

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

C04B 33/32

C04B 35/04

C04B 35/195

C04B 35/632

[21] ZL 专利号 00814340.4

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1197819C

[22] 申请日 2000.8.30 [21] 申请号 00814340.4

[30] 优先权

[32] 1999.9.1 [33] US [31] 60/151,856

[86] 国际申请 PCT/US2000/023752 2000.8.30

[87] 国际公布 WO2001/016049 英 2001.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.15

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·M·比尔 G·A·默克尔

审查员 周 英

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 4 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称 超薄壁堇青石结构体的制造

[57] 摘要

本发明涉及用于制造以堇青石作为其主要相的基材的可塑化原料混合物，该混合物的化学组成基本上由以重量百分数计为 11 - 17% 氧化镁、33 - 41% 氧化铝和 46 - 53% 二氧化硅组成。该原料混合物具体包含下列：(1) 形态指数大于 0.8、平均粒径小于约 10 微米的片状滑石；(2) 形成氧化铝的原料，它包含平均粒径小于约 5 微米的选自 α 氧化铝、过渡型氧化铝、氧化铝单氢氧化物或三水氧化铝的氧化铝；和 (3) 选自下列的一个或多个组分：平均粒径小于约 2 微米的层状高岭土、平均粒径小于约 2 微米且表面积大于约 10 平方米/克的煅烧的高岭土和/或平均粒径小于约 5 微米的氧化硅。本发明还涉及制造生坯的方法，该方法包括：将形成堇青石的原料混合并塑化成混合物，随后将可塑化的原料混合物通过挤出模头挤出成形成生坯，使原料至少有一部分在一个取向平面上对齐，从而使陶

瓷生坯在烧结时的收缩呈各向异性，是垂直于该取向平面方向上的收缩大于陶瓷生坯其它至少一个方向上的收缩。

1. 一种制造以堇青石作为其主要相的陶瓷体的方法，该方法包括下列步骤：
选出无机原料，形成可塑化的无机原料混合物，该混合物的化学组成基本上由以
- 5 重量百分数计的 11-17%氧化镁、33-41%氧化铝和 46-53%二氧化硅组成，该混合物包含下列：
- (1)镁原料，它包含形态指数大于 0.8、平均粒径小于 5 微米的片状滑石；
(2)形成氧化铝的原料，它包含平均粒径小于 5 微米的选自 α -氧化铝、过渡型氧化铝、氧化铝单氢氧化物或三水氧化铝的氧化铝；
- 10 (3)高岭土、煅烧的高岭土和二氧化硅中的一个或多个组分，其中在高岭土存在时其包含平均粒径小于 2 微米且表面积大于 10 平方米/克的层状高岭土；在煅烧的高岭土存在时，其平均粒径小于 2 微米；在二氧化硅存在时，其平均粒径小于 2 微米；
将包括水的有机粘合剂体系加入无机混合物中，捏和该混合物，随后成形出生坯，干燥该生坯，随后在 1380-1450℃之间的温度下烧结一段时间，得到烧结的陶瓷
- 15 体。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中形成氧化铝的原料包含至少为无机原料混合物总重量的 10%的可分散的勃姆石。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中至少一部分氧化铝包含表面积大于 100 平方米/克的可分散的勃姆石，且其占无机原料混合物总重量的至少 2%。
- 20 4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中二氧化硅占无机原料混合物总重量的至少 5%。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中煅烧的粘土的平均粒径小于 1 微米，表面积大于 10 平方米/克。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中镁原料包含形态指数大于 0.9 且平均粒径
- 25 小于 3 微米的片状滑石。
7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中镁原料包含表面积大于 5 平方米/克的片状滑石。
8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中层状高岭土的平均粒径小于 1 微米。
9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中生坯是整块蜂窝体。
- 30 10. 根据权利要求 1 所述的方法，该方法包括下列步骤：
将形成堇青石的原料混合物混合并塑化，该混合物的化学组成基本上由以重量计 11-17%氧化镁、33-41%氧化铝和 46-53%二氧化硅组成；

将可塑化的原料混合物通过挤出模头挤出成形为生坯,使原料至少部分在一个取向平面上对齐,从而使陶瓷生坯在烧结时的收缩呈各向异性,且垂直于该取向平面方向上的收缩大于陶瓷生坯中其它至少一个方向上的收缩;

