他制造步骤,从而生产得到最终的陶瓷蜂窝体。挤出的生坯体100G可以具有表皮(即,形成了表皮105)或者可以在后续制造步骤中添加表皮。

[0078] 可以以连续或间歇方式将形成陶瓷的混合物110引入到挤出机10。形成陶瓷的混合物110包含根据本文所述各种实施方式的多孔陶瓷珠。形成陶瓷的混合物还可以包含一种或多种额外的无机材料(例如,氧化铝、氧化硅、滑石、粘土或者其他陶瓷材料、陶瓷前体材料或生坯团聚陶瓷前体粉末),粘结剂(例如,有机粘结剂,例如甲基纤维素),成孔剂(例如,淀粉、石墨、树脂),液体载剂(例如,水),烧结助剂,润滑剂,或者任何其他帮助挤出物112、生坯蜂窝体100G和/或陶瓷蜂窝体100的产生、成形、加工和/或性质的添加剂。

[0079] 根据本文所述实施方式,形成陶瓷的混合物110包含多个多孔陶瓷珠,其最终形成蜂窝体100的壁102的多孔陶瓷材料。例如,如图5A示意性所示以及如图5B中的抛光扫描电子显微镜(SEM)横截面视图,壁102具有的微结构包含多孔陶瓷珠122的互连网络120。也就是说,多个珠122粘结到一起成为连续网络,例如通过陶瓷和/或生坯体100G的烧制过程中的形成陶瓷的材料的烧结和/或反应。例如,珠122可以直接烧结到一起和/或可以间接粘结到一起(例如,经由烧结和/或混合物110中的一种或多种其他无机材料的反应)。可以使用挤出模头18或者其他成形机制来对珠122的互连网络120进行布置以限定蜂窝体100的形状和/或尺度,例如,如图5A-5B所示的壁102的壁厚 $t$ 。因而,壁102和/或互连网络120的总体积可以限定如下:壁厚 $t$ 乘以壁102的其他主要维度和/或网络120通常由珠122的外边界所描绘。

[0080] 如本文更详细所述,多孔陶瓷珠122可以被称作或者被视为“预反应过的”珠,因为当结合到批料混合物110中的时候它们已经包含了一个或多个选定的陶瓷相(即,并且因而在蜂窝体100的烧制之前这些陶瓷相就已经存在于生坯体100G中)。珠122可以经过完全反应从而继续烧制没有导致更大量的陶瓷相,或者可以是至少部分反应从而存在一个或多个陶瓷相但是当珠122经受进一步烧制时会继续反应。在任一种事件中,珠122的“经过预反应的”特性可以被用于在各种制造步骤(例如,批料糊料混合、挤出、切割、干燥和烧制)期间保留珠的类球体形状。例如,部分或完全反应的陶瓷的强度高于未经反应的团聚体,从而防止了工艺(例如,挤出)期间的珠122的碾碎。又例如,(已经具有一个或多个经反应的相的)陶瓷珠122更容易在每个个体珠内发生继续反应或烧结,而不是与其他珠中的未经反应的陶瓷前体材料发生反应。例如,来自不同珠的组分的反应可能是受限的,因为在没有发生相互接触的珠之间不存在材料扩散路径,并且对于珠而言仅有有限的点-点接触的扩散路径。相反地,如果允许反应性组分之间的明显的物质传输度(例如,由于存在大量的玻璃或液体所导致的高温时),则材料不会具有这种受限性,这会促进大的非结构化团聚体或者大的拉长晶体的生长,而不是维持类球体珠形状。通过保留珠122的类球体形状,可以为陶瓷蜂窝体100产生珠122的前述互连网络120。

[0081] 图6和7分别显示根据一些实施方式的珠122的部分互连网络120的照片和抛光SEM横截面视图。参见图5A-7,可以看出多孔陶瓷珠122包括延伸穿过每个珠122的互连开放孔结构124。开放孔结构124可以包括相对拉长的孔结构(例如,通道)和相对变宽的孔结构(例如,孔空穴或孔体),通道作为进入到空穴或体内的孔颈或喉状体。将孔结构124视为是“开放的”,因为珠122内的孔与珠122的外部是流体连通的。例如,如图6和7所示,孔结构124包

括珠122的外表面中的开口126,其提供了珠122的内部与外部之间的流体连通。孔结构124还可以被视是“互联的”,因为整个珠122的孔形成了相互流体连通的网络(例如,相对于珠122的外部的直接的开放性和/或经由彼此的开放性)。因而,本文所述的开放孔结构124有助于流动进入、通过和离开珠122。根据一些实施方式,珠122的孔隙度的至少80%或者甚至至少90%(相对于珠122的总体积而言)是开放孔隙度(这不同于不会与珠的外部流体连通的封闭孔隙度)。

[0082] 再次参见图5A-7,形成珠122的互连网络120导致形成在相邻的那些个珠122之间的空隙128(或者可以将其称作空间或间隙)。因而,在三维空间中,空隙128形成了开放且互连的孔结构,其与珠122的互连网络120交织在一起,其在珠122的互连网络120之间是交织的,和/或其绕着珠122的互连网络120是交织的。有利的是,并且如本文更详细所讨论的那样,珠122的开放孔结构124的开放性和互连性以及珠之间的空隙128可以用来为蜂窝体100提供各种特性和/或益处,例如具有独特的双峰开放孔隙度的壁102的材料的微结构。

[0083] (通过多孔陶瓷珠122的互连网络120形成的)壁102的材料的微结构具有总孔隙度(即,相对于微结构/壁的总总体积而言),其包括:由珠122的多孔结构124的孔隙度所限定的珠内孔隙度,以及由珠122之间的互连网络120中的空隙128所限定的珠间孔隙度。对应地,形成在珠的材料内的珠内孔隙度所具有的珠内中值孔径是珠的中值粒度的分数,而形成在珠之间的空间中的珠间孔隙度具有较大的珠间中值孔径(例如,是珠内中值孔径的数倍那么大),其可以接近珠的中值粒度。因而,前述双峰孔隙度同时具有珠内和珠间孔径分布,它们彼此的不同之处在于,平均来说,珠内孔隙度的孔径小于珠间孔径的孔径。换言之,珠内孔径分布的珠内中值孔径小于珠间孔径分布的珠间中值孔径。

[0084] 形成为类球体陶瓷颗粒的珠122可以具有一种或多种形状,例如:球体、椭球体、扁球体、长椭球体或环形体。可以通过在适合导致形成陶瓷的混合物反应成一个或多个陶瓷相的条件下(例如,时间和温度)对形成陶瓷的原材料的生坯团聚体进行烧制和/或将陶瓷晶粒烧结到一起,从而将珠形成为陶瓷颗粒。例如,在约1200°C至约1420°C的烧制温度可以形成堇青石。在一些实施方式中,生坯团聚体的烧制范围可以是在选定的烧制温度约半小时至约6-8小时,在更长的持续时间和更高温度下具有更大的反应程度(因而形成了更高的陶瓷相百分比)。

[0085] 在一些实施方式中,珠的中值粒度或直径(或者,中值珠尺寸或直径)是至少25 $\mu\text{m}$ ,例如至少30 $\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,珠的中值粒度是至多约55 $\mu\text{m}$ ,例如50 $\mu\text{m}$ 或45 $\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,珠的中值粒度范围是约25 $\mu\text{m}$ 至55 $\mu\text{m}$ ,例如:30 $\mu\text{m}$ 至55 $\mu\text{m}$ ,30 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ ,30 $\mu\text{m}$ 至45 $\mu\text{m}$ ,或者30 $\mu\text{m}$ 至40 $\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,将中值粒度为25 $\mu\text{m}$ 的珠与中值粒度大于25 $\mu\text{m}$ 的珠组合使用,例如:具有15 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ 的中值粒度的第一类型的珠与具有30 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 的中值粒度的第二类型的珠组合使用。

[0086] 如图8所示的珠122中的一个代表性例子的SEM图像。如图9A-9C示意性显示了珠122的各种实施方式,分别标记为珠122A-122C,其中,珠122显示为部分剖面从而同时显示出每个珠的外部 and 内部部分。具体来说,珠122A具有开放孔结构,其包括延伸穿过整个珠122A的互连的多个较窄的孔通道。珠122B包括开放孔结构,其包括互连的多个较窄的孔通道,中间有较大直径的孔空穴或孔体。珠122C包括开放孔结构,其包括互连的多个宽孔通道,中间有且连接在较大直径的孔空穴或孔体之间。例如,包含较窄的孔(珠122A和/或122B

的通道)对于任意给定的孔隙度值而言对于增加孔表面积会是有用的,而较宽的孔(例如,珠122B和/或122C中的空穴)对于珠122实现越来越大的孔隙度会是有用的。如本文所述,较宽(较大)的孔对于承载催化剂颗粒和/或储存灰会是特别有利的,而增加的孔表面积对于为灰或催化剂颗粒提供锚定点位会是有利的。

[0087] 可以通过如下方式形成珠122:制备形成陶瓷的材料(例如,陶瓷和/或陶瓷前体材料)的批料混合物;使得批料混合物经类球化处理(spheroidize)成为生坯团聚体;以及然后对生坯团聚体进行烧制从而使得形成陶瓷的材料烧结和/或反应成一个或多个选定的陶瓷相,例如堇青石。出于方便本文讨论的目的(例如,不与用于形成蜂窝体100的批料混合物110混淆),用于形成要烧制成珠122的生坯团聚体的批料混合物可以被称作前体浆料混合物或者简称为浆料混合物。

[0088] 图10显示根据一些实施方式从生坯团聚体制造珠122的过程中会发生的代表性阶段(A)-(E)。可以将生坯团聚体(例如,布置为团聚的浆料混合物成分的一类球体颗粒的粉末)烧制成部分或完全反应,从而为陶瓷珠122保留来自烧制的结果的生坯团聚体的类球体形状。烧制可能导致生坯蜂窝体经受多个反应,开始于与粘结剂的反应,与分散剂的反应,以及其他有机材料的烧掉,无机材料的水分损失,以及任何碳酸盐/酯发生CO<sub>2</sub>释放的分解。最终,取决于存在的具体陶瓷前体,固态反应的起点可以开始于约1000°C至1200°C的温度。

[0089] 在图10的阶段(A),形成作为包含形成陶瓷的材料的类球体颗粒的生坯团聚体130。可以从团聚体浆料混合物形成生坯团聚体130,所述团聚体浆料混合物包含:形成陶瓷的无机材料(例如,陶瓷和/或陶瓷前体材料),例如:滑石、粘土、氧化铝、勃姆石、氧化硅、氧化镁(例如,Mg(OH)<sub>2</sub>或MgO)、尖晶石等,它们会在烧制过程中形成陶瓷珠122的一个或多个陶瓷相;一种或多种粘结剂(例如,苯乙烯丙烯酸聚合物或者其他聚合物),用于在烧制之前临时性地保持生坯团聚体130的形状;成孔剂(例如,树脂、淀粉、石墨),用于如果需要的话为珠122添加额外的孔隙度;分散剂,维持颗粒的疏松填装;以及任何其他添加(例如,表面活性剂或消泡剂),以促进团聚体形成或陶瓷烧结和/或反应;以及液体载剂(例如,水)。如本文更详细所述,用于制造15-50μm尺寸的生坯团聚体(其可以烧制以形成类似尺寸的堇青石珠)的无机原材料可以具有约3-5μm或更小的原材料中值粒度,原材料成分的d90值通常小于7μm,该粒度有助于实现高的开放孔隙度以及本文公开的其他性质。

[0090] 可以通过类球化处理工艺(例如,喷洒干燥或者旋转蒸发)制造生坯团聚体130。例如,喷洒干燥器中和/或混合与转化过程(例如,收缩和/或浓缩)中干燥的湿液滴在水分损失的情况下成为生坯团聚体130。因而可以使用喷洒干燥和旋转蒸发来高效地生产经干燥的生坯团聚体130的粉末。可以在提升温度下的高空气流动下快速进行干燥。(例如,离开喷洒干燥器喷嘴和/或通过旋转蒸发形成的)生坯团聚体130的类球体形状可以展现出高的固体负载和低密度的原材料颗粒填装,特别是诸如滑石之类的片状原材料。在一些实施方式中,固体负载约为10体积%至30体积%。团聚体浆料混合物中的粘结剂帮助将生坯团聚体130保持在一起,从而可以保留颗粒的疏松填装。

[0091] 然后,经类球化处理过的生坯团聚体130进行烧制(即,经受温度)持续足以导致形成陶瓷的混合物转化为多孔类球体陶瓷珠122的持续时间。为此,图10的阶段(B)-(E)显示在烧制的时间量增加之后的生坯团聚体130。阶段(B)显示早期烧制阶段,其中,粘结剂材料被烧掉并且去除了任何余下的水分(包括来自水合材料的),但是尚未发生形成陶瓷的前体

材料之间的化学反应。

[0092] 如本文更详细所述,由于液体载剂被通过毛细管作用带到外表面并蒸发,去除液体载剂会导致细的固体颗粒(例如,小于 $2\mu\text{m}$ )朝向团聚体的外表面迁移。这可能导致在团聚体的外表面处形成颗粒的生坯壳132。可以基于团聚体浆料中的原材料改变生坯壳132的厚度。例如,氧化硅烟炱、胶态二氧化硅和其他细的氧化物颗粒(例如,中值粒度小于 $\mu\text{m}$ )可能对于形成生坯壳132和增加生坯壳132的厚度特别具有贡献作用。

[0093] 在图10的阶段(C),已经在不同的形成陶瓷的前体材料之间发生了一些固态反应。在这个阶段,可能已经开始了一个或多个陶瓷相的形成,并且因而生坯团聚体130已经开始转化为陶瓷珠122。在这个阶段,反应受限于相邻前体颗粒之间的接触点,所以陶瓷前体尚未完全反应至它们对应的陶瓷相。在一些实施方式中,希望陶瓷前体进一步反应以实现大量的选定陶瓷相,从而更完全地建立起陶瓷珠122的对应的物理性质(例如,强度)。然而,如下文所讨论的那样,在这个阶段,形成生坯体132的颗粒已经开始反应成为陶瓷壳133,其有助于珠122的稳定化和强化。

[0094] 在阶段(D),陶瓷前体材料的反应从初始接触点通过陶瓷前体颗粒扩展开来。因此,在阶段(D),完全或者很大程度上形成了所述一个或多个陶瓷相并且很大程度上建立起了珠122的物理性质,例如从而提供了强度和韧度以防止珠122在后续混合和挤出过程期间的碾碎。在阶段(D),陶瓷珠122还展现出开放孔结构124。

[0095] 不希望受限于理论,相信在这个阶段,由于陶瓷前体的反应所导致的珠122的收缩是受到限制的,因为在烧制过程中的生坯团聚体130转化为陶瓷珠122的时候的陶瓷壳133有助于类球体形状的稳定化和保留。然而,如果生坯壳132太厚,则所得到的陶瓷壳133可能烧结到一起,几乎不具有或者不具有任何的开口126,从而抑制了达到外表面的开放孔通道的形成并且导致空心陶瓷类球体颗粒。因此,可以对团聚体浆料混合物的成分进行选择以提供足够量的细颗粒,其产生了生坯壳132和所得到的陶瓷壳133,但是厚度允许在烧制过程中在壳133中形成开口126。作为补充或替代,可以选择对粘结剂封装和生坯团聚体130形成条件(例如,喷洒干燥器设定)进行选择以帮助使得细的原材料颗粒迁移到团聚体表面从而促进形成生坯壳132(从而在烧制过程中保留了类球体形状和尺寸),但是迁移的厚度仍然允许在稍后的烧制和反应阶段期间的细的陶瓷前体材料的固态反应过程中在壳133中形成开口126。

[0096] 如图10的阶段(E)所示,进一步的烧制,例如更高的温度、持续时间和/或存在烧结助剂(和/或玻璃或液体成形剂)导致烧结和收缩成为具有低的开放孔隙度或者甚至不具有开放孔隙度的致密颗粒(例如,如图10的阶段(E)的图像中所示的仅有封闭孔隙度)。在这些先进烧制阶段中(例如,“过度烧制”),可能不再保留类球体形状,并且可能失去高表面积和高的开放孔隙度的有益性质。

[0097] 表1-4提供了可以形成生坯团聚体130的浆料混合物的各种例子。例如,如本文所述,可以经由类球化处理工艺(例如,喷洒干燥或者蒸发混合)将浆料混合物形成为生坯团聚体130。具体来说,表1-4的浆料混合物属于可以烧制以形成作为含堇青石的珠的多孔陶瓷珠122的生坯团聚体。表1-4中给出的所有数值都是重量%,或者重量%超添加(重量%SA),如所示的那样。在表1-3中,无机成分总计100重量%,而在表4中,淀粉成孔剂和无机物总和标准化至100重量%。对于所列出的一些成分,标题中的括号中提供的单位为微米( $\mu\text{m}$ )

的数值表示的是对应成分的近似中值粒径。浆料混合物可以是基于水性的(水作为液体载剂),具有陶瓷粉末分散剂和/或粘结剂以帮助稳定化,但是也可以使用具有合适的添加剂的油类、醇类或者其他液体载剂以形成类球体生坯团聚体。例如,在一些实施方式中,相对于其他成分的总重量,以重量百分比超添加(重量%SA)添加了2-3%苯乙烯丙烯酸共聚物(例如,市售可得自陶氏化学品公司的Duramax B1002材料)和0.2%-1%丙烯酸聚合物的铵盐(例如,可得自陶氏化学品公司的Duramax D-3005材料),但是也可以以类似的量添加其他粘结剂和分散剂。还可以添加硬质酸钠或者其他材料(例如,其他钠源)作为烧结助剂以帮助在生坯团聚体的烧制过程中形成陶瓷珠。

[0098] 表1:具有粘土的浆料混合物

[0099]	浆料混合物 实施例编号	(重量%)							(重量% SA)		
		高岭 土粘 土 (2.5 $\mu\text{m}$ )	蓝晶 石粘 土 (7 $\mu\text{m}$ )	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3 $\mu\text{m}$ )	二氧 化硅 (2.5 $\mu\text{m}$ )	氧 化 铝 (1.5 $\mu\text{m}$ )	滑石 (4.5 $\mu\text{m}$ )	滑石 (10 $\mu\text{m}$ )	硬脂 酸钠	粘结 剂	分散剂
	S1	72.67		18.04	9.29					2	0.2
	S3	71.94		17.86	9.2				1	2	0.2
	S8	72.67		18.04	9.29					3	1
	S9		57		0.52		42.47			2	0.2
[0100]	S12	73.8		10.65				15.55		2	0.3
	S13	72.67		18.04	9.29					2	0.2
	S17	73.8		10.65			15.55			2	0.2
	S18	47.6		20.3		32.1				2	0.2

[0101] 表2:具有含水粘土、水合氧化铝和二氧化硅烟炱的浆料混合物

[0102]	浆料混合物 实施例编号	(重量%)								(重量% SA)	
		含水 粘土 (3.5 $\mu\text{m}$ )	二氧 化硅 烟炱 (0.5 $\mu\text{m}$ )	氧化 铝 (1.5 $\mu\text{m}$ )	氧化 铝 (3.5 $\mu\text{m}$ )	水合 氧化 铝 (0.1 $\mu\text{m}$ )	滑石 (4.5 $\mu\text{m}$ )	滑石 (10 $\mu\text{m}$ )	硬脂 酸钠	粘 结 剂	分 散 剂
	S2	11.58	14.25	14.55		18.42	40.2		1	2	0.2
	S4	11.7	14.4	14.7		18.6	40.6			2	0.2
	S5	11.35	13.97	14.26		18.05	39.4		3	2	0.2
	S7	11.7	14.4	14.7		18.7	25.3	15.2		3	0.2
	S14	11.58	14.25		14.55	18.42	40.2		1	2	0.2

[0103] 表3:具有尖晶石的浆料混合物

[0104]	浆料混 合物实 施例编 号	(重量%)							(重量% SA)	
		高岭土 粘土 (2.5 $\mu\text{m}$ )	Mg(OH) <sub>2</sub> (3 $\mu\text{m}$ )	二氧 化硅 (2.5 $\mu\text{m}$ )	二氧 化硅 烟炱 (0.5 $\mu\text{m}$ )	氧化 铝 (1.5 $\mu\text{m}$ )	滑石 (4.5 $\mu\text{m}$ )	滑石 (3.5 $\mu\text{m}$ )	粘 结 剂	分 散 剂
	S10			51.3		6.16		42.5	2	0.2
	S11	58.1					31.9	10	3	0.2
	S19			40.96		1.7	16.7	40.62	2	0.2
	S20	55.47	13.7		16.81	0.41	3.97	9.65	2	0.2

[0106] 表4:具有成孔剂的浆料混合物

浆料 混合 物实 施例 编号	(重量%)						(重量% SA)	
	高岭 土粘 土 (2.5 $\mu\text{m}$ )	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (3 $\mu\text{m}$ )	二氧 化硅 (2.5 $\mu\text{m}$ )	二氧 化硅 烟炱 (0.5 $\mu\text{m}$ )	大米 淀粉	玉米 淀粉	粘结剂	分散剂
S6	69.43	17.24	8.87		4.45		0	0.2
S15	66.5	16.5	8.5		8.5		3	0.2
S16	63.2	15.7		8.1		13	3	1

[0108] 如表1-4中所列出的那样,可以采用无机前体材料的各种组合作为可用于当烧制时制造堇青石珠的生坯团聚体中的堇青石前体。通常来说,形成堇青石的浆料混合物包括二氧化硅源、氧化铝源和氧化镁源。例如,二氧化硅源可以是粘土(例如,高岭土粘土、蓝晶石粘土和/或含水粘土)、二氧化硅、二氧化硅烟炱、滑石、粘土或者其他或含硅化合物。氧化铝源可以是例如:粘土(例如,高岭土粘土、蓝晶石粘土或含水粘土)、氧化铝、水合氧化铝、尖晶石或者其他含铝化合物。氧化镁源可以是例如:滑石、尖晶石、氢氧化镁或者其他含镁化合物。可以将陶瓷前体(例如,二氧化硅源、氧化铝源和氧化镁源)根据化学计量比的量结合以产生所需的陶瓷相或多个相,例如具有通式 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 的堇青石,包含的量提供了相稳定,化学计量、组成和替代有小的偏差。例如,在一些实施方式中,所提供的氧化铝、二氧化硅和氧化镁的源的比例形成所需的陶瓷主相(例如,堇青石),量为陶瓷制品的至少80重量%(和/或堇青石的量是晶相的至少90重量%)。在一些实施方式中,选择二氧化硅源、氧化铝源和氧化镁源作为堇青石前体以提供这样的堇青石组合物,其基本由约49至约53重量%的 $\text{SiO}_2$ ,约33至约38重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和约12至约6重量%的 $\text{MgO}$ 构成。

[0109] 图11显示用于形成多孔类球体堇青石珠(例如,珠122)的方法200以及用于制造包含多孔类球体堇青石珠的烧结网络(例如,网络120)的蜂窝体(例如,蜂窝体100)的方法300的流程图。在步骤202,由形成陶瓷的原材料成分形成浆料混合物(例如,根据任意实施例S1-S20)。在步骤204,浆料混合物经类球化处理成为生坯团聚体(例如,生坯团聚体130)。在一些实施方式中,通过喷洒干燥进行类球化处理。在一些实施方式中,通过旋转蒸发工艺进行类球化处理。也可以使用其他工艺,例如:干燥粉末化、冻干、激光熔化、熔融旋涂或者液体喷射。作为类球化处理过程的一部分或者在类球化处理过程之后,生坯团聚体可以至少部分干燥。在步骤206,在足以将生坯团聚体转变为多孔堇青石珠(例如,珠122)的条件(时间和温度)下对生坯团聚体进行烧制。

[0110] 在步骤302,例如从方法200得到的多孔堇青石珠可以被用作批料混合物(例如,批料混合物110)中的主要无机材料。除了多孔类球体堇青石珠之外,批料混合物还可以包含其他成分,例如:有机粘结剂、无机粘结剂材料(例如反应性的形成堇青石的材料)、成孔剂(例如,淀粉、石墨等)、油或者其他润滑剂、以及液体载剂(例如水)。在步骤304,批料混合物成形(例如,经由蜂窝挤出模头18挤出成)生坯蜂窝体(例如,生坯蜂窝体100G)。通过在足以

将多孔堇青石珠烧结到一起和/或使得批料混合物中的任何额外反应性无机粘结剂材料反应和/或烧结的条件(时间和温度)下进行烧制,使得生坯蜂窝体转变为陶瓷蜂窝体(例如,蜂窝体100)。

[0111] 可以在烧制之前进行额外步骤,例如干燥和切割。由于堇青石珠已经经过反应以形成堇青石和任何其他选定的陶瓷相,步骤306的烧制温度和/或烧制持续时间可以明显减少(相比于从反应性前体材料形成蜂窝体的情况而言)。如本文所述,由于堇青石珠已经经过了反应,珠具有足够的强度以在蜂窝体制造过程中存活下来,例如挤出机中的混合以及挤出通过蜂窝挤出模头,而没有失去类球体形状。类似地,由于珠已经经过了反应,在步骤306中的蜂窝体的烧制过程中,珠会在很大程度上保留它们的尺寸和形状,从而产生的蜂窝体的微结构包含烧结到一起的多孔陶瓷珠的互连网络(例如,互连网络120)。

[0112] 任选地,在步骤308,陶瓷蜂窝体的通道(例如,通道104)可以被堵塞住以形成堵塞式蜂窝体(例如,堵塞式蜂窝体101)。例如,堵塞式蜂窝体可以用作微粒过滤器或者壁流式过滤器。任选地,在步骤310,可以通过例如修补基面涂覆或者其他工艺在陶瓷蜂窝体的多孔壁(例如,壁102)中和/或上沉积催化剂材料。在一些实施方式中,蜂窝体同时是被堵塞住的且负载了催化剂材料的。

[0113] 实施例

[0114] 现在将描述从表1-4的浆料混合物制造生坯团聚体130、从生坯团聚体130制造多孔陶瓷珠122、包含多孔陶瓷珠122的批料混合物110以及由批料混合物110制造蜂窝体100的各种实施例。

[0115] 生坯团聚体

[0116] 将包含通过低水平的有机粘结剂和分散剂稳定化的堇青石前体材料的基于水性的团聚体浆料混合物用作喷洒过程中的储料。具体来说,表5显示采用表1-4的浆料混合物以不同固体负载制造的生坯团聚体的各种实施例。原材料在与水混合的情况下缓慢添加,采用高功率叶轮式混合器(转机)。将原材料直接吸入水位以下的浆料罐中,从而避免原材料颗粒在浆料中的成簇。然后添加粘结剂和分散剂。

[0117] 表5:生坯团聚体粉末实施例的固体负载

生坯团聚体粉末实施例编号	所用的浆料混合物	固体负载(%体积)	生坯团聚体实施例编号	所用的浆料混合物	固体负载(%体积)	生坯团聚体实施例编号	所用的浆料混合物	固体负载(%体积)
<b>A1-10</b>	S1	10	<b>A7</b>	S7	20	<b>A14</b>	S14	20
<b>A1-15</b>	S1	15	<b>A8</b>	S8	25	<b>A15</b>	S15	15
<b>A1-21</b>	S1	21	<b>A9</b>	S9	20	<b>A16</b>	S16	20
<b>A2</b>	S2	20	<b>A10</b>	S10	20	<b>A17</b>	S17	24.5
<b>A3</b>	S3	20	<b>A11</b>	S11	20	<b>A18</b>	S18	24
<b>A4</b>	S4	20	<b>A12</b>	S12	17	<b>A19</b>	S19	30
<b>A5</b>	S5	20	<b>A13</b>	S13	21	<b>A20</b>	S20	22
<b>A6</b>	S6	15						

[0118]

[0119] 从相同的浆料混合物 (S1) 以不同的固体负载 (分别为10体积%、15体积%和21体积%) 制造实施例A1-10、A1-15和A1-21。在本文中,将实施例A1-10、A1-15和A1-21统称为“实施例A1”。类似于实施例A1的不同的固体负载,从任何其他浆料混合物 (例如,浆料混合物A2-A20) 形成的生坯团聚体的固体负载会不同于表5所给出的那些情况。此外,表5所示的固体负载旨在是估算的,当实际制造浆料混合物时,这可能变化最高至例如0.5体积%。在一些实施方式中,喷洒干燥的浆料混合物中的固体负载是约8体积%至约35体积%,例如10体积%至30体积%。

[0120] 使用具有两个流体喷泉喷嘴的中等规格工业用喷洒干燥器或者旋转雾化器来对表5的浆料混合物和固体负载的不同组合进行喷洒干燥以形成生坯团聚体。使用6kg/h至20kg/h的速率。形成生坯团聚体的喷洒干燥器设定包括:200°C的入口温度,98°C的旋风温度,对应于330-360英寸H<sub>2</sub>O (8382mm H<sub>2</sub>O至9144mm H<sub>2</sub>O) 的速度头部损失的入口空气速度,以及对应于约5英寸H<sub>2</sub>O (127mm H<sub>2</sub>O) 的头部损失的旋风空气速度。

[0121] 在室和中等规格喷洒干燥器的旋风上使用两点收集,将(旋风中俘获的)较小的粒度与(主室中俘获的)较大的颗粒分开。不同尺寸和形状的喷洒干燥器以及不同的喷嘴构造和喷洒干燥参数会提供不同的尺寸分布。例如,较高的喷洒干燥塔可能可以提供更多的细化并且可能不需要两点收集来达到相同的粒度分布。

[0122] 表6总结了表5的生坯团聚体所收集得到的粒度分布值,记录了室中以及喷洒干燥设施所采用的旋风这两者中收集的颗粒。具体来说,表6包括d<sub>10</sub>、d<sub>50</sub>和d<sub>90</sub>的数值,以及(d<sub>90</sub>-10)/d<sub>50</sub>的计算值(即,可以被称作对应的粒度分布的“d<sub>宽度</sub>”或“宽度”)和d<sub>50</sub>-d<sub>10</sub>/d<sub>50</sub>的计算值(即,其在本文中可以被称作“d<sub>f</sub>”或“d<sub>因子</sub>”)。如本文所用,d<sub>10</sub>指的是这样的粒度:分布中10%的颗粒小于该粒度(90%大于该粒度);d<sub>50</sub>指的是中值粒度(50%的颗粒大于其,50%小于其);以及d<sub>90</sub>指的是这样的粒度:分布中90%的颗粒小于该粒度(10%大于该粒度)。

[0123] 表6:生坯团聚体粒度分布

[0124]

生坯		室		旋风
----	--	---	--	----

[0125]

团聚 体粉 末编 号	SL, 单位 为体 积%	d10 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	(d90- d10)/d50	(d50- d10)/d50	d10 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	(d90- d10)/d50	(d50- d10)/d50
A1-10	10	22.98	32.54	48.39	0.78	0.29	5.05	13.91	27.17	1.59	0.64
A1-15	15	25.65	35.82	52.85	0.76	0.28	6.72	21.33	39.86	1.55	0.68
A1-21	21	27.68	40.28	60.56	0.816	0.313	10.88	26.24	45.91	1.335	0.585
A2	20	24.5	35.74	53.74	0.818	0.314	9.59	20.43	38.3	1.405	0.531
A3	20	26.86	37.43	54.34	0.734	0.282	7.26	20.04	36.29	1.449	0.638
A4	20	30.13	44.94	69.3	0.872	0.33	12.8	24.44	43.3	1.248	0.476
A5	20	27.78	39.59	58.26	0.770	0.298	10.57	24.52	43.53	1.34	0.57
A6	15	26	37.95	56.37	0.800	0.315	2.39	4.57	8.68	1.38	0.48
A7	20	30.05	42.3	62.14	0.759	0.290	12.13	24.65	44.82	1.33	0.51
A8	25	31.53	47.29	72.95	0.876	0.333	12.58	27.12	50.35	1.393	0.536
A9	20	26.38	39.69	60.62	0.863	0.335	9.63	21.05	38.92	1.391	0.543
A10	20	23.15	32.4	47.58	0.754	0.285	3.35	8.38	22.78	2.319	0.6
A11	20	30.28	46.23	73.34	0.931	0.345	10.34	24.18	46.4	1.491	0.572
A12	17	26.04	38.49	58.31	0.838	0.323	7.07	19.56	37.24	1.542	0.639
A13	21	28.2	40.41	60.26	0.793	0.302	11.19	27.92	48.32	1.33	0.599
A14	20	24.73	35.66	53.59	0.809	0.307	10.90	22.37	39.51	1.28	0.51
A15	15	27.14	39.33	58.64	0.801	0.31	10.57	23.51	42.35	1.352	0.55
A16	20	26.7	52.2	97.22	1.351	0.489	6.74	16.07	36.73	1.866	0.581
A17	24.5	23.24	33.09	49.32	0.788	0.298	4.87	16.91	33.55	1.696	0.712

[0126] 在喷洒干燥器的室以及旋风出口这两个地方俘获颗粒有助于对团聚体和/或由团聚体制造的珠的粒度分布进行选择或加工的能力,如果需要的话。例如,旋风收集点俘获较小尺寸的颗粒部分,而室俘获较大尺寸的颗粒部分。可以通过去除粒度分布的粗(大)和/或细(小)尾部,通过颗粒(例如,生坯团聚体或经烧制的珠)的分类或筛分,来完成粒度分布的进一步加工。以这种方式,可以获得生坯团聚体(以及烧制之后得到的陶瓷珠)的窄粒度分布。在一些实施方式中,(例如,通过分类和/或筛分)形成生坯团聚体的粉末,从而使得粉末中的生坯团聚体的中值粒度(d50)的范围约为 $10\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ ,约为 $15\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ ,或者甚至约为 $20\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,生坯团聚体130的粒度分布的宽度(由 $(d90-d10)/d50$ 所得)小于1.5、小于1.0、小于0.9或者甚至小于0.8。在一些实施方式中,生坯团聚体的粒度分布的 $d_{\text{因}}$ (由 $(d50-d10)/d50$ 所得)小于0.5、小于0.4或者甚至小于0.3。作为补充或替代,可以使用空气分级、筛分或者其他工艺来从所得到的粒度分布去除一个或多个粒度范围从而对粒度分布进行调节。

[0127] 图12A-12H显示从喷洒干燥器的室(而非旋风)取得的表6的生坯喷洒干燥团聚体

A1、A2、A8、A9、A10、A11、A12和A13的代表性实施例。更具体来说,图12A-12H显示这些生坯团聚体实施例中的每一个的表面SEM图像和抛光横截面SEM图像。为了观察抛光截面,对粉末用环氧化物进行渗透、切片和抛光。

[0128] 从图12A-12H可以看出,尽管是(根据表1-4的)各种不同的原材料混合物,但是始终如一地获得了球形颗粒。然而,所使用的不同原材料的组合影响了颗粒填充密度以及由细颗粒形成的生坯壳(例如,如上文关于生坯壳132所述)。要注意的是,生坯团聚体实施例A2证实了大量的非常细原材料成分与生坯壳结构132的厚度之间的关系,因为生坯团聚体实施例A2使用相当大量的非常细的成分(例如,中值粒度约为 $0.5\mu\text{m}$ 的二氧化硅烟炱以及中值粒度约为 $0.1\mu\text{m}$ 的水合氧化铝,表2),这导致最厚且最为明显的生坯壳。

[0129] 堇青石珠

[0130] 接着,生坯团聚体粉末在烧制过程中转化为堇青石珠粉末。以各种方式(包括在氧化铝托盘或固定器上、在批料炉中和/或在旋转煅烧器中)烧制生坯团聚体粉末。尽管旋转煅烧确实有助于防止一些实施例的粘着(烧结),但是看起来具体的烧制设施对于所得到的堇青石珠没有明显影响。例如,生坯团聚体实施例A1、A2、A3、A4、A17和A20全都可以在托盘上通过烧制发生转化并且彼此之间或者与托盘之间没有显示出明显的生坯团聚体粘着。其他生坯团聚体实施例的粉末受益于旋转煅烧从而避免了与炉物件的粘着。

[0131] 对于批料旋转煅烧,以间歇模式使用电加热管式炉,转速为1-3rpm。使用约5英寸直径和1米长度的铝管。典型炉负载为1.5kg-2kg。对炉进行装载,与它们的装载物一起以100-150°C/h的速率加热到约600-700°C的温度,没有关闭炉管(从而允许空气循环和消除掉有机粘结剂燃尽产物),以及然后以相同的速率在封闭管端部的情况下加热到1350°C-1410°C的顶温度,保持(或“顶温”)持续所需时间,以及然后以100°C/h-150°C/h的速率冷却至室温。顶温度的典型保持时间约为4h-16h。

[0132] 对于连续旋转煅烧,将生坯团聚体进料到炉的热区中,以及在管出口收集经烧制的粉末。

[0133] 将生坯团聚体粉末还装载到11.5英寸乘以19英寸乘以5英寸的致密氧化铝固定器盒子中,但是也可以使用任何尺寸的固定器盒子或托盘。测试实施例的典型给定器盒子负载是4kg-7kg。可以减少温度和烧制持续时间中的一个或两个,以帮助避免球形颗粒彼此之间或者与托盘之间的粘着(烧结),从而保留了所得到的堇青石珠作为个体类球形颗粒。

[0134] 如上,可以在高温烧制过程中,通过许多分解、固态反应和烧结步骤,将生坯团聚体转化为经部分反应至经完全反应的堇青石类球形颗粒(堇青石珠)。取决于团聚体浆料混合物原材料的特性,前体球体的完全转化需要不同的温度和煅烧时间。

[0135] 追踪生坯团聚体粉末实施例和所得到的堇青石珠的微结构演变与烧制温度的函数关系,表7A-7D显示了所得到的孔径值和孔隙度值。珠中的孔隙度和孔径通过压汞孔隙度法(MIP)进行系统性评估,并且对于选定的粉末,还通过SEM和层析成像进行系统性评估。例如,使用层析成像鉴定得到由浆料混合物S1和S6制造的珠具有小于1%的封闭孔隙度。对具有许多珠横截面的图像进行SEM,以推断出孔隙度和孔径的统计值。

[0136] 孔隙度值是通过使用Autopore IV 9500孔隙度计对经烧制的堇青石珠进行MIP测量而生成的。具体来说,将经烧制的堇青石珠的粉末填充到测试容器中,密封,以及然后增加汞压力并测量渗透情况。根据MIP技术,随着压力增加,珠之间的空穴首先以较低压力被

快速填充,然后接着是越来越小的珠内孔被逐步渗透。在压力增加时,越来越小的孔瓶颈被克服,并且超过瓶颈的孔隙度被渗透。因此,获得汞压力与孔瓶颈尺寸(在表7A-7D中,瓶颈尺寸记录为“珠内孔径”)的依赖性。因此,由于仅开放孔隙度可以被MIP技术渗透和测量,所以表7A-7D中的孔隙度值全都涉及的是开放孔隙度。

[0137] 每种进行测量的粉末获得双峰孔径分布,在较小中值孔径具有第一峰以及在较大中值孔径具有第二峰。在本文中,可以将中值孔径称作D50(大写“D”,不同于中值粒度d50,其用小写字母“d”表示)。对应于大“孔径”的第二峰对应的是密封容器中填装的粉末床中的珠之间的空穴或开口(例如,其类似于并且会变成限定了珠间孔隙度的空隙128,如果珠122烧结到一起成为网络120的话),而较小的第一峰的孔径对应的是珠中的珠内孔隙度。下文参照图17更详细地描述了具有珠间和珠内孔隙度的类似的双峰孔径分布的实施例,其源自将珠122烧结成网络120。采用将总孔隙度简单分成粉末/珠床填料(第一个,大峰)和珠内孔隙度(第二个,较小峰)的贡献,实现了珠中的珠内孔隙度与珠内孔径的分离,表7A-7D中总结了对应的数值。在本文的任何表格中,单位“小时”可以缩写为“hr”或者简写为“h”。

[0138] 表7A:不同烧制温度的陶瓷珠性质

[0139]

使用的生坯团聚体粉末	生坯团聚体的大致中值粒度(μm)	烧制温度(°C)	烧制时间(hr)	每个珠的珠内孔隙度(%相对个体珠体积)	珠内中值孔径(μm)
A1-15	35.8	1000	8	59.2	0.6
		1100	8	57.4	0.6
		1150	8	56.4	0.8
		1200	8	54.4	0.8
		1250	8	41.4	1.5
		1300	8	34.0	1.5
		1350	8	25.7	2.1
		1380	8	25.0	2.1
		1410	8	22.6	2.5
A2	35.7	1000	8	52.6	0.4
		1100	8	51.3	0.4
		1150	8	50.7	0.6
		1200	8	49.5	0.8
		1250	8	46.8	1.1
		1300	8	19.1	3.2

[0140]			1350	8	13.3	3.2
			1380	8	12.9	3.2
			1410	8	11.9	3.2
	A3	37.4	1000	8	56.9	0.4
			1100	8	53.1	0.4
			1150	8	51.8	0.8
			1200	8	50.1	0.8
			1250	8	34.2	1.5
			1300	8	31.1	1.8
			1350	8	22.2	2.4
			1380	8	23.0	2.6
			1410	8	23.5	2.9
	A4	44.9	1000	8	53.6	0.4
			1100	8	50.9	0.4
			1150	8	49.9	0.6
			1200	8	48.4	0.6
			1250	8	37.1	1.5
			1300	8	29.8	2.4
			1350	8	24.3	3.2
1380			8	19.1	3.3	
1410			8	16.5	3.3	