干燥该生坯,随后在 1380-1450°C 之间的温度下烧结一定时间,得到烧结的陶瓷体。

5 11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中将可塑化原料混合物成形为陶瓷生坯是通过蜂窝体挤出模头进行挤出来实现的,取向平面与壁方向大致平行,陶瓷蜂窝体生坯在烧结时的收缩是垂直于壁方向上的收缩,是蜂窝体轴向和径向上的收缩的 1.4-3.0 倍。

10 12. 根据权利要求 10 所述的方法,其中原料混合物包含形成氧化铝的原料,该原料包含至少为无机原料混合物总重量 2% 的表面积大于 100 平方米/克的可分散的勃姆石。

13. 根据权利要求 10 所述的方法,其中原料混合物包含至少为无机原料混合物总重量的 5% 的二氧化硅。

15 14. 根据权利要求 10 所述的方法,其中原料混合物包含平均粒径小于 1 微米且表面积大于 10 平方米/克的煅烧的高岭土。

15. 根据权利要求 10 所述的方法,其中原料混合物包括镁原料,该镁原料包含形态指数大于 0.9 且平均粒径小于 3 微米的片状滑石。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中镁原料包含表面积大于 5 平方米/克的片状滑石。

20 17. 根据权利要求 10 所述的方法,其中原料混合物还包含平均粒径小于 1 微米的层状高岭土。

18. 根据权利要求 10 所述的方法,其中可塑化的原料是含有滑石-勃姆石的原料混合物,它包含:

25 (a)形成氧化铝的原料,它包含表面积大于 100 平方米/克的可分散的勃姆石,后者的含量至少为无机原料混合物总重量的 2%;

(b)镁原料,它包含形态指数大于 0.9 且平均粒径小于 3 微米的片状滑石。

30 19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中可塑化原料还包含高岭土、煅烧的高岭土和二氧化硅中的一个或多个组分,其中在高岭土存在时,其包含平均粒径小于 2 微米且表面积大于 10 平方米/克的层状高岭土;在煅烧的高岭土存在时,其平均粒径小于 2 微米;在二氧化硅存在时,其平均粒径小于 2 微米。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中二氧化硅至少为无机原料混合物总重量的 5%。

21. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中煅烧的高岭土的平均粒径小于 1 微米, 表面积大于 10 平方米/克。

22. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中层状高岭土的平均粒径小于 1 微米。

23. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中镁原料包含表面积大于 5 平方米/克的片状滑石。

24. 一种用来制备基材的可挤出的混合物, 所述基材具有堇青石作为其主要相, 该无机原料混合物具有以重量百分数计为 11-17%氧化镁、33-41%氧化铝、46-53%二氧化硅的化学组成, 该无机原料混合物包含下列:

(a) 镁原料, 它包含形态指数大于 0.8、平均粒径小于 5 微米的片状滑石;

(b) 形成氧化铝的原料, 它包含平均粒径小于 5 微米的选自 α -氧化铝、过渡型氧化铝、氧化铝单氢氧化物或三水氧化铝的氧化铝;

(c) 高岭土、煅烧的高岭土和二氧化硅中的一个或多个组分, 其中在高岭土存在时, 其包含平均粒径小于 2 微米且表面积大于 10 平方米/克的层状高岭土; 在煅烧的高岭土存在时, 其平均粒径小于 2 微米; 在二氧化硅存在时, 其平均粒径小于 2 微米;

(d) 以无机和有机材料总量计, 含量为 2-50 重量份的有机粘合剂体系。

25. 根据权利要求 24 所述的混合物, 其中至少一部分氧化铝由表面积大于 100 平方米/克、含量至少为无机原料混合物总重量的 2%的可分散的勃姆石组成。

26. 根据权利要求 24 所述的混合物, 其中二氧化硅至少为无机原料混合物总重量的 5%。

27. 根据权利要求 24 所述的混合物, 其中煅烧的高岭土的平均粒径小于 1 微米, 表面积大于 10 平方米/克。

28. 根据权利要求 24 所述的混合物, 其中镁原料包含形态指数大于 0.9 且平均粒径小于 3 微米的片状滑石。

29. 根据权利要求 28 所述的混合物, 其中镁原料包含表面积大于 5 平方米/克的片状滑石。

30. 根据权利要求 24 所述的混合物, 其中层状高岭土的平均粒径小于 1 微米。

31. 根据权利要求 24 所述的混合物, 其中生坯是整块蜂窝体生坯。

32. 一种制造基材生坯的方法, 该基材生坯在烧结后会产生具有堇青石作为其主要相的陶瓷基材, 该方法包括下列步骤:

制备一可塑化的无机原料混合物, 该混合物的化学组成包含, 以重量百分数计, 33-41%的氧化铝、46-53%的二氧化硅和 11-17%氧化镁, 该混合物包含下列原料:

(a) 镁原料, 它包含形态指数大于 0.8、平均粒径小于 5 微米的片状滑石;

(b)形成氧化铝的原料，它包含平均粒径小于 5 微米的选自 α -氧化铝、过渡型氧化铝、氧化铝单氢氧化物或三水氧化铝的氧化铝；

(c)高岭土、煅烧的高岭土和二氧化硅中的一个或多个组分，其中在高岭土存在时，其包含平均粒径小于 2 微米且表面积大于 10 平方米/克的层状高岭土；在煅烧的高岭土存在时，其平均粒径小于 2 微米；在二氧化硅存在时，其平均粒径小于 5 微米；
5 将有机粘合剂体系加入该无机混合物中，捏和混合物，形成可挤出的混合物；
将可挤出的混合物挤出成形为基材生坯。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中至少一部分氧化铝由表面积大于 100 平方米/克、含量至少为无机原料混合物总重量的 2%的可分散的勃姆石组成。

10 34. 根据权利要求 32 所述的方法，其中二氧化硅至少为无机原料混合物总重量的 5%。

35. 根据权利要求 32 所述的方法，其中煅烧的高岭土的平均粒径小于 1 微米，表面积大于 10 平方米/克。

15 36. 根据权利要求 32 所述的方法，其中镁原料包含形态指数大于 0.9 且平均粒径小于 3 微米的片状滑石。

37. 根据权利要求 36 所述的方法，其中镁原料包含表面积大于 5 平方米/克的片状滑石。

38. 根据权利要求 32 所述的方法，其中层状高岭土的平均粒径小于 1 微米。

39. 根据权利要求 32 所述的方法，其中生坯是整块蜂窝体生坯。

超薄壁堇青石结构体的制造

5

本申请要求 Beall 于 1999 年 9 月 1 日提交的题目为“超薄壁堇青石结构体的制造”的美国临时申请 No. 60/151,856 的权益。

发明背景

10

1. 技术领域

本发明涉及用作催化剂载体的堇青石陶瓷体,具体涉及用作纯化汽车废气的起着通道壁超薄的堇青石体,以及一种制造这种超薄壁堇青石结构体的方法。

2. 相关技术描述

15 利用烃气体、汽油或柴油等烃类燃料的内燃机系统所释放出的废气会严重地污染大气。在这些废气中,许多污染物是烃类和含氧的化合物,而后者又包括氮氧化物(NO_x)和一氧化碳(CO)。许多年来,汽车工业一直设法减少汽车发动机系统的污染物排放量,在 1970 年代中期有了装备有催化转化器的第一批汽车。

20 堇青石基材,通常是蜂窝体形式,长期起来一直适合作为基材来承载汽车上催化转化器的催化活性组分,其部分原因是因为堇青石陶瓷具有良好的耐热冲击性。从含有氧化镁、氧化铝和二氧化硅的矿物原料混合物(如粘土和滑石)制造堇青石(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)陶瓷是众所周知的。这些方法在美国专利 2,684,919 中有所描述。美国专利 No. 3,885,977 中公开了从粘土/滑石批料制造耐热冲击性堇青石蜂窝陶瓷的方法,该方法是对该批料进行挤压,然后烧结挤出物,提供沿至少一个轴膨胀系数非常低的陶瓷。

25 为了优化堇青石基材的性质,提高其作为催化剂载体的实用性,生产商作了不断的研究。具体是,生产商不断地努力试图开发出壁厚越来越小的堇青石蜂窝体基材。由于立法对汽车市场的催化转化器转化效率的要求提高,因此对于壁非常薄的堇青石体的要求也在增加。较薄的壁减少了基材的质量,从而使其点燃时间更迅速。另外,在不增加基材质量的情况下可获得更大的几何表面积。薄壁基材的另一个优点是可获得
30 较低的背压。