[0141] 表7B:不同烧制温度的陶瓷珠性质

使用的生坯团聚体粉末	生坯团聚体的大致中值粒度 ( $\mu\text{m}$ )	烧制温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	烧制时间 (hr)	每个珠的珠内孔隙度 (%相对个体珠体积)	珠内中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )
A5	39.6	1000	8	50.6	0.4
		1100	8	45.6	0.6
		1150	8	45.8	0.6

[0143]		1200	8	44.6	0.8	
		1250	8	42.2	1.3	
		1300	8	6.8	3.2	
		1350	8	2.2	3.2	
		1380	8	2.9	3.3	
		1410	8	3.0	3.3	
	A6	37.9	1000	8	56.4	0.6
			1100	8	54.5	0.6
			1150	8	53.7	0.8
			1200	8	49.7	0.8
			1250	8	46.3	1.1
			1300	8	34.8	1.8
			1350	8	28.1	2.3
1380			8	23.2	2.5	
1410			8	24.4	3.0	
A7	42.3	1000	8	53.0	0.5	
		1100	8	49.1	0.6	
		1150	8	49.0	0.6	
		1200	8	48.2	0.8	
		1250	8	44.9	1.0	
		1300	8	7.2	3.3	
		1350	8	7.7	3.2	
		1380	8	11.5	3.2	
		1410	8	8.0		
A8	47.3	1000	8	57.8	0.4	
		1100	8	56.7	0.6	
		1150	8	54.5	0.6	
		1200	8	52.6	0.8	
		1250	8	47.9	1.1	
		1300	8	41.7	1.5	

[0144]		1350	8	37.6	1.5
		1380	8	39.1	1.8
		1410	8	37.7	2.1

[0145] 表7C:不同烧制温度的多孔陶瓷珠性质

使用的生坯团聚体粉末	生坯团聚体的大致中值粒度 ( $\mu\text{m}$ )	烧制温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	烧制时间 (hr)	每个珠的珠内孔隙度 (%相对个体珠体积)	珠内中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )
[0146] A9	39.7	1000	8	53.7	0.6
		1100	8	49.9	0.6
		1150	8	50.0	0.8
		1200	8	47.8	0.8
		1250	8	43.3	1.1
		1300	8	29.1	2.3
		1350	8	16.9	4.4
		1380	8	14.3	
		1410	8	6.0	4.7
A10	32.4	1000	8	68.0	0.5
		1100	8	42.0	0.6
		1150	8	36.7	0.6
		1200	8	34.2	0.8
		1250	8	32.6	0.8
		1300	8	28.5	1.1
		1350	8	25.9	1.1
		1380	8	23.6	1.5
		1410	8	18.4	1.8
A11	46.2	1000	8	57.4	0.4
		1100	8	57.0	0.6
		1150	8	53.3	0.6

[0147]			1200	8	45.6	1.0
			1250	8	43.5	1.1
			1300	8	38.8	1.5
			1350	8	38.6	1.8
			1380	8	34.8	1.8
			1410	8	37.0	2.2
	A12	38.5	1000	8	55.2	0.6
			1100	8	55.3	0.6
			1150	8	48.2	0.6
			1200	8	38.0	0.8
			1250	8	32.6	1.0
			1300	8	19.5	1.8
			1350	8	13.5	1.8
			1380	8	10.0	2.7
		1410	8	10.8	2.9	

[0148] 表7D:不同烧制温度的多孔陶瓷珠性质

使用的生坯团聚体粉末	生坯团聚体的大致中值粒度 ( $\mu\text{m}$ )	烧制温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	烧制时间 (hr)	每个珠的珠内孔隙度 (%相对个体珠体积)	珠内中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )
[0149] A13	40.4	1000	8	57.5	0.4
		1100	8	55.3	0.6
		1150	8	50.8	0.6
		1200	8	50.1	0.8
		1250	8	44.8	1.0
		1300	8	41.9	1.3
		1350	8	33.2	1.8
		1380	8	16.4	2.3
		1410	8	18.3	2.5

[0150]	A14	35.7	1000	8	52.7	0.4
			1100	8	48.0	0.6
			1150	8	49.5	0.6
			1200	8	48.6	0.8
			1250	8	45.4	1.1
			1300	8	11.6	3.2
			1350	8	12.0	
			1380	8	7.4	
			1410	8	9.3	3.2
	A15	39.3	1000	8	51.9	0.6
			1100	8	54.8	0.6
			1150	8	52.3	0.6
			1200	8	52.1	0.6
			1250	8	43.5	1.1
			1300	8	35.9	1.1
			1350	8	29.7	1.8
			1380	8	29.8	2.1
			1410	8	27.8	2.4
	A16	52.2	1000	8	57.3	0.6
			1100	8	52.9	0.6
			1150	8	52.4	0.6
			1200	8	48.6	0.6
			1250	8	47.5	1.1
			1300	8	39.9	1.1
			1350	8	35.8	5.1
			1380	8	35.3	5.1
			1410	8	35.0	5.3

[0151] 在经烧制的粉末中,预期每个珠具有一定程度的偏差,所以在此处,可以将记录的珠内材料孔隙度视为珠的平均值(例如,样品中的或者采用陶瓷珠制造的蜂窝体中的一些珠所具有的珠内材料孔隙度会小于或大于所示的珠内材料孔隙度)。

[0152] 如上,由于采用了汞渗透,表7A-7D的孔隙度值和孔径值指的是孔隙度中的开放可及的通道。数据与显微镜观察(例如,通过SEM图像进行分析)是大体上一致的。在一些实施方式中,当完全反应时,珠的材料的孔隙度(每个珠相对于每个珠的体积的珠内孔隙度)是至少15%、至少20%或者甚至至少25%,例如约为:15%至60%,15%至50%,15%至40%,

20%至60%,20%至50%,20%至40%,25%至60%,25%至50%,或者25%至40%。

[0153] 作为对经烧制的珠进行具体组成分析来评估珠是否已经完全经过完全反应的替代,可以使用烧制的顶温度和保持时间作为代替来表征生坯团聚体中的前体是否已经充分反应成堇青石珠。在一些实施方式中,会将在至少1300°C温度烧制生坯团聚体持续至少8小时的时间所得到的堇青石珠视为是充分完全反应的。因此,在一些实施方式中,在至少1300°C的温度烧制持续至少8小时之后,堇青石珠具有至少15%、至少20%或者甚至至少25%的开放珠内孔隙度(相对于每个珠的体积而言),例如约为:15%至60%,15%至50%,15%至40%,20%至60%,20%至50%,20%至40%,25%至60%,25%至50%,或者25%至40%。因此,生坯团聚体实施例A1、A2、A3、A4、A6、A8、A9、A10、A11、A12、A13、A15和A16在这些实施方式中的足够高水平的反应下全都展现出高的开放孔隙度。

[0154] 还可以基于它们抵抗致密化的稳定性来对堇青石珠进行评估。例如,在一些实施方式中,由生坯团聚体制造堇青石珠,当以1350°C的顶温度烧制持续8小时时,导致的陶瓷珠具有至少20%的开放珠内孔隙度,例如:实施例A1、A3、A4、A6、A8、A10、A11、A13、A15和A16,全都展现出在较高烧制温度下较低的致密化倾向性。在一些实施方式中,由生坯团聚体制造堇青石珠,当以至少1400°C的顶温度烧制时,导致的陶瓷珠具有至少20%的开放珠内孔隙度,例如:实施例A1、A3、A6、A8、A11、A15和A16,它们甚至在可用烧制温度的最高范围也全都展现出优秀的抗致密性。

[0155] 孔隙度数据显示采用类似于实施例A1的浆料的生坯团聚体粉末实施例(例如,实施例A6、A15和A16由包含淀粉但是其他方面类似于浆料混合物A1的浆料混合物制造),它们在整个测试温度范围上维持了始终如一的高孔隙度。也就是说,相比于在其他实施例中观察到的情况,孔隙度随着温度的增加下降更为缓慢(较不致密化)(即,实施例A1、A6、A15和A16对于较高温度烧制没有那么敏感)。以这种方式,对于希望堇青石珠的完全反应(例如,经由更高的顶温度和/或更长的保持时间)的实施方式,实施例A1、A6、A15和A16可能是特别好合适的。

[0156] 实施例A6和A15中的大米淀粉看上去对于开放孔通道尺寸或开放孔隙度没有明显影响(对比由不具有淀粉的类似浆料混合物制造的实施例A1),因为由实施例A1、A6和A15制造的珠122的中值开放孔径约为2 $\mu\text{m}$ 至3 $\mu\text{m}$ 。在实施例16中添加玉米淀粉看上去没有影响整体开放孔隙度,但是中值粒度大于大米淀粉,确实将中值开放孔径明显放大至例如超过5微米。因此,在希望较大珠内孔径的实施方式中,添加玉米淀粉或者其他具有较大粒度的淀粉可能是有利的。由实施例A16制造的珠122显示出特别宽的孔径分布,孔通道覆盖了约2 $\mu\text{m}$ 至10 $\mu\text{m}$ 的尺寸范围。相比于基于小的滑石(例如,实施例A2和A4),添加较大的滑石颗粒(例如,实施例A7)看上去也驱使了经烧制的堇青石珠122中的开放孔隙度的更早和更快的损失,从而在约1300°C仅形成少量开放孔隙度(例如,生坯壳转化为致密陶瓷壳)。显示前体浆料中的氢氧化镁的实施例与经烧制的珠中的较高的开放孔隙度通常是相关的。因此,在一些实施方式中,特别是希望更高珠内孔隙度的情况下,包含氢氧化镁作为氧化镁源。相反地,看上去纯的氧化物前体混合物(例如,MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或者混合的氧化物(例如,MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)主要经由珠之间的接触点处的固态扩散和反应发生相互作用,具有不明显的或者不具有任何的玻璃或液体形成,并且因此仅在非常高的温度反应(这不同于其他实施例),这导致这些珠在收缩情况下立即烧结,具有相当低或者不具有珠内孔隙度的建立。

[0157] 图13A-13D显示生坯团聚体和所得到的陶瓷珠的代表性实施例的微结构演化与烧制温度的函数关系。更具体来说,图13A-13D显示生坯团聚体颗粒(“GRN”)和在1200°C、1250°C、1300°C、1350°C、1380°C和1410°C的温度烧制4h所得到的珠的抛光SEM横截面图。对于含氢氧化物、水合氧化物等形式的结合水的生坯颗粒,所有的水在低于1200°C的温度释放,如图13A-13D所示。对于包含淀粉添加的生坯团聚体粉末,淀粉的烧尽也发生在低于1200°C,这在淀粉烧尽位置留下可辨识的孔(例如,较大的中值孔径),在图13A-13D的对应实施例中是视觉可见的。总的来说,对于分析的所有生坯团聚体实施例,直到大致处于或者高于1200°C的温度,都没有相比于生坯团聚体的其他明显微结构改变。

[0158] 朝向形成堇青石的反应通常在高于1200°C开始,形成大的孔和互联孔通道。如本文所注意到的,形成陶瓷壳(例如,由于细的生坯颗粒在干燥过程中朝向生坯团聚体的外表面迁移)有助于防止珠在烧制过程中的收缩。作为结果,作为发生致密化的替代,珠内的孔隙度随着温度从约1200°C增加到约1300°C或者1400°C是大体上变粗的(放大的),从而在对于图13A-13D中的许多实施例所示的温度范围上初始地建立起了较大的互联孔通道。然而,如本文进一步所述,随着温度增加,对于一些实施例,在用于烧制的时间框架(例如,8小时或更少)中会发生玻璃或液体的扩散转移和粘性流动,这导致多孔球体在收缩下致密化成为致密球体。

[0159] 由包含淀粉的生坯团聚体制造的经烧制的堇青石珠(例如,实施例A6、A15和A16的珠)初始显示出在1200°C至1250°C范围内存在较大的孔。这些较大孔的比例随着淀粉比例而增加,参见例如由实施例A6和A15制造的珠。孔的尺寸还会受到淀粉类型的影响。例如,大米淀粉(实施例A6和A15)的颗粒小于玉米淀粉(实施例A16),因而产生的珠通常具有淀粉烧尽过程中的较小的孔。

[0160] 在约1300°C温度时,在一些类型的颗粒中,孔隙度开始下降,然而在其他一些中,其在最高至约1400°C是得到保留的。例如,由生坯团聚体粉末实施例A1制造的堇青石珠直到1410°C都保留了高的开放孔隙度,仅具有少量致密化。相反地,由生坯团聚体粉末实施例A2形成的堇青石珠(如上文所述,其展现出形成生坯壳132的细颗粒的厚外层)在烧制过程中建立起了硬的陶瓷壳133,得到仅非常低水平的开放孔隙度。在1300°C,由生坯团聚体实施例A2形成的珠开始明显收缩、致密化并烧结到一起。由生坯团聚体粉末实施例A6(其包含淀粉)形成的珠具有比不含淀粉实施例(例如,实施例A1)更多的孔隙度,但是也展现出更早的烧结起点,其驱使在处于或高于1350°C形成越来越大的孔。由生坯团聚体实施例A15制造的珠的孔隙度和孔径看上去与由实施例A1和A6制造的那些在图13A-13B所示的温度范围上是明显一致的。由生坯团聚体粉末实施例A16制造的珠由于存在玉米淀粉展现出高的开放孔隙度和大孔,在最高至1410°C孔隙度和孔通道仍然是明显稳定的。虽然由生坯团聚体粉末实施例A7制造的珠初始具有与由生坯团聚体粉末实施例A2(其具有与实施例A7相似的浆料混合物)制造的那些相当的微结构,但是在约1300°C开始,从实施例A7得到的珠开始越来越致密化。因而由生坯团聚体实施例A7得到的珠在较高温度(例如,约1300°C)烧制之后提供了球形致密颗粒的例子。

[0161] 采用X-射线衍射(XRD)确定经烧制的粉末中存在的陶瓷相。使用装配有多条带LynxEye高速检测仪的Bruker D4衍射系统。大体上来说,发现无论使用哪种生坯团聚体实施例,无定形(玻璃状)含量在950°C至1150°C之间的烧制过程中快速下降,然后在1250°C和

更高情况下烧制以及后续冷却稳定化在约10重量%的玻璃。原位XRD显示对于一些组合物，在中间煅烧步骤，无定形/玻璃相可以达到最高至50%。在经煅烧的粉末中测得的玻璃量常常取决于粉末的冷却速率。对于猝冷粉末，对于<1350C的烧制，观察到最高至30%的无定形/玻璃，而对于缓慢冷却的粉末，玻璃量小于7%。堇青石(包括多晶型印度石)的形成起点温度约为1200℃至1250℃。由每种生坯团聚体粉末制造的珠122的次相以及它们的确切量可能是变化的，并且可能是原材料杂质和/或化学计量比的结果。次相包括：假蓝宝石、多铝红柱石、尖晶石或者假板钛矿等。

[0162] 表8提供了实施例陶瓷相组成，其在表7A-7D的两个最高烧制温度(1380℃和1410℃)生产得到珠。表8中的空白表明该数据是未完成的或者未获得的。在表8中仅显示了堇青石(及其多晶型印度石)、假蓝宝石和尖晶石的相。由于印度石是堇青石的多晶型，本文任何一般提及“堇青石”的量包括了堇青石和印度石相这两者之和。使用里特沃尔德(Rietveld)精修用于对相贡献进行量化，通常仅包括结晶相(无玻璃)。基于无定形背景的拟合提供了玻璃相的估计，因此要理解的是，玻璃水平的估计可能具有比结晶相更高的误差条。

[0163] 表8:陶瓷珠孔隙度特性和相组成

[0164]

使用的生坯团聚体 实施例	珠烧制条件		珠内孔隙度 (%相对个体珠体积)	珠内中值 孔径(μm)	玻璃 (重量%)	堇青石		假蓝 宝石 (重量 %)	尖晶 石 (重量 %)
	温度 (°C)	时 间 (hr)				堇青石 (重量%)	印度石 (重量%)		
A1	1380	8	30.0	2.1	13.11	64.18	17.4	1	0.5
	1410	8	31.4	2.5	9.08	76.53	11.7	0	0

[0165]

A2	1380	8	12.9	3.2	14.84	62.34	13.7	6.6	2.3
	1410	8	11.9	3.2	6.34	76.04	11	5.3	1.3
A3	1380	8	23	2.6	13.35	64.83	18.7	0	0
	1410	8	23.5	2.9	7.82	76.62	12.2	0	0
A4	1380	8	19.1	3.3	13.35	64.83	18.7	0	0
	1410	8	16.5	3.3	7.39	74.78	11	5.8	1
A5	1380	8	2.9	3.3	12.76	68.89	10	6	2.4
	1410	8	3	3.3	6.72	76.75	10.3	4.6	1.7
A6	1380	8	23.2	2.5	16	75	4	3	0.3
	1410	8	24.4	3	9.8	64	21	1.2	0.1
A7	1380	8	9.9	3.2	8.09	73.9	8.9	4.5	3.7
	1410	8	8		6.71	60.38	27.5	1.9	3.6
A8	1380	8	39.1	1.8	8.43	83.91	3.4	0.6	0
	1410	8	37.7	2.1	7.85	84.84	3.3	0.3	0
A9	1380	8	24.2		6.07	82.75	4.5	1.5	1.4
	1410	8	6	4.7	8.62	84.58	2.9	0.5	0.3
A10	1380	8	23.6	1.5	6.74	42.05	5.6	5.5	18.5
	1410	8	18.4	1.8	9.17	50.43	17.9	3.3	9.5
A11	1380	8	34.8	1.8	12.85	80.73	3.8	0.9	0
	1410	8	37	2.2	11.39	82.56	3.7	0.6	0
A12	1380	8	17.4	2.7	10.22	79.43	3.2	2.4	0.2
	1410	8	10.8	2.9	8.85	82.37	3.2	1.4	0.2
A13	1380	8	16.4	2.3	6.58	77.99	5.9	2.8	0.4
	1410	8	18.3	2.5	5.25	86.24	2.9	1.3	0.2
A14	1380	8	7.4		8.36	68.6	8.4	8.8	3.7
	1410	8	9.3	3.2	10.38	56.75	25.4	5.4	1.8
A15	1380	8	32.5	2.3	4.1	86	5.9	1.1	0.2
	1410	8	29.9	2.7	5.2	86	4.5	0.7	0.1
A16	1380	8	36.5	4.9	5	84	5.8	1.1	0.3
	1410	8	37.3	5.6	6.2	86	4.5	1.5	0.1

[0166]	A17	1380	1			12	76	6.1	1
		1410	1	22.6	2.6	16	85	0	0
	A18	1380	1				8.1		
		1410	1	0	0		54		
	A19	1380	1	0	0	22	12		
		1410	1	0	0	42	15		

[0167] 在表7A-7D和8中给出的烧制条件之后实施例A18和A19是高度反应不足的,导致无法在烧制之后建立起任何明显的孔隙度以及高水平的方石英、石英、氧化铝、尖晶石和假蓝宝石。作为结果,一些组成(例如,实施例A18和A19)可能需要非常高的温度和/或明显更长的保持时间来形成堇青石。例如,会需要长得多的烧制时间(例如,最高至15h或者甚至至20h)来完成实施例(例如,A18和A19)中的反应性陶瓷前体的反应。在表7A-7D和8的条件下,大部分的粘土、滑石或者源自粘土-滑石的混合物容易转变成堇青石,从而转化为多孔堇青石珠。仅一些实施例(参见实施例A2)建立起了不是开放孔隙度的多孔结构(即,封闭孔隙度,其基于MIP数据不是视觉可见的,但是从SEM和层析成像数据分析得以鉴定)。

[0168] 在所有测试温度,形成的具有高百分比堇青石相的陶瓷珠显示出始终如一地更高的开放孔隙度。换言之,高百分比堇青石组成珠对于烧制温度通常不是敏感的(即,通常甚至在较高温度展现出高的抗致密性),而较低的堇青石珠对于较高温度的致密化是更为高度敏感的。通过这种方式,导致较高百分比堇青石相的生坯团聚体粉末在一些实施方式中对于确保珠能够完全反应是有利的。完全反应的珠对于允许最终陶瓷蜂窝体100具有更高温度的烧制而没有在最终陶瓷体烧制过程中发生珠的致密化可能是特别有利的。在一些实施方式中,珠122包含至少75重量%、至少80重量%或者甚至至少85重量%的堇青石(同样地,包含了印度石的重量%)。

[0169] 还以非常缓慢的加热速率(10°C/h至20°C/h)对生坯团聚体粉末样品进行了烧制,并且对所得到的差式扫描量热(DSC)结果进行了分析。在较低温度时(例如,约250°C至450°C),观察到粘结剂/分散剂被烧掉。对于大多数的生坯团聚体粉末,在约400°C观察到主要质量释放。在约400°C至约1000°C的温度范围内,观察到氢氧化物和碳酸盐/酯的分解反应,释放了水和/或CO<sub>2</sub>。水合原材料包括水合氧化铝、氢氧化镁、粘土和滑石。在浆料制备和喷洒干燥过程中,明显或者甚至完全保留了结合的水,从而喷洒干燥的生坯团聚体粉末含有水合化合物。可观察到作为吸热反应的这些组分的分解。在约300°C观察到水合氧化铝的分解,在约400°C观察到氢氧化镁的分解,在约520°C观察到粘土脱水,以及在约920°C观察到滑石脱水,但是由于批料相互作用,水分损失温度可能有偏差。

[0170] 研究各种机制它们对于在烧制过程中建立和维持高的开放孔隙度的影响。在第一个研究中,使用DSC来鉴定喷洒干燥的团聚体中的水和CO<sub>2</sub>释放事件。然后,将水、CO和/或CO<sub>2</sub>在水合物质和碳酸盐/酯的分解过程中的释放的影响与部分烧制的团聚体的孔隙度数据相关联,来观察与水或CO<sub>2</sub>损失相关联的珠中的孔隙度演变的步阶式变化,例如来观察形成水蒸气或其他气泡是否导致形成高的珠内孔隙度。发现在相当高的顶烧制温度、中等的顶烧制温度或者低的顶烧制温度时的高水分损失不是在生坯团聚体实施例的烧制过程中

形成珠内孔隙度的驱动力。无论所使用的生坯团聚体粉末中的碳酸盐/酯水平如何,都观察到相似结果。最终,没有发现生坯团聚体粉末中的水或其他释放气体原材料(例如,碳酸盐/酯)与建立起珠内孔隙度之间的关联性。

[0171] 在第二个研究中,评估中间玻璃或液体是否对烧制过程中建立起珠内孔隙度具有贡献作用或者抑制作用。使用原位X射线衍射(XRD)和DSC来鉴定一些生坯团聚体粉末实施例中的玻璃形成起点温度,如表格所示。用于制造这些团聚体粉末的浆料混合物包含各种原材料组合以及具有和不具有钠(Na)添加的组成。DSC和原位XRD显示1265°C-1300°C温度范围内的部分熔化不一定与最终珠内孔隙度相关。从添加钠的实施例A2和A3对比不含钠的A1和A4以及相当早的玻璃形成起点,发现的是有限影响至没有影响。没有发现形成玻璃/液体与珠内孔隙度之间的明显相关性。还发现对于各种生坯团聚体粉末,围绕玻璃形成阈值修改烧制循环没有影响珠内孔隙度的建立。

[0172] 在第三个研究中,发现了片状原材料(例如,滑石)的差(低密度)颗粒填装与烧制过程中建立起珠内孔隙度之间的明显相关性。然而,发现仅仅有大的片状原材料是不够的。使用过大的片状原材料在一些情况下导致烧制的珠不再是球形和/或碎裂成片段(例如,由团聚体实施例A7制成的珠,由粘土-二氧化硅-氧化铝-滑石混合物(其含有15%的大滑石)形成;以及由团聚体实施例A12制成的珠,由粘土和Mg(OH)<sub>2</sub>混合物(其也包含大的滑石颗粒)形成)。在一些实施方式中,片状原材料的最大尺度是经烧制的珠的中值粒度的最多40%以内、最多35%以内、最多30%以内或者甚至最大25%以内。例如,发现中值粒度最多约为10μm的片状原材料适合中值粒度约为30μm至40μm的珠,但是不适合更小中值珠尺寸(粒度)的珠。此外,高水平的片状原材料不一定促进在烧制过程中形成珠内孔隙度,因为从包含高滑石浆料混合物的生坯团聚体烧制的一些珠(例如,由生坯团聚体实施例A17和A18制造的珠)保留了块状形状并且没有建立起任何珠内孔隙度。如上文所述,通常来说,使用氢氧化镁(特别是高水平的氢氧化镁,例如作为仅有的氧化镁源)促进了形成高的开放珠内孔隙度。

[0173] 通过向制造生坯团聚体的浆料添加足够比例的细颗粒,还避免了烧制过程中由于烧结和/或固态反应导致的喷洒干燥的生坯颗粒的收缩。如关于图10所述,作为形成生坯团聚体的过程的干燥的结果的细颗粒的向外迁移导致形成生坯壳132,其在烧制之后转化为陶瓷壳133。可以制造足够厚的细颗粒的壳以使得球形颗粒硬化从而保护其免于烧结和固态反应过程中的收缩,这有助于在高温烧制过程中保留珠的尺寸和孔隙度。然而,如相对于由生坯团聚体粉末实施例A2产生的珠所示,细颗粒的过厚的壳可能促进烧结、致密化和/或高的封闭孔隙度。

[0174] 表9显示可用于使得各种生坯团聚体粉末完全反应的代表性烧制条件,但是如本文所述的其他条件也是可以的。

[0175] 表9:获得完全反应珠的实施例烧制条件

实施例 堇青石 珠编号	生坯团 聚体粉 末	炉类型	升温速 度(°C/h)	顶温度(°C)	顶保温时 间(小时)	
[0176]	B1	A1	托盘, 旋 转式	150	1380	8
	B2	A2	托盘, 旋 转式	150	1365	8
	B3	A3	托盘, 旋 转式	150	1380	8
[0177]	B4	A4	托盘, 旋 转式	150	1365	8
	B6	A6	托盘	150	1380	8
	B8	A8	托盘, 旋 转式	150	1410	8
	B15	A15	托盘	150	1380	8
	B16	A16	托盘	150	1380	8
	B17	A17	托盘, 旋 转式	150	1350	6
	B18	A18	旋转式	150	>1415	> 8
	B19	A19	托盘, 旋 转式	150	>1415	> 8
	B20	A20	托盘, 旋 转式	150	1380	8

[0178] 如表9所证实,采用加热速率约为150°C/h、顶温度是约1350°C至1415°C和/或保持时间为6-8小时的烧制循环,可以将许多生坯团聚体粉末的粉末转化为堇青石珠(但是)。在一些实施方式中,加热速率范围是100°C/h至200°C/h,但是其余合适的速率也是可以的。显示同时包含尖晶石和二氧化硅的生坯团聚体通常受益于更高的温度和/或更长的保持时间来实现完全反应。具有滑石、粘土和水合氧化铝构成组分的粉末在通常更低的顶温度和/或更短的保持时间(例如,1350°C-1380°C,4-6小时)发生转化。连续旋转煅烧器也能够成功地使得生坯团聚体发生反应并在最短至20分钟到1小时的保温温度在这些温度产生高百分比的堇青石。

[0179] 通常来说,发现升至顶温度(例如,升至至少1250°C的温度)时的低于200°C/h的加热速率实现了形成经完全反应的陶瓷珠,同时保留了珠的多孔结构。发现升至顶温度(例如,升至至少1250°C的温度)时的较高的加热速率(例如,300°C/h)导致珠中孔隙度损失的增加。不希望受限于理论,相信较高加热速率时的致密化可能是由于显著的玻璃形成以及加速烧制和反应所导致的。在一些实施方式中,至少1100°C、至少1200°C、至少1250°C或者至少1300°C的顶温度是合适的。在一些实施方式中,约4至12小时的保持时间是合适的。

[0180] 表10显示了根据表9的条件烧制表5的各种生坯团聚体粉末形成的堇青石珠所获得的d10、d50、d90、d90-d10和(d90-d10)/d50数值。一些实施例运行多次以显示在相同或相似的烧制条件下,由相同或相似的生坯团聚体粉末制成的堇青石珠的性能会有一些变化。

[0181] 表10:堇青石珠的粒度分布

[0182]

实施例堇 青石珠编 号	室				旋风			
	d10 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	(d90-d10) /d50	d10 ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	(d90-d10) /d50
B1	27.68	40.28	60.56	0.816	10.88	26.24	45.91	1.335
B1	25.42	35.35	51.43	0.736	7.57	21.89	39.14	1.442
B1	25.22	36.01	53.51	0.786	7.4	21.88	38.8	1.435
B1	28	40.1	59.52	0.786	8.71	23.82	43.12	1.445
B1	23.24	33.09	49.32	0.788	4.87	16.91	33.55	1.696
B1	23.38	33.37	49.93	0.796	4.91	19.33	36.11	1.614
B1	26.64	39.04	58.8	0.824	9.46	24.11	42.92	1.388
B1	27.21	39.16	58.14	0.79	8.21	22.07	40.29	1.454
B1	29.26	42.09	62.3	0.785	2.3	4.02	7.59	1.316
B1	28.99	41.03	60.05	0.757	11.2	25.02	43.35	1.285
B2	28.86	42.34	64.68	0.846	10.43	22.8	43.2	1.437
B2	26.24	38.86	59.52	0.856	9.64	20.79	38.35	1.381
B2	25.9	36.36	53.49	0.759	11.23	22.33	38.59	1.225
B2	30.94	45.85	73.25	0.923	12.92	26.84	48.2	1.314
B3	26.86	37.43	54.34	0.734	7.26	20.04	36.29	1.449
B4	30.13	44.94	69.3	0.872	12.8	24.44	43.3	1.248
B6	27.78	39.59	58.26	0.77	10.57	24.52	43.53	1.344
B17	31.52	48.12	75.47	0.913	9.04	32.37	57.83	1.507
B18	23.19	34.12	51.74	0.837	3.99	12.33	28.86	2.017
B19	23.01	33.63	50.6	0.82	9.59	20.43	38.3	1.405

[0183]	B19	29.21	44.08	66.58	0.848	11.91	26.17	51.47	1.512
	B19	24.5	35.74	53.74	0.818	9.7	20.76	39.55	1.438
	B19	31.3	45.84	69.38	0.831	11.98	24.26	46.24	1.412
	B19	29.41	43.52	65.2	0.822	11.56	23.59	44.68	1.404
	B19	25.75	36.74	55.03	0.797	12.06	24.04	41.09	1.208
	B19	26.98	38.45	56.61	0.771	12.02	24.2	42.99	1.28
	B20	25.23	36.29	53.92	0.791	9.33	24.22	42.99	1.39
	B20	29.1	42.42	63.45	0.81	9.69	25.29	47.67	1.502

[0184] 生坯团聚体粉末实施例A1、A2、A3、A4、A6和A17分别成功地生产得到实施例堇青石珠B1、B2、B3、B4、B6和B17,作为具有高的开放孔隙度的多孔堇青石珠。然而,由生坯团聚体粉末实施例A18、A19和A20分别产生的实施例堇青石珠B18、B19和B20全都是高度致密的堇青石珠,具有低的开放孔隙度。

[0185] 上文相对于表7A-7D以及图13A-13D对在烧制过程中由一些生坯团聚体粉末实施例制造的堇青石珠的演化进行了描述。相关地,堇青石珠B1、B2、B6和B17所具有的微结构对应于在表7A-7D以及图13A-13D的演化中的对应温度的相同生坯团聚体实施例所制造的那些。例如,珠B1(其从表7A-7D是通过在1380°C的顶温度对生坯团聚体实施例A1进行烧制形成)所具有的微结构对应于图13B中以1380°C顶温度烧制的生坯团聚体实施例A1的相同演化阶段。因此,根据上文图13A-13D的描述,堇青石珠实施例B1展现出大的开放孔隙度和窄的互联开放孔通道(例如,类似于图9A和/或图9B的代表性珠122A和/或珠122B),而堇青石珠B6、B15和B16展现出大的开放互联孔隙度和大的互联开放孔通道(例如,类似于图9C的代表性珠122C)。堇青石珠实施例B2(对应于图13B的1350°C与1380°C之间的生坯团聚体粉末实施例A2的演化阶段)展现出厚的陶瓷外壳,具有高的珠内孔隙度,但是具有低的互联性和低的珠内孔可及性(例如,几乎没有或者没有开口126)。

[0186] 由生坯团聚体粉末实施例A1-A20制造的经烧制的堇青石珠的粉末用SEM进行表征并对球度进行图像分析。确定喷洒干燥的珠的珠球度大于0.9(规格范围是0(无限长的杆或板)至1(完美球形)),这是通过SEM图像分析获得的,作为最小珠维度与最大珠维度的纵横比。此外,表11显示由生坯团聚体实施例A1、A8、A10、A11和A12制造的堇青石珠的代表性取样的圆形度和计算得到的平均圆度数值,如所示。

[0187] 表11:经煅烧的堇青石珠的圆形度和平均圆度

	用于制造珠的生坯 团聚体粉末实施例	烧制温度/保持 时间	圆形度	平均圆 度
[0188]	A1-10	1380°C / 8h	0.95	0.85
	A1-10	1380°C / 8h	0.96	0.88
	A1-10	1380°C / 8h	0.95	0.83
	A10	1380°C / 8h	0.97	0.86
	A11	1380°C / 8h	0.94	0.81
	A8	1380°C / 8h	0.96	0.84
	A8	1410°C / 8h	0.96	0.85
	A12	1380°C / 8h	0.94	0.82

[0189] 表11中的圆形度计算如下： $(\text{与珠具有相同面积的圆的圆周}) / (\text{填充珠的横截面周长})$ ，以及圆度计算如下： $(\text{与珠具有相同面积的圆的直径}) / (\text{珠的最大横截面尺度(直径)})$ 。对于圆形度，确定的这两个变量是代表性粉末样品的SEM图像分析中的所有珠的平均值。对于圆度，数值计算如下：首先测量每个珠的最大尺度从而单独地计算每个珠的圆度，然后对单独记录的圆度数值取平均值以产生表11中的平均圆度值。

[0190] 除了高的开放孔隙度之外，本文公开的陶瓷珠122还可以具有高的内部表面积。高的内部表面积为一些应用中的蜂窝体100提供了特别的好处，例如当蜂窝体布置作为微粒过滤器或催化剂支撑时。如本文所述，当具有高的内部表面积和高的开放珠内孔隙度的珠122与当珠122烧结成网络120时通过空隙128产生的珠间孔隙度配对时，高的表面积可以是特别有利的。

[0191] 产生并分析珠的材料断层图，以进一步评估珠122的性质，例如珠内表面积（即，每个珠122内部的孔结构124的表面积）。还估算了珠内中值孔径和封闭的珠内孔隙度。对珠的代表性样品的内部孔结构和外表面进行分析以评估珠的外部或外表面以及珠内的内部或珠内表面积。表12A和12B提供了用于产生进行分析的代表性粉末样品中的珠的浆料混合物实施例和烧制条件，以及对应于每个进行分析的粉末样品的中值生坯团聚体尺寸。表12B中的表面积是源自单点或布鲁诺尔-埃米特-泰勒(BET)方法，如所示。还在表12A中评估了内表面积是否是由开孔或封闭孔结构贡献得到的。表12A列出了总内部与外部珠表面积的比例以及开放内部表面积与外部珠表面积的比例。通过从多孔珠的BET表面积（其具有可归结于开放孔隙度的内表面积和外表面积这两者）中减去估计的外表面积（因此对应于致密珠的近似总表面积）来确定表12B中计算的估计的额外表面积。例如，可以通过将珠近似为球体来估算珠的外表面积。由于较小的珠具有更少的形成表面积的体积，对于表12B中的每个珠，还通过用外表面积除以中值团聚体尺寸来相对于珠的尺寸对估算得到的外表面积进行标准化。

[0192] 表12A：通过层析成像得到的珠粉末样品的表面积

	用于形成堇青石珠的生坯团聚体	标称的中值生坯团聚体尺寸	烧制：顶温度和保持时间	源自断层图的开放珠内孔隙度(相对于个体珠体积)	源自断层图的封闭珠内孔隙度(相对于个体珠体积)	源自断层图的珠内中值孔径(μm)	源自断层图估算的总开放与封闭珠内表面积与外珠表面积之比	源自断层图估算的开放珠内表面积与外珠表面积之比
[0193]	<b>A1-10</b>	30.01 μm	1410°C / 4h	38.50%	<2.5%	1.8	9.1	9
	<b>A1-15</b>	28.29 μm	1410°C / 4h	38.50%	<2.5%	1.8	9.1	9
	<b>A1-10</b>	27.21 μm	1410°C / 4h	38.50%	<2.5%	1.8	9.1	9
	<b>A8</b>	43.98 μm	1410°C / 8h	32.80%	<2.5%	3.3	9.7	9.5
	<b>A8</b>	41.01 μm	1410°C / 8h	32.80%	<2.5%	3.3	9.7	9.5
[0194]	<b>A8</b>	32.73 μm	1410°C / 8h	32.80%	<2.5%	3.3	9.7	9.5
	<b>A2</b>	53.31 μm	1380°C / 10h	16.10%	33%	4.4	6.2	4.1

[0195] 表12B:通过BET得到的陶瓷珠粉末样品的表面积

	用于形成堇青石珠的生坯团聚体	标称的中值生坯团聚体尺寸	烧制条件：顶温和保持时间	BET（多点）表面积（m <sup>2</sup> /g）	单点表面积(m <sup>2</sup> /g)	与致密珠对比的估算的外表面积（m <sup>2</sup> /g）	与致密珠对比且相对于中值团聚体尺寸标准化的估算的额外表面积（(m <sup>2</sup> /g)/(μm)）
	A1	35 μm	1410°C / 8h	0.7756	0.7448	0.7056	2.02E-02
	A1	30 μm	1410°C / 8h	0.67	0.6382	0.6457	2.15E-02
[0196]	A1	18 μm	1410°C / 8h	0.4379	0.3992	0.3179	1.77E-02
	A8	45 μm	1410°C / 8h	0.6795	0.6582	0.6195	1.38E-02
	A8	25 μm	1410°C / 8h	0.3819	0.3582	0.3019	1.21E-02
	A13	28 μm	1410°C / 8h	0.5053	0.4689	0.4253	1.52E-02
	A2	50 μm	1380°C / 10h	0.4035	0.3779	0.3635	7.27E-03
	A12	38 μm	1410°C / 8h	0.3128	0.2867	0.2528	6.65E-03
[0197]	A12	38 μm	1380°C / 8h	0.3331	0.307	0.2731	7.19E-03

[0198] 断层图数据可用于鉴定趋势,而不是精确值,因为所使用的断层图的分辨率(0.3μm/体素)无法实现对小于约0.6μm的孔和通道进行计数。表13B对各种陶瓷珠同时列出了BET多点和单点表面积测量。BET测量的优点在于包含了甚至最小的孔通道,因而具有更好的准确性;然而,它们仅提供了珠内的总整体表面积和外侧珠表面积。然而,这两种测量的趋势是良好吻合的(并且同样与下文所述的表13的简单模型相吻合),例如:相比于由团聚体A2、A12和A13制造的珠,显示由团聚体A1和A8制造的珠对于珠内表面积具有明显贡献。还证实由团聚体实施例A1制造的较小的珠(例如,中值粒度约为18μm)具有相比于由相同的团聚体实施例A1制造的较大(例如,30-35μm)中值粒度的珠而言明显更小的表面积。

[0199] 在一些实施方式中,多孔陶瓷珠的开放珠内表面积与外表面积之比是至少5:1、至少6:1、至少7:1、至少8:1、至少9:1或者甚至至少9.5:1,包括包含这些比例作为端点的任意

范围,例如:5:1至10:1,5:1至9.5:1,5:1至9:1,6:1至10:1,6:1至9.5:1,6:1至9:1,7:1至10:1,7:1至9.5:1,7:1至9:1,8:1至10:1,8:1至9.5:1,8:1至9:1,9:1至10:1,9:1至9.5:1,或者甚至9.5:1至10:1。在一些实施方式中,多孔陶瓷珠的封闭孔隙度是至多5%、至多4%、至多3%或者甚至至多2.5%,包括以这些值作为端点的范围,例如:0%至5%,0%至4%,0%至3%,或者0%至2.5%。

[0200] 可以看出,由浆料混合物实施例S1和S8制造的珠具有非常高的相对内部-外部表面积,这可归结于较小的中值孔径和高的开放孔隙度。由于由浆料混合物实施例S1和S8制造的珠中的少量的封闭孔隙度,计算得到的表面积之比对于高开放孔隙度珠而言没有明显变化,例如由生坯团聚体实施例A1和A8制造的那些,当排除了由于封闭孔隙度的表面积时。比较而言,由生坯团聚体实施例A2(浆料混合物S2)制造的珠具有较高的封闭孔隙度(例如,由于形成了如本文所述的陶瓷壳133)和大的中值孔径。作为结果,由浆料混合物S2制造的分析样品显示出仅为外部珠表面积6倍那么大的内部表面,当排除封闭孔隙度时,这进一步下降到4倍的比例。总的来说,内部表面积随着孔数量的减少和孔尺寸的增加而减小,而开放内部表面积相对于封闭孔隙度的增加是减少的。

[0201] 如上文所述,当考虑源自断层图和BET表面积中的任一个的数值时,存在折衷。为了进一步鉴定和评估趋势,还建立了简单模型以从其他技术通过实验对观察情况进行验证。由此,并不预期表13中给出的简单模型的数值产生对于任何给定场景的准确预测,而是当考虑各种场景中的趋势时提供洞察力。

[0202] 根据简单模型,可以从如下计算简单近似:珠的表面积( $SB/4\pi r^2$ ),珠的体积( $VB=4/3\pi r^3$ ),珠中的孔/通道的体积( $VP=%P*VB$ ),珠中的孔/通道的体积( $V_{ch}=\pi L(D_{50}/2)^2$ ),珠中的每个孔/通道的平均表面积( $S_{ch}=2\pi L(D_{50}/2)$ ),珠中的孔/通道的数量( $N_{ch}=VP/V_{ch}$ ),以及所有孔/孔道的总表面积( $SN_{ch}=N_{ch}*S_{ch}$ ),从而获得珠的近似总表面积( $S=SN_{ch}+SB$ ),式中, $r$ 是珠的中值粒度( $d_{50}$ )的1/2, $%P$ 是珠的孔隙度, $L$ 是穿过珠的孔/通道的平均长度,以及 $D_{50}$ 是孔/通道的中值直径。此外,可以通过 $(SN_{ch}+SB)/(\rho*VB*(1-%P))$ 从模型估算BET,式中, $\rho$ 是陶瓷材料的密度。表13总结了模型计算情况,显示改变 $r$ 、 $%P$ 和中值孔径( $D_{50}$ )的输入值对于内部/外部表面积之比和估算的BET值的影响。对于表13,假设 $\rho$ 为 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$ ,以及孔/通道延伸穿过整个珠,从而假设 $L$ 平均来说等于 $r$ 。

[0203] 表13:珠的内部和外部表面积模型计算

变量		情 况 1	情 况 2	情 况 3	情 况 4	情 况 5	情 况 6	情 况 7	情 况 8	情 况 9	
[0204]	1/2 中值粒 度	输入 r ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15	15	15	15	10	20
	孔隙度	输入 %P (%)	20	10	0	30	40	20	20	20	20
	中值孔径	输入 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	1	1	1	1	1	2	5	1	1
	外部表面积	SB ( $\mu\text{m}^2$ )	2790	2790	2790	2790	2790	2790	2790	1240	4960
	珠体积	VB ( $\mu\text{m}^3$ )	13950	13950	13950	13950	13950	13950	13950	4133	33067
	孔隙度体积	VP ( $\mu\text{m}^3$ )	2790	1395	0	4185	5580	2790	2790	827	6613
	平均通道体 积	$V_{\text{ch}}$ ( $\mu\text{m}^3$ )	12	12	12	12	12	47	294	8	16
	平均通道表 面积	$S_{\text{ch}}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	47	47	47	47	47	94	236	31	63
	通道数量	$N_{\text{ch}}$	240	120	0	360	480	60	10	107	427
	内部表面积	$SN_{\text{ch}}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	11304	5652	0	16956	22608	5652	2261	3349	26795
[0205]	总表面积	$SN_{\text{ch}}+SB$ ( $\mu\text{m}^2$ )	14094	8442	2790	19746	25398	8442	5051	4589	31755
	内部与外部 体积比	$(SN_{\text{ch}}+SB)/$ SB	5.1	3.0	1.0	7.1	9.1	3.0	1.8	3.7	6.4
	模型估算 BET	$(SN_{\text{ch}}+SB)/$ $(\rho*VB*(1-$ %P))	0.50	0.27	0.08	0.80	1.20	0.30	0.18	0.55	0.48
	致密珠估算 的 BET	SB / VB	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.1 2	0.06

[0206] 还开发了形成类球体陶瓷珠的(除了喷洒干燥之外的)替代方法。在一个实施方式中,将用于喷洒干燥的相同浆料混合物(即,实施例S1-S20)在烘箱中、在热板上和/或在微波炉中干燥,通过研磨和/或筛分将所得到的饼状物破碎成粉末。然后粉末烧制以制造堇青石颗粒。然而,作为研磨和/或筛分的结果,堇青石颗粒含有大比例的大不规则形状的团聚体和小的碎片化的碎片或颗粒。这些颗粒不是类球形的并且无法展现出本文所述的有利的珠内和珠间孔隙度。

[0207] 在另一个实验中,通过旋转蒸发对浆料混合物(例如,实施例S1-S20)进行快速干燥。尽管是略微更为不规则的(例如,椭圆形、扁圆形、撕裂形等),但是通过如下方式获得了与喷洒干燥团聚体实施例A1-A20大致相似的类球体形状的生坯团聚体颗粒:从浆料混合物旋转蒸发掉溶剂,将干燥粉末筛分至目标粒度,以及在高于1300°C的顶温度对经过筛分的粉末进行烧制以使得前体原材料反应成堇青石。这种替代工艺也提供了与喷洒干燥蜂窝实施例相似的微结构,具有如本文所述的有利的高的开放孔隙度和孔径分布。

[0208] 图14显示通过如下方式制造的三种堇青石珠的微结构:(i)采用上文所述的喷洒干燥工艺由浆料混合物S8制造实施例A8;(ii)采用旋转蒸发工艺从浆料混合物S8制造实施例RV1;以及(iii)同样采用旋转蒸发工艺从浆料混合物S8制造实施例RV2,但是还包含20体积%玉米淀粉的成孔剂添加。如所示,可以通过旋转蒸发技术制造具有相似孔结构的生坯团聚体。此外,RV2显示,添加成孔剂(例如,玉米淀粉)可以产生相当大的孔,例如对于玉米淀粉是5-10 $\mu\text{m}$ 范围。在其他实施方式中,可以使用较小或较大的淀粉颗粒来分别形成较小或较大的孔。

[0209] 通过压汞孔隙度法确定图14的堇青石珠的孔隙度和孔径。如图14所示,对于源自喷洒干燥的生坯团聚体实施例A8以及对于源自替代性旋转蒸发工艺的实施例RV1的孔隙度数值和孔径数值存在明显相似性,从而表明旋转蒸发是喷洒干燥的合适的替代工艺。

[0210] 表14:通过MIP确定的孔隙度和中值孔径

	用于堇青石珠的生坯团聚体实施例	成孔剂(体积%)	珠孔隙度(相对于珠的体积)	中值孔径( $\mu\text{m}$ )
[0211]	A8	0	39	1.8
	RV1	0	41	1.8
	RV2	20	47	5.8

[0212] 蜂窝体

[0213] 在从生坯团聚体的粉末(例如,生坯团聚体130)产生堇青石珠的粉末(例如,堇青石珠122)之后,包含各种堇青石珠作为批料混合物(例如,批料混合物110)中的成分,对其进行挤出以形成生坯蜂窝体(例如,生坯蜂窝体100G)。生坯蜂窝体切割成一定长度,干燥,然后烧制以形成陶瓷蜂窝体(例如,蜂窝体100)。蜂窝体的烧制温度可以低于或者类似于对堇青石珠进行烧制的那些情况,例如约为1350°C至1410°C的范围内。在一些实施方式中,在添加液体载剂之前以及相对于批料中的无机组分的总重计,批料混合物包含至少50重量%、至少55重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少75重量%、至少80重量%、至少85重量%或者甚至至少90重量%的多孔陶瓷珠,包括包含这些值作为端点的范围,例如:55重量%至95重量%,55重量%至90重量%,55重量%至85重量%,55重量%至80重量%,60重量%至95重量%,60重量%至90重量%,60重量%至85重量%,60重量%至80重量%,70重量%至95重量%,70重量%至90重量%,70重量%至85重量%,70重量%至80重量%,75重量%至95重量%,80重量%至95重量%,或者80重量%至90重量%。可以相对于多孔陶瓷珠添加无机粘结剂(例如,本文所述的一种或多种陶瓷前体材料或者剪切粘结剂团聚体),添加量使得这些组分总计为100重量%,例如如下量:至少5重量%,至少10重量%,至少15重量%,至少20重量%,或者至少25重量%,例如:5重量%至25重量%,5重量%至20重量%,5

重量%至15重量%,5重量%至10重量%,10重量%至25重量%,10重量%至20重量%,10重量%至15重量%,15重量%至25重量%,或者20重量%至25重量%。可以以任意合适的量作为超添加添加成孔剂,例如:至少10重量%、至少20重量%、至少30重量%或者至少40重量%的超添加,包括这些值作为端点的任何范围。可以以任意合适的量作为超添加添加挤出助剂(例如,油),例如:至少0.5重量%、至少0.75重量%或者至少1重量%的超添加,包括这些值作为端点的任何范围。可以以任意合适的量作为超添加添加有机粘结剂(例如,甲基纤维素),例如6重量%至10重量%的超添加或者更多。

[0214] 不同于传统反应性堇青石批料(这需要长和缓慢的加热循环来避免诸如裂纹形成之类的缺陷),使用已经反应过(“经预反应的”)堇青石珠能够实现相当快的蜂窝体烧制,具有快速升温至顶温度。完全尺寸蜂窝体采用50°C/h、100°C/h、150°C/h、200°C/h和300°C/h的升温速率的烧制试验没有在所得到的烧制物件中显示出任何可感知的质量差异。在电加热窑和气体窑这两者中,经烧制的物件都显示出始终如一的优异品质,不含缺陷。在一些实施方式中,加热升温速率是至少50°C/h、至少100°C/h、至少150°C/h、至少200°C/h或者甚至至少300°C/h。相比于传统反应性堇青石批料,在顶温度的保持时间也是极短的,例如当使用300°C/h的升温速率时,1380°C持续4h。因此,可以在20h内完成整个烧制循环,而不是传统反应性批料产品的50h、60h、80h或者甚至100h。

[0215] 在第一个研究中,通过柱塞式挤出机将蜂窝体挤出为1”或2”直径的部件,或者通过双螺杆挤出机挤出为2”直径的部件,以及在微波干燥器中干燥,之后如果适用的话,在热空气干燥烘箱中。对于柱塞式挤出,糊料首先彻底混合,例如通过具有筛网的双螺杆以及大开口模头和/或数次通过意大利面条式模头,之后将其压穿过柱塞式挤出机。对于双螺杆挤出,批料混合物糊料直接填充到挤出机筒的进料器中。通常来说,使用筛网封装来保护挤出模头和提供均质批料糊料流动。此外,经烧制的堇青石珠经过筛分,例如通过270或325尺寸目的自动化筛分机中(如果适用的话),以去除大尺寸团聚体,从而避免挤出过程中的挤出模头狭槽堵塞。

[0216] 经济挤出的生坯蜂窝体在1340°C至1420°C的温度烧制四至六小时。在这些时间和温度,堇青石珠通常在添加到批料混合物之前完全反应,这保持了蜂窝体的短的烧制时间,因为珠中不需要额外的固态反应性转化(仅有添加到批料混合物的任何反应性无机粘结剂材料的反应和/或珠之间的烧结)。在空气中,在没有具体控制氧气的情况下完成烧制。加热速率通常是100°C/h至300°C/h(但是在有机物烧尽的约400°C至1000°C之间采用更为缓慢的加热速率和/或保持)。

[0217] 发现挤出的便捷性与挤出模头的狭槽的宽度和用于批料混合物中的珠的粒度分布之比相关。以各种不同模头进行挤出,包括600/4、200/8、300/8、300/13、300/14和300/15模头(根据模头命名法,第一个数字指的是模头的大致的每平方英寸的孔道数量(cps),而第二个数字指的是大致的模头的狭槽宽度),但是也可以采用其他模头构造。在一些实施方式中(例如,具有更薄狭槽的模头,例如300/8构造),批料混合物中的堇青石珠的中值粒度(例如,其可以构成批料混合物中80重量%或更多的无机物)大于模头宽度的15%或者甚至20%,堇青石珠的d<sub>90</sub>值为狭槽宽度的20%至40%。例如,300/8模头中的狭槽宽度大致约为200μm,堇青石珠的中值珠尺寸(d<sub>50</sub>)值大于50μm,堇青石珠的d<sub>90</sub>值超过50μm、60μm或者甚至70μm。在一些实施方式中,维持堇青石珠的d<sub>90</sub>或者d<sub>95</sub>尺寸小于狭槽宽度的1/3(例如,

20%至33%)是特别有利的,从而防止了狭槽被较大的珠堵住。

[0218] 玉米淀粉、大米淀粉、豌豆淀粉和石墨用作成孔剂,但是也可以使用其他成孔剂来产生孔隙度。甲基纤维素成功地作为有机粘结剂来实现可挤出性和维持生坯蜂窝体的形状。开发了使用最高至10重量%超添加的量的油(相对于无机物的总重计)和最高至2重量%超添加的硬质酸钠(相对于无机物的总重计),并且对于一些油和一些油-硬质酸钠比例明显改善了批料混合物的可挤出性。开发了具有抗氧剂添加的托尔油、硬脂酸和润滑油(“MOX油”)的加入。在单独使用和添加硬质酸钠的情况下,MOX油始终如一地表现良好。然而,如本文所述,许多批料混合物需要出乎意料的高水分以成功地生产蜂窝体。也可以是比与相当的传统反应性成分批料混合物而言更高的进料速率。

[0219] 表15A-15E列出了用于成功形成(挤出)蜂窝体的第一组批料混合物和挤出条件。通过后续烧制步骤将生坯挤出的蜂窝体转化为陶瓷蜂窝体。蜂窝体包含约为13-15密耳(“300/13”、“300/14”和/或“300/15”构造)或8密耳(“300/8构造”)标称壁厚的交叉壁,如所示,但是也可以使用其他壁厚。蜂窝体具有大致300个孔道每平方英寸(300cps),但是或者也可以使用其他cps数值,例如200-1000cps。表15A-15E的实施例的批料混合物包含经反应的堇青石珠,例如完全反应的堇青石珠,具有18 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 的中值珠(颗粒)尺寸。在表15A-15E的实施例的一些批料混合物中,向批料混合物添加无机反应性粘结剂材料(例如,滑石、氧化铝、氧化硅等)以及类球体堇青石珠。在表15A-15E的一些批料混合物中,作为分开的无机粘结剂材料的补充和/或替代,使用含有无机粘结剂材料的剪切粘结剂团聚体(如下文更详细所述)。

[0220] 表15A:含堇青石珠蜂窝挤出物的实施例

蜂窝挤出物实施例编号:	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
挤出类型(2") TWS: 双螺杆挤出机	TWS	TWS	TWS	TWS	TWS	TWS	TWS
几何形貌 (目标孔道每平方英寸/壁厚 (单位密耳))	300/8	300/8	300/8	300/8	300/8	300/8	300/8
无机物(重量%)							
堇青石珠的生 坯团聚体(中值 珠尺寸) [珠烧制温度/时 间]	A1-10 (18 $\mu\text{m}$ )					42.5	
	A1-10 (30 $\mu\text{m}$ ) [1410°C / 8h]			85	85	85	42.5

[0221]

	A1-10 (35 μm) [1410°C / 8h]	85	85					
	A8 (45 μm) [1410°C / 8h]							85
[0222]	用于剪切粘 剂的生坯团聚 体 (中值团聚体 尺寸)	来自旋风 的 A2 (20 μm)	15	15	15	15	15	15
成孔剂 (重量%超添加)								
	大米淀粉	15						
	交联的大豆淀粉	20	20	20	20	25	25	25
	石墨	9	9	9	9	9	9	9
有机粘结剂 (重量%超添加)								
	羟丙基甲基纤维素 F240	9	9	9	9	9	9	9
液体添加 (重量%超添加)								
	托儿油			1	1	2	2	2
	油酸	1	1					
	硬脂酸钠			1				
	水要求	37	35	40	48	44	44	44

[0223] 表15B:含堇青石珠的蜂窝挤出物实施例

[0224]	蜂窝挤出物实施 例编号:	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16
	挤出类型 (1”或 2”) TWS: 双螺杆挤出机 RAM: 柱塞挤出机	2” RAM	2” RAM	1” RAM	1” RAM	2” RAM	2” RAM	2” TWS	2” TWS	2” TWS

几何形貌 (大致孔道每平方英寸/壁厚度范围(单位密耳))		300/13	300/13	300/13	300/13	300/13	300/13	300/8	300/8	300/8
无机物(重量%)										
堇青石珠的生坯团聚体(中值珠尺寸) [珠烧制温度/时间]	A1 (40 μm)	85	85	90	90					
	A2 (40 μm)					90	90			
	A8 (45 μm) [1410°C / 8h]							85	85	
	A2 (48 μm) [1380°C / 10h]									85
剪切粘结剂的生坯团聚体(中值团聚体尺寸)	A1-21 (40 μm)	15	15			10	10			
	A2 (20 μm)							15	15	15
无机粘结剂混合物(中值粒度)	滑石(4.5 μm)			1.67	6.36					
	二氧化硅									
	烟炱(0.5 μm)			4.10						
	尖晶石(3.5 μm)			4.06						
	氧化铝(0.5 μm)			0.17	4.23					

[0225]

成孔剂 (重量%超添加)									
交联的大豆淀粉			15	8	8	12	20		20
玉米淀粉								20	
石墨			7	4	4	6	9	9	9
有机粘结剂 (重量%超添加)									
羟丙基甲基纤维素 F240	4	3	2	3	2	2	3	3	3
羟丙基甲基纤维素 TYA	8	6	4	6	4	4	6	6	6
液体添加 (重量%超添加)									
胶体二氧化硅				10.6					
托儿油	1	0.75	0.5	0.75	0.5	0.5	0.75	0.75	0.75
水要求	62	65.5	89	53	45	51	45	45	43

[0227] 表15C:含堇青石珠的蜂窝挤出物实施例

蜂窝挤出物实施例编号:	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26
挤出类型 (2") TWS: 双螺杆挤出机 RAM: 柱塞挤出机	RAM	TWS	TWS	RAM	RAM	RAM	TWS	TWS	TWS	TWS
几何形貌 (大致孔道每平方英寸/壁厚度 (单位密耳))	300/14	300/14	300/14	300/14	300/14	300/14	300/14	300/14	300/8	300/8
无机物 (重量%)										
堇青石珠的生坯团聚体 (中值珠尺寸)	A1 (50 μm) [1380°C / 8h]	85								

[珠烧制温度 /时间]	A2 (48 μm) [1350°C / 8h]				90	90	90		85		85
	A2 (45 μm) [1365°C / 8h]	85	85								
	A1 (30 μm) [1380°C / 8h]							85		85	
[0229] 用于剪切粘 结剂的生坯 团聚体 (中值团聚 体尺寸)	来自旋 风的 A2 (20 μm)	15	15	15	10	10	10	15	15	15	15
成孔剂 (重量%超添加)											
玉米淀粉				16							
交联的大豆淀粉		18	16		16	18	18	18	22	18	22
石墨		9	8	8	8	9	9	9	9	9	9
有机粘结剂 (重量%超添加)											
羟丙基甲基纤维素 F240		3	3	3	2	3	3	3	3	3	3
羟丙基甲基纤维素 TYA		6	6	6	4	6	6	6	6	6	6
液体添加 (重量%超添加)											
胶体二氧化硅					2						
托儿油		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
[0230]	水要求	57.5	32	34	50	34	40	55	48-5 0	50	43

[0231] 表15D:含堇青石珠的蜂窝挤出物实施例

[0232]

蜂窝挤出实施例编号	H32	H33	H34	H35	H36	H37	H38	H39	H40	H41	H42
挤出类型 (2") RAM: 柱塞挤出机 (在双螺杆设备彻底混合之后)	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM
几何形貌 (大致孔道每平方英寸/壁厚度(单位密耳))	300/15	300/15	300/15	300/8	300/15	300/8	300/15	300/8	300/15	300/15	300/8
堇青石珠	重量百分数										
生坯团聚体实施例 (大致的中值粒度)											
A11 (38 μm)	1160°C / 8h	85									
A7 (46 μm)	1380°C / 6h		85								
A12 (44 μm)	1380°C / 6h			85	85						
A16 (43 μm)	1380°C / 8h					75	75				
A15 (37 μm)	1380°C / 6h							75	75		
A14 (44 μm)	1350°C / 8h									80	

[0233]	A9 (38 μm)	1350°C / 8h									80	80
	无机剪切粘结剂的生 坯团聚体 (中值粒度)	重量百分数										
	A2 (20 μm)	15	15	15	15	25	25	25	25	20	20	20
	成孔剂	重量百分数超添加										
	交联的大豆淀粉	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	石墨	9	9	9	9	7	7	7	7	7	7	7
	有机粘结剂、助剂和液 体添加	重量百分数超添加										
	羟丙基甲基纤维素 F240 LF	9	9	9	9	7	7	7	7	7	7	7
	硬脂酸钠	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	MOX 油	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13
	水要求	44	45	35	35	36.1	36.5	40	41	38	34.5	34.5

[0234] 表15E:含堇青石珠的蜂窝挤出物实施例

[0235]	蜂窝挤出实施例编号	H43	H44	H45	H46	H47	H48	H49	H50	H51	H52
	挤出类型 (2") RAM: 柱塞挤出机 (在 双螺杆设备彻底混合 之后)	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM
	几何形貌 (大致孔道每平方英 寸/壁厚度(单位密耳))	300/15	300/15	300/15	300/8	300/15	300/8	300/8	300/8	300/8	300/8
	堇青石珠	重量百分数									

	生坯团聚体实施例 (大致的中值粒度)	珠烧制条件 (温度/时间)										
	A8 (43 μm)	1250°C / 8h	85									
	A8 (24 μm)	1160°C / 8h		85								
	A8 (36 μm)	1410°C / 8h			60	60						
	A8 (32 μm)	1340°C / 8h					80					
	A8 (40 μm)	1410°C / 8h						80	80	80	80	80
[0236]	无机剪切粘结剂的生坯团聚体 (中值粒度)		重量百分数									
	A2 (20 μm)		15	15	40	40	20	20	20	20	20	20
	成孔剂		重量百分数超添加									
	交联的大豆淀粉		25	25	25	25	25	25	25	28	32	28
	石墨		9	9	7	7	9	9	9	10	12	10
	有机粘结剂、助剂和液体添加		重量百分数超添加									
	羟丙基甲基纤维素 F240 LF		9	9	7	7	7	7	7	7	7	7
	硬脂酸钠		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4			1.4	1.4	
	MOX 油		4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	7	4	4	4
	水要求		44	44	35	35	42	48	48	50	52	50

[0237] 如本文所用,术语“剪切粘结剂团聚体”或者简称“剪切粘结剂”指的是从本文所述浆料混合物(即,根据浆料混合物实施例S1-S20)以及以与本文所述的生坯团聚体130基本相同方式形成的生坯类球体颗粒,但是也可以在喷洒干燥或者其他类球化过程期间使用更高的固体负载。也就是说,本文所涉及的剪切粘结剂团聚体与如公开的生坯团聚体是基本相同的(因而,例如可以将生坯团聚体A1-A20或者其他的用作剪切粘结剂团聚体)。在一些实施方式中,剪切粘结剂由与本文所述的生坯团聚体样品相同的浆料混合物制得,但是任选地具有更高的固体负载。例如,可以使用15-50体积%的固体负载来形成可用作蜂窝体的制造过程中的无机类型粘结剂成分的剪切粘结剂团聚体(相比于用于生坯团聚体的10-30体积%固体负载而言)。

[0238] 剪切粘结剂团聚体有助于珠的烧结,这是由于与珠的混合过程中剪切粘结剂团聚体的剪切(或变形)所提供的与珠的接触点处集中的或者在接触点之间延伸的额外有机材

料。根据作为珠的无机粘结剂的作用的目的并且尽管可能在剪切粘结剂团聚体中存在各种有机组分的事实(例如,如表1-4所示的粘结剂或分散剂),在本文中,将剪切粘结剂团聚体的总重量视为批料混合物中的无机物的总重量的一部分。因此,在采用剪切粘结剂团聚体的许多实施例中,珠的重量与剪切粘结剂团聚的重量加和至100%作为批料混合物中的无机物的总重量。

[0239] 表15A-15E中的相关实施例显示用于剪切粘结剂团聚体的对应的浆料混合物。对于任意给定蜂窝挤出,可以使用相同或不同的剪切粘结剂组合物作为经煅烧的堇青石珠。从没有添加任何Na但是结合确定含有少量Na(例如,相对于剪切粘结剂团聚体中的无机物的总重量小于2%)的剪切粘结剂生坯团聚体的经烧制的堇青石珠获得成功组合。此类组合产生了相当低的CTE并且能够使用相当低的蜂窝烧制温度和/或较短的保持时间,例如经由在孔接触点的玻璃形成。

[0240] 对于包含具有高的开放孔隙度的堇青石珠的批料混合物,所需要的水要求要高得多(例如,相比于具有致密或封闭孔隙度珠的传统反应性原材料批料或批料混合物而言)。例如,在一些实施方式中,水要求大于30重量%、大于40重量%或者甚至大于50重量%,作为相对于无机物的总重量的超添加。不希望受限于理论,相信高的水含量对于填充珠的珠内孔隙度而言是必要的,这起到高的毛细管作用力的作用并将水拉入珠的珠内孔结构中。由此,挤出所要求的水的水平通常随着堇青石珠的开放珠内孔隙度和随着珠的中值粒度而增加。通常来说,批料中的摩擦力和沿着模头壁的挤出糊料的壁拉曳非常低,因此大量的油或其他润滑剂的好处有限,特别是对于具有较宽狭槽的模头而言(例如,测试的300/13和300/14模头)。

[0241] 图15A-15D显示经烧制的蜂窝体的微结构,显示了本文所述的珠间和珠内孔隙度。更具体来说,图15A和15B分别以500倍和2000倍放大倍数显示蜂窝体实施例H9的壁(壁102)的表面的表面视图。图15C和15D分别显示根据实施例H10生产的蜂窝体的壁横截面和壁表面视图。珠间孔径(珠122之间的空隙128的尺寸)范围是10-20 $\mu\text{m}$ ,以及珠内孔径(珠中的孔径)范围约为1-5 $\mu\text{m}$ 。

[0242] 蜂窝体在1330 $^{\circ}\text{C}$ 至1410 $^{\circ}\text{C}$ 的顶温度范围进行烧制,对应于用于形成如本文所述的堇青石珠的最高顶温度。通常来说,低于1350 $^{\circ}\text{C}$ 的温度对于在一些实施方式中的剪切粘结剂的无机组分中实现充分的堇青石形成而言太低,特别是由浆料混合物实施例S2制造的剪切粘结剂团聚体而言。发现包含钠(例如,硬质酸钠的形式)可用于实现比不含Na的批料混合物更低的反应温度(例如,低于1350 $^{\circ}\text{C}$ ),但是如果钠存在的量不足的话(例如,至少0.2%、至少0.5%或者至少1.0%),也导致形成的堇青石不足和对应的易碎物件。

[0243] 通过对由表15A-15E所示的批料混合物进行挤出获得的生坯体在1320 $^{\circ}\text{C}$ 至1415 $^{\circ}\text{C}$ 烧制4-20小时形成陶瓷蜂窝体。表16A-16D提供了由从表15A-15E的数个实施例的生坯蜂窝体在所示的烧制条件下进行烧制制造的蜂窝体的相组成,通过材料的里特沃尔德分析的XRD分析获得。通过半定量估算获得一些实施例的玻璃水平。表格中的陶瓷相的空白条目表明没有发现存在相,而相反地,玻璃的空白条目表明该实施例没有对其玻璃含量进行分析。预期在所有烧制的蜂窝实施例中,玻璃的量最高至15重量%,SEM分析表明许多实施例的玻璃含量小于5重量%。在一些实施方式中,晶相(因而排除了玻璃)包含至少90重量%的堇青石或者甚至至少95重量%的堇青石。

[0244] 表16A:蜂窝体的陶瓷组成

[0245]	蜂窝挤出 实施例编 号	蜂窝烧制条 件: 顶温度 和保温时间	相 (重量%)												
			玻 璃	堇青石		多 铝 红 柱 石	刚 玉	金 红 石	假 蓝 宝 石	尖 晶 石	铁 板 钛 矿	方 石 英	黄 铜 矿 (Pro tens tatit e)	石 英	顽 辉 石
				堇 青 石	印 度 石										
	H1	1380°C / 4h	8	88	1.6	2		0.4	0.1						

[0246]

H1	1410°C / 4h	11	75	12	1.1		0.4			0.9				
H2	1380°C / 4h	8.4	78	11	1.7		0.3			0.6				
H2	1410°C / 4h	13	74	12	0.8		0.2			0.4				
H3	1380°C / 4h	11	84	1	1.3		0.2	0.4		1.7				
H4	1380°C / 4h	9.4	86	1.3	0.9		0.4	0.3		1.3				
H4	1380°C / 4h	4.6	78	16	1.1		0.5			0.4				
H4	1380°C / 10h	14	75	10	0.4		0.4			0.4				
H4	1400°C / 4h	8.5	87	1.3	1.1		0.4	0.2		1				
H4	1415°C / 15h	9	89	0.7	1.1		0.3			1.2				
H5	1380°C / 4h	8.8	78	10	1.4		0.5			0.5				
H5	1380°C / 4h	11	73	14	1.1		0.3			0.5				
H5	1410°C / 4h	6.4	74	16	1		0.5			1.1				
H5	1410°C / 8h	12	84	1.5	1.4		0.4			1.1				
H6	1380°C / 4h		25	23	6.7	11		11	2.2		11	9.1	0.8	
H6	1380°C / 10h	8.5	88	0.6	1.2		0.3	0.3		1.2				
H6	1400°C / 4h	9	87	1.2	1.1		0.3	0.2		1.2				
H6	1410°C / 4h	6.4	74	16	1.2		0.5							
H6	1410°C / 8h	11	85	1.7	1.2		0.4			1.1				
H7	1380°C / 4h	8.7	88	1.3	0.6	0.4	0.4	0.4		0.4				
H7	1380°C / 10h	9.5	78	9.6	1.5		0.5			1.1				
H14	1410°C / 4h	7	89	1	2.1		0.3							
H15	1380°C / 4h		95	1	1.9		0.2							2.3
H15	1410°C / 4h	16	71	10	1.1		0.3				1.1			
H16	1380°C / 4h		92	2.2	1.9			3.3	2.3					
H16	1410°C / 4h	8.8	77	8.9				2.8	2.1	0.5				

[0247] 表16B:蜂窝体的陶瓷组成(续)

蜂窝挤出实 施例编号	蜂窝烧制条 件：顶温度和 保温时间	相（重量%）						
		玻璃	堇青石 （和印 度石）	多铝红 柱石	金红石	假蓝宝 石	尖晶石	铁板钛 矿
H17	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	7.4	90.4	1.2	0.5			0.4
H17	1320°C / 4h 1350°C 尖峰		98	1.4	0.2			
H17	1380°C / 20h	7.5	90.7		0.5			
H20	1380°C / 4h	8.7	86.7			3.8	0.9	0.2
H20	1380°C / 20h	9.6	86			2.9	1.2	0.6
H18	1320°C / 4h 1350°C 尖峰		94			4.3	1.7	0.2
[0248] H18	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	8	85.2			4.2	1.2	0.3
H18	1380°C / 4h		94			4.3	1.7	
H19	1320°C / 4h 1350°C 尖峰		94			4.4	2.1	0.1
H19	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	9.6	84.1			4.1	1.6	0.2
H19	1380°C / 4h		93			4.2	2.3	
H21	1380°C / 20h	9.1	85.8			2	2.5	0.6
H23	1380°C / 4h		97	1.7	0.9			
H23	1425°C / 4h		98	1.7	0.8			
H24	1380°C / 4h		94	0.5		3.8	2.1	
H24	1425°C / 4h		93	0.8		3.8	2.3	
H24	1380°C / 4h 1410°C 尖峰		93	0.5		3.9	2.3	
[0249] H24	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	8.7	87			3.8	1	

[0250] 表16C:蜂窝体的陶瓷组成(续)

蜂窝挤出实 施例编号	蜂窝烧制条件: 顶温度和保温 时间	相 (重量%)								
		玻璃	堇青石		多铝 红柱 石	刚玉	金红 石	假蓝 宝石	尖晶 石	顽辉 石
			堇青 石	印度 石						
H25	1380°C / 4h		94	1.6	1.4		0.2			2.4
H25	1380°C / 4h		94	2.1	1.3		0.2			2.4
H25	1380°C / 4h		94	2.3	1.4		0.2			2
H25	1410°C / 4h		95	1.1	1.4		0.3			2.0
H25	1410°C / 4h		95	1.6	1.4		0.4			2.1
H25	1410°C / 4h		94	1.8	2.4		0.3			1.8
H26	1380°C / 4h		90	3.7				5.1	1.5	
H26	1380°C / 4h		90	3.0				5.3	1.6	
H26	1410°C / 4h		91	2.6				5.5	1.2	
H26	1410°C / 4h		91	3.0				5.4	1.2	
H26	1410°C / 4h		90	3				5.4	1.3	

[0252] 表16D:蜂窝体的陶瓷组成(续)

蜂窝挤出 实施例编 号	蜂窝烧制条件: 顶温 度和保温时间	相 (重量%)							
		玻璃	堇青石		多铝 红柱 石	金红 石	假蓝 宝石	尖晶 石	铁板 钛矿
			堇青 石	印度 石					
H32	1380°C / 4h		80	19	0.5				0.5
H33	1350°C / 4h		82	12			1.2	4.2	
H33	1320°C / 4h		80	14			1.9	3.8	0.2

[0254]	H33	1380°C / 4h		83	12				4.7	
	H34	1380°C / 4h		83	15	0.8	0.6			0.4
	H35	1380°C / 4h		90	8.4	0.8	0.4			0.3
	H36	1380°C / 4h		84	15	0.6	0.6			0.5
	H38	1380°C / 4h		81	18	0.4	0.5			0.5
	H40	1380°C / 4h		81	14				4.9	
	H40	1350°C / 4h		77	16			2.9	4.5	
	H41	1320°C / 4h		79	17	1.3	0.1	1.9		0.4
	H41	1350°C / 4h		84	13	0.8	0.2	1.4	0.5	0.4
	H42	1380°C / 4h		89	9.9	0.3	0.1			0.3
	H43	1380°C / 4h		77	21	0.9	0.2			1.1
	H44	1380°C / 4h		75	23	1.5				0.6
	H44	1320°C / 4h		66	32	1.5	0.1			0.6
	H44	1350°C / 4h		67	30	1.1	0.3			0.8
	H45	1380°C / 4h		82	15		0.5	1.3		
	H47	1380°C / 4h		77	21	0.8	0.4			0.7

[0255] 如表16A-16D中所示,一些蜂窝体的烧制采用“尖峰”,其中,温度初始被临时性地升高至高于顶保温温度的“尖峰”温度,然后,在最多约30分钟的时间段之后,下跌到且保持在顶保温温度。例如,烧制条件“1380°C/4h-1410°C尖峰”表明温度初始被升高至1410°C(尖峰)然后跌到且保持在1380°C持续4小时。

[0256] 在一些实施方式中,蜂窝体包含至少80重量%、至少85重量%或者甚至至少90重量%的堇青石相(包括堇青石和印度石这两者),例如:80重量%至95重量%,85重量%至95重量%,90重量%至95重量%,80重量%至90重量%,85重量%至90重量%,或者85重量%至94重量%。在一些实施方式中,蜂窝体包含少于15重量%的玻璃,例如4重量%至11重量%。在一些实施方式中,蜂窝体包含少于3重量%、少于2.5重量%、少于2重量%或者甚至少于1重量%的第二陶瓷相。完全烧制的蜂窝体不显示出任何明显量的方石英(例如,小于0.1重量%),以及相当地比烧制的堇青石珠自身更低水平的次相(例如,尖晶石和假蓝宝石)(例如,如表8所示)。发现蜂窝中的玻璃水平通常约为8-11重量%,但是再次注意的是,玻璃水平仅仅是通过里特沃尔德分析中的背景调节以半定量方式确定的,因而倾向于具有一定程度的误差。但是,通过SEM实验检查证实通常在各种蜂窝体实施例中存在低水平的玻璃,例如:小于15重量%、小于10重量%或者甚至小于5重量%。

[0257] 表17A-17D以及18A-18D分别提供了表15A-15E的各个蜂窝体实施例在所烧制条件下获得的各种孔隙度和热机械性质。表18A-18D记录了从室温到800°C和到1000°C的轴向与正切(tang)CTE值,以及一些分析蜂窝体的横向与轴向i比值。

[0258] 表17A:陶瓷蜂窝体的孔隙度性质

[0259]

蜂窝挤出实施例编号	烧制条件: 顶温和保温时间	总孔隙度 (%)	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	珠间孔隙度 (%)	珠间中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )	珠内网络贡献的孔隙度 (相对于总网络体积的 %)	珠内的珠内孔隙度 (%相对个体珠体积)	珠内中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )
H1	1380°C / 4h	62.34	1.92	8.92	18.50	51.01	9.78	11.33	23.13	1.82
H1	1410°C / 4h	56.65	2.84	9.38	19.61	48.45	8.19	9.67	n/a	2.6
H2	1380°C / 4h	57.48	1.69	7.75	13.23	43.89	9.11	13.58	24.21	1.81
H2	1410°C / 4h	53.96	2.07	7.80	15.03	43.4	8.63	10.56	18.65	2.24
H3	1380°C / 4h	59.63	2.01	8.29	15.83	48.69	9.05	10.93	21.3	1.82
H4	1380°C / 4h	62.47	2.01	9.68	15.28	50.34	10.59	12.12	24.4	1.82
H4	1380°C / 4h	62.06	2.18	10.04	19.61	45.39	10.74	16.68	30.54	1.83
H4	1380°C / 10h	61.79	2.22	9.68	21.17	51.17	10.47	10.62	21.75	2.24
H4	1400°C / 4h	59.85	2.37	9.67	19.33	50.04	10.31	9.81	19.64	2.34
H4	1415°C / 15h	53.72	4.10	9.68	19.61	48.94	10.05	4.77	9.35	3.15
H5	1380°C / 4h	61.97	1.93	9.02	15.18	48.82	9.67	13.15	25.69	1.82
H5	1380°C / 4h	62.60	1.94	9.19	16.02	47.21	9.92	15.39	29.14	1.82
H5	1410°C / 4h	60.61	2.05	8.94	16.97	47	9.92	14	29.14	1.82
H5	1410°C / 8h	59.20	2.72	9.09	14.82	50.58	9.68	8.61	17.42	2.4
H6	1380°C / 4h	62.42	2.11	8.01	14.29	50.13	9.04	12.29	24.65	2.18

[0260]

H6	1380°C / 10h	60.78	2.14	7.84	14.54	49.01	8.72	11.76	23.07	2.23
H6	1400°C / 4h	63.34	2.12	7.81	15.10	50.66	8.72	12.67	25.67	2.18
H6	1410°C / 4h	55.57	2.93	7.72	15.42	47.79	8.29	7.78	14.9	2.51
H6	1410°C / 8h	58.04	2.71	7.96	14.82	49.43	8.65	8.6	17	2.4
H7	1380°C / 4h	63.42	1.64	10.53	20.21	48	11.8	15	n/a	2
H7	1380°C / 10h	61.04	1.81	11.31	22.11	40.01	13.62	20.25	33.76	2.52
H14	1410°C / 4h	60.51	2.19	11.78	22.96	45.38	13.04	15.13	27.7	2.37
H15	1380°C / 4h	61.80	2.02	11.80	25.94	46.20	13	15.6	n/a	1.5
H15	1410°C / 4h	60.26	2.38	12.44	22.81	45.87	13.62	14.39	n/a	2.5
H16	1380°C / 4h	58.70	2.45	12.86	31.79	45.80	14	12.9	n/a	3
H16	1410°C / 4h	58.11	3.22	15.27	37.72	47.90	10.21	16.6	n/a	3.2

[0261] 表17B:陶瓷蜂窝体的孔隙度性质(续)

[0262]

蜂窝挤出实施例编号	烧制条件: 顶温和保温时间	总孔隙度 (%)	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	珠间孔隙度 (%)	珠间中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )	珠内网络贡献的孔隙度(相对于总网络体积的%)	珠内的珠内孔隙度 (%相对于个体珠体积)	珠内中值孔径 ( $\mu\text{m}$ )
H17	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	68.55	1.87	11.82	17.78	53.41	14.44	15.14	32.5	2.06
H17	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	70.90	1.87	11.76	17.89	55.3	13.78	15.59	34.88	1.8
H17	1380°C / 20h	65.66	2.21	12.74	19.91	49.04	15.49	16.62	32.62	2.4
H20	1380°C / 4h	62.40	2.90	16.59	24.03	51.1	18.1	11.3	22	3.3
H20	1380°C / 20h	63.00	3.21	17.55	26.33	50.78	18.58	12.22	24.83	3.69
H18	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	57.91	3.15	12.15	16.36	50.26	13	7.65	15.38	3.18
H18	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	54.80	5.11	14.14	20.40	50.27	14.78	4.57	9.19	4.83
H18	1380°C / 4h	55.67	3.29	12.15	16.21	49.11	12.89	6.55	12.87	4.65

[0263]