然而,与几何结构常规的蜂窝体基材相比,壁非常薄的基材的生产非常困难。现已发现,当用常规的挤出装置来生产壁厚小于 100 微米的蜂窝陶瓷体(即超薄壁陶瓷

体)时,蜂窝挤出物壁上的破裂(即不含陶瓷材料的区域)数目非常多。认为陶瓷材料中产生这些破裂是由于挤出材料中的一个或多个颗粒堵塞了挤出模头中的狭缝,使得该区域的批料流动受到限制。破裂数随着狭缝宽度的减少而增加,如果狭缝宽度很窄,那么堵塞的通道数会多得使挤出物不能聚集在一起,而是挤出了多股小的材料。

- 5 另外,湿的挤出物支持其自身重量的能力很小,使得壁非常薄的蜂窝陶瓷制品的挤出很困难。结果,由于薄壁强度较低,制品塌陷很常见。

在壁非常薄的蜂窝陶瓷制品的挤出过程中,另一个困难是模头狭缝宽度的细小差异会产生批料流速差异的问题。这种有差异的流速会导致蜂窝体通道结构变形。

- 10 因此,本领域中非常希望能找到一种克服上述常规方法缺点的制造超薄壁堇青石的方法和可用常规挤出装置来进行的方法。

发明概述

- 因此,本发明的主要目的是提供一种改进的制造超薄壁堇青石陶瓷的方法,该方法在陶瓷制品中产生的不连续非常少(如果有的话),而且可用常规的挤出装置/模头来进行。现已发现,当采用某些原料组合时,原料在挤出通过狭缝时会部分排列形成有取向的平面。具体地说,现已发现片状的滑石和粘土原料在用于制造堇青石蜂窝结构时,在挤出后形成了与壁方向大致平行的原料取向平面。因此,表现出有此取向的原料结构的生坯表现出各向异性的收缩性;在垂直于取向平面的方向上(即壁厚方向上)的收缩程度高于其它方向(例如径向和轴向)上的收缩。

- 20 更具体地说,本发明涉及一种用来制造以堇青石作为其主要相的基材的可塑化的原料混合物,该混合物的化学组成包含,以重量百分数计,11-17%的氧化镁、33-41%氧化铝和 46-53%二氧化硅。原料混合物具体包含下列:(1)形态指数大于 0.8、用 Sedigraph 粒度分析仪(Micromertics 公司)测得的平均粒径小于约 10 微米的片状滑石;(2)形成氧化铝的原料,它包含平均粒径小于约 5 微米的选自 α 氧化铝、过渡型氧化铝、
25 氧化铝单氢氧化物(aluminum oxide monohydroxide)或三水氧化铝的氧化铝;和(3)平均粒径小于约 2 微米的层状高岭土、平均粒径小于约 2 微米且表面积大于约 10 平方米/克的煅烧的高岭土和/或平均粒径小于约 5 微米的二氧化硅中的一个或多个组分。

本发明还涉及包含上述原料混合物和有机粘合剂体系的可挤出的混合物。另外，本发明还涉及一种形成堇青石材料的生坯的制造方法，该方法包括：制备上述可塑化的原料混合物，在该混合物中加入有机粘合剂体系，将该混合物混合成可挤出的混合物，将该混合物挤出形成具有所需结构的基材生坯。干燥该生坯，烧结成具有堇青石作为其主要相的陶瓷基材。

附图简述

图 1 表示了一个典型的蜂窝陶瓷体，图中包括了蜂窝体在各个收缩方向的符号。

发明详述

10

本发明公开了壁非常薄的堇青石蜂窝片的制造方法。具体地说，本发明涉及将一种新的陶瓷混合料与粘合剂以及挤压赋形剂一起挤出形成蜂窝体的方法。在烧结经干燥的生坯产生堇青石相时，生坯发生各向异性的收缩，壁厚度的收缩比径向或轴向上的收缩多得多。图 1 中描述了上述收缩方向：壁厚方向(S_{w1} 和 S_{w2})、轴向(S_A)和径向(S_{R1} 、 S_{R2} 、 S_{R3})。超薄壁蜂窝体是通过使用一组原料来产生的，它使得：(1)生坯在烧结期间的整体收缩较大，较佳在 5-20%，更佳有 8-14%的径向收缩，和(2)收缩的各向异性程度高，使得垂直于壁平面上的收缩(通常为 10-40%)大于轴向或径向上的收缩；即，壁厚度与整体(径向/轴向)的收缩比大于 1.0，较佳的在 1.4-3.0 之间，该比例可大于 3.0。