H19	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	56.34	2.85	11.73	14.82	50	12.4	6.3	12.5	2.4
H19	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	54.40	5.13	14.00	21.21	49.81	14.4	4.63	9.23	3.95
H19	1380°C / 4h	56.07	3.69	12.39	15.37	47.88	13.06	8.18	15.69	3.22
H21	1380°C / 20h	55.85	2.55	13.29	17.30	45.8	14.31	10.05	18.55	2.76
H23	1380°C / 4h	65.11	2.19	11.39	16.87	53.35	13.23	11.75	25.19	2.18
H23	1425°C / 4h	63.66	2.27	12.52	16.91	52.97	13.48	10.68	22.71	2.4
H24	1380°C / 4h	64.30	2.91	15.33	23.60	50.71	16.78	13.58	27.55	3.15
H24	1425°C / 4h	63.02	3.28	15.95	22.24	52.67	17.18	10.35	21.86	3.75
H24	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	64.09	3.04	16.21	25.08	52.02	18.04	12.07	25.16	3.16
H24	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	61.53	3.93	17.19	26.39	52.7	19	8.8	22.87	3.2

[0264] 表17C:陶瓷蜂窝体的孔隙度性质(续)

[0265]

蜂窝挤出实 施例编号	烧制条件： 顶温度和保 温时间	总孔隙 度 (%)	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	珠间孔隙 度 (%)	珠间中 值孔径 ( $\mu\text{m}$ )	珠内网络贡 献的孔隙度 (相对于总 网络体积的 %)	珠内的珠内 孔隙度 (%) 相对个体珠 体积)	珠内中值 孔径 ( $\mu\text{m}$ )
H25	1380°C / 4h	64.20	1.67	9.53	17.48	46.71	11.2	17.49	32.82	1.82
H25	1380°C / 4h	63.92	1.69	9.84	17.17	46.1	11.21	17.81	33.04	1.83
H25	1380°C / 4h	64.54	1.69	9.86	17.71	48.18	11.2	16.36	31.57	1.84
H25	1410°C / 4h	61.60	1.89	10.75	22.17	46.43	12.13	15.16	28.3	1.82
H25	1410°C / 4h	61.73	1.89	10.97	26.30	45.59	12.8	16.14	29.67	2.08
H25	1410°C / 4h	62.57	1.86	10.12	18.67	46.69	11.78	15.87	29.77	1.82
H26	1380°C / 4h	61.98	3.12	16.82	63.42	54.34	18.06	7.63	16.71	2.5
H26	1380°C / 4h	61.36	3.17	15.98	49.36	53.4	17.19	7.96	17.08	2.5
H26	1410°C / 4h	59.07	3.81	16.89	56.53	50.92	17.29	8.15	16.6	2.52

[0266]

H26	1410°C / 4h	59.40	3.76	16.03	52.31	53.26	16.53	6.14	13.15	2.39
H26	1410°C / 4h	58.48	4.05	17.09	49.61	52.42	18.06	6.05	12.71	2.76

[0267] 表17D:陶瓷蜂窝体的孔隙度性质(续)

[0268]

蜂窝挤出实施例编号	烧制条件: 顶温和保温时间	总孔隙度 (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	珠间孔隙度 (%)	珠间中值孔径 (μm)	珠内网络贡献的孔隙度 (相对于总网络体积的 %)	珠内的珠内孔隙度 (%相对个体珠体积)	珠内中值孔径 (μm)
H32	1380°C / 4h	61.93	1.61	9.42	13.43	46.66	10.9	15.27	28.62	1.83
H33	1350°C / 4h	62.35	4.96	16.26	25.31	57.62	17.28	4.72	11.15	3.23
H33	1320°C / 4h	63.62	4.64	16.00	32.39	59.14	16.9	4.48	10.96	2.65
H33	1380°C / 4h	61.68	6.07	17.20	29.59	57.65	18.11	4.04	9.53	3.24
H34	1380°C / 4h	59.98	3.55	13.22	18.80	52.86	14.12	7.13	15.12	2.65
H35	1380°C / 4h	60.01	3.48	12.80	33.61	52.89	13.66	7.12	15.11	2.62
H36	1380°C / 4h	61.76	2.87	12.09	16.07	45.66	13.34	16.1	29.63	3.18
H37	1380°C / 4h	60.68	2.67	11.60	21.72	47.75	13.18	12.93	24.75	3.22
H38	1380°C / 4h	62.23	1.34	6.99	9.24	42.17	8.13	20.07	34.7	1.48
H39	1380°C / 4h	59.92	1.35		8.71	42.65	6.27	17.27	30.11	1.82
H40	1380°C / 4h	60.81	3.71	14.20	20.75	54.04	15.18	6.77	14.74	2.61
H40	1350°C / 4h	61.46	3.24	13.44	21.38	53.89	14.63	7.56	16.4	1.82
H41	1320°C / 4h	62.62	2.13	11.21	15.25	51.23	12.3	11.39	23.35	1.82
H41	1350°C / 4h	62.27	2.19	11.23	17.24	51.89	12.47	10.38	21.58	1.82
H42	1380°C / 4h	61.01	2.16	10.80	25.42	51.01	11.66	10	20.41	1.8
H43	1380°C / 4h	52.32	1.21	4.32	5.89	38.05	5.05	14.27	23.03	1.47
H44	1380°C / 4h	51.67	1.22	5.93	8.88	32.51	7.07	19.16	28.39	1.48
H44	1320°C / 4h	63.20	1.20	5.71	9.38	37.18	7.73	26.02	41.42	1.48
H44	1350°C / 4h	58.32	1.21	5.79	8.82	34.37	7.22	23.95	36.5	1.48
H45	1380°C / 4h	61.46	1.55	10.25	13.57	43.89	11.57	17.57	31.31	1.48
H46	1380°C / 4h	60.02	1.53	10.92	24.23	43.29	12.34	16.73	29.5	1.82

[0269]

H47	1380°C / 4h	61.00	1.62	9.52	19.05	44.8	11.14	16.2	29.35	1.83
H47	1380°C / 10h	59.79	1.74	10.23	16.68	44.59	11.54	15.2	27.43	1.83

[0270] 表18A:陶瓷蜂窝体的热机械性质

[0271]

蜂窝挤出实 施例编号	烧制条件: 顶 温度和保温 时间	CTE 轴 向 (室温 -800°C) 10 <sup>-7</sup> K-1	CTE 轴 向 (室温 -1000°C) 10 <sup>-7</sup> K-1	CTE 正 切 (室温 -800°C) 10 <sup>-7</sup> K-1	CTE 正 切(室温 -1000°C) 10 <sup>-7</sup> K-1	MOR @室 温 (psi)	Emod @ 正切(psi)	应变 tol (%)	横向 i-比 (110)/ ((110)+ (002))	轴向 i-比 (110)/ ((110)+ (002))
H1	1380°C / 4h	15.2	17.1			243	1.42E+5	0.171		
H1	1410°C / 4h	14.8	16.9			261	2.65E+5	0.098		
H2	1380°C / 4h	16.5	18.4	17.6	19.5	216	2.49E+5	0.087	0.71	0.69
H2	1410°C / 4h	15.2	17.4	15.2	17.1	348	4.18E+5	0.083	0.70	0.69
H3	1380°C / 4h	16	17.9			189	1.92E+5	0.099		
H4	1380°C / 4h	15.2	17			132	1.31E+5	0.101		
H4	1380°C / 4h	15.2	17.2	13.9	14.9	118	1.64E+5		0.70	0.67
H4	1380°C / 10h	15.5	17.1	15.4	16.3	148	1.64E+5	0.090	0.73	0.67
H4	1400°C / 4h	15.2	17.3			196	1.70E+5	0.115	0.71	0.70
H4	1415°C / 15h	15.2	17.3	18.4	19.9	353	3.69E+5	0.096	0.76	0.64
H5	1380°C / 4h	14.8	16.8			116	1.29E+5	0.090	0.68	0.68
H5	1380°C / 4h	14.8	17	11.40	12.89	140	2.19E+5	0.064	0.69	0.70
H5	1410°C / 4h	14.7	16.6			224	2.17E+5			
H5	1410°C / 8h	15.5	17.1			263	2.45E+5	0.107	0.68	0.67
H6	1380°C / 4h	16.1	17.6			229	2.01E+5	0.114	0.70	0.65
H6	1380°C / 10h	15.2	17.1	15.6	16.6	259			0.70	0.68
H6	1400°C / 4h	16.2	18.1			259	2.67E+5	0.097	0.72	0.69
H6	1410°C / 4h	15.9	17.7			365				
H6	1410°C / 8h	15.4	17.3			378	4.05E+5	0.093	0.69	0.65

[0272]

H7	1380°C / 4h	14.4	16.2	15.4	16.5	94	1.23E+5	0.077	0.71	0.68
H7	1380°C / 10h	14.8	16.4	12.2	13.5	100	1.35E+5	0.074	0.66	0.68
H14	1410°C / 4h	15.2	17.2	14.1	15.3	219				
H15	1380°C / 4h	15.70	17.80			110	1.27E+5	0.087		
H15	1410°C / 4h	15.9	17.4			196				
H16	1380°C / 4h	15.0	16.60			97	1.15E+5	0.084		
H16	1410°C / 4h	14.1	16.10			136	1.61E+5	0.084		

[0273] 表18B:陶瓷蜂窝体的热机械性质(续)

蜂窝挤出实施 例编号	烧制条件: 顶温 度和保温时间	CTE 轴 向 (室温 -800°C) $10^{-7}$ K-1	CTE 轴向 (室温 -1000°C) $10^{-7}$ K-1	MOR @ 室 温 (psi)	Emod @ 室温 (psi)	应变 tol. (%)
H17	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	15.1	16.8	153		
H17	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	15.6	16.9	168	7.30E+4	0.230
H17	1380°C / 20h	15.9	17.8			
H20	1380°C / 4h	15.4	16.9	136		
H20	1380°C / 20h	15.4	17.2	169	1.78E+05	0.095
H18	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	16.5	18.3	266		
H18	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	16.1	17.5	436		
H18	1380°C / 4h	16.2	17.7		3.12E+5	
H19	1320°C / 4h 1350°C 尖峰	15.1	17.1	221		
H19	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	15.5	17	331		
H19	1380°C / 4h	15.2	17.0	278	3.23E+5	0.086
H21	1380°C / 20h	13.8	15.4	242	2.80E+05	0.086
H23	1380°C / 4h	14.30	16.3	209	2.06E+5	0.102
H23	1425°C / 4h	15.10	16.7	163	1.62E+5	0.101
H24	1380°C / 4h	14.10	15.5	116	1.45E+5	0.080
H24	1425°C / 4h	15.00	16.6	132	1.80E+5	0.073
H24	1380°C / 4h 1410°C 尖峰	14.50	15.9	127	1.65E+5	0.077
H24	1320°C / 4h 1350°C 尖峰			259	3.15E+5	0.082

[0276] 表18C:陶瓷蜂窝体的热机械性质(续)

蜂窝挤出实 施例编号	烧制条件: 顶温度和保 温时间	CTE 轴向 (室温 -800°C) $10^{-7}$ K-1	CTE 轴向 (室温-1000°C) $10^{-7}$ K-1	MOR @ 室温 (psi)
H25	1380°C / 4h	15.20	17.20	102
H25	1380°C / 4h	16.00	17.70	106
H25	1380°C / 4h	15.20	17.10	105
H25	1410°C / 4h	15.40	17.50	175
H25	1410°C / 4h	15.10	17.10	148
H25	1410°C / 4h	15.10	17.20	143
H26	1380°C / 4h	15.20	16.1	66
H26	1380°C / 4h	14.70	15.80	67
H26	1410°C / 4h	15.10	16.50	93
H26	1410°C / 4h	15.40	16.80	95
H26	1410°C / 4h	15.80	17.20	97

[0278] 表18D:陶瓷蜂窝体的热机械性质(续)

[0279]

蜂窝挤出 实施例编 号	烧制条件： 顶温度和 保温时间	CTE 轴 向 (室温 -800°C) $10^{-7}$ K-1	CTE 轴向 (室温 -1000°C) $10^{-7}$ K-1	MOR @ 室温 (psi)	E <sub>mod</sub> @室温 (psi)	横向 i 比 (110)/ ((110)+ (002))	轴向 i 比 (110)/ ((110)+ (002))
H32	1380°C / 4h	17.3	19.0	302	3.30E+5	0.65	0.68
H33	1350°C / 4h	15.7	17.2		1.77E+5	0.66	0.6
H33	1320°C / 4h	16.1	17.5	129	1.47E+5		
H33	1380°C / 4h	16.7	18.4	224	2.46E+5	0.69	0.62
H34	1380°C / 4h	16.7	18.4	281	2.74E+5	0.66	0.67
H35	1380°C / 4h	16	17.9	188	1.98E+5		
H36	1380°C / 4h	16.3	18.0	318	3.50E+5	0.67	0.67
H38	1380°C / 4h	17.0	18.8	384	4.18E+5	0.67	0.67
H40	1380°C / 4h	17.4	19	258	2.83E+5	0.68	0.61
H40	1350°C / 4h	18.4	20	213	2.37E+5	0.68	0.63
H41	1320°C / 4h	16.3	18	203	2.37E+5		

[0280]	H41	1350°C / 4h	16.1	17.7	228	2.59E+5	0.73	0.65
	H42	1380°C / 4h	15.6	17.4	236	2.28E+5		
	H45	1380°C / 4h	16.3	18.4	385	4.89E+5	0.68	0.65
	H47	1380°C / 4h	17.7	19.6	388	3.55E+5		

[0281] 陶瓷蜂窝体材料的壁的材料的总孔隙度(珠间孔隙度与珠内孔隙度这两者之和)大于50%,范围为55%至65%。总中值孔径(包括珠间孔径和珠内孔径这两者)的范围是约6 $\mu\text{m}$ 至约12 $\mu\text{m}$ 。如本文所述,陶瓷蜂窝体的壁的材料的孔隙度是双峰的,珠间孔隙度的范围约为45%-60%,以及珠间中值孔径(空隙128的尺寸)范围约为7 $\mu\text{m}$ 至13.5 $\mu\text{m}$ 。陶瓷蜂窝体的壁的材料的珠内孔隙度(相对于蜂窝体的壁的的总体积而言)约为10%至15%,珠内中值孔径范围约为1.8 $\mu\text{m}$ 至2.6 $\mu\text{m}$ 。珠间孔隙度的宽度非常窄,d90-d10的范围约为12 $\mu\text{m}$ 至19 $\mu\text{m}$ 。

[0282] 看到珠间孔径至少部分取决于用于批料混合物中的类球形堇青石珠的中值珠尺寸(较大的珠产生较大的珠间中值孔径)。类似地,看到珠间孔隙度的宽度至少部分取决于类球体珠尺寸分布的宽度(用于批料混合物中的较窄宽度的堇青石珠的尺寸分布导致窄的珠间孔的窄宽度的尺寸分布)。例如,通过混合两种不同中值珠尺寸的珠向用于蜂窝体实施例H6的堇青石珠有目的地引入宽的宽度,这导致所得到的陶瓷蜂窝体的珠间孔的更宽的宽度。

[0283] 发现陶瓷蜂窝体的材料的热膨胀系数(CTE)至少部分取决于所用的堇青石珠的尺寸,域没有超过珠尺寸。实现了约为0.3的微裂纹参数 $Nb^3$ 值(范围约为0.05-0.55),这实现了陶瓷蜂窝体的CTE值与传统反应性批料蜂窝体所能够实现的那些是相当的。

[0284] 陶瓷蜂窝体的CTE和其他热机械性质是非常各向同性的,如轴向和正切CTE或者材料的i比的直接测量所示。对于由包含多孔类球形堇青石珠的批料混合物制造的所有蜂窝体的材料,轴向和正切方向上的i比都非常类似。这两个数值之比的典型范围约为0.99和1.04。相比较而言,由传统反应性批料制造的堇青石蜂窝体的这两个i比值之比可能约为1.5或更大。不希望受限于理论,相信缺乏各向异性是由于珠的类球体形状所导致的,相比于具有更大纵横比的片状、棒状或者其他非类球体颗粒(它们在通过蜂窝挤出模头的狭槽时与流动方向对齐),其在挤出过程中没有发生对齐。

[0285] 在一些实施方式中,(通过MIP测得的)陶瓷制品的材料的珠内中值孔径是:小于5 $\mu\text{m}$ 、小于4 $\mu\text{m}$ 、小于3.5 $\mu\text{m}$ 、小于3 $\mu\text{m}$ 、小于2.5 $\mu\text{m}$ 或者甚至小于2 $\mu\text{m}$ ,包括具有这些值作为端点的范围,例如1.5 $\mu\text{m}$ 至5 $\mu\text{m}$ ,优选1.5 $\mu\text{m}$ 至4 $\mu\text{m}$ ,1.5 $\mu\text{m}$ 至3.5 $\mu\text{m}$ ,1.5 $\mu\text{m}$ 至3,1.5 $\mu\text{m}$ 至2.5 $\mu\text{m}$ ,或者甚至1.5 $\mu\text{m}$ 至2 $\mu\text{m}$ 。

[0286] 在一些实施方式中,(通过MIP测得的)陶瓷制品的材料的珠间中值孔径是:至少6 $\mu\text{m}$ 、至少7 $\mu\text{m}$ 、至少8 $\mu\text{m}$ 、至多20 $\mu\text{m}$ 、至多19 $\mu\text{m}$ 或者至多18 $\mu\text{m}$ ,包括具有这些值作为端点的范围,例如:6 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ ,6 $\mu\text{m}$ 至19 $\mu\text{m}$ ,6 $\mu\text{m}$ 至18 $\mu\text{m}$ ,7 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ ,7 $\mu\text{m}$ 至19 $\mu\text{m}$ ,7 $\mu\text{m}$ 至18 $\mu\text{m}$ ,8 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ ,8 $\mu\text{m}$

m至19 $\mu\text{m}$ ,或者8 $\mu\text{m}$ 至18 $\mu\text{m}$ 。如本文所述,珠间中值孔径与用于制造陶瓷制品的珠的尺寸成比例,因而会受到对于所用珠的粒度分布的选择(例如,筛分)的影响。

[0287] 在一些实施方式中,(通过MIP测得的)陶瓷制品的材料的中值孔径是:至少5 $\mu\text{m}$ 、至少6 $\mu\text{m}$ 、至少7 $\mu\text{m}$ 、至多18 $\mu\text{m}$ 、至多17 $\mu\text{m}$ 或者至多16 $\mu\text{m}$ ,包括具有这些值作为端点的范围,例如:5 $\mu\text{m}$ 至18 $\mu\text{m}$ ,5 $\mu\text{m}$ 至17 $\mu\text{m}$ ,5 $\mu\text{m}$ 至16 $\mu\text{m}$ ,6 $\mu\text{m}$ 至18 $\mu\text{m}$ ,6 $\mu\text{m}$ 至17 $\mu\text{m}$ ,6 $\mu\text{m}$ 至16 $\mu\text{m}$ ,7 $\mu\text{m}$ 至18 $\mu\text{m}$ ,7 $\mu\text{m}$ 至17 $\mu\text{m}$ ,或者7 $\mu\text{m}$ 至16 $\mu\text{m}$ 。

[0288] 在一些实施方式中,(通过MIP测得的)相对于互联珠网络的总体积的珠内孔隙度是至少10%、至少12%、至少15%、至少18%或者甚至至少25%,包括这些值作为端点的范围,例如:10%至30%,10%至25%,10%至20%,10%至15%,12%至30%,12%至25%,12%至20%,15%至30%,15%至25%,15%至20%,18%至30%,18%至25%,20%至30%,或者甚至25%至35%。

[0289] 作为珠内孔隙度对于由珠的互连网络形成的材料的总体孔隙度的贡献的替代,或者可以将珠内孔隙度视为相对于珠自身个体体积而言。在一些实施方式中,相对于珠的个体体积而言,(通过MIP测得的)珠内孔隙度是至少9%、至少10%、至少12%、优选至少15%、至少18%或者甚至更优选至少20%、至少25%或者甚至至少30%,包括这些值作为端点的范围,例如:9%至42%,9%至35%,9%至30%,9%至25%,9%至20%,9%至15%,10%至35%,10%至30%,10%至25%,10%至20%,10%至15%,12%至35%,12%至30%,12%至25%,12%至20%,更优选15%至35%,15%至30%,15%至25%,15%至20%,18%至35%,18%至30%,18%至25%,或者甚至更优选20%至35%,或者20%至30%。

[0290] 图16A显示由MIP获得的表15A所示的蜂窝体实施例的双峰孔隙度图。如所示,双峰孔隙度由如下限定:第一峰(或局部最大值),对应于珠内中值孔隙度和孔径的小孔径,其由附图标记134所表示;第二峰(或局部最大值),对应于珠间中值孔隙度和孔径的大孔径,其由附图标记136所表示。在所示的实施方式中,珠内孔隙度134具有小于5 $\mu\text{m}$ 的中值孔径(例如,所示的约为1 $\mu\text{m}$ 至3 $\mu\text{m}$ 之间),以及珠间孔隙度136具有大于5 $\mu\text{m}$ 的中值孔径(例如,所示的约为8 $\mu\text{m}$ 至14 $\mu\text{m}$ 之间)。可以通过已知的计算技术确定图的局部最大值。在一些实施方式中,对应于珠内中值孔径的第一局部最大值是0.5 $\mu\text{m}$ 至5 $\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,对应于珠间中值孔径的第二局部最大值是5 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ 。具有单峰孔隙度的参比过滤器的孔径分布由虚线显示。如本文所涉及的参比过滤器是通过堵塞住由传统反应性材料批料(即,不包含经预反应的珠)的挤出和烧制制造的蜂窝体制得的。

[0291] 图16B显示由本文所述的珠内和珠间孔隙度获得的双峰孔径分布的另一个实施例图。通过MIP获得图16B的数据。如图16B所示,双峰孔径分布表征为对应于珠内孔隙度的第一峰140和对应于珠间孔隙度的第二峰142。因此,在本文中,第一和第二峰可以分别被称作珠内孔径分布峰和珠间孔径分布峰,或者更简单地称作珠内峰和珠间峰。如本文所述,例如参见图16,第一峰140和第二峰142可以分别通过中值孔径进行表征,其数值可以确定为峰相应的局部最大值。因此,在图16B的例子中,对应于第一峰140的珠内中值孔径存在于略高于0.4mL/g的微分侵入处,而对应于第二峰142的珠间中值孔径存在于约为16.5mL/g的微分侵入处。

[0292] 峰140、142还可以分别通过半高全宽(FWHM)的数值进行表征。换言之,峰的相对两侧之间沿x轴的距离,在y轴上的值等于最大y轴值的一半处。FWHM数值提供了对孔径分布的

峰140、142宽度(例如,相对宽度或窄度)进行表征的测量。因此,峰的FWHM数值在本文中分别可以被称作珠内半高孔径分布峰宽度和珠间半高孔径分布峰宽度。例如,如图16B所示,第一峰140用箭头144标注,指示了第一峰140的对应的珠内半高孔径分布峰宽,而第二峰142用箭头146标注,指定了对应的珠间半高孔径分布峰宽。由于图16B的例子中的第一峰140的最大值发生在约0.4mL/g处,所以珠内半高孔径分布峰宽测得在约0.2mL/g处并且对应于约2 $\mu$ m的数值。类似地,由于图16B的例子中的第二峰142的最大值发生在约16.5mL/g处,所以珠间半高孔径分布峰宽测得在约8.25mL/g处并且对应于约5.5 $\mu$ m的数值。

[0293] 在一些实施方式中,珠内半高孔径分布峰宽是至多2.5 $\mu$ m、至多2 $\mu$ m或者甚至至多1.5 $\mu$ m,包括这些值作为端点的任意范围,例如:1.5 $\mu$ m至2.5 $\mu$ m,1.5 $\mu$ m至2 $\mu$ m,2 $\mu$ m至2.5 $\mu$ m,或者甚至1 $\mu$ m至1.5 $\mu$ m。在一些实施方式中,珠间半高孔径分布峰宽是至多6 $\mu$ m、至多5.5 $\mu$ m或者甚至至多5 $\mu$ m,包括这些值作为端点的任意范围,例如:5 $\mu$ m至6 $\mu$ m,5 $\mu$ m至5.5 $\mu$ m,5.5 $\mu$ m至6.0 $\mu$ m,或者甚至4.5 $\mu$ m至5 $\mu$ m。

[0294] 同样如图16B所示,可能在这两个峰140、142之间存在谷,这可以定义为落在珠内和珠间峰的最大值之间的孔径分布中的局部最小值148。通常来说,随着局部最小值接近数值零,峰变得更明显且宽度变窄。在一些实施方式中,局部最小值148的数值小于珠内半高孔径分布峰宽,如图16B所示。在一些实施方式中,局部最小值148的数值小于珠间孔径分布峰142的最大值的20%、小于15%或者甚至小于10%。例如,在图16B的例子中,局部最小值148的数值约为1.75mL/g,这小于约为1.65mL/g的珠间峰的最大值的15%。

[0295] 表15A-15E的一些蜂窝体实施例被用于制造微粒过滤器。为了制造过滤器,将从300/8模头挤出的两英寸直径的蜂窝体切割成6英寸长度,用相对端面处掩蔽(例如,图1-2中的端面106和108)并以棋盘图案用堇青石堵塞胶合剂堵塞住(例如,如图2的堵塞式蜂窝体101所示)。还从包含反应性原成分(没有多孔堇青石珠)的批料混合物制造了参比过滤器。尽管用于制造过滤器的所有蜂窝体都是通过相同的模头挤出的,但是反应性成分过滤器和多孔堇青石珠过滤器具有不同的孔道几何形貌(极大程度上可归结于反应性成分蜂窝体在烧制过程中的生长),从而由含堇青石珠的批料混合物制造的过滤器的孔道几何形貌为285cps,而由反应性原成分批料混合物制造的过滤器为315cps。以裸方式(即,在烧制之后没有施加额外的膜、涂层或其他材料)对过滤器进行评估。直径和表皮厚度通常以与cps的差异成比例的方式存在差异。作为结果,需要标准化至相同的几何形貌来对比过滤器性能的一些性质。

[0296] 图17显示参比过滤器和由表15A-15E的蜂窝体实施例制造的多个过滤器的基于质量的过滤效率(FE)与烟炱负载的函数关系图。随着烟炱负载增加,所有过滤器的过滤器效率都逐步地接近约100%。然而,可以看出参比过滤器具有明显更低的清洁(无烟炱负载)过滤效率(例如,当清洁时约为70%的FE,在0.01g/L烟炱增加到约80%)。由表15A的蜂窝体实施例制造的所有过滤器(它们包含多孔堇青石珠)具有明显更高的清洁过滤效率。在所有情况下,清洁FE(无烟炱负载)都大于80%,在一些情况下甚至大于90%。此外,对于包含多孔珠的所有过滤器,在0.01g/L烟炱时的过滤效率都超过90%,许多高于95%、96%、97%或者甚至98%的FE。

[0297] 图18显示图18的各种过滤器的压降,形式为零烟炱负载时的背压与气体(废气)流的函数关系。在将参比过滤器的几何形貌相对于测试实施例进行了标准化之后(因为过滤

效率取决于尺寸值,例如长度、直径、cpsi等,所以将参比过滤器校准到与实施例过滤器相同的几何形貌),对于所有测试的过滤器实现了明显相似的压降值。随着过滤器负载从零烟炱增加到最高至5g/L的烟炱负载,背压具有相似的结果。

[0298] 图19显示孔隙度体积上的孔隙度表面积与材料的孔隙度的函数关系图。开放珠内孔隙度上的开放的(可及性的)珠内孔表面积的特性与过滤效率相关。更具体来说,随着孔隙度表面积和体积之间的比率增加,将珠内孔通道理解为更多且更为曲折。由根据蜂窝体实施例H1-H5制造的过滤器的孔表面积(暗色圆圈)明显大于由反应性成分批料制造的参比过滤器(三角)。还提供了对应于包含由团聚体实施例A2(浆料混合物实施例S2)制造的堇青石珠的过滤器的数据(空心圆圈),其如上所述不具有高的开孔表面积,因此当用于裸的清洁微粒过滤器时的过滤效率表现不好(但是,其对于其他用途可以展现出有利的性质或特性)。

[0299] 高的过滤效率的一个贡献因素是珠内孔隙度的形态(即,孔结构124)。也就是说,孔结构124以互接曲折通道的形式组织,曲折的孔通道在开口126处延伸到珠的外表面并通过珠的外表面连接。渗透外珠表面的这些孔通道具有高的毛细管作用(窄的开口形状)。高的毛细管作用产生了吸引了气体(废气)流中的小颗粒(例如,烟炱或灰)的对应的高的毛细管作用力。珠内孔结构124的高的珠内表面积在毛细管作用力将微粒物质拉至珠之后为其提供了充足的捕获位置。作为结果,过滤效率通常随着中值孔径的下降以及随着与珠表面相交的曲折珠内孔通道的数量增加而增加。

[0300] 在另一个研究中,对根据表15A-15E的实施例制造且以表19所示条件进行烧制的数个陶瓷蜂窝体进行评估以测量它们各自的BET表面积值。表19还包括了进行分析的陶瓷蜂窝体的珠内孔隙度数值,从而可以进行表面积与珠内孔隙度之间的对比。

[0301] 表19:对于珠内孔隙度特性的BET比表面积

蜂窝挤出物实施例	蜂窝烧制条件: 顶温度和保温时间	BET 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	珠内总网络贡献的孔隙度 (相对于总网络体积的%)
[0302] H32	1380°C / 4h	0.4768	15.27
H33	1350°C / 4h	0.3385	4.72
H38	1380°C / 4h	0.745	20.07
H40	1350°C / 4h	0.371	7.56
H41	1350°C / 4h	0.4726	10.38
H44	1350°C / 4h	0.6576	23.95

[0303] 根据本文发明人进行的一个实验,图20A显示获得的BET的比表面积数值(作为归结于表19的实施例的总网络体积的珠内孔隙度以及大致根据实施例表15D-15E制造的额外蜂窝体的函数)。从图20A可以看出,比表面积与珠内孔隙度之间存在明确关系。也就是说,

珠的表面积随着珠122中的珠内孔隙度的增加成比例增加。通常来说(且不希望受限于理论),具有高的开放珠内孔隙度的陶瓷珠具有对应的高的内部表面积(例如,由BET测得),以及具有小的开放孔隙度(和/或更多封闭孔隙度)的珠具有相对小的表面积。根据预期,珠中的内部开放表面积还随着中值珠尺寸的下降而下降,例如这是由于较小的珠的物理尺寸限制所导致的。

[0304] 根据本文发明人进行的另一个实验,图20B显示了各种珠的BET表面积与根据表15D的实施例的那些珠制造的蜂窝体(即,包含至少75重量%的对应珠的蜂窝体)的BET表面积的对比。不希望受限于理论,相信蜂窝体的BET表面积近似与对应的珠的BET表面积相同,这是由于珠蜂窝体主要是由珠制造得到的(例如,至少75重量%的珠)以及是由于当用于制造蜂窝体时珠已经“经过预反应”,如本文所述。因此,图20B证实了当制造蜂窝体时可以保留珠的高的BET表面积,并且从而珠以及由珠122制造的蜂窝体这两者可以展现出相似的高的表面积。

[0305] 在另一个研究中,制造了具有所谓的“完全尺寸”直径的蜂窝体(例如,直径大于4英寸,这对应于可适用于或者用于目前的车辆废气后处理系统的尺寸)。通过在每个端面以棋盘图案堵住蜂窝体的交替通道来获得壁流式过滤器。通过向蜂窝体的两个面施加薄的聚合物膜来实现堵塞,从而形成了掩模,所述掩模阻挡了交替孔道免于后续施涂的堵塞胶合剂的渗透。可以通过任意合适的工艺(例如经由激光掩蔽设施)施加掩模。在掩蔽之后,每个面处的未被掩蔽的通道被冷凝堵塞糊料或浆料(包含经研磨的堇青石熟料、胶体二氧化硅、甲基纤维素和水)填充至所需深度。或者,也可以使用其他堵塞技术,例如饼状物堵塞。在堵塞之后,将蜂窝体放在70°C-90°C的干燥烘箱中持续至少2小时。

[0306] 表20A-20B显示用于制造这些额外蜂窝体实施例的批料混合物和挤出机条件。所有用于形成表20A的实施例的堇青石珠粉末都用尺寸325目(约44μm)进行筛分且全都通过安装在柱塞式挤出机上的“200/8”几何形貌挤出模头进行成形。用于形成表20B的实施例的堇青石珠粉末用尺寸270或者尺寸325目进行筛分以实现所示的中值粒度,并且通过安装在柱塞式挤出机上的“300/8”几何形貌挤出模头成形为具有约4.66”的直径。

[0307] 表20A:含堇青石珠的蜂窝挤出物实施例

	蜂窝挤出实施例编号	H27	H28	H29	H30	H31	H60	H61
	直径和孔道几何形貌	6.55" (200/8 )	4.05" (200/8 )	4.05" (200/8 )	4.05" (200/8 )	4.05" (200/8 )	4.05" (200/8 )	4.05" (200/8 )
[0308]	用于制造珠的生坯团聚体实施例 (中值粒度) [珠烧制温度/时间]	重量百分数						

	A8 (24 μm) [1380°C / 8h]				80			
	A1 (28 μm) [1380-1410°C / 8h]	85		85		75		
	A1 (27-28 μm) [1380-1410°C / 8h]						80	
	A1 (28-29 μm) [1380-1410°C / 8h]							80
	A8 (40 μm) [1380-1410°C / 8h]		85					
[0309]	用于剪切粘结剂的团聚体实施例	重量百分数						
	A2 (20 μm)	15	15	15	20	25	20	20
	成孔剂	重量%超添加						
	大豆淀粉（交联）	25	25	25	25	25	28	25
	石墨	9	9	9	9	9	10	9
	粘结剂/烧结助剂	重量%超添加						
	甲基纤维素	9	7	7	7	7	7	7
	硬脂酸钠	0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0
	液体	重量%超添加						
	MOX 油	0	4.13	4.13	4.13	4.13	4	7

[0310] 表20B:含堇青石珠的蜂窝挤出物实施例

	蜂窝挤出实施例编号	H53	H54	H55	H56	H57	H58	H59	H62
	挤出机类型: RAM=柱塞挤出机, TWS=双螺杆挤出机	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM	RAM
[0311]	堇青石珠	重量百分数							
	生坯团聚体实施例编号 (中值粒度) 珠烧制条件: 温度和时间								

	A8 (40 μm)	1410°C / 8h	85						
	A8 (38 μm)	1410°C / 8h		85		80		75	75
	A1 (30 μm)	1410°C / 8h			85		75		80
	用于剪切粘结剂的团聚体 实施例 (中值粒度)	重量百分数							
[0312]	A2 (20 μm)		15	15	15	20	25	25	25
	成孔剂	重量百分数超添加							
	交联的大豆淀粉		25	25	25	25	25	25	28
	石墨		9	9	9	9	9	9	10
	有机粘结剂、助剂和液体添加	重量百分数超添加							
	羟丙基甲基纤维素		9	7	7	7	7	7	7
	硬脂酸钠			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	MOX 油			4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4
	水要求		46	56	65	62	52	49	54

[0313] 然后对根据实施例H27-H31以及H53-H62的挤出的生坯蜂窝体进行烧制以获得陶瓷蜂窝体。测量以所示烧制条件进行烧制的实施例H27-H31以及H53-62制造的陶瓷蜂窝体的孔隙度特性并如表21A和21B所示。

[0314] 表21A:陶瓷蜂窝体的孔隙度特性

[0315]	孔隙度特性
--------	-------

蜂窝挤出 实施例编 号	烧制条件： 顶温度和 保温时间	总孔 隙度 (%)	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	(D50- D10) /D50	(D90- D10) /D50	珠间孔 隙度(相 对于总 壁体积 的%)	珠间中 值孔径 ( $\mu\text{m}$ )	珠内网络 贡献的孔 隙度(相对 于总体积 的%)	珠内的 珠内孔 隙度(相 对珠 体积)	珠内中 值孔径 ( $\mu\text{m}$ )
<b>H27</b>	1380°C / 4h	64.15	2.31	10.99	18.43	0.79	1.47	50.86	12.44	13.29	27.05	2.29
	1380°C / 4h	65.14	2.25	11.01	18.77	0.80	1.50	49.48	12.17	15.66	31	2.15
	1380°C / 4h	64.31	2.28	10.72	18.94	0.79	1.55	52.85	11.66	11.45	24.29	2.23
	1380°C / 4h	65.36	2.24	10.88	21.71	0.79	1.79	49.11	11.98	16.25	31.93	2.15
<b>H28</b>	1380°C / 4h	66.98	2.48	14.27	30.18	0.83	1.94	57.10	15.00	10.00	24.33	2.3
	1400°C / 4h	64.09	3.04	13.21	27.75	0.77	1.87	55.85	14.77	8.24	18.66	2.61
	1410°C / 4h	63.40	3.66	13.57	30.57	0.73	1.98					
<b>H29</b>	1380°C / 4h	62.39	1.90	9.04	16.61	0.79	1.63	49.55	9.90	12.85	25.46	1.8
	1380°C / 4h											
	1400°C 尖 峰	64.35	2.03	9.22	17.92	0.78	1.72	51.48	10.33	12.87	26.53	2.08
	1380°C / 4h											
	1400°C 尖 峰	62.96	2.06	9.13	17.83	0.77	1.73	49.80	10.04	13.16	26.21	2.15
	1380°C / 4h											
	1410°C 尖 峰	61.44	2.23	9.34	19.20	0.76	1.82	50.71	10.15	10.73	21.77	2.16
	1380°C / 4h											
1400°C 尖 峰	61.87	2.17	9.21	17.15	0.76	1.63	49.50	10.16	12.37	24.5	2.17	
1408°C / 9h	54.99	2.92	9.13	18.53	0.68	1.71	47.29	9.64	7.70	14.61	2.58	
1400°C / 10h	55.73	2.82	9.09	16.73	0.69	1.53	46.81	9.90	8.92	16.77	2.49	
<b>H30</b>	1380°C / 4h	62.22	1.55	8.15	14.25	0.81	1.56	46.90	9.51	15.32	28.85	1.47

[0316]

[0317]

	1380°C / 4h											
	1400°C 尖峰	61.60	1.78	8.80	16.03	0.80	1.62	47.91	10.04	13.69	26.28	1.82
	1380°C / 4h											
	1410°C 尖峰	61.31	1.93	8.92	17.97	0.78	1.80	49.25	10.04	12.06	23.77	1.82
	1380°C / 4h											
	1400°C 尖峰	61.09	1.76	8.70	16.99	0.80	1.75	47.73	9.92	13.36	25.56	1.82
	1408°C / 9h	50.82	3.57	8.93	21.74	0.60	2.04	45.86	9.64	4.96	9.16	2.49
	1400°C / 10h	57.85	1.98	8.25	14.58	0.76	1.53	46.07	9.51	11.78	21.85	1.8
<b>H31</b>	1380°C / 4h	61.73	1.93	9.19	18.35	0.79	1.79	50.16	10.04	11.57	23.22	1.8
	1380°C / 4h											
	1400°C 尖峰	61.52	2.07	9.27	16.04	0.78	1.51	50.78	10.30	10.74	21.82	1.79
	1380°C / 4h											
	1410°C 尖峰	61.66	1.87	9.14	16.08	0.80	1.55	49.33	10.16	12.33	24.34	1.79
	1380°C / 4h											
	1400°C 尖峰	61.32	2.05	9.45	18.23	0.78	1.71	49.82	10.44	11.50	22.91	1.83
	1408°C / 9h	54.52	3.39	9.41	20.97	0.64	1.87	48.84	10.04	5.68	11.1	2.46
	1400°C / 10h	59.13	2.17	9.04	16.64	0.76	1.60	48.94	10.04	10.19	19.96	2.08
	1380°C / 4h											
	1410°C 尖峰	61.66	2.23	9.14	19.20	0.76	1.86	49.33	10.16	12.33	24.34	1.79
<b>H60</b>	1380°C / 4h	65.33	1.98	10.36	19.25	0.81	1.67	52.8	11.57	12.53	26.55	1.83
	1400°C / 4h	60.66	2.57	10.91	21.52	0.75	1.74	51.86	11.95	8.81	18.29	2.18

[0318]

	1380°C / 6h	64.59	2.13	10.56	21.18	0.8	1.80	52.16	11.61	12.43	25.98	2.08
	1380°C / 4h	65.66	1.89	10.43	21.6	0.82	1.89	52.02	11.78	13.64	28.43	1.82
H61	1380°C / 4h	64.25	1.81	9.7	15.75	0.81	1.44	49.47	10.94	14.79	29.26	1.82
	1400°C / 4h	63.08	2.10	9.91	18.14	0.79	1.62	50.09	11.09	12.99	26.02	2.08
	1380°C / 6h	63.92	1.89	9.73	16.28	0.81	1.48	49.68	10.94	14.24	28.3	1.9
	1380°C / 4h	65.17	1.78	9.67	17.88	0.82	1.66	50.08	10.95	15.09	30.22	1.82

[0319] 表21B:陶瓷蜂窝体的孔隙度特性

[0320]

蜂窝挤出物实施例编号	蜂窝烧制条件: 温度和时间	%孔隙度	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	珠间孔隙度 (%)	珠间中值孔径 (μm)	珠内孔隙度网络贡献 (相对于总网络体积的%)	每个珠的珠内孔隙度 (%相对于个体珠体积)	珠内孔径 (μm)
H53	1380°C / 4h	66.54	1.94	14.08	26.08	52.21	15.66	14.32	29.96	2.06
H53	1380°C / 4h	66.08	1.92	13.78	26.59	45.73	14.85	20.35	37.49	2.29
H54	1380°C / 4h	65.41	2.08	13.83	36.68	53.03	14.86	12.37	26.34	2.17
H55	1380°C / 4h	65.83	2.19	11.50	25.07	53.01	13.14	12.82	27.29	2.17
H55	1400°C / 4h	63.34	2.54	11.50	26.14	53.09	12.92	10.25	21.84	2.38
H56	1380°C / 4h	65.85	2.08	15.10	39.85	52.85	17.34	13.00	27.57	2.17
H56	1400°C / 4h	63.92	2.43	15.94	42.63	53.12	17.34	10.80	23.04	2.29
H57	1400°C	61.09	2.33	10.48	23.43	49.88	11.59	11.20	22.34	2.19
H57	1400°C	59.02	2.38	10.81	24.31	49.18	11.76	9.84	19.36	2.18
H58	1400°C	59.49	2.17	12.76	30.13	48.21	14.14	11.28	21.78	2.18

	H58	1400°C	59.07	2.25	13.23	39.51	48.06	14.14	11.01	21.2	2.18
	H59	1400°C / 10h	55.57	2.58	9.92	19.65	46.68	10.67	8.89	16.67	2.39
	H59	1380°C / 4h	62.00	1.75	9.21	16.41	48.22	10.37	13.78	26.61	1.83
[0321]	H62	1380°C / 4h	64.63	1.91	10.20	17.43	51.34	11.15	13.28	27.29	1.82
	H62	1400°C / 4h	61.45	2.47	10.74	22.85	51.22	11.59	10.23	20.98	2.18
	H62	1380°C / 4h	64.46	1.88	10.23	19.01	50.66	11.39	13.8	27.98	1.83
	H62	1380°C / 6h	63.72	2.09	10.62	25.61	51.45	11.6	12.28	25.28	1.95

[0322] 成功了使用了在顶温度具有最高至仅4小时的短的保持时间的蜂窝烧制循环。虽然具有高的升温速率和短的顶保温时间的如此短的烧制循环实现了极高产率(例如,通过隧道窑),但是也可以采用更长的保温时间(例如,大于4小时)和更缓慢的升温速率(例如,小于50°C/小时)来成功地烧制生坯物件。然而,使用较高的顶温度保持时间(例如,如表21A-21B所示的9-10小时),特别是在较高温度下(例如,大于或等于1400°C)通常导致珠的致密化并且因此导致对应的较低的孔隙度。

[0323] 1380°C至1400°C的烧制温度提供了剪切粘结剂团聚体(由浆料混合物S2制造的生坯团聚体A2的形式)的无机组分的充分反应,导致形成堇青石桥连,其在堇青石珠之间连接(烧结),这导致足够牢固的不含裂纹的陶瓷物件。根据本文其他地方的公开内容,在1408-1410°C的更高的顶保温温度(因而,至少达到用于烧制堇青石珠的最高烧制温度),通常观察到蜂窝体收缩的起点结合珠间和珠内孔隙度的损失。更高的烧制温度和/或保持时间通常导致对应的更大量的收缩以及珠内和珠间孔隙度的损失。因此,在一些实施方式中,形成蜂窝体的顶烧制温度最高为(或者优选小于)形成堇青石珠的顶烧制温度。在一些实施方式中,形成蜂窝体的顶烧制温度小于用于形成堇青石珠的顶烧制温度,例如低了至少5°C或者甚至至少10°C。

[0324] 要注意的是,如本文所述,由于在珠的烧制过程中堇青石珠的无机组分已经经过了反应,所以用于蜂窝体的批料混合物的组分不需要发生明显程度的进一步反应。例如,反应可以仅限于无机粘结剂中的反应性无机组分和/或添加到批料的剪切粘结剂团聚体,这帮助将堇青石珠烧结到一起,而珠本身不发生任何明显程度的进一步反应。此外,即使珠确实发生了一定程度的额外反应,材料扩散路径限于每个个体珠内和/或仅在珠之间的接触点处,如本文所述。

[0325] 如所揭示的那样,多孔堇青石珠的预反应过的特性还使得珠能够在挤出以及蜂窝体的烧制过程中保持尺寸、尺度和孔隙度的稳定。当选择顶蜂窝烧制温度至少略低于用于

形成珠的顶烧制温度时(例如,低了至少5°C-10°C),特别能够实现此类孔隙度和尺度稳定性。因此,在测试的生坯物件中,基本上仅需要烧掉成孔剂,以及少量的无机粘结剂组分(例如,包含生坯剪切粘结剂团聚体)需要发生反应成为堇青石(即,帮助将堇青石珠粘结在一起成为网络120)。

[0326] 制造陶瓷蜂窝体的陶瓷材料展现出本文所述的双峰孔径分布(具有通过珠填装设定的对应的珠间孔径和珠间孔隙度)以及珠自身材料的珠内孔隙度(具有对应的珠内中值孔径)。所有的蜂窝体实施例全都展现出大于50%的总孔隙度(珠内+珠内),许多实施例具有大于60%的总孔隙度。基于所使用的堇青石珠,中值孔径约为9至15 $\mu\text{m}$ 。更具体来说,中值珠尺寸明显决定了珠之间的填装,从而决定了所得到的蜂窝体的珠间孔径(珠之间的距离)。

[0327] 表22A和22B显示以所示烧制条件对实施例H27-H31以及H53-H59进行烧制获得的陶瓷蜂窝体的相集合。

[0328] 表22A:陶瓷蜂窝体的相集合

蜂窝挤出实施例编号	烧制条件: 顶温度和保温时间	XRD 里特沃尔德的相集合						
		玻璃	堇青石		假蓝宝石	金红石	多铝红柱石	假板钛矿
			堇青石	印度石				
[0329] H27	1380°C / 4h		96	1.3		0.6	1.4	0.5
	1380°C / 4h		97	1.0		0.4	0.7	0.5
H28	1380°C / 4h	6.4	78	13		0.5	0.9	1.1
	w/ 1400°C 尖峰							
[0330] H29	1380°C / 4h		89.29	8.6	0.13	0.23	1.32	0.42
	1400°C / 10h		81.54	16.49		0.15	1.04	0.78
H30	1380°C / 4h		88.17	9.48	0.28	0.45	1.38	0.24
	1400°C / 10h		83.29	15.11		0.24	0.68	0.68
H31	1380°C / 4h		88.4	9.45	0.57	0.37	0.89	0.31
	1400°C / 10h		85.26	12.5	0.52	0.3	0.83	0.59

[0331] 表22B:陶瓷蜂窝体的相集合

[0332]

蜂窝挤出物 实施例编号	蜂窝烧制条 件：温度和时间	玻 璃	堇青石		假 蓝 宝 石	金 红 石	多 铝 红 柱 石	假 板 钛 矿
			堇青石	印 度 石				
H53	1380°C / 4h		96	1.4		0.5	1.6	0.4
H53	1380°C / 4h		96	1.5		0.7	1.7	0.4
H54	1380°C / 4h	7.5	77	12		0.4	1.1	1.3
H55	1400°C / 4h		84	14		0.4	0.8	0.6
H56	1400°C / 4h		86	13		0.4	0.8	0.6
H56	1400°C / 4h		84	14		0.4	0.7	0.8
H57	1400°C / 4h		82	16	0.6	0.4		0.7
H57	1400°C / 4h		81	17	0.5	0.3	0.5	
H58	1400°C / 4h		81	17		0.3	0.8	0.9
H58	1400°C / 4h		81	17		0.2	0.8	0.9
H59	1400°C / 10h		83	16		0.2	0.5	0.7
H59	1380°C / 4h		89	9.5		0.4	0.6	0.3

[0333] 蜂窝体导致极高百分比的堇青石(以及印度石多晶),例如:大于90重量%、大于95重量%、大于96重量%、大于97重量%或者甚至大于98重量%。陶瓷次相(例如,假蓝宝石、尖晶石、金红石、多铝红柱石和/或假板钛矿)通常以小于5重量%、小于4重量%、小于3重量%或者甚至小于2重量%的量存在。

[0334] 然后如上文所述堵塞住根据实施例H27-H31以及H53-H62制造的陶瓷蜂窝体以形成壁流式过滤器。表23A-23B显示所得到的过滤器实施例所测得的几何形貌和孔隙度特性。

[0335] 表23A:过滤器几何形貌和孔隙度特性

过滤器实施例编号	蜂窝体		过滤器和孔道几何形貌					孔隙度特性				
	使用的蜂窝体挤出实施例	蜂窝体烧制条件：温度和时间	部件直径（英寸）	部件长度（英寸）	壁厚（密耳）	CPS I	堵塞深度（mm）	孔隙度（%）	d50（ $\mu\text{m}$ ）	珠间孔隙度（%）	珠间D50（ $\mu\text{m}$ ）	珠内d50（ $\mu\text{m}$ ）
<b>F27</b>	H27	1380°C / 4h	3.99	5.71	8.9	226	7	64.15	10.99	51	12	2.23
<b>F29a</b>	H29	1380°C / 4h	3.78	5.93	7.9	231	6	62.39	9.04	49.55	9.9	1.8
<b>F29b</b>	H29	1380°C / 4h 1400°C 尖峰	3.81	5.36	7.9	238	6	61.87	9.21	49.5	10.16	2.15
<b>F29c</b>	H29	1400°C / 10h	3.70	5.86	7.9	238	6	55.73	9.09	46.81	9.9	2.49
<b>F30a</b>	H30	1380°C / 4h	3.77	5.98	8.0	231	6	62.22	8.15	46.9	9.51	1.47
<b>F30b</b>	H30	1400°C / 10h	3.60	5.86	7.9	240	6	57.85	8.25	46.07	9.51	1.8
<b>F31a</b>	H31	1380°C / 4h	3.79	5.85	8.1	231	6	61.73	9.19	50.16	10.04	1.8

[0336]

[0337]

<b>F31b</b>	H31	1380°C / 4h 1400°C 尖峰	3.82	5.54	8.0	232	6	61.31	9.45	49.82	10.44	1.83
<b>F31c</b>	H31	1400°C / 10h	3.70	5.89	7.9	235	6	59.13	9.04	48.94	10.04	2.08
<b>F60a</b>	H60	1380°C / 4h	3.81	5.50	8.0	233	6	65.33	10.36	52.8	11.57	12.53
<b>F60b</b>	H60	1380°C / 4h	3.82	5.40	8.0	233	6	65.33	10.36	52.8	11.57	12.53
<b>F61</b>	H61	1380°C / 4h	3.86	5.32	8.0	230	5.5	64.25	9.7	49.47	10.94	14.78

[0338] 表23B:过滤器几何形貌和孔隙度特性

[0339]

过滤器实施例编号	蜂窝体		过滤器和孔道几何形貌					孔隙度特性				
	使用的蜂窝体挤出实施例	蜂窝体烧制条件: 温度和时间	部件直径 (英寸)	部件长度 (英寸)	壁厚 (密耳)	CPS I	堵塞深度 (mm)	孔隙度 (%)	d50 (μm)	珠间孔隙度 (%)	珠间 D50 (μm)	珠内 d50 (μm)
<b>F55</b>	H55	1400°C	4.3	4.75	7.80	341	6.0	63.35	11.53	52.4	13.0	2.5
<b>F56</b>	H56	1400°C	4.38	5.99	8.03	339	6.0	63.92	15.94	53.1	17.3	2.3
<b>F57a</b>	H57	1380°C-1 400°C	4.32	5.96	7.08	350	5.7	61.09	10.48	52.7	11.4	2.3
<b>F57b</b>	H57	1380°C-1 400°C	4.33	5.96	7.08	350	5.7	61.09	10.48	52.7	11.4	2.3
<b>F58a</b>	H58	1380°C-1 400°C	4.34	5.98	7.30	344	5.9	59.49	12.85	49.6	14.1	2.2

[0340]	<b>F58b</b>	H58	1380°C-1 400°C	4.36	5.96	7.30	344	5.9	59.49	12.85	49.6	14.1	2.2
	<b>F59a</b>	H59	1380°C / 4h	4.40	5.94	8.07	332	6.0	61.37	9.14	49.3	10.2	2.0
	<b>F59b</b>	H59	1380°C / 4h 1400°C 尖峰	4.42	5.97	7.96	324	6.0	62.00	9.20	48.2	10.4	1.8
	<b>F59c</b>	H59	1400°C / 10h	4.30	6.00	7.95	335	6.0	55.57	9.92	46.7	10.7	2.4
	<b>F62a</b>	H62	1380°C / 4h	4.46	6.00	8.44	321	6	64.63	10.20	51.34	11.15	2.00
	<b>F62b</b>	H62	1380°C / 4h	4.44	5.82	8.44	321	6	64.46	10.23	50.66	11.39	1.83

[0341] 评估表23A-23B的过滤器实施例它们相应的过滤器性能,如表24A-24B所示。由于过滤器性能特性(例如,压降和过滤效率)至少部分取决于过滤器的几何形貌(过滤器效率是过滤器的总过滤面积的函数,其对应于可用于壁流的通道壁表面积),所以表24A中给出的所示的性能数值还提供了相对于4.05”直径、5.47”长度、200cpsi、8密耳壁厚、6mm堵塞深度和0.8mm的均匀表皮厚度进行了标准化的情况,同时表24B中给出的所示的性能数值也提供了相对于5.66”直径、6”长度、300cpsi、8密耳壁厚、6mm堵塞深度和0.5mm厚表皮的标准几何形貌进行了标准化的情况。对于一些实施例,经由两种不同模型(模型1和模型2)进行标准化从而更好地近似于标准化性能特性的范围。以365升每分钟(1pm)的流速测量过滤效率。表24A和24B中给出的过滤效率是基于质量的(相对于流入过滤器中的总质量俘获的微粒质量%)。除非另有说明,否则本文给出的所有过滤效率指的都是基于质量的过滤效率。由此,本文中给出的基于颗粒计数的任何过滤效率值(相对于流入过滤器的颗粒总数的捕获颗粒%)将被特别注明。在210立方英尺每分钟(cfm)测量压降,烟炱负载率为16cfm。

[0342] 表24A:标准化和测得的过滤器性能

[0343]

过滤器实施例编号	标准化性能				测得的性能				
	压降 (kPa)	模型 1: 清洁过滤效率 (%)	模型 2: 清洁过滤效率 (%)	模型 1 和模型 2 的平均值: 清洁 FE (%)	清洁压降 (kPa)	清洁过滤效率 (%)	0.01 g/L 烟炱负载的过滤效率 (%)	0.02 g/L 烟炱负载的过滤效率 (%)	最终过滤效率 (%)
F27	3.15		81.12	81.12	4.95	86.35	93.52		
F29a	2.87	82.12	79.48	80.8	3.91	79.82	90.84	96.33	99.99
F29b	3.15	80.82	76.72	78.77	4.21	78.22	89.20	95.37	99.81
F29c	3.52	81.86	77.44	79.65	4.83	77.37	89.02	95.61	99.97
F30a	3.27	85.28	80.47	82.88	4.29	82.60	93.05	97.80	99.57
F30b	3.27	83.02	80.06	81.54	5.07	78.40	89.20	95.80	99.95
F31a	3.07	82.84	77.73	80.29	4.10	79.71	90.94	96.57	99.91
F31b	2.98	79.74	76.88	78.31	4.0	78.97	89.19	95.39	99.95
F31c	3.15	81.83	74.07	77.95	4.48	75.32	88.72	95.54	99.98
F60a	2.75	72.93	-	72.93	3.72	73.48	84.01	91.20	100
F60b	2.78	73.75	-	73.75	3.77	72.77	82.74	90.71	100
F61	3.05	77.16	-	77.16	3.86	77.61	87.72	94.15	100

[0344]

表24B: 标准化和测得的裸过滤器性能

[0345]

	标准化性能	测得的性能

过滤器实施 例编号	压降 (kPa)	模型 1: 清洁过 滤效率 (%)	模型 2: 清洁过 滤效率 (%)	模型 1 和模型 2 的平 均值: 清洁 FE (%)	清洁压 降 (kPa)	清洁过 滤效率 (%)	0.01 g/L 烟 炱负载 的过滤 效率 (%)	0.02 g/L 烟 炱负载 的过滤 效率 (%)	最终过 滤效率 (%)
F55	2.18	72.9	74.1	73.5	2.9	68.75	82.68	91.26	99.91
F56	2.05	54.8	49.2	52	2.78	51.97	69.38	79.38	99.88
[0346] F57a	2.13	67.1	61	64.05	2.7	57.94	74.69	84.11	99.91
F57b	2.16	67.3	60.3	63.8	2.7	58.12	74.23	84.28	99.99
F58a			75.5	75.5	2.8	72.49	84.36	91.69	100.00
F58b	2.25	80.5	76.3	78.4	2.8	73.50	84.94	92.08	99.91
F59a	2.24	85.3	82	83.65	2.83	81.21	91.49	96.69	99.98
F59b	2.06	83.5	80.3	81.9	2.55	80.59	90.54	95.72	99.90
F59c	2.3	83.3	78.8	81.05	3.14	76.93	88.23	94.73	100.00
F62a	2.09	80.80	78.20	79.50	2.65	78.37	87.04	93.36	99.96
F62b	2.09	79.52	-	79.52	2.64	77.09	87.29	93.60	99.99

[0347] 表24A中的所有过滤器实施例全都展现出优异的清洁过滤效率(FE),范围是77.37%至86.35%。表24A中的所有实施例在0.01g/L的微粒物质(烟炱)负载时全都超过至少88%的过滤效率,并且在0.02g/L的微粒物质(烟炱)负载时全都超过至少95%的过滤效率。对于所有实施例,持续烟炱负载之后的最终FE%接近超过99.5%的数值,并且在许多情况下超过99.9%。表24B的一些过滤器实施例具有相对较低的清洁过滤效率(例如,具体来说,实施例F55、F56、F57a和F57b),但是总体也受益于低的压降数值。

[0348] 图21显示表24A-24B的数个过滤器实施例的标准化压降与标准化过滤效率。图21还显示通过对由传统堇青石反应性批料制造的蜂窝体进行堵塞形成的标准化几何形貌的过滤器的代表性预期性能范围的第一区域210。如所示,由反应性堇青石前体批料制造的裸过滤器在相当的(标准化的)几何形貌时预期会具有小于75%或者甚至小于70%的清洁过滤效率。

[0349] 各种表面处理(例如,过滤隔膜、俘获层或者其他涂层)通常是已知的,这可以用于改变一种或多种位于过滤器的入口通道的过滤表面处的孔隙度特性,从而增强过滤器的过滤效率。可以在烧制之前(例如,生坯状态时)或者之后添加这些表面处理。例如,表面处理可以包括在过滤器的入口通道的过滤表面上或者向过滤器的入口通道的过滤表面沉积颗粒。可以执行此类表面处理以增加过滤效率,但是代价是对应的压降增加。因此,图21还显示了通过对由传统堇青石反应性批料制造的蜂窝体进行堵塞和施加了表面处理之后形成的标准化几何形貌的表面处理过的过滤器的代表性预期性能的第二区域212。

[0350] 所希望的过滤器性能包括低压降情况下的高过滤效率。因此,图21所示的过滤器实施例提供了相比于反应性批料过滤器(区域210)的预期性能在相同或略微更大压降情况下的优异的过滤效率,同时虽然具有较低的过滤效率但是具有相比于经表面处理的反应性批料过滤器(区域212)的预期性能更低的压降。然而,可以有利地实现所示的实施例以及根据本公开内容制造的其他过滤器的性能,而不需要任何额外的表面处理步骤或材料,从而潜在地降低了根据本文公开实施方式制造的过滤器的相当的制造成本和复杂度。

[0351] 由于根据本文公开实施方式制造的过滤器不需要表面处理(如对应于图21中的预期性能区域212的过滤器),因此本文公开的过滤器具有的微结构在壁的厚度上是均匀的(例如,壁102的厚度 $t$ ,如图5A-5B所示),相对于其与压降和过滤效率相关的各种特性而言。例如,表面处理过的过滤器可以具有的过滤壁的表面处(例如,壁厚度的靠外10%处)的中值孔径、孔隙度%或陶瓷组成不同于过滤壁的芯或中心(“本体”)处的这个特性。换言之,表面处理过的过滤器可以在其壁厚度上具有一种或多种变化的特性。相反地,根据本文公开实施方式的过滤器的多孔陶瓷壁在壁厚度上是基本恒定或均质的,作为包含珠122的互联网络120的微结构的结果。例如,微结构的珠间中值孔径、珠内中值孔径、孔隙度和陶瓷组成中的一种或多种(例如,每一种)在交叉壁的厚度上是均匀的。

[0352] 在一些实施方式中,以质量计,清洁过滤效率是至少75%、至少76%、至少77%、至少78%、至少79%、至少80%或者甚至至少85%。在一些实施方式中,当标准化至4.05”直径、5.47”长度、200cpsi、8密耳壁厚、6mm堵塞深度和0.8mm的均匀表皮厚度的过滤器几何形貌时,以质量计,清洁过滤效率是至少75%、至少76%、至少77%、至少78%、至少79%或者甚至至少80%。

[0353] 从图22可以更好地看出包括根据本文公开实施方式的包含开放孔隙度珠的互联网络的微结构的过滤器的在与由反应性批料制造的过滤器的相似压降时的过滤效率改进。更具体来说,图22显示通过包含珠122的互联网络120的材料的立方体以及通过具有代表性的由反应性批料得到的材料的立方体的流动的模拟对比。通过在每个立方体的左手边进入材料和右手边离开材料的线使得流动视觉可见化。如所示,由反应性批料得到的结构展现出高度“瓶颈”,其中,孔被陶瓷材料的固体物质所围绕。流动被固体物质阻挡并且仅限于孔开口处。相反地,珠122的互联网络120导致更为规则或一致的流动通过任意给定的材料部分,因为在整个网络120中,珠之间均匀地间隔了空隙。

[0354] 为了更好地显示珠内孔径对于过滤效率的影响,从相同的蜂窝挤出实施例但是以不同烧制条件制造多个过滤器。例如,过滤器实施例F29a、F29b和F29c全都由蜂窝挤出实施例H29制得,过滤器F30a和F30b这两者由蜂窝挤出实施例H30制得,以及过滤器实施例F31a、F31b和F31c全都由蜂窝挤出实施例H31制得。在每种情况下,由更长保持时间制造的过滤器(例如,实施例F29c、F30b和F31c的10小时,对比实施例F29a、F30a和F31a的4小时)或者以具有初始温度尖峰制造的过滤器(例如,实施例F29b和F31b的1400°C尖峰和1380°C保持)导致相比较而言更大的珠内孔径,这对应地产生了至少略微更低的过滤效率。

[0355] 类似于上面那样,表24B中的过滤器F59a、F59b和F59c全都由根据蜂窝挤出实施例H59制造的蜂窝体形成,但是以不同条件进行烧制。图23A和23B显示对于由传统反应性的形成堇青石的批料混合物制造的参比过滤器的实施例F59a、F59b和F59c的过滤效率。如所示,实施例59a-59c分别具有大于75%的基于质量的清洁过滤效率,以及大于或等于约85%的

基于颗粒的清洁过滤效率,而参比过滤器具有约64%的基于质量的FE以及约71%的基于颗粒的FE。如所示,实施例59a具有略微高于实施例59b的过滤效率(以相同条件进行烧制,但是在保持之前具有初始温度尖峰),以及比实施例59c而言中等程度更高的过滤效率(以与实施例59a相同温度进行烧制,但是具有延长的保持时间)。

[0356] 然而,还可以看到的是,用于制造过滤器的蜂窝结构的其他材料特性(例如,珠间中值孔径)也影响过滤效率。例如,过滤器实施例F27所具有的珠内中值孔径相对地大于表24A中的所有其他过滤器实施例,但是也具有最高的清洁过滤效率之一。不希望受限于理论,相信实施例F27的略微更高的清洁过滤效率可能至少部分是由于过滤器实施例F27中所使用的相比较而言更高的珠的珠内孔隙度百分比。再次不希望受限于理论,相信过滤效率至少部分取决于珠内表面积(这为微粒物质提供了额外的锚定或粘结位点)。因此,由于本文显示珠内表面积与珠内孔隙度和珠内中值孔径这两者都相关,所以随着中值珠内孔径的下降(例如,接近 $1.5\mu\text{m}$ 或者甚至更小)和/或随着珠内孔隙度增加(例如,相对于珠体积而言超过20%或者甚至25%),过滤效率通常会增加的。例如,从表21A可以看出,制造过滤器F27的蜂窝挤出实施例27的珠始终如一地实现了超过25%的珠内孔隙度(相对于珠体积而言)。因此,尽管具有较大的珠内中值孔径(例如,大于 $2\mu\text{m}$ ),过滤器F27至少部分由于它的非常高的珠内孔隙度(相对于珠体积大于25%)仍然实现了优异的过滤效率。

[0357] 除了上文之外,图24A显示了其他实例,以帮助显示烧制条件以及珠间中值孔径这两者对于过滤效率和压降的影响。根据图24A,由根据实施例H55-H59制造的蜂窝体形成过滤器,它们分别具有不同的珠间中值孔径。对于图24A中的每个实例,在括号中显示了大致的珠间中值孔径(表23B可以看到具体实施例的珠间中值孔径的更精确值,并且从表23B还可以看到会导致珠间中值孔径变化的不同烧制条件)。向图24A添加了趋势线以表明在两种不同烧制条件下( $1380^{\circ}\text{C}$ 持续4小时,以及 $1400^{\circ}\text{C}$ 持续10小时),珠间中值孔径对于过滤效率和压降值的影响。

[0358] 因此,从图24A可以看出,过滤效率和压降这两者都大致与珠间中值孔径以反比相关联。换言之,随着珠间中值孔径增加,过滤效率和压降对应地下降。然而,对于微粒过滤器,通常可能认为希望高的过滤效率和低的压降。因此,对于本文所述的任何给定过滤器应用,珠间中值孔径对于调节压降与过滤效率之间的平衡会是有用的,例如:如果希望较低压降的话,则选择较大的珠间中值孔径,或者如果希望较高过滤效率压降的话,则选择较小的珠间中值孔径。

[0359] 此外,如本文所述,可以通过珠的粒度分布(例如,珠的中值珠尺寸和/或粒度分布的宽度)来设定、限定或者任意其他方式影响珠间中值孔径。同样如本文所述,可以通过初始浆料混合物、类球化过程和/或生坯团聚体和/或陶瓷珠的筛分来设定珠的粒度分布。以这种方式,在一些实施方式中,可以通过从所具有的粒度分布(例如,中值珠尺寸和/或粒度分布宽度)对应于得到过滤效率和/或压降的目标值的珠间中值孔径的珠形成蜂窝体,来限定、设定或者任意其他方式影响过滤效率和压降。

[0360] 此外,从图24A可以看出,对于任意给定实施例,不同的烧制条件不仅改变了个体压降和过滤效率值,还改变了这样的效果,所述效果改变了珠间中值孔径对于过滤效率和压降的影响的效果。值得注意的是,如趋势线的斜率所示,相比于以 $1400^{\circ}\text{C}$ 烧制10小时的那些实施例,以 $1380^{\circ}\text{C}$ 烧制4小时的实施例的每单位压降增加具有高得多的过滤效率增加。作

为结果,对于这些实施例,相比于较长的循环,较低的温度和较短的烧制循环有利地以明显更低的压降实现了类似的过滤效率。此外,较低的温度和较短的烧制循环实现了珠间中值孔径的改变从而以较小的压降折衷具有大的过滤效率改善。例如,以1380℃烧制4小时的实施例H59制造的过滤器具有明显增加的过滤效率,具有与这些相同条件下烧制的实施例H57和H58基本相同的压降,同时与在1400℃烧制10h的实施例59(其具有相同的批料混合物和挤出条件)基本相同的过滤效率,还具有明显降低的压降。

[0361] 根据发明人进行的实验,图24B显示了由包含具有各种不同的开放珠内孔隙度的珠的蜂窝体制造的清洁裸过滤器的过滤效率之间的关系。例如,可以通过从总孔隙度值减去珠间孔隙度值来确定表23A和23B的每个过滤器实施例的开放珠内孔隙度。用于图24B的数据的过滤器具有各种不同几何形貌(直径和CPSI)并且是由大致根据实施例H32-H52的蜂窝体制造的。如图24B所示,虽然FE部分取决于过滤器的几何形貌,但是无论所使用的几何形貌是怎么样的,较大的开放珠内孔隙度通常与较高的过滤效率相关。不希望受限于理论,相信更大量的开放珠内孔隙度导致更高的对应的表面积,如上文关于图20A-20B所讨论的那样,并且此外,这种更高的表面积进而导致过滤效率改善。例如,并且同样不希望受限于理论,相信这种表面积和开放孔隙度的增加提供了用于烟炱、灰或者其他微粒物质的锚定点位,并且可以促进珠的毛细管功能来拉住和锚定此类微粒,如本文所述。

[0362] 在另一个实验中,对于由大致根据实施例H53-59和H62的蜂窝体制造的各种过滤器,评估了FE与(i)总孔隙度、(ii)珠间孔隙度、(iii)珠内孔隙度以及(iv)珠间孔径(D50)之间的关系。以350SLPM的流速评估FE数据,以及以210CFM评估压降,并且将所得到的数据相对于4.66英寸直径、6英寸轴向长度、300cps i、8密耳壁厚、6mm长的堵塞物以及0.5mm厚的表皮的标准几何形貌进行标准化。标准化数据显示,压降没有受到珠间孔隙度、珠内孔隙度或者中值珠间孔径的明显影响。然而,如图24C所示,发现FE与珠间孔隙度、珠内孔隙度和中值珠间孔径相关联。图24C中的所有过滤器都选择具有大致相同的总孔隙度(约65%的总孔隙度),但是具有不同的珠间和珠内孔隙度。

[0363] 从图24C可以看出,看起来总孔隙度不与FE相关,因为图24C中绘制的总孔隙度数据(菱形符号)在FE数值范围上基本沿着平坦水平线排布。然而,发现FE随着珠间孔隙度的增加而下降,随着珠间孔径的增加而下降,并且随着珠内孔隙度的增加而增加。因此,根据本文的实施例和公开内容,珠间孔隙度、珠内孔隙度和珠间孔径全都是可以调节来影响或控制由开放孔隙度珠制造的过滤器的FE的变量。具体来说,珠内孔隙度是通过高的开放孔隙度珠提供的特性,该特性不存在于采用传统反应性批料或者具有低的开放孔隙度的珠制造的蜂窝体制得的过滤器中。同样地,不希望受限于理论,相信FE与珠内孔隙度之间的关系反应了本文所述的珠内孔隙度的相互作用从而在过滤器的使用过程中吸引、粘结和/或锚定微粒物质。

[0364] 在一些实施方式中,蜂窝烧制温度低于或等于陶瓷珠烧制温度,以及蜂窝体烧制顶温度保持时间短于陶瓷珠烧制顶温度保持时间。

[0365] 孔径分布的双峰特性还反映在孔径分布的百分比孔径值中(例如,D10、D50和D75数值)。如本文所用,百分比孔径值指定为使得:D10是孔径分布中大于孔径分布中的10%的孔的孔径值,D50是中值孔径值(孔径分布中大于孔径分布中的50%的孔的孔径值),D75是孔径分布中大于孔径分布中的75%的孔的孔径值,以此类推。

[0366] 如本文所用,孔径百分比数值(例如,D10、D50、D75、D90)可以用于表征孔径分布的双峰特性。例如,珠内峰的存在(例如,图16B的峰140)(其不会存在于由传统反应性批料制造的陶瓷制品的孔径分布中)导致小孔集中,并且对应的D10值明显小于由反应性批料制造的陶瓷制品中会存在的情况。表25显示由上文所述的各种蜂窝体实施例制造的陶瓷体的D50/D10和D75-D50值以及D10、D50和D75值。

[0367] 表25:陶瓷制品的孔径分布值

蜂窝实施例编号	烧制条件: 温度和时间	孔隙度 (%)	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D75 ( $\mu\text{m}$ )	D50/D10	D75-D50
[0368] H32	1380°C / 4h	65.33	1.98	10.36	12.37	5.23	2.01
H33	1380°C / 4h	64.26	1.81	9.71	11.56	5.36	1.86
H30	1380°C / 4h	62.22	1.55	8.22	10.08	5.31	1.86
H31	1380°C / 4h	61.73	1.93	9.07	10.94	4.69	1.86
H29	1380°C / 4h	62.39	1.90	8.95	10.62	4.72	1.67
H30	1400°C / 10h	57.85	1.98	8.37	10.12	4.23	1.75
H31	1400°C / 10h	59.14	2.17	9.10	10.82	4.19	1.72
[0369] H29	1400°C / 10h	55.73	2.82	9.04	10.72	3.21	1.67
H33	1380°C / 4h	61.68	6.07	17.20	19.63	2.83	2.43
H40	1380°C/4h	60.81	3.71	14.19	16.03	3.83	1.84
H35	1380°C / 4h	59.98	3.55	13.22	14.88	3.72	1.67
H37	1380°C / 4h	60.68	2.67	11.56	14.05	4.34	2.49
H30	1408°C / 9h	50.82	3.57	9.02	10.78	2.53	1.76
H31	1408°C / 9h	54.52	3.39	9.44	11.11	2.78	1.67
H29	1408°C / 9h	54.99	2.92	9.04	10.51	3.10	1.46

[0370] 由传统反应性批料制造的陶瓷体不会具有双峰孔径分布,例如如上文关于图16A和16B所讨论的那样。对于孔隙度至少为50%的陶瓷制品,可能预期:D10 $>6\mu\text{m}$ ,D50约为8-18 $\mu\text{m}$ 之间,D75 $>16\mu\text{m}$ ,D50/D10 $<2$ ,以及D75-D50 $>3\mu\text{m}$ 。在本文所述的一些实施方式中,对于至少50%的孔隙度(例如,50%至70%,例如55%至65%),D10是:小于4 $\mu\text{m}$ ,或者甚至更优选小于3 $\mu\text{m}$ ,小于2.5 $\mu\text{m}$ ,或者甚至小于2 $\mu\text{m}$ ,包括这些值作为端点的范围,例如:2 $\mu\text{m}$ 至4 $\mu\text{m}$ ,2 $\mu\text{m}$ 至3 $\mu\text{m}$ ,2 $\mu\text{m}$ 至2.5 $\mu\text{m}$ ,2.5 $\mu\text{m}$ 至4 $\mu\text{m}$ ,2.5 $\mu\text{m}$ 至3 $\mu\text{m}$ ,或者甚至1.5 $\mu\text{m}$ 至2 $\mu\text{m}$ 。

[0371] 作为对应于珠内峰的较小孔的集中的结果,相比于由不具有双峰孔径分布的反应性批料制造的陶瓷制品,D50/D10值也是相当高的。在一些实施方式中,D50/D10值大于2.5,或者更优选大于3,大于4,或者甚至大于5,以及在一些情况下最高至6,包括这些值作为端点的范围,例如:2.5至6,3至6,4至6,或者甚至5至6。

[0372] 由于双峰孔径分布以及珠内和珠间峰的窄的孔径分布峰宽度的帮助下(例如,如相对于图16A-16B所述),D75与D50数值之间的差值(即,D75-D50)也是窄的。在一些实施方

式中, D75-D50值小于 $2.5\mu\text{m}$ , 或者更优选小于 $2\mu\text{m}$ , 或者甚至小于 $1.5\mu\text{m}$ , 包括这些值作为端点的范围, 例如: $1\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ , 或者甚至 $1\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0373] 由于最终陶瓷制品的D50受到珠间中值孔径的明显影响, 以及珠间中值孔径受到用于制造陶瓷制品的珠的中值粒度的明显影响, 从而满足D50至少部分取决于用于产生陶瓷制品的珠的中值粒度。通过这种方式, 选择珠的中值粒度可以用于对陶瓷制品所得到的D50进行加工。

[0374] 例如, 发现范围约为 $25\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的中值珠尺寸大致对应于最高至约 $20\mu\text{m}$  (更具体来说, 约 $8\mu\text{m}$ 至 $18\mu\text{m}$ 范围内) 的陶瓷制品的D50。例如, 选择具有较大中值珠尺寸 (例如, d50约为 $50\mu\text{m}$ ) 可以用于使得所得到的陶瓷制品的中值孔径 (D50) 朝向较大数值偏移 (例如, 朝向 $18-20\mu\text{m}$ 的D50, 或者随着使用更大的珠具有甚至更大的数值)。类似地, 选择具有较小中值珠尺寸 (例如, d50为 $25\mu\text{m}$ ) 可以用于使得所得到的陶瓷制品的中值孔径 (D50) 朝向较小数值偏移 (例如, 朝向 $8\mu\text{m}$ 的D50, 或者随着使用更小的珠甚至更小)。

[0375] 根据本文公开内容, 可以通过从珠粉末去除一个或多个尺寸部分来对珠的中值粒度 (d50) 起作用、产生影响或者甚至进行设定。在一些实施方式中, 通过筛分完成一个或多个珠部分 (例如, 粒度分布中的较大或较小尾部) 的去除。例如, 执行去除较大尺寸部分可以降低中值珠尺寸, 而执行去除较小尺寸部分可以增加中值珠尺寸。

[0376] 进行测试来评估包含如本文所述的多孔类球体堇青石珠的蜂窝体装载催化剂材料负载的适用性以及评定这些蜂窝体与修补基面涂覆过程的相互作用性。将蜂窝体浸入具有超细 (约 $0.5\mu\text{m}$ 中值粒度) 氧化铝颗粒和细 (约 $1.5\mu\text{m}$ 中值粒度) 氧化铝颗粒的浆料中。选择氧化铝浆料起到催化剂修补基面涂料的替代品的作用。图25A和25B分别显示由浸入具有超细氧化铝颗粒和细氧化铝颗粒的高固体负载浆料中的实施例H12制造的堇青石蜂窝的SEM横截面。可以看出, 修补基面涂料的氧化铝颗粒被拉曳进入到多孔珠的珠内孔隙度 (例如, 珠内孔结构124) 中, 留下围绕珠的珠间路径 (例如, 空隙128) 对于 (废) 气流是开放的 (从而当用于过滤器时维持了所需的压降)。不希望受限于理论, 相信如上文所述的毛细管作用力会促进沉积在珠内孔结构中的催化剂材料与此类催化剂负载的蜂窝体的使用过程中的废气之间的相互作用性。

[0377] 因此, 在修补基面涂覆之后, 根据本文公开实施方式的蜂窝体包含基础裸 (或刚烧制的) 陶瓷结构以及沉积在珠内孔隙度中和沉积在珠的外表面这两者上的多个催化剂颗粒。因此, 增强了与流体物流 (例如, 废气) 的相互作用性, 因为催化剂材料存在于大的珠间空间以及小的珠内空间这两者中, 这有助于前述的毛细管作用。

[0378] 通过如本文所述的多孔珠的互连网络实现的具有双峰孔隙度和/或高的珠间表面面积的蜂窝体展现出用于承载催化剂材料的基材或支撑的有利性质。例如, 双峰孔隙度有利地同时提供了沉积大的催化剂颗粒的点位 (珠间孔隙度中) 和沉积小的催化剂颗粒的点位 (珠内孔隙度中)。如上文所述, 珠内孔隙度有助于经由通过蜂窝体的废气或者其他流体物流上的毛细管作用力与珠内孔隙度中的催化剂颗粒发生相互作用。如果将蜂窝体布置为过滤器, 则珠间孔隙度的比较大的中值孔径实现了高的流动通过, 因而实现了对应的低压降 (甚至是在负载了催化剂材料之后亦是如此)。此外, 如图26所示, 多孔珠的互连网络维持了蜂窝体的高渗透性 (甚至在修补基面涂覆之后亦是如此), 这是相比于由传统反应性批料制造的经修补基面涂覆的蜂窝体的渗透性而言。

[0379] 在一些实施方式中, (例如, 根据如本文所述的任意实施方式制造的) 蜂窝体同时被堵塞住以作为微粒过滤器 (同样如上文所述) 并且负载了催化剂材料。在一些实施方式中, 蜂窝体被堵塞住而没有负载催化剂材料, 而在其他实施方式中, 蜂窝体负载了催化剂材料而没有被堵塞住。可以通过修补基面涂覆过程 (例如, 其中, 催化剂材料被修补基面涂料浆料的液体载剂所承载, 到达沉积催化剂材料的多孔壁上和/或多孔壁中) 来完成使得催化剂材料负载到陶瓷蜂窝体的多孔壁中。

[0380] 在另一个研究中, 形成根据实施例F55、F56a、F57a和F58a的过滤器, 然后用修补基面涂料浆料进行修补基面涂覆, 如本文所述。在堵塞之后, (现布置成壁流式过滤器的) 蜂窝体用 (相对于图28A-29B进行进一步描述的) 三相催化剂浆料修补基面涂覆至约为75-85g/L的修补基面涂料浓度。表26显示经过修补基面涂覆的过滤器实施例的过滤性能。过滤性能经标准化至5.66”直径、6”长度、300个通道每平方英寸、8密耳壁厚和0.5mm表皮厚度的标准几何形貌。