15

在制造堇青石制品时，滑石和粘土原料颗粒通常是按产生前体的氧化铝和二氧化硅原料的比例来混合，结果得到的原料混合物的组成按重量百分数计为 11-17%MgO、33-41%Al₂O₃ 和 46-53%SiO₂ 的原料混合物。本发明决定采用片状、表面积高、且平均粒径小的原料。本发明提供了用于制备具有堇青石作为其主要相的基材的可塑化混合物。具体地说，可塑化混合物由具体包含下列的原料混合物制成：

20

(1)形态指数大于 0.8、用 Sedigraph 粒度分析仪(Micromertics 公司)测得的平均粒径小于约 10 微米的片状滑石；

25

(2)形成氧化铝的原料，它包含平均粒径小于约 5 微米的选自 α 氧化铝、过渡型氧化铝、氧化铝单氢氧化物或三水氧化铝的氧化铝；

(3)选自下列的一个或多个组分：平均粒径小于约 2 微米的层状高岭土、平均粒径小于约 2 微米且表面积大于约 10 平方米/克的煅烧的高岭土和/或平均粒径小于约 5 微米的二氧化硅。

30

本发明通过使用烧结收缩，克服了壁非常薄的基材的挤出所遇到的问题，从而获得壁非常薄的基质。如上所述，选择组合物材料，从而在烧结时产生各向异性的收缩，

其中在垂直于蜂窝结构壁平面(S_{w1} 和 S_{w2})上的收缩大于在轴向(S_A)或径向(S_{R1} , S_{R2} , S_{R3})上的收缩; 同样参见图 1。这样, 模头中就可采用较宽的狭缝, 从而使挤出缺陷更少, 这些缺陷例如是模头狭缝堵塞引起的壁破裂、流速不同而引起的通道变形、以及由于湿的挤出物中存在较厚的壁而引起的塌陷。然后以常规方法烧结经干燥的挤出物生坯, 5 5 在生坯烧结和致密化期间, 如果正确选用了原料, 则会发生很大的收缩, 尤其是在壁平面上。使壁平面的收缩尽可能地大于轴向或径向上的收缩是很重要的。轴向和径向上的高度收缩会引起烧结缺陷, 例如烧结裂缝和变形, 这些缺陷的避免是很重要的。

这种各向异性收缩使得挤出比用常规模头技术直接挤出非常薄的壁更容易, 生产模头的狭缝更厚。另外, 蜂窝体较低的轴向和径向收缩能最大程度地减少与高收缩相关的缺陷(如形状滞留和烧结裂缝)。

如上所述, 本发明涉及一种通过采用一组原料来制造超薄壁堇青石蜂窝体的方法, 这些原料使得(1)烧结期间生坯有较大水平的整体(轴向或径向)收缩, 较佳为 5-20%, 更佳为 8-14%, (2)引起各向异性的收缩, 其中壁平面上的收缩大于轴向或径向; 15 15 即, 壁厚与整体(径向/轴向)收缩比高于 1.0, 较佳在 1.4-3.0 之间。换句话说, 壁厚中的收缩是径向或轴向上收缩的 1.4-3 倍。

无机原料的选择对于实现所需收缩效果非常关键。材料的选择应当提供接近堇青石的化学计量。通过使用表面积非常大、粒径细的材料来实现大的收缩。对于这种应用而言, 最佳地是用表面积超过 100 平方米/克的可分散的勃姆石。勃姆石的用量应 20 20 大于批料的大约 5%(重量), 较佳大于约 10%(重量)。另外还可用表面积非常大(>50 平方米/克)的二氧化硅颗粒, 其用量宜大于约 5%(重量)。如果采用煅烧的粘土, 它应当非常细, 平均粒径宜小于 2 微米, 更佳小于 1 微米且表面积>10 平方米/克。

滑石和高岭土的选择对于实现壁平面各向异性收缩非常关键。认为片状滑石和粘土在挤出通过模头狭缝时在壁平面上取向, 其烧结过程中, 产生了不同的收缩, 即在 25 25 垂直于水合的硅酸盐片层结构基面的方向上有最大的收缩。可以认为, 此有差异的收缩是挤压过程时颗粒取向所引起的颗粒填充的各向异性而产生的, 从而使壁平面上的致密化程度高于垂直的两个方向(轴向和径向)。另外, 在烧结时, 如果颗粒取向排列在壁平面内, 在那里颗粒的大收缩方向垂直于基面, 使得基材壁厚的收缩程度大于 2 个垂直方向(径向和轴向)上的收缩, 则水合的滑石和高岭土颗粒的收缩各向异性能转 30 30 移给基材。为了有最大的收缩各向异性, 高岭石和滑石颗粒宜非常扁平, 以便在挤出期间使颗粒在壁平面内呈择优取向。对于滑石, 宜采用粗晶矿, 以便有最大的片状形态。形态指数衡量的扁平度(platiness)应大于 0.8, 更佳大于 0.9。另外, 滑石应是细的,