[0381] 表26: 标准化和测得的经修补基面涂覆的过滤器性能

经修补基面涂覆的过滤器		标准化性能				测得的性能				
过滤器实施例编号	修补基面涂料浓度 (g/L)	压降 (kPa)	模型 1: 清洁过滤效率 (%)	模型 2: 清洁过滤效率 (%)	模型 1 和模型 2 的平均值: 清洁 FE (%)	清洁压降 (kPa)	清洁过滤效率 (%)	0.01 g/L 烟炱负载的过滤效率 (%)	0.02 g/L 烟炱负载的过滤效率 (%)	最终过滤效率 (%)
F55	79.5	2.41	56.1	58.7	57.4		54.58	78.01	89.91	99.80
F56a	79.28	2.33		39.4	39.4	3.1	41.10	57.49	71.08	99.72
F56a	78.61	2.37		38.6	38.6	3.2	36.99	59.27	71.12	98.02
F56a	80.81	2.33	36.4	39.3	37.85	3	38.59	59.65	71.57	94.15
F57a	77.87	2.6		61	61	3.2	59.41	84.01	94.23	99.85
F57a	78.67	2.64	58.1	58.3	58.2	3.3	56.25	82.71	93.46	99.83
F58a	75.36	2.47		46.1	46.1	3.1	47.89	70.13	82.01	99.57
F58a	75.88	2.44	48.7	46.4	47.55	3	47.81	71.56	83.53	98.66
F59b	84	2.76	62.49	66.40	64.45	3.39	66.66	93.79	99.14	99.99
F62a	89	2.6	58.25	62.60	60.43	3.19	62.70	89.16	97.04	99.90
F62a	90	2.84	57.23	60.20	58.72	3.43	60.32	88.86	96.50	99.24
F62a	61	2.66	58.80	61.40	60.1	3.28	61.43	89.29	97.05	100

[0383] 图27还对表26的经修补基面涂覆的过滤器的过滤效率和压降性能进行了总结。图

24与27的对比显示,作为过滤器负载了催化剂材料的结果,过滤效率增加且压降增加。然而,看上去珠间中值孔径、过滤效率和压力之间的大致关系仍然存在,如图27中的趋势线所示。

[0384] 修补基面涂料浆料包含中值粒度最多约为 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒以及较大氧化铝、氧化锆和氧化铈颗粒的细载剂,具有亚微米范围内的细颗粒和中值尺寸范围约为 $7-10\mu\text{m}$ 的较大颗粒的双峰分布。 $7-10\mu\text{m}$ 的修补基面涂料颗粒没有明显渗透较小的珠内孔隙度。然而,较小的修补基面涂料颗粒确实渗透进入到多孔陶瓷壁中并且均匀地分布在珠内孔空间中。较小和较大的修补基面涂料颗粒这两者都与珠间孔空间中的绕着珠外部的珠网络锚定,但是没有明显降低珠间孔径。看上去修补基面涂料颗粒良好地锚定在堇青石珠表面上的珠表面孔隙度中,从而提供了高的可及性表面积来促进催化剂活性。

[0385] 图28A-29B显示根据实施例H57制造的蜂窝体在以 $84\text{g/L}$ 浓度修补基面涂覆了三相催化剂修补基面涂料浆料之后的各种视图。具体来说,图28A和29B显示了大约500倍的放大倍数的实施例修补基面涂覆的蜂窝体的经修补基面涂覆的多孔陶瓷壁的断裂表面的代表性部分和大约3000倍的放大倍数的经修补基面涂覆的蜂窝体的断裂表面的SEM图像,而图29A显示的是1000倍的放大倍数的经修补基面涂覆的蜂窝体的抛光表面,图29A中的圈圈区域在图29B中进一步放大。在图28A-29B中,蜂窝体的堇青石材料显示为灰色,孔为黑色,而修补基面涂料颗粒为白色。由于如本文所述的珠的开放孔隙度的高的表面积,从图28A-29B可以看出,催化剂材料在珠的开放孔结构中以及在珠的外表面上存在良好分布。此外,由于双峰孔径分布,许多珠间孔(珠之间的空隙)基本上仍然是未被堵住的,并且甚至在修补基面涂覆之后仍然是开放的,从而如果当蜂窝体布置为过滤器的话实现了低压降,同时仍然提供了珠的内部和/或外部中和/或上负载的催化剂材料的高催化活性。

[0386] 根据实施例F56、F57a和F58a的过滤器还分别以 $71.91\text{g/L}$ 、 $83.86\text{g/L}$ 和 $75.38\text{g/L}$ 的浓度进行了修补基面涂覆。图30显示通过MIP获得的经修补基面涂覆的过滤器实施例孔径分布,与裸过滤器进行对比,并且还与由传统反应性批料混合物制造的裸参比过滤器进行对比。

[0387] 如图30所示,修补基面涂料产生了三峰分布,其中,珠内孔径分布被分成两个峰。不希望受限于理论,相信初始珠内孔隙度的较小的孔(通道)被催化剂颗粒明显限制或者甚至堵住,从而导致在比初始珠内峰更小尺寸珠的孔径分布中的第三峰。这个第三峰在图30中指示为修补基面涂料或“WC”孔隙度峰。在图30的例子中,看上去大部分的初始珠内孔隙度已经转化为第三峰处的修补基面涂料孔隙度。然而,由于不是所有的珠内孔隙度都被催化剂颗粒阻挡(例如,特别是在初始珠内孔隙度中的较大孔中),所有保留以一些部分的初始珠内峰。然而,由于珠的珠内孔隙度中负载的催化剂颗粒,珠内峰的余下部分的大小明显变小并且朝向更小的中值孔径偏移。

[0388] 珠间孔隙度峰的大小也降低,因为催化剂颗粒(特别是较大的催化剂颗粒)沉积到珠的外表面上的珠间孔隙度中。然而,不同于珠内孔隙度,珠间孔隙度看上去没有分成分开的峰,相反地,由于存在催化剂颗粒变宽至更宽的宽度。

[0389] 在一些实施方式中,三峰孔径分布的珠间中值孔径和第一峰处的第一中值孔径这两者都是 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。在一些实施方式中,三峰孔径分布的珠内中值孔径和第二峰处的第二中值孔径这两者都是 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。在一

些实施方式中,孔径分布的第二峰处的第二中值孔径小于珠内中值孔径。在一些实施方式中,三峰分布的第三峰处的第三中值孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。在一些实施方式中,三峰分布的第三峰处的第三中值孔径是 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ ,通过压汞孔隙度法测量。在一些实施方式中,通过压汞孔隙度法测得的第三峰(修补基面涂料峰)的最大微分侵入值大于(对应于珠内孔隙度的)第二峰的情况。

[0390] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不背离所要求保护的的主题的精神或范围的情况下作出各种修改和变动。因此,除了所附权利要求书及其等价形式外,所要求保护的的主题不受限制。

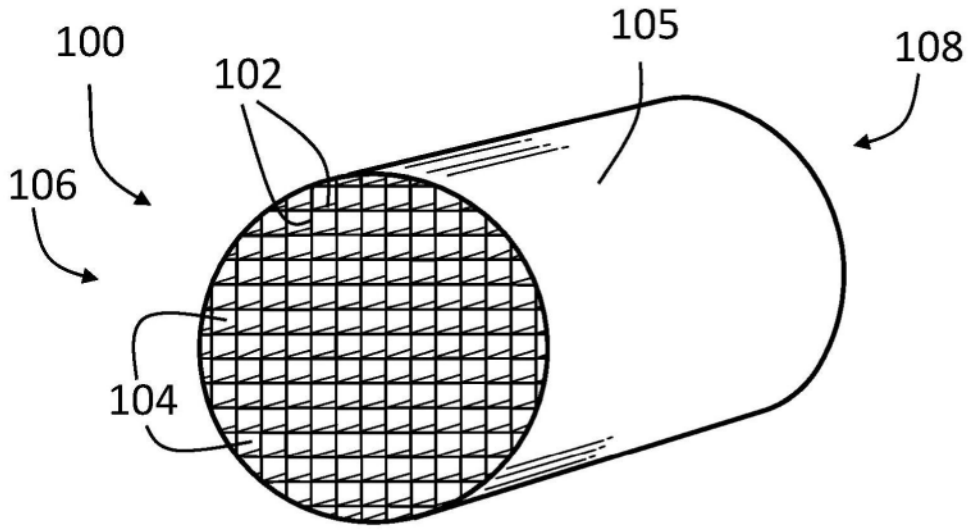


图1

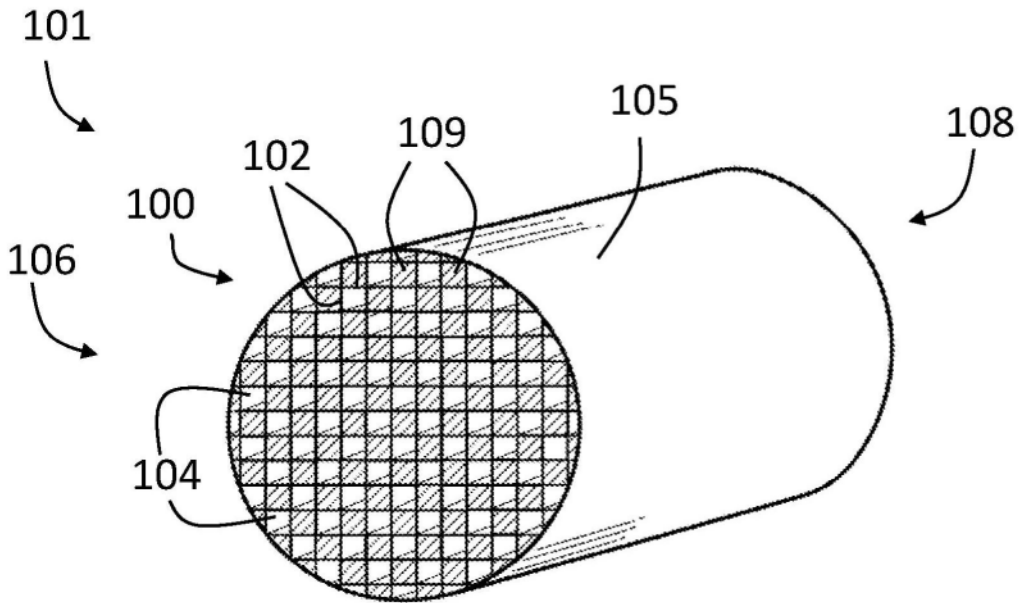


图2

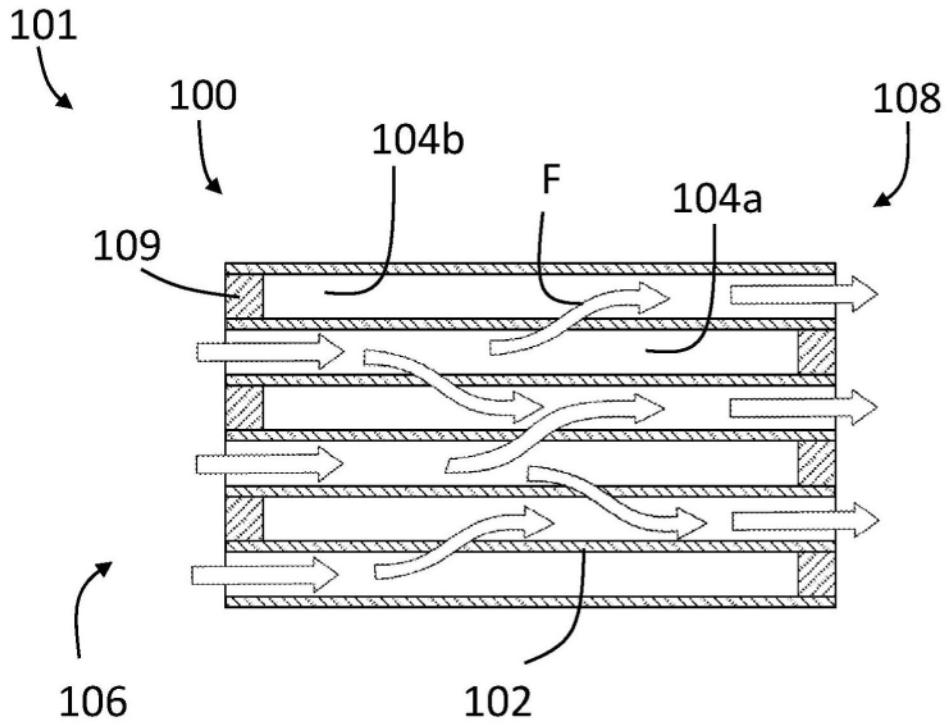


图3

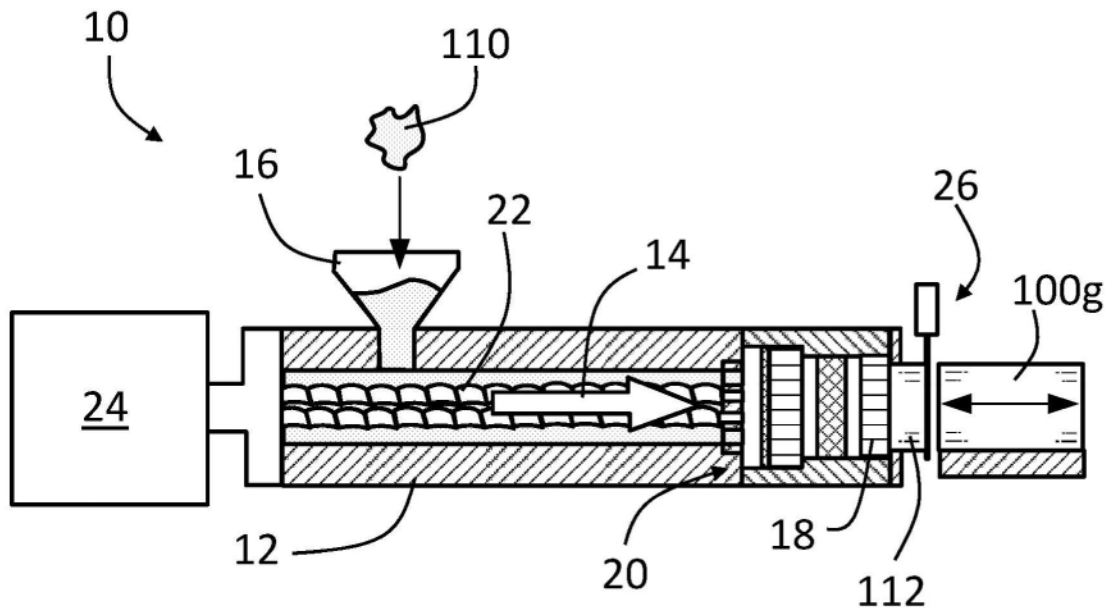


图4

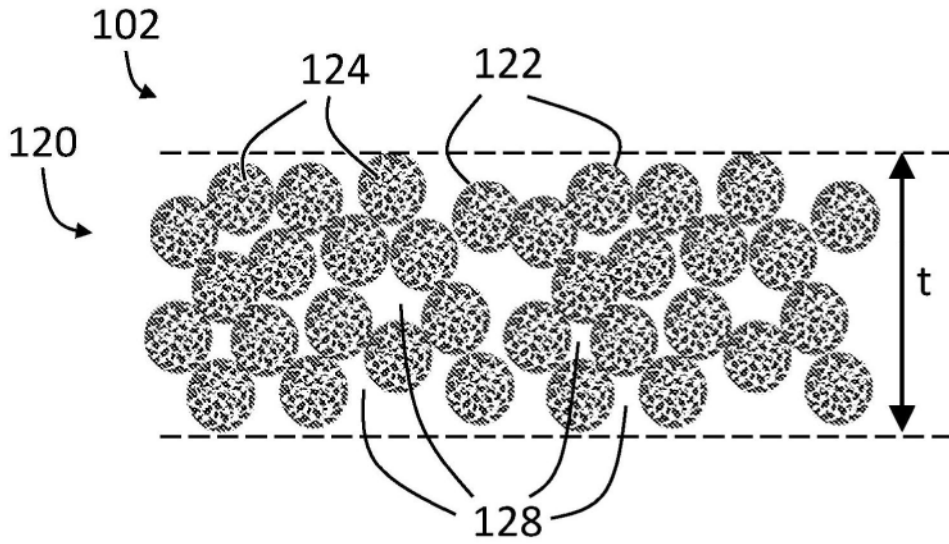


图5A

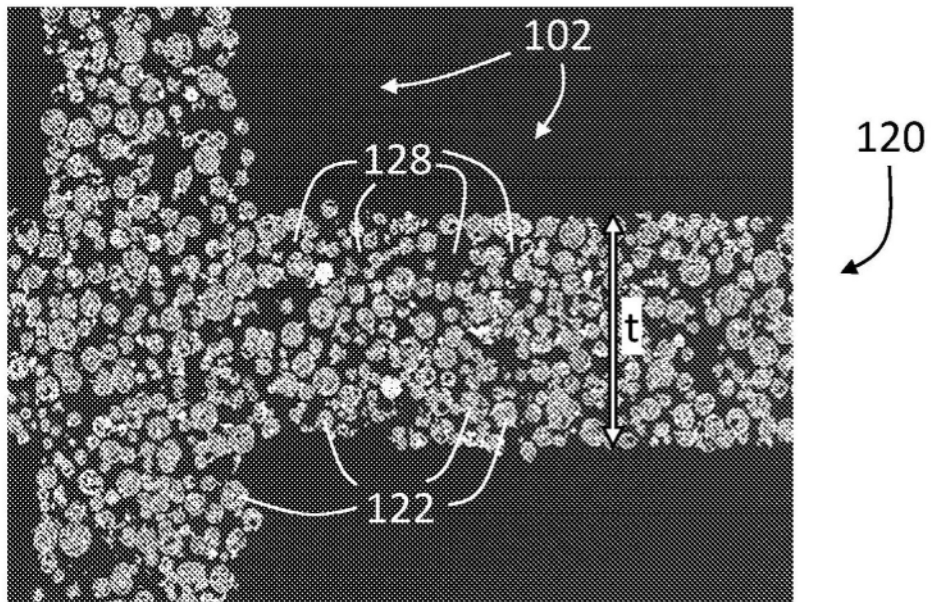


图5B

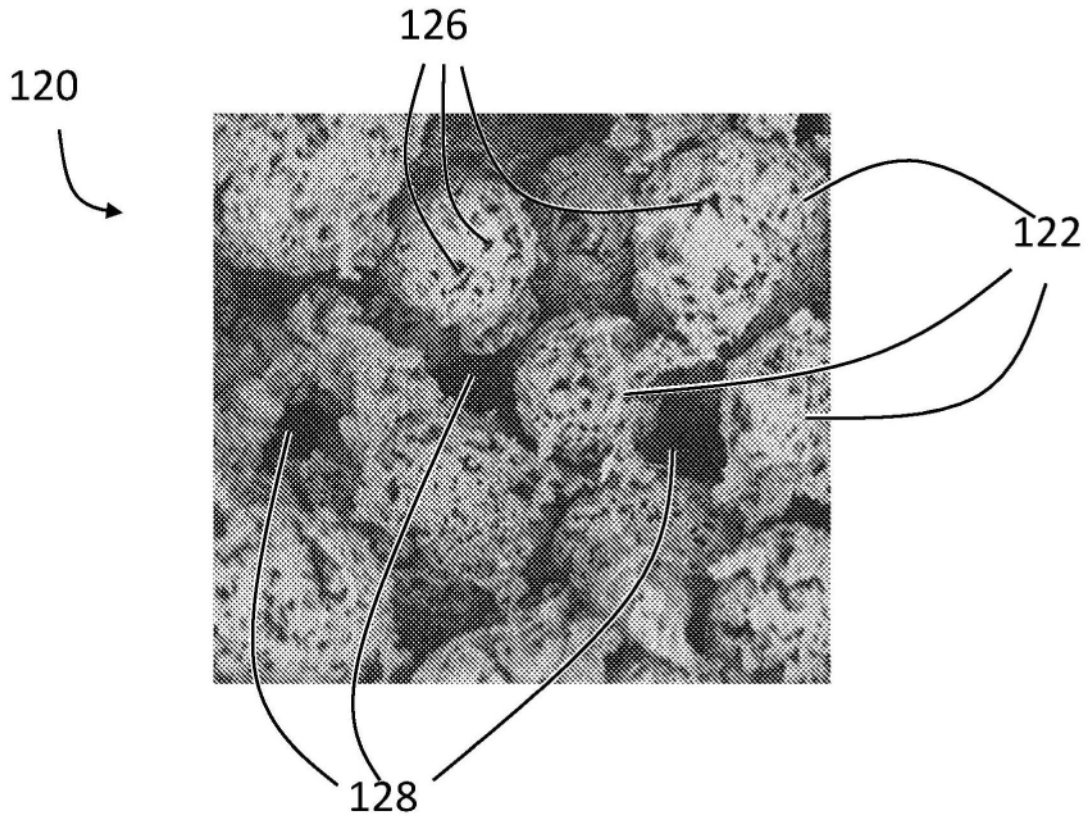


图6

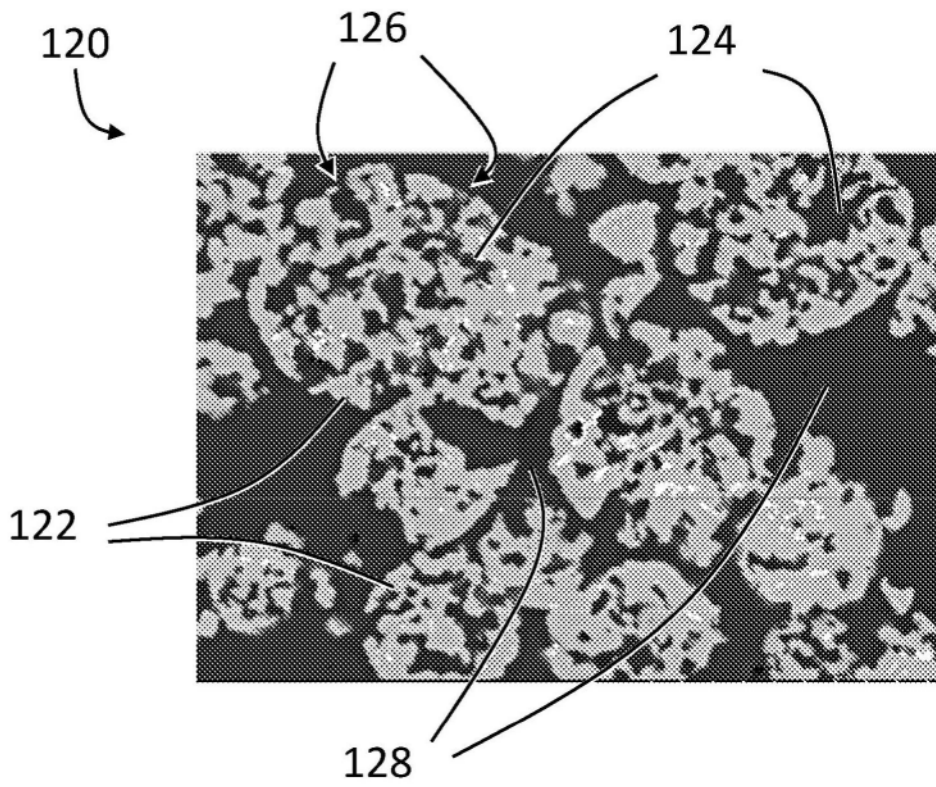


图7

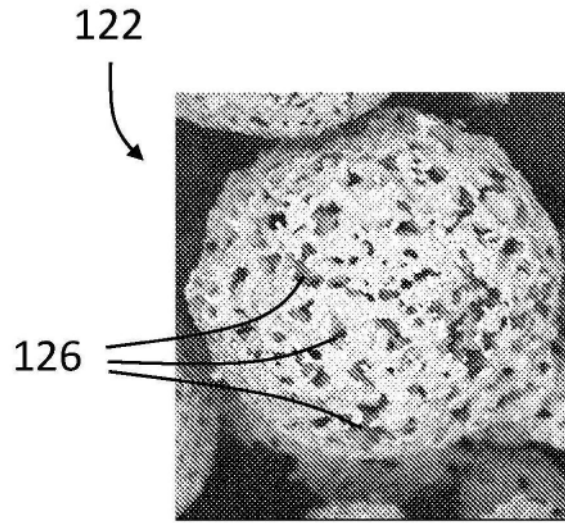


图8

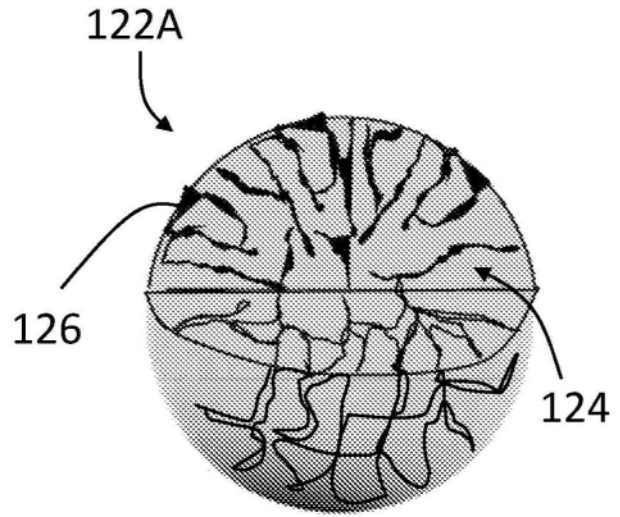


图 9A

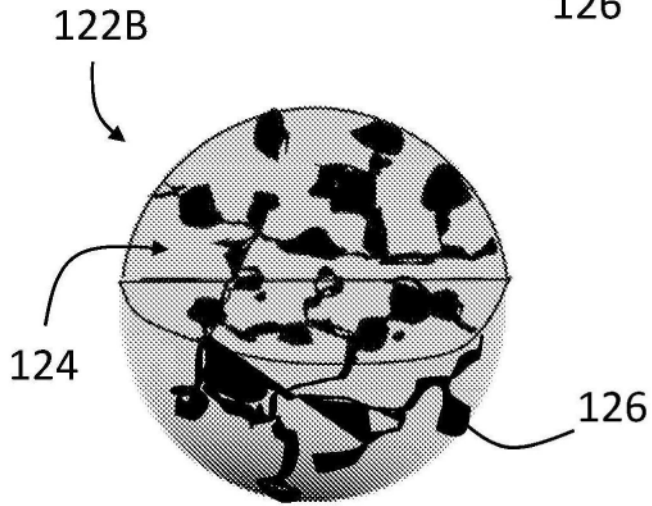


图 9B

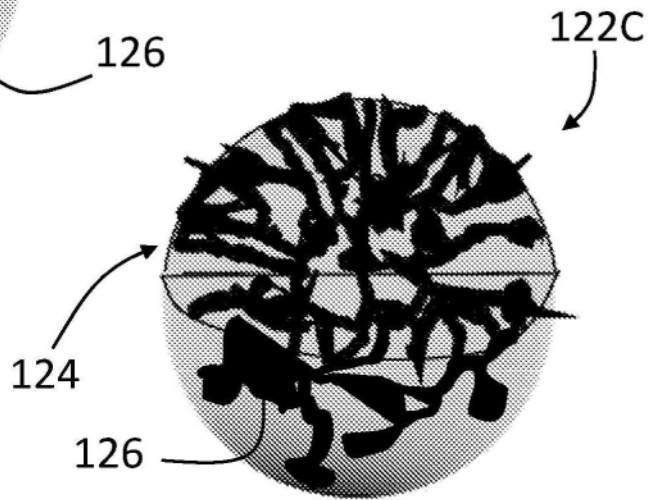


图 9C

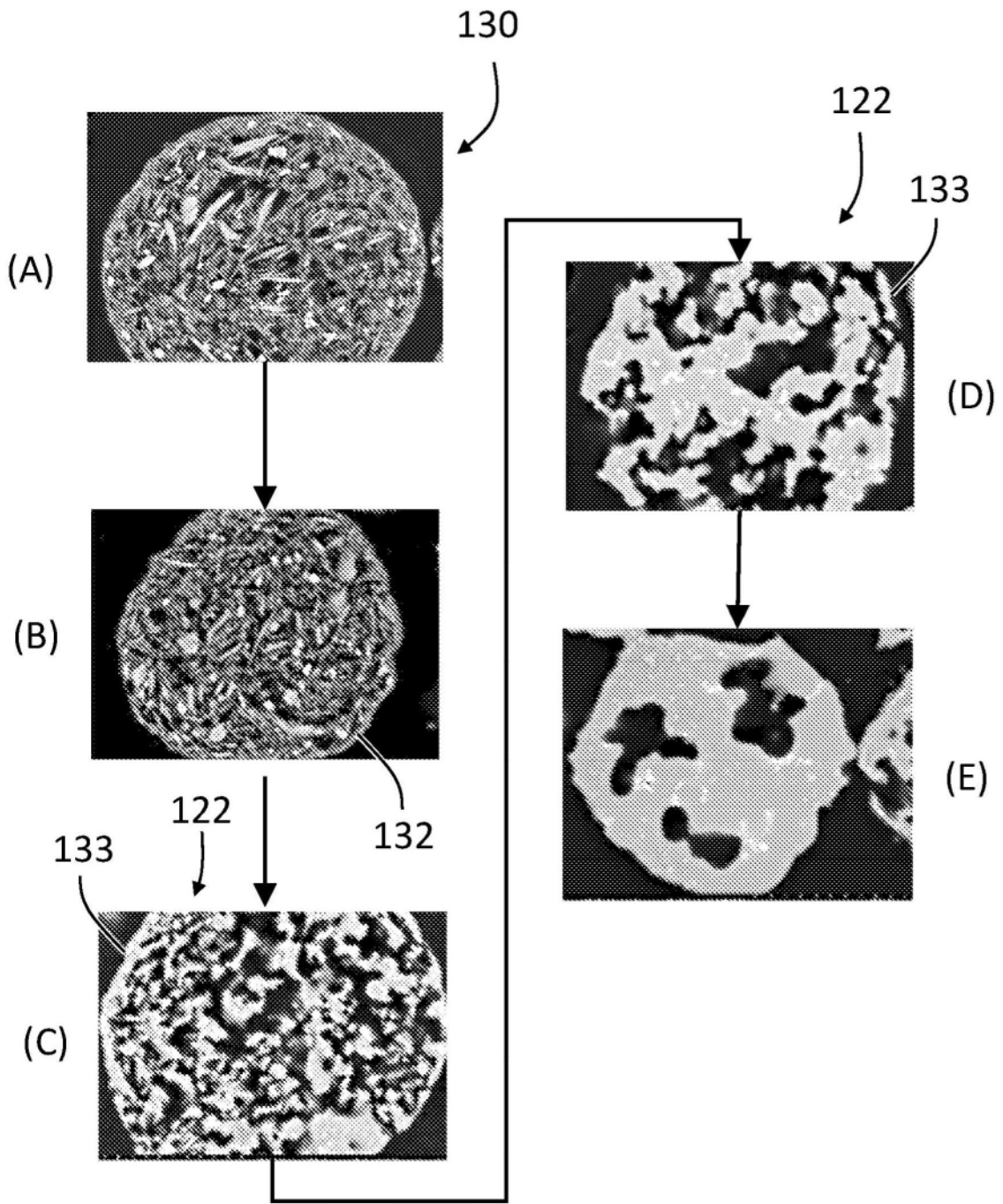


图10

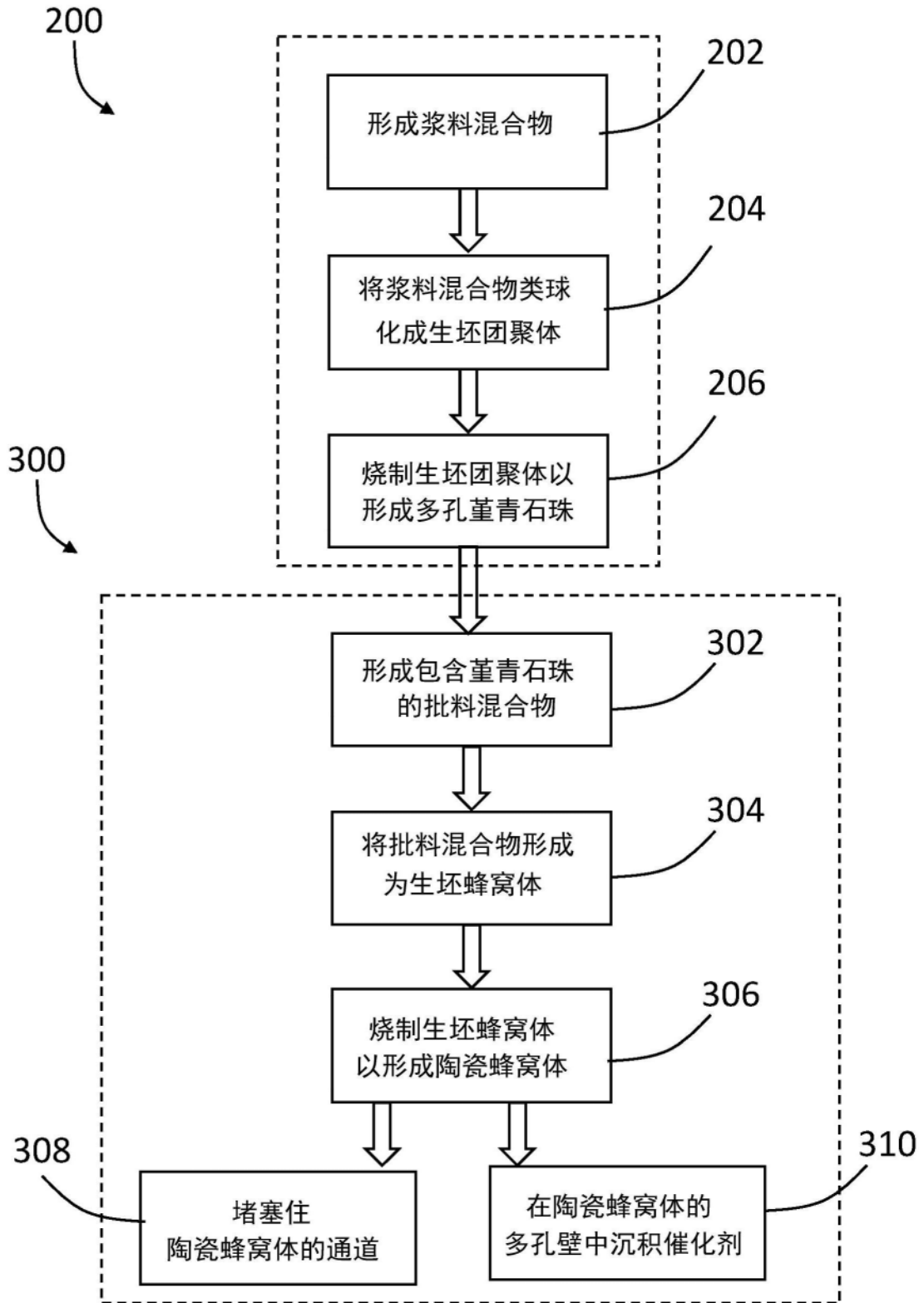


图11

实施例 A1

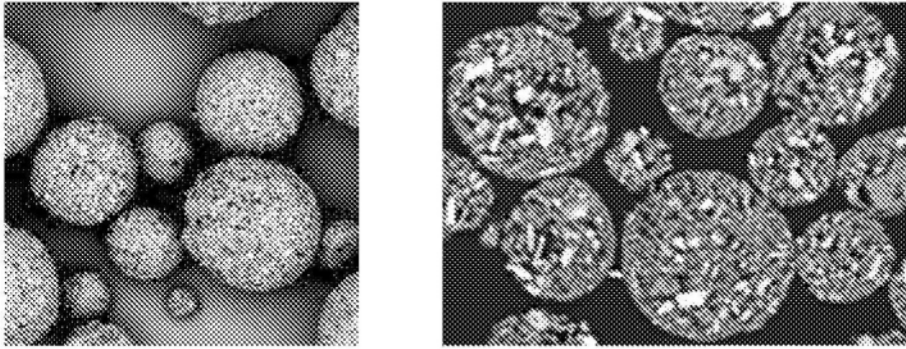


图12A

实施例 A2

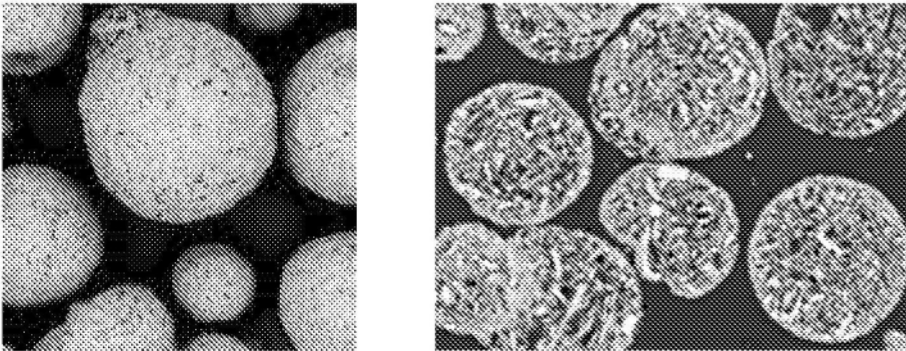


图12B

实施例 A8

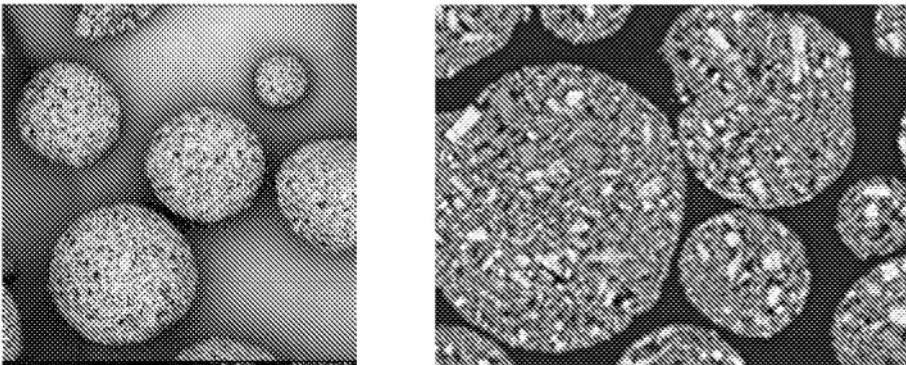


图12C

实施例 A9

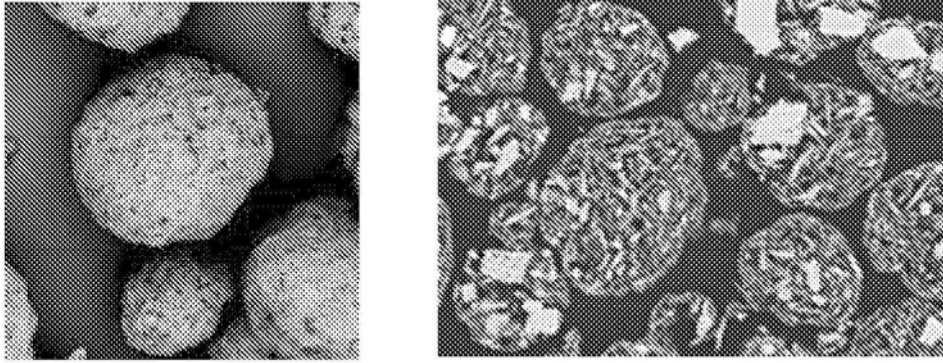


图12D

实施例 A10

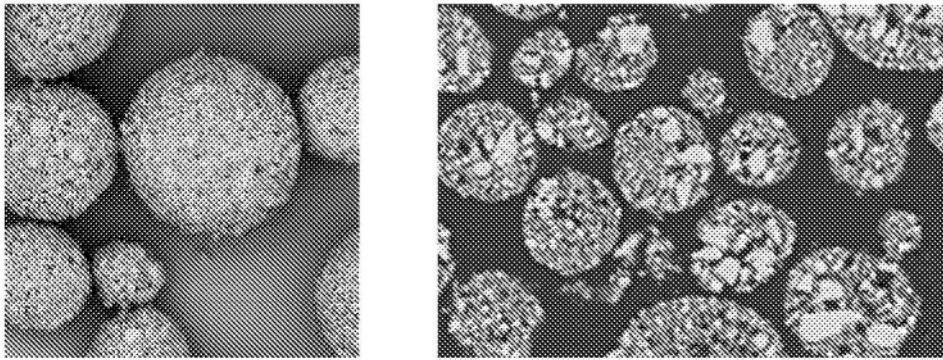


图12E

实施例 A11

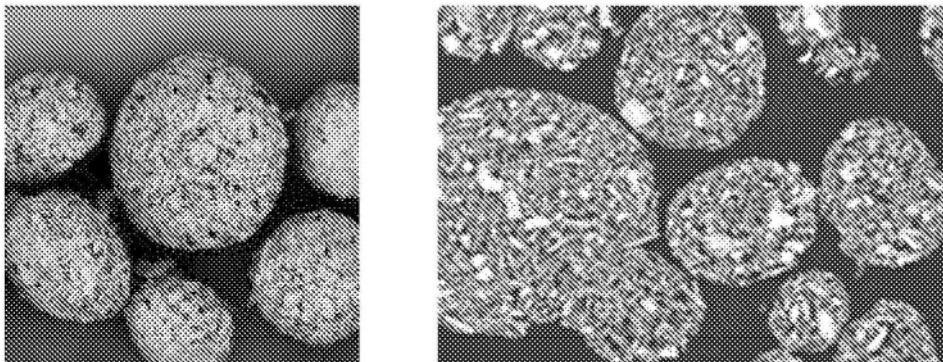


图12F

实施例 A12

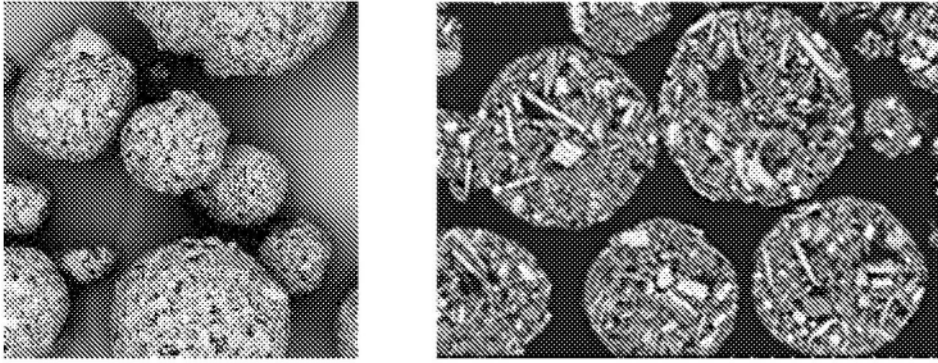


图12G

实施例 A13

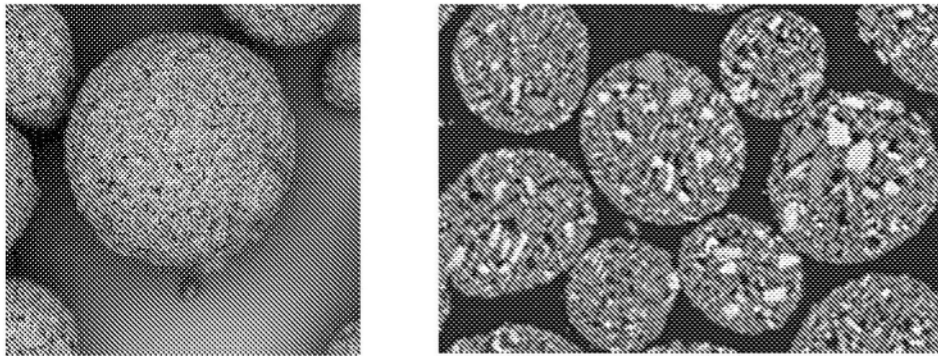


图12H

所用的生坯团聚体实施例

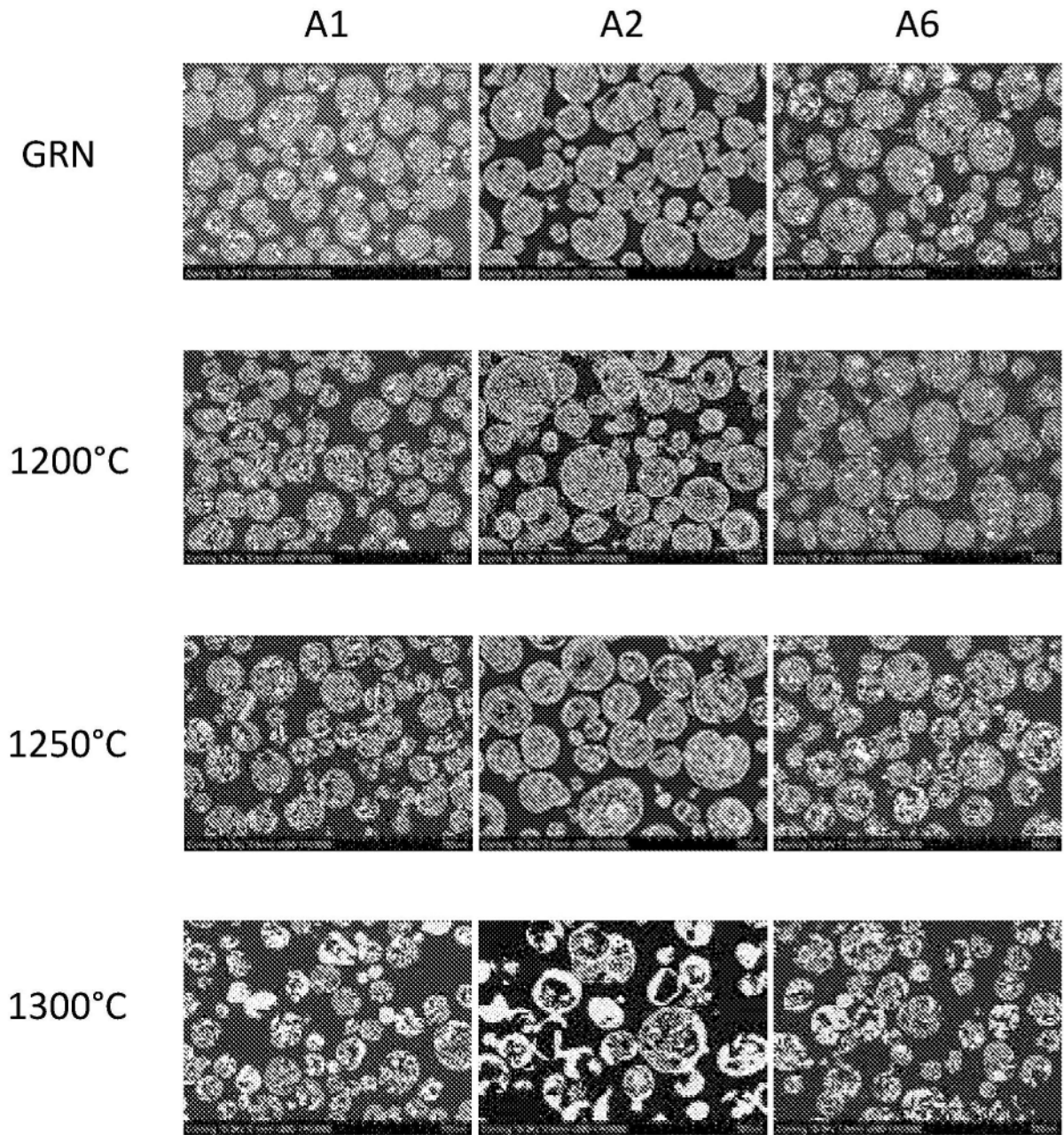


图13A

所用的生坯团聚体实施例

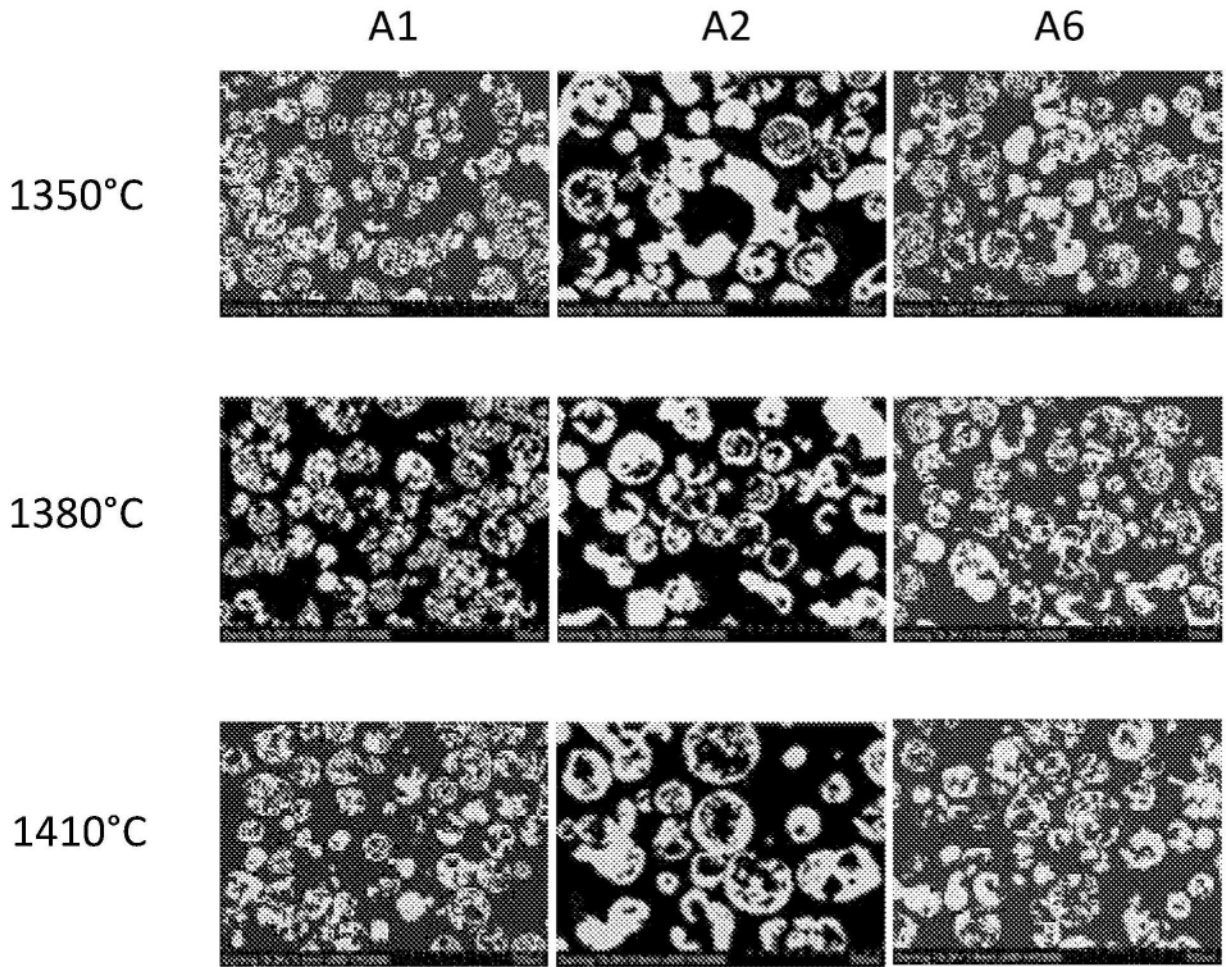


图13B

所用的生坯团聚体实施例

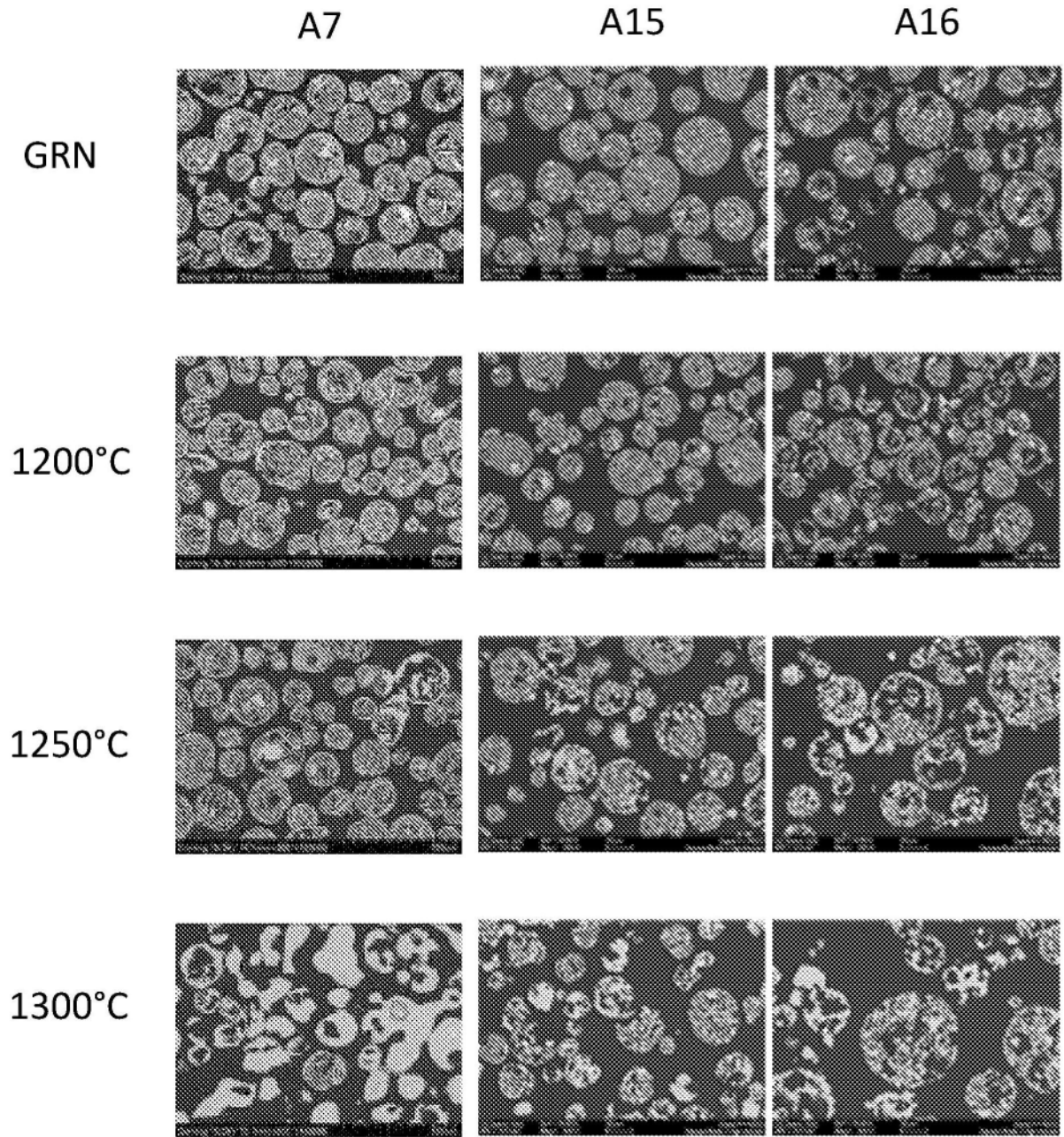


图13C

生坯团聚体实施例编号

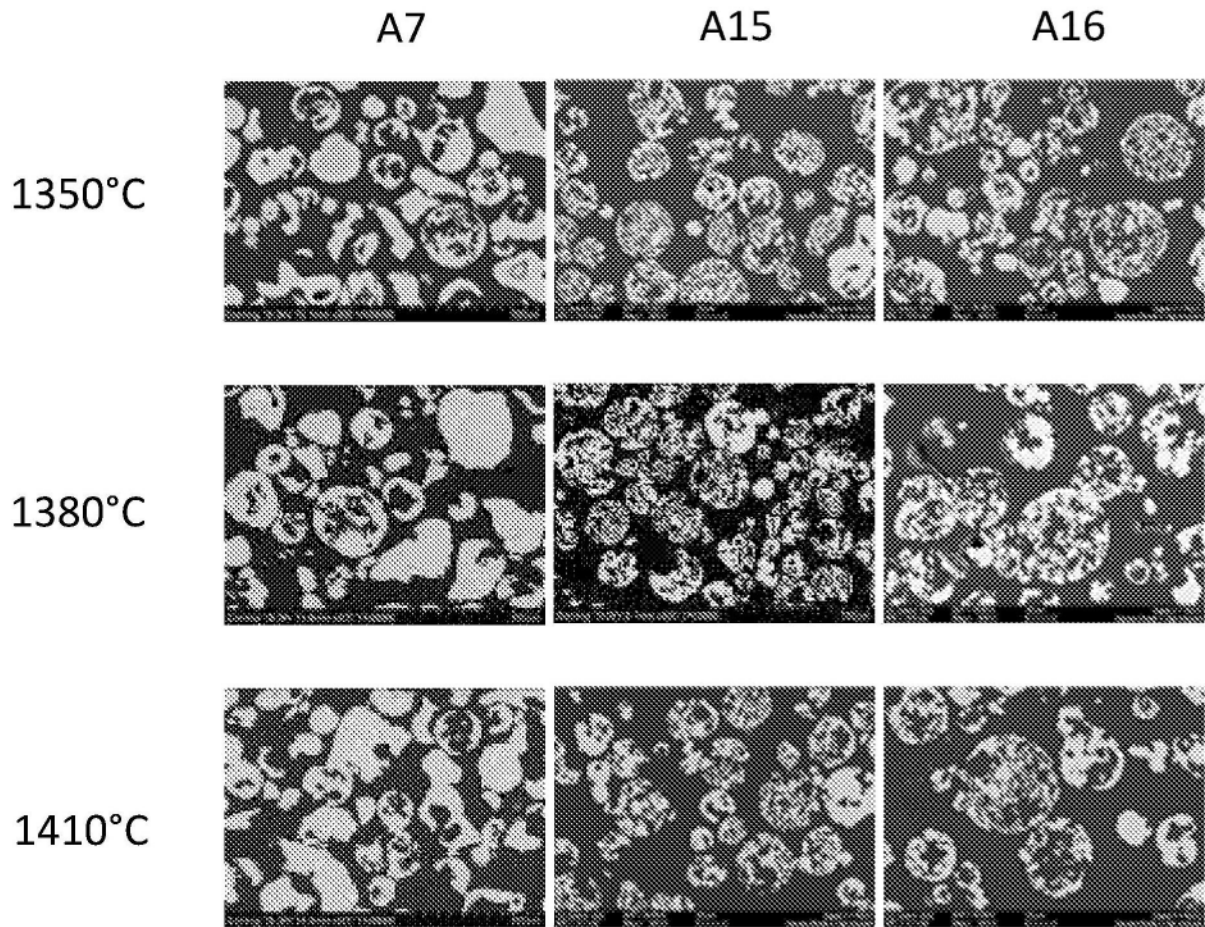
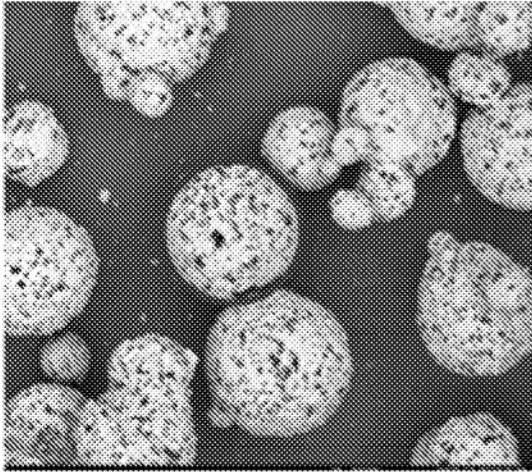
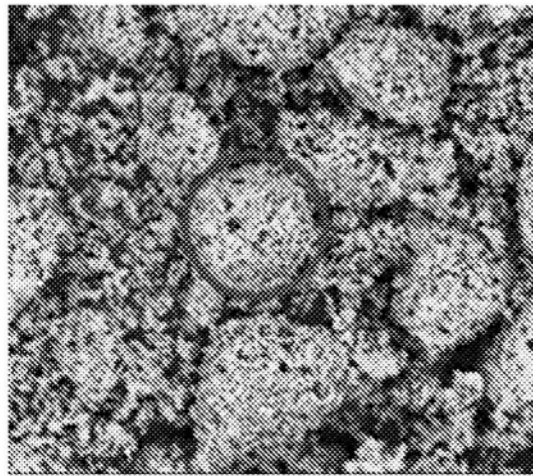


图13D

A8



RV1



RV2

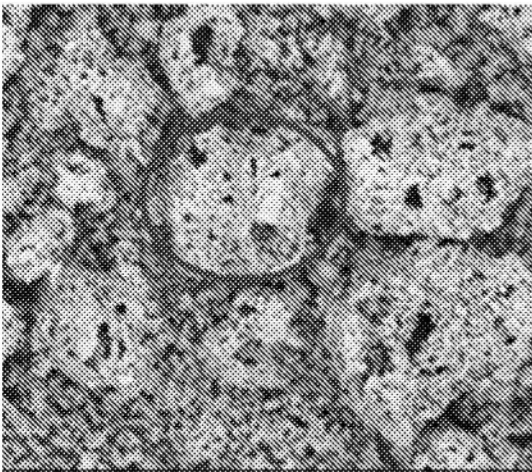


图14

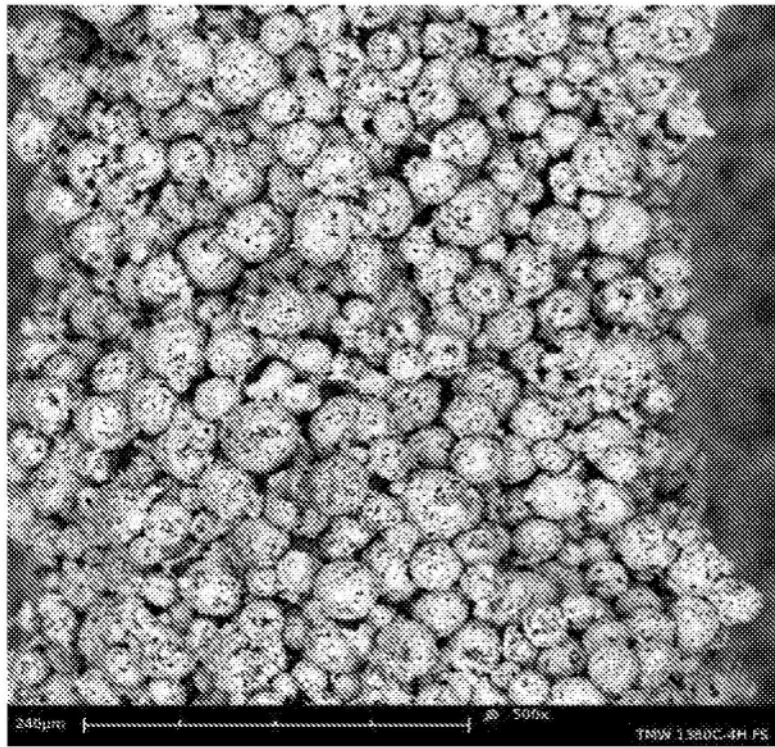


图15A

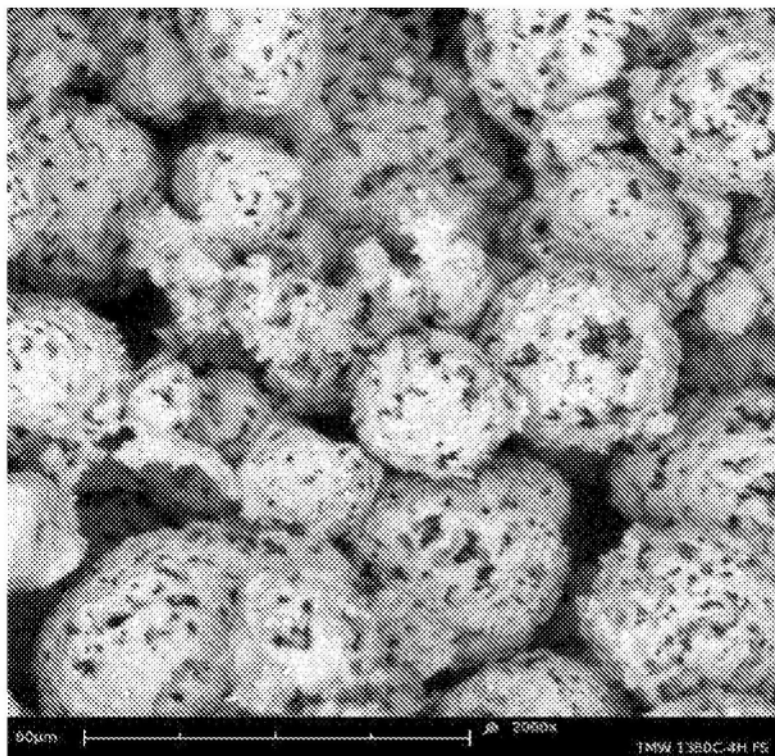


图15B

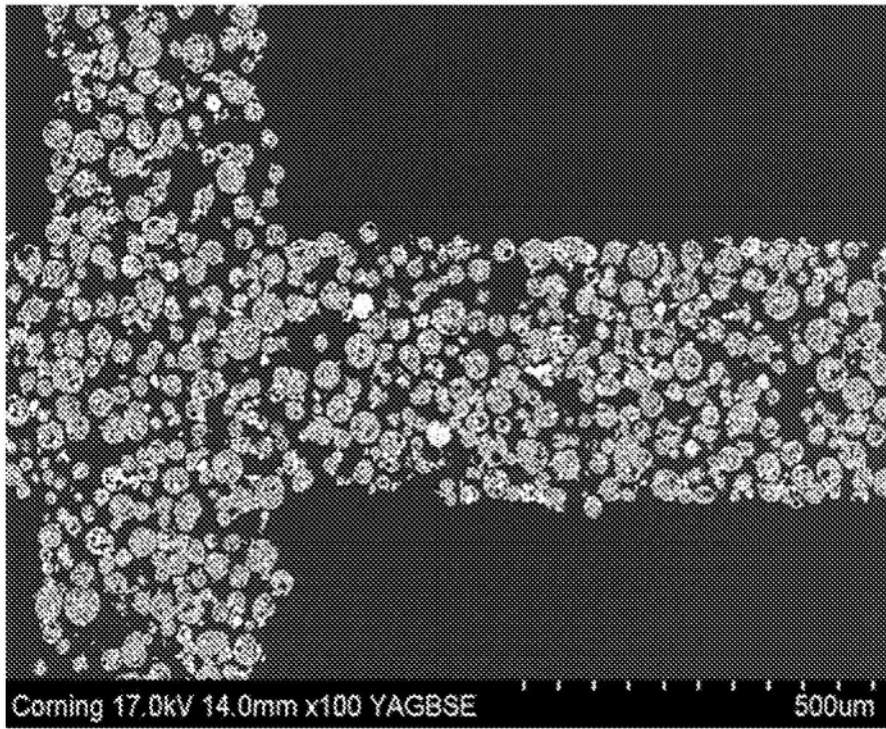


图15C

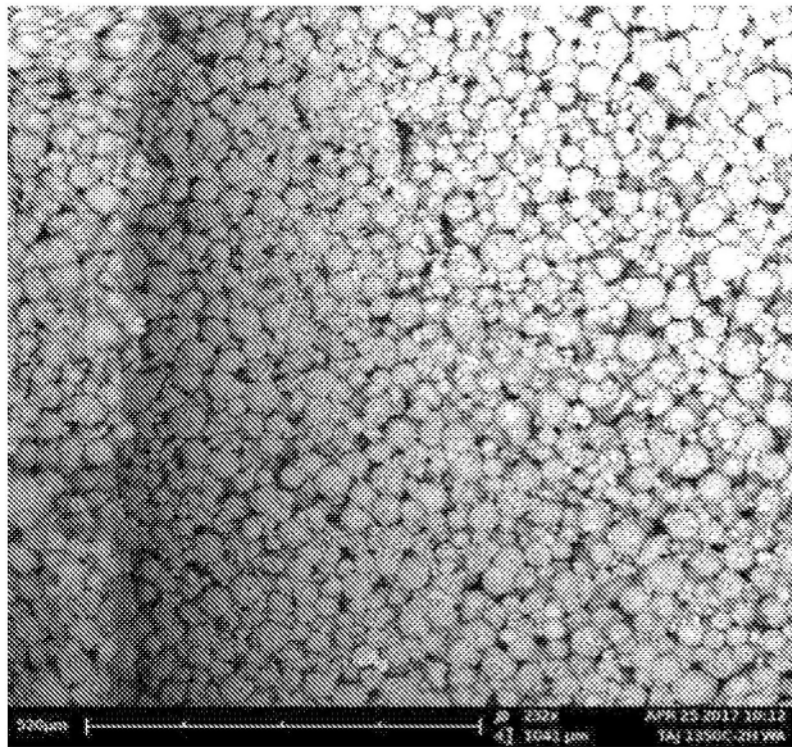


图15D

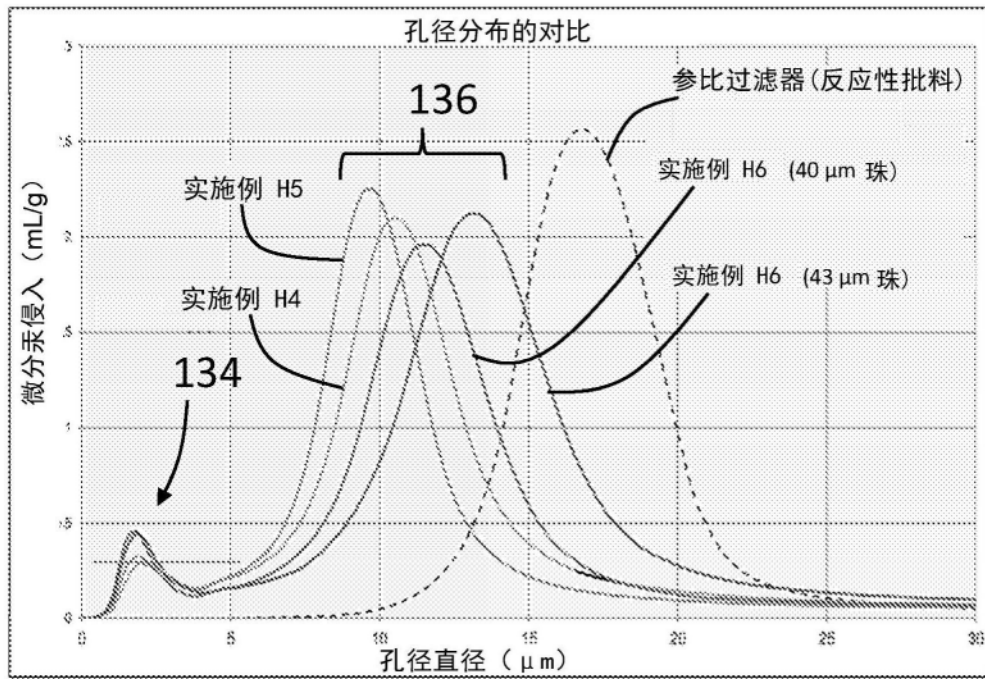


图16A

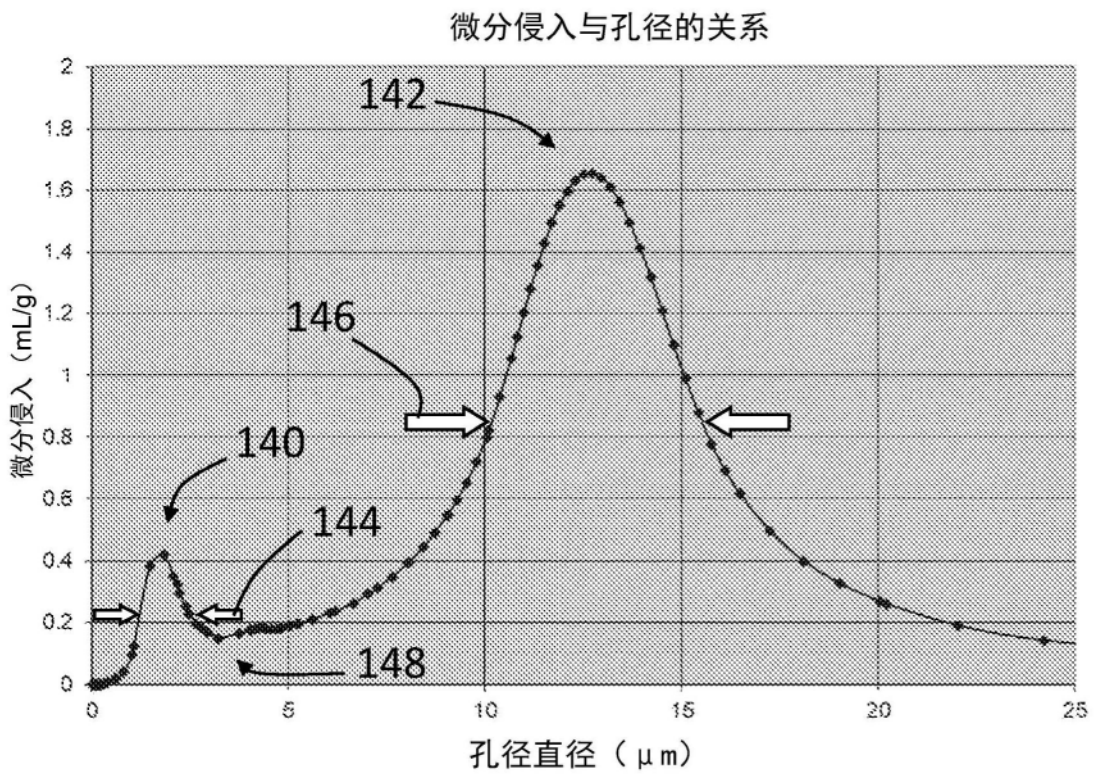


图16B

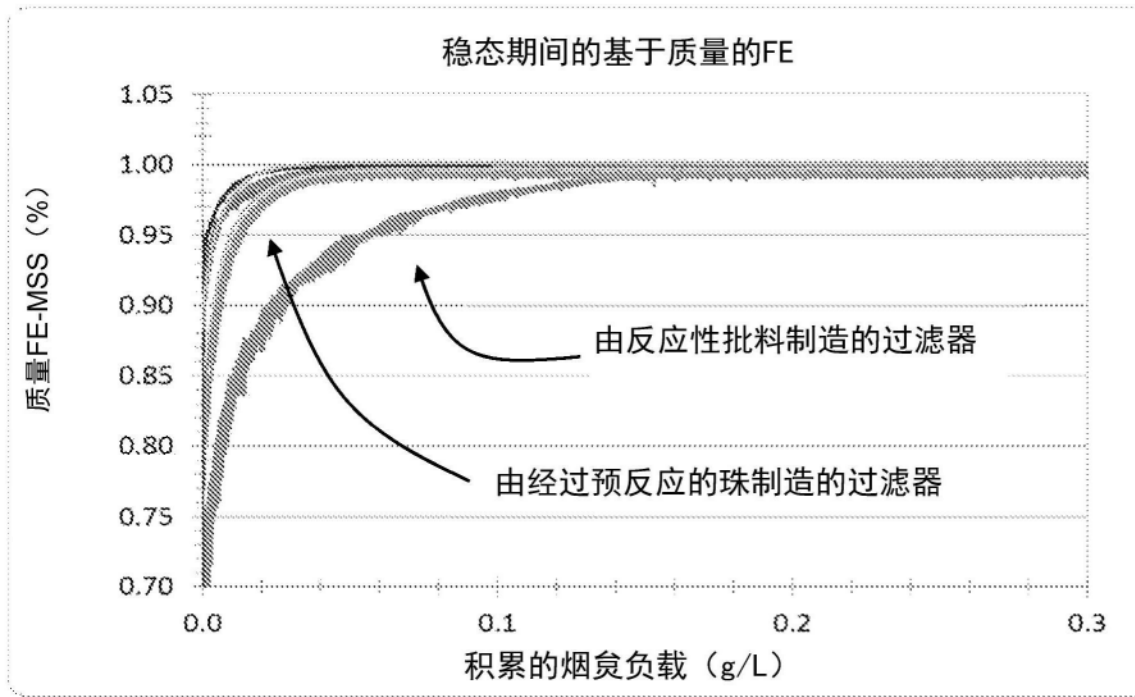


图17

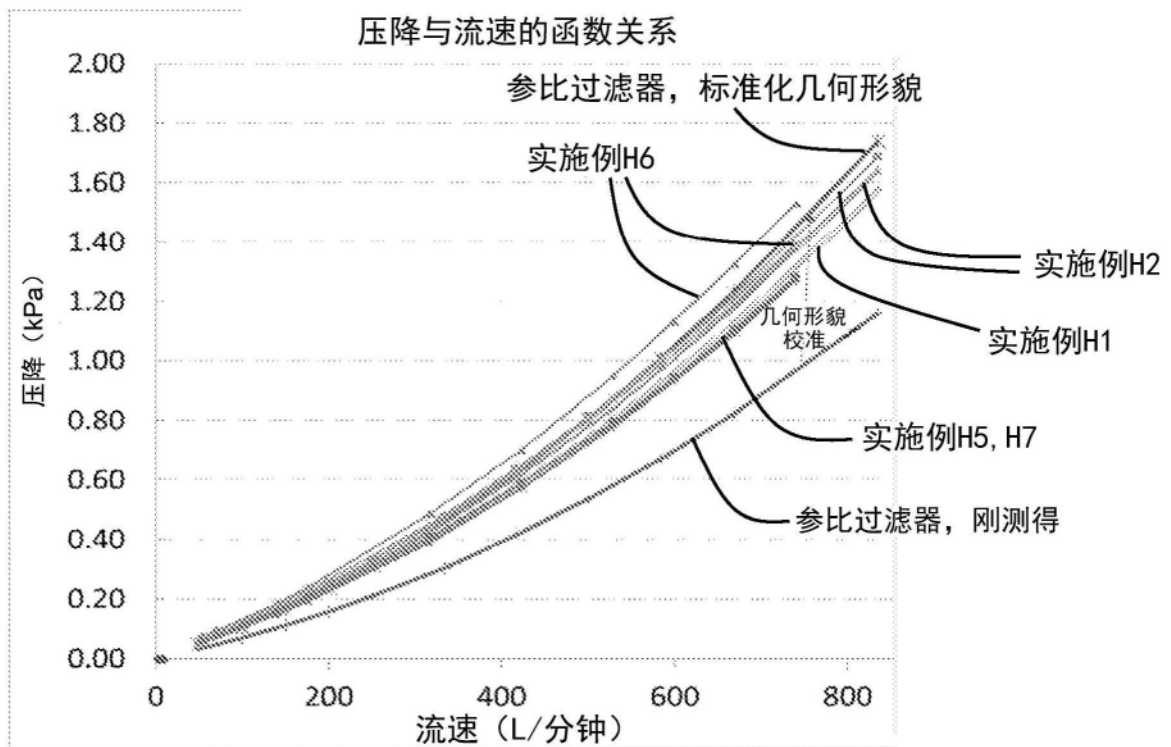


图18

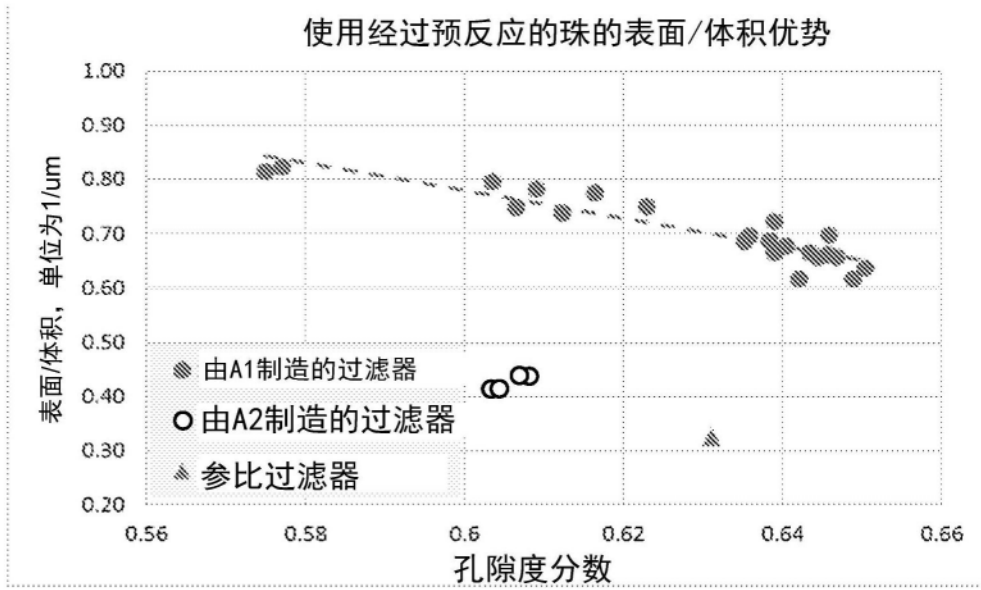


图19

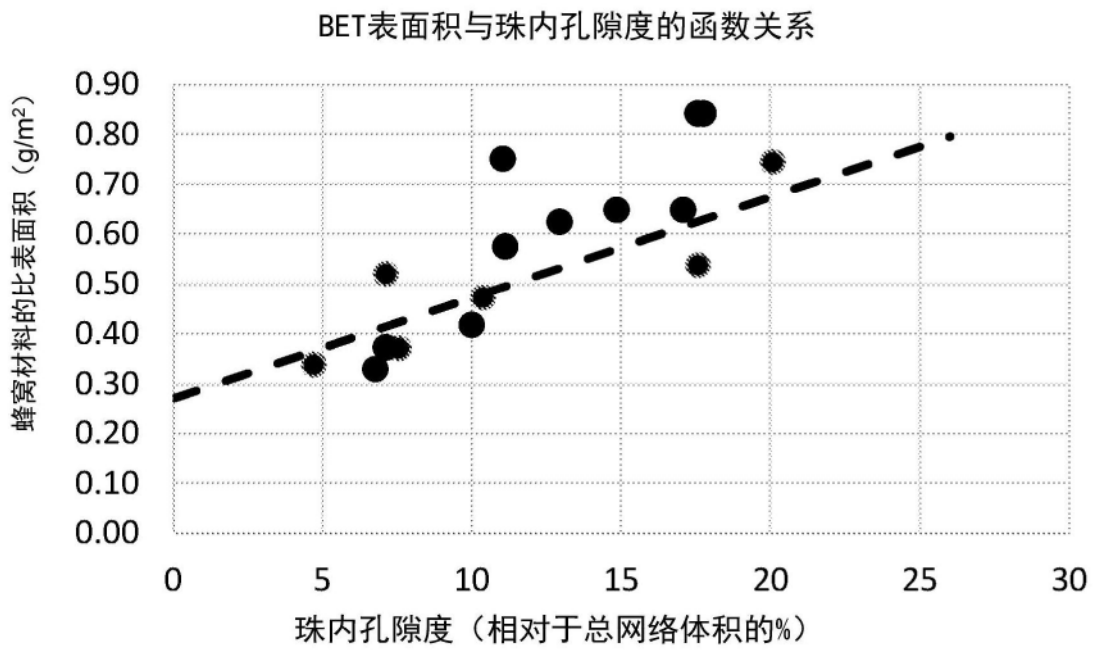


图20A

蜂窝表面积与珠表面积的函数关系

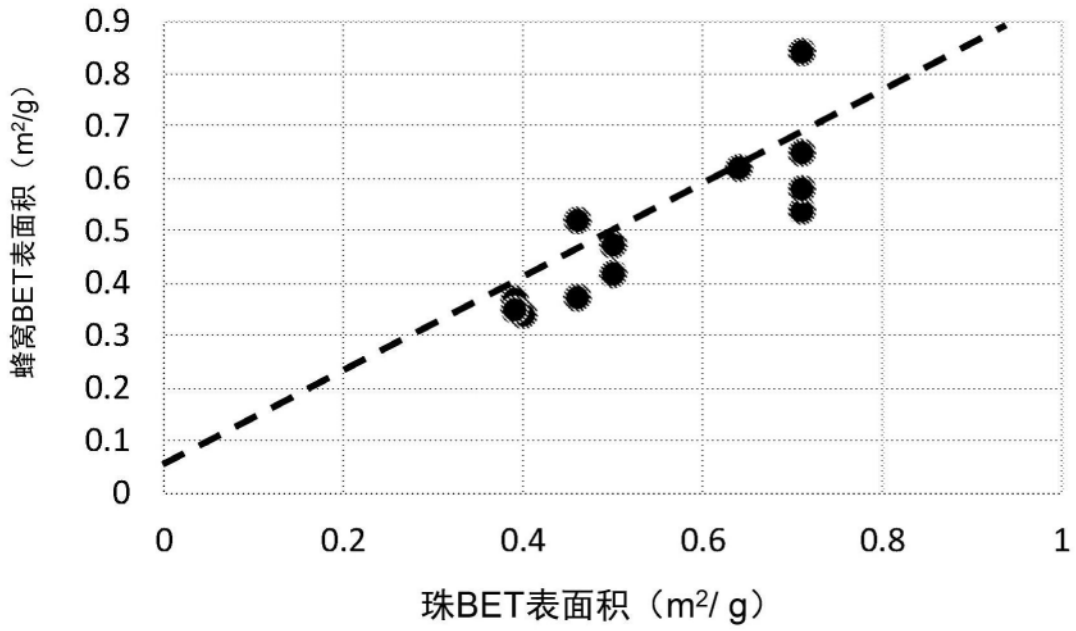


图20B

清洁压降与过滤效率，标准化至 4.05"x5.47"以及200/8几何形貌

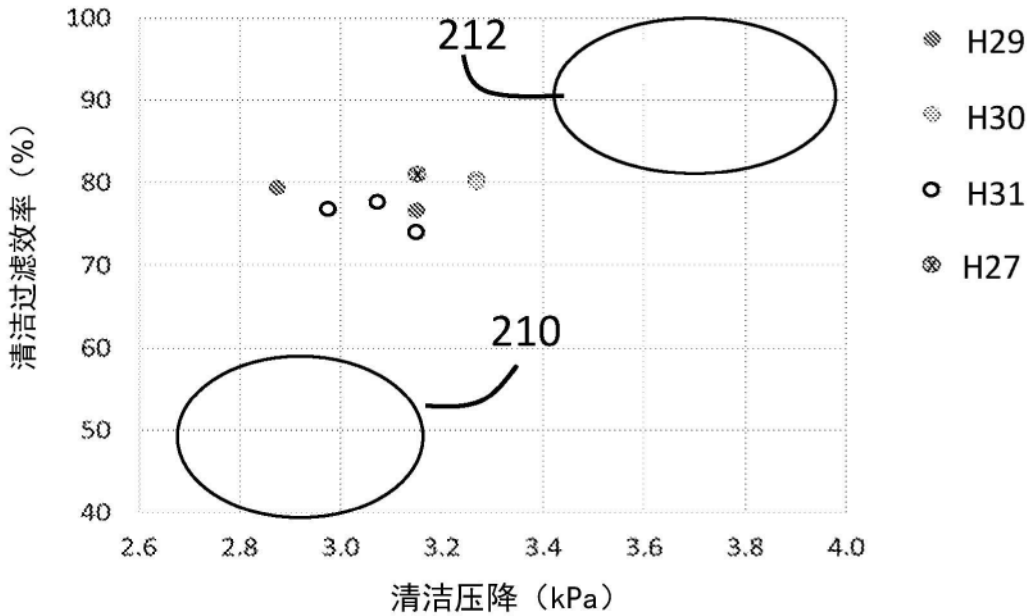


图21

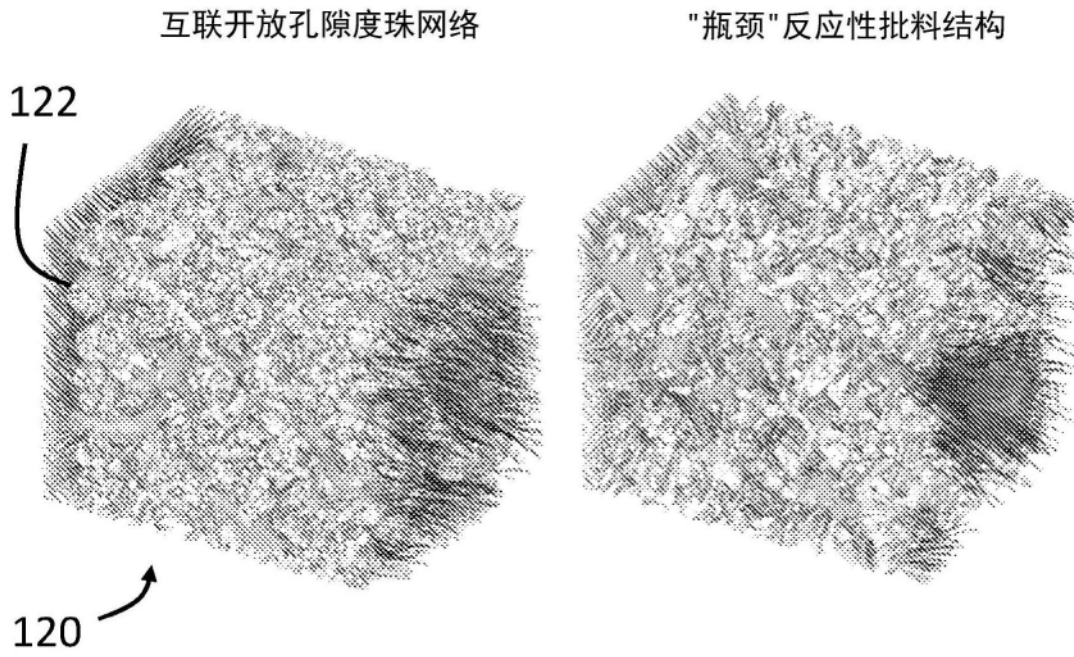


图22

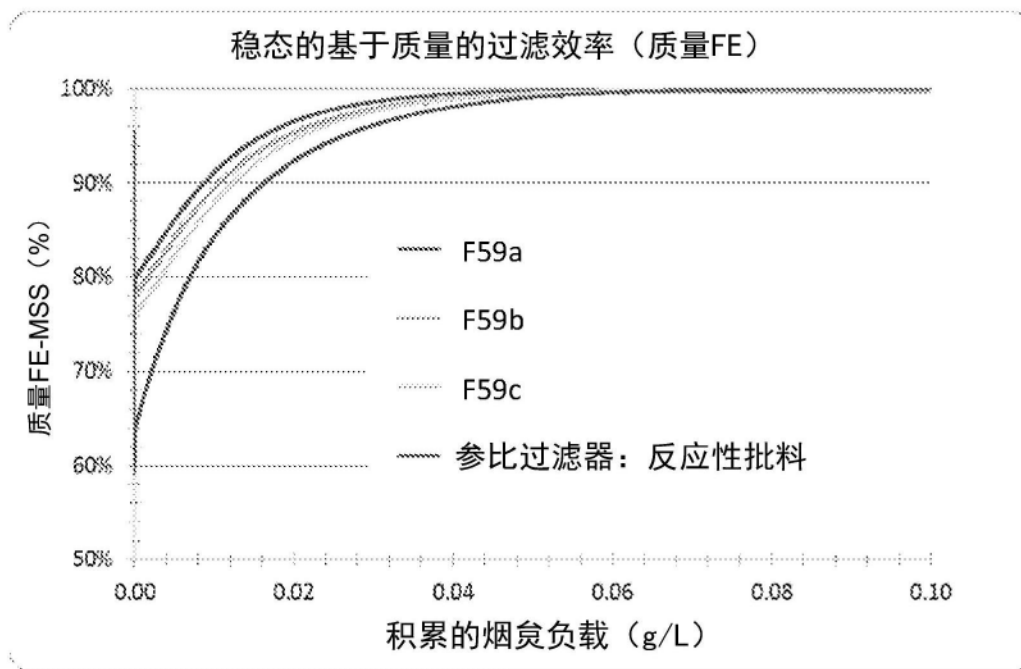


图23A

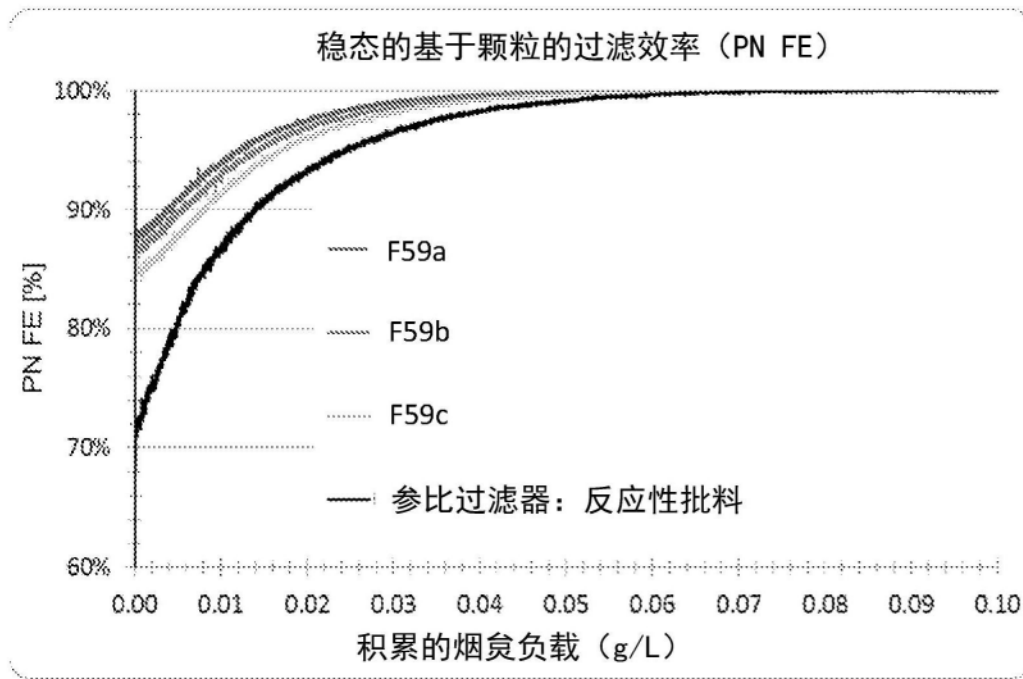


图23B

裸清洁过滤器性能，标准化至  
5.66"x6"，300/8，6mm堵塞深度，0.5 mm厚表皮

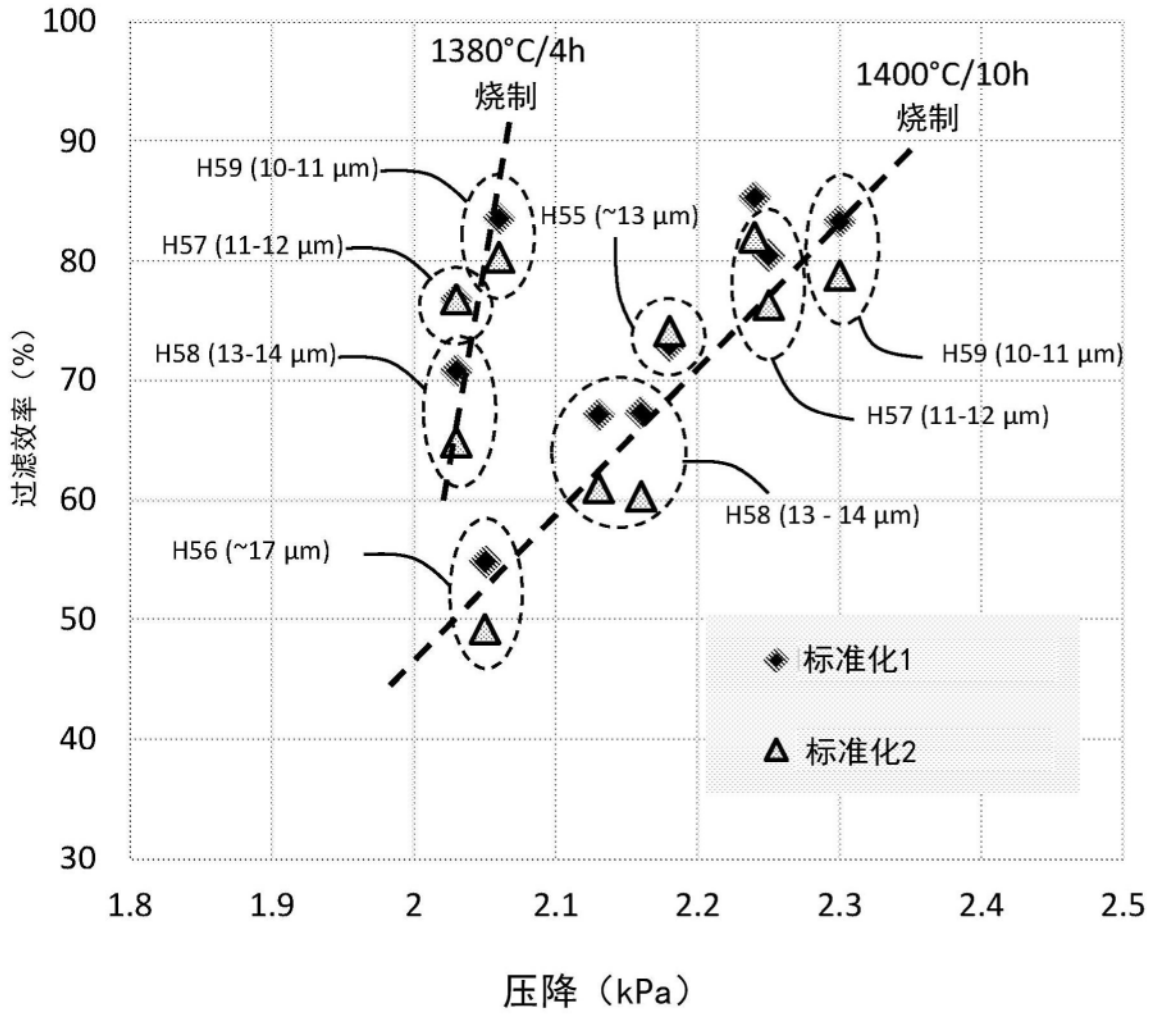


图24A

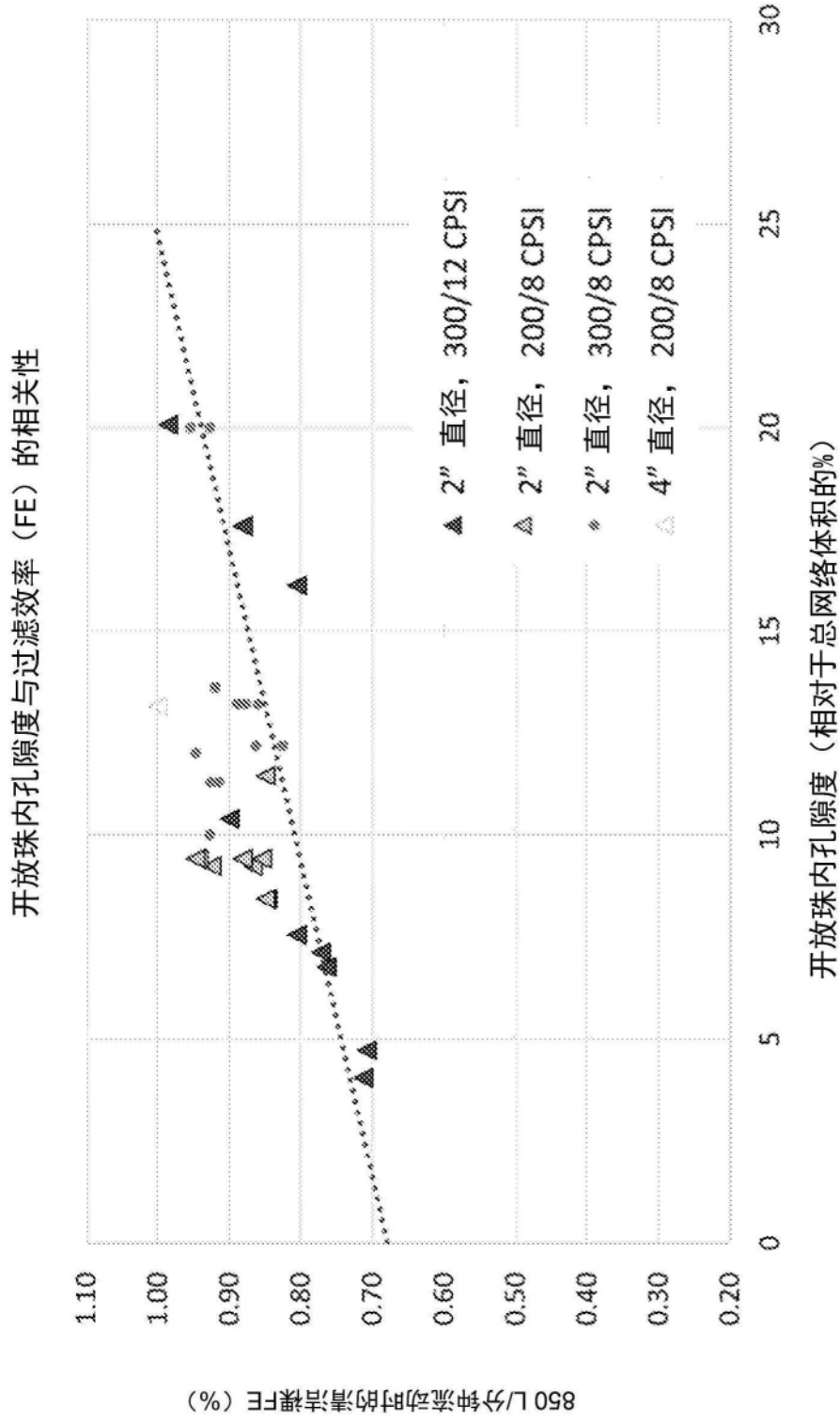


图24B

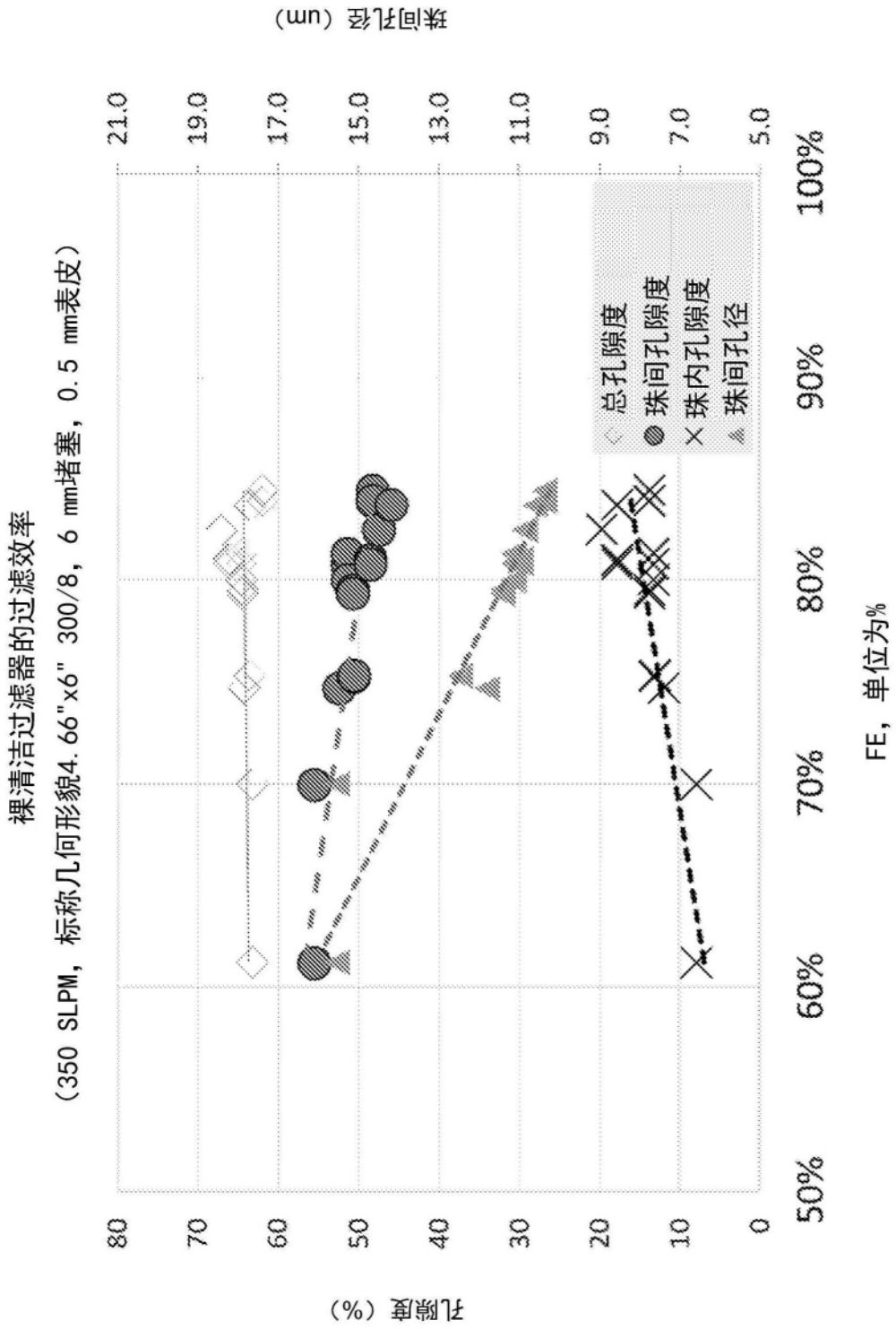


图24C

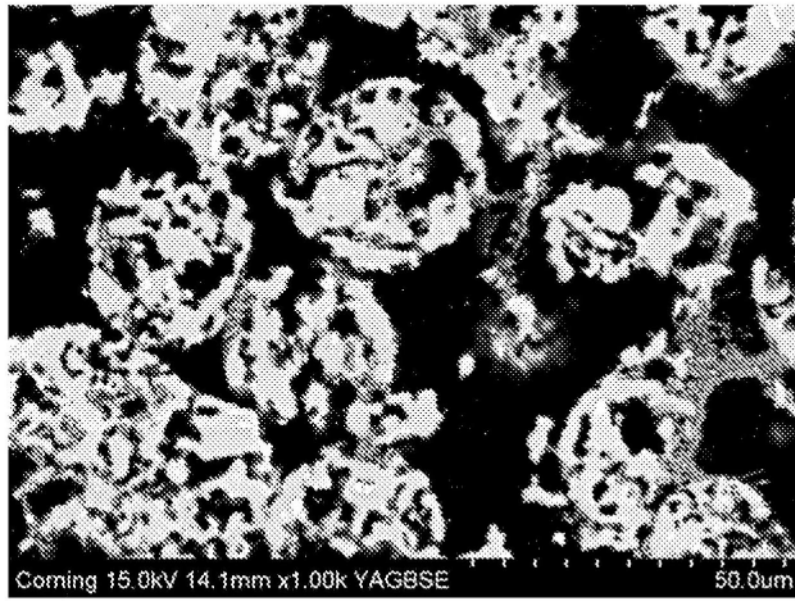


图25A

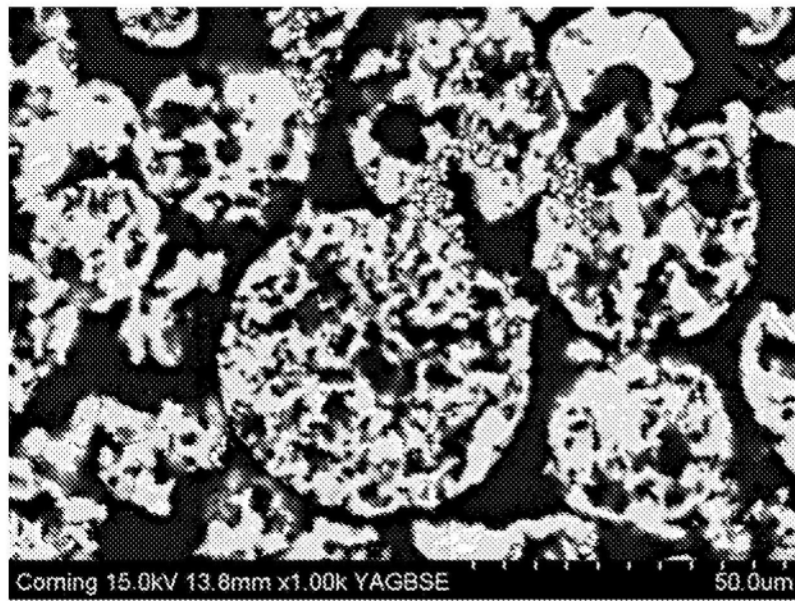


图25B

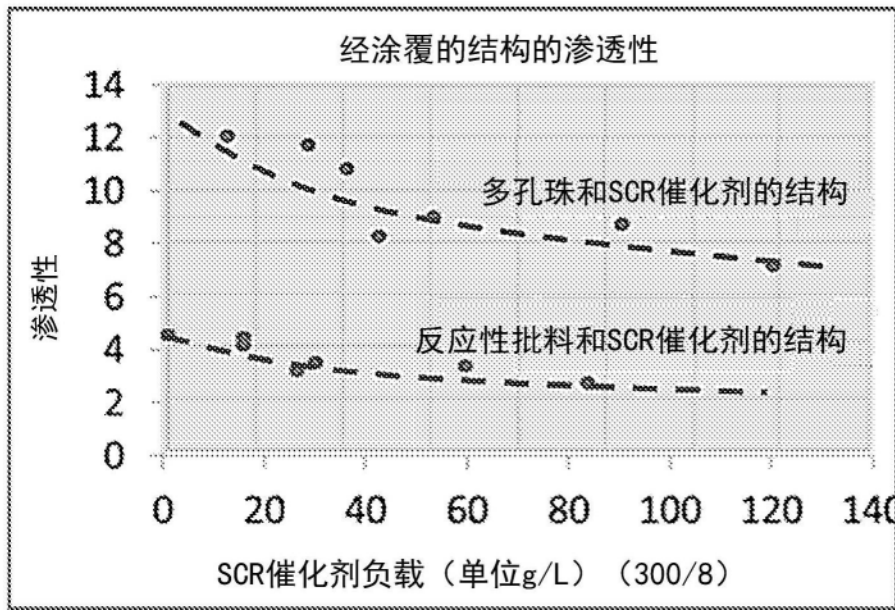


图26

经修补基面涂覆 (约80 g/L) 的清洁过滤器性能  
 (标准化至5.66"x6", 300/8, 6 mm堵塞深度, 0.5 mm厚的表皮)

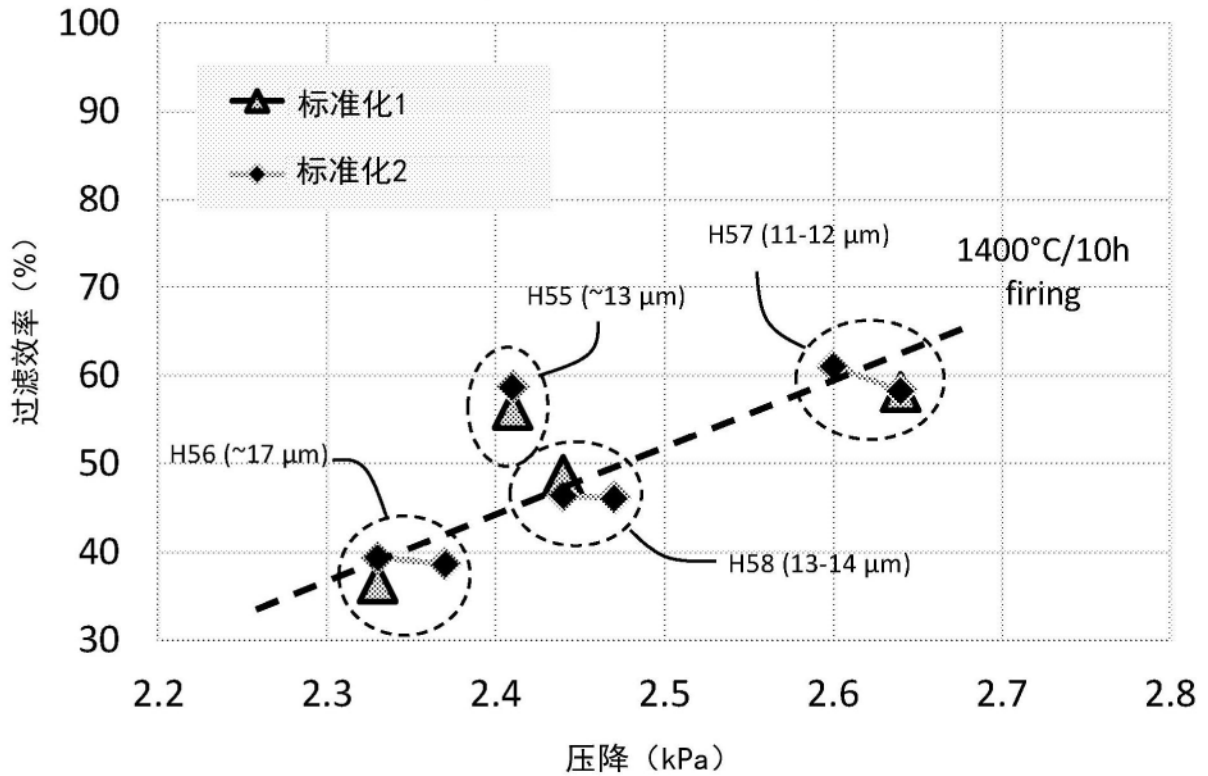


图27

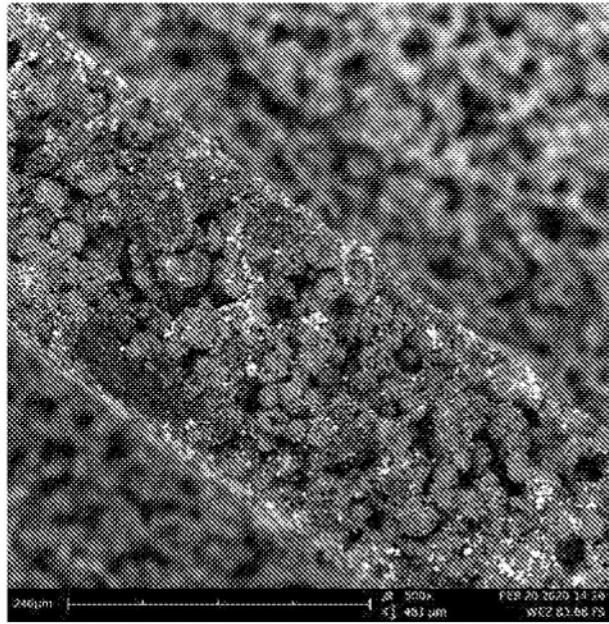


图28A

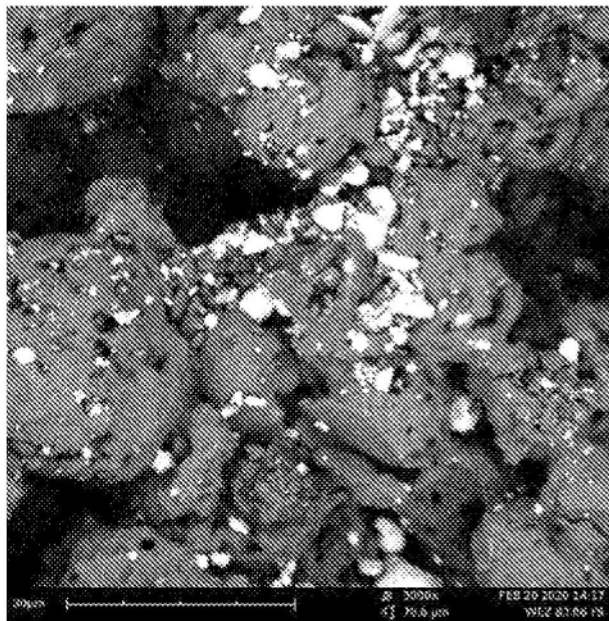


图28B

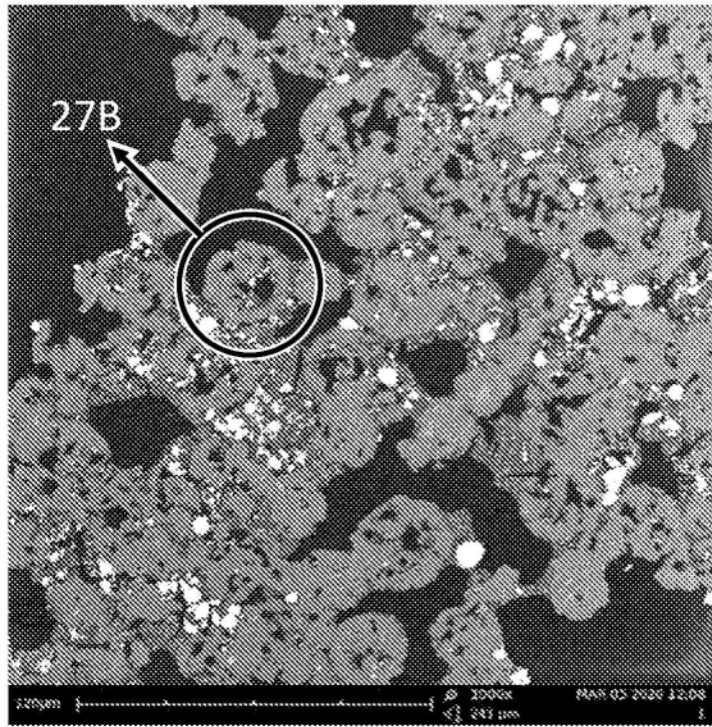


图29A

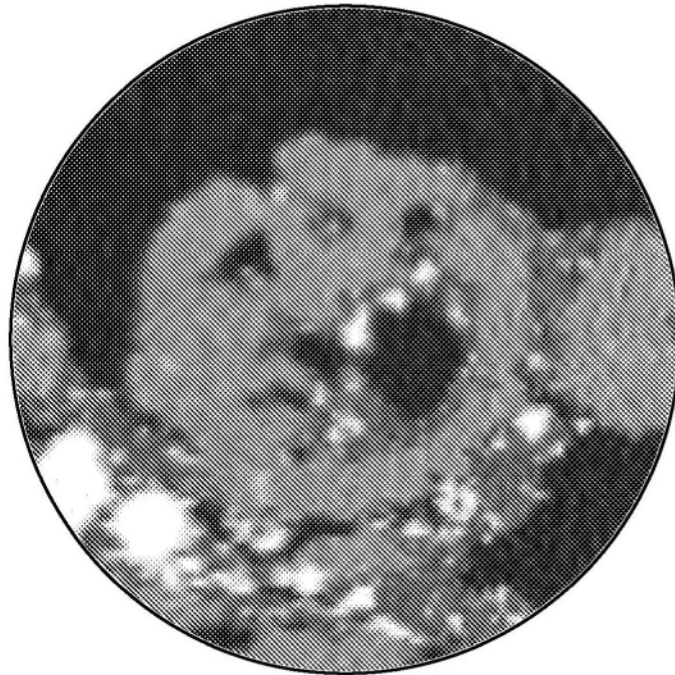


图29B

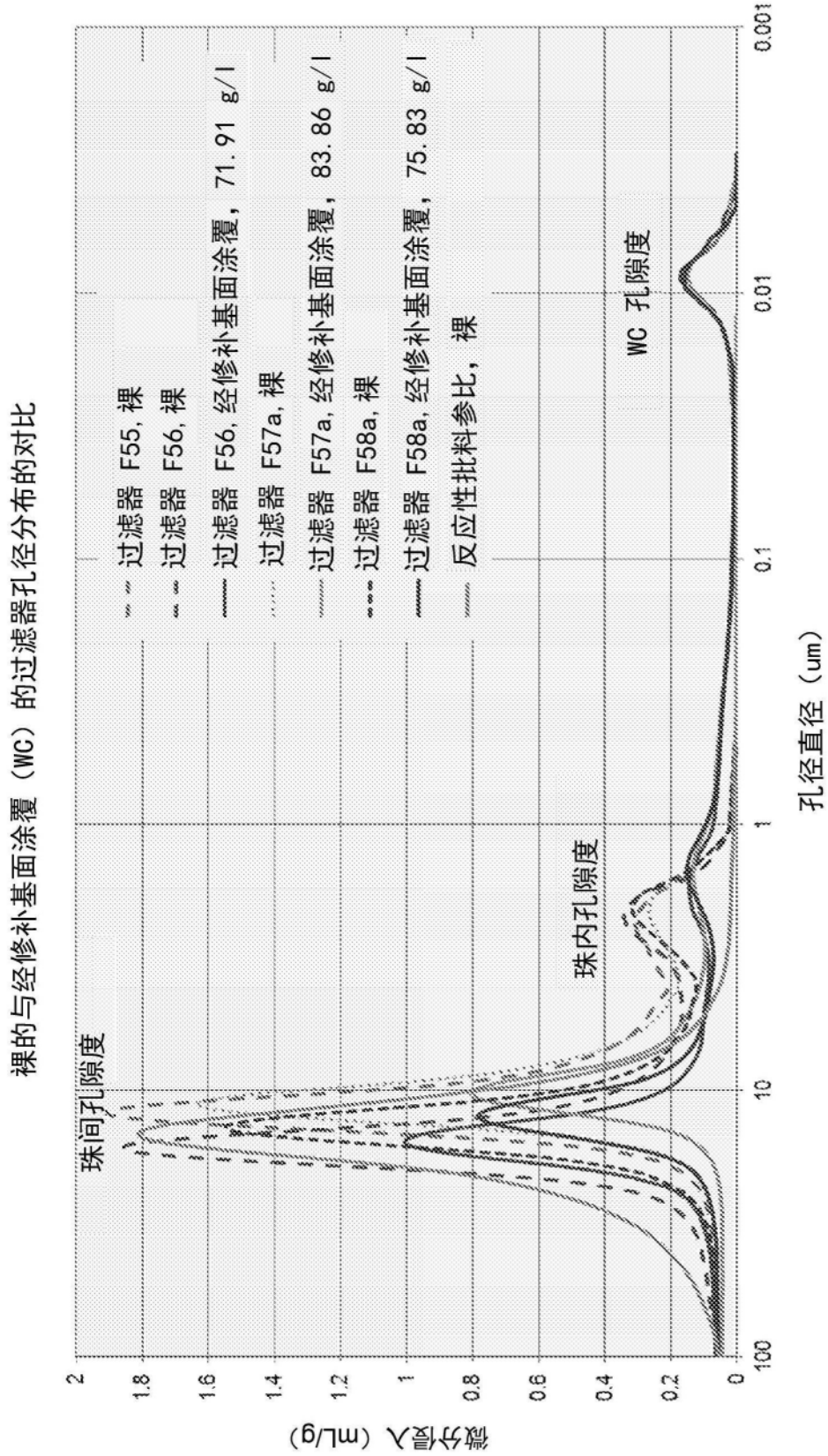


图30