平均粒径应小于 5 微米，更佳的小于 3 微米，表面积大于 5 平方米/克。至于高岭石，它应是层离状的。如果它不是层离状的，则叠层会有非常小的纵横比，从而使平行于壁的基面取向困难。除了层离步骤外，粘土原料也应当细，以便有最大的收缩。平均粒径应小于约 2 微米，较佳是亚微米级的。表面积应大于 10 平方米/克。

- 5 形成二氧化硅的原料包括二氧化硅原料，如熔凝二氧化硅、胶态二氧化硅、结晶二氧化硅(如石英或方石英)，或氧化铝含量低的基本上没有碱的沸石。另外，形成二氧化硅的原料可包含在加热后形成游离二氧化硅的化合物，例如硅酸或硅有机金属化合物。

- 10 用于本发明的目的，形成氧化铝的原料是加热后会形成氧化铝的化合物。至于氧化铝原料，该材料可选自氧化铝、氢氧化铝、氧氢氧化铝(Al oxyhydroxide)及其组合。特别佳的原料是具有高度反应性的粒径约为 1 微米或更小的 α 氧化铝或氢氧化铝。更佳的形成氧化铝的原料具有大于 40 平方米/克的表面积，该原料包括选自“过渡型”或活化的氧化铝(如 γ 氧化铝)和氧氢氧化铝的化合物；较佳的原料包含勃姆石或假勃姆石。

- 15 本文所用的粘土指经煅烧的或未经煅烧的粘土，该粘土宜是高岭土。

- 20 镁原料包含片状滑石，该滑石表现出片状的颗粒形态，即该颗粒在两个尺寸上长、一个尺寸上短；即，该片状物的长度和宽度比其厚度大得多。较佳的是，该滑石具有的形态指数大于约 0.8。形态指数(参见美国专利 5,141,686)是衡量滑石扁平程度的指标。测定形态指数的一种典型的方法是将样品置于夹持器中，使片状粘土的取向在样品夹持器平面内最大。然后测定该取向的滑石的 x 射线衍射图。形态指数通过下列方程式半定量地将滑石的片状程度与其 XRD 峰强度关联起来：

$$M = \frac{I_x}{I_x + 2I_y}$$

其中 I_x 是(004)峰的强度， I_y 是(020)反射的强度。

- 25 在一混合步骤中充分混合构成塑化混合物的上述原料，产生密切混合的原料相，使热过程中的反应完全。混合时加入粘合剂体系，以帮助产生能成形的、能模塑并可挤出的混合物。用于本发明的较佳的粘合剂体系包含选自甲基纤维素、甲基纤维素衍生物及其混合物的纤维素醚粘合剂组分、表面活性剂组分(较佳的是硬脂酸或硬脂酸钠)和溶剂(包括水)。利用粘合剂体系获得了优异的结果，该粘合剂体系包含下列用量(假定无机物、形成氧化铝和二氧化硅的原料和滑石的原料混合物重量为 100 份)：约
30 0.2-2 重量份硬脂酸钠，约 2.5-6.0 重量份甲基纤维素或羟丙基纤维素粘合剂，约 20-50 重量份水。

将粘合剂体系的各组分与一定量无机粉末原料(例如滑石、形成氧化铝和二氧化硅的原料混合物)以合适的已知方式混合,制得例如能挤出成形为陶瓷体生坯的陶瓷材料和粘合剂体系充分混合的混合物。例如,粘合剂体系的所有组分可以预先相互混合,然后将该混合物加入陶瓷粉末原料中。在这种情况下,全部粘合剂体系可一次加入或以合适的时间间隔分批加入。或者,粘合剂体系的各组分可依次加入陶瓷原料中,或者可将粘合剂体系中两种或多种组分预先配制的混合物加入陶瓷粉末材料中。另外,粘合剂体系可以先与一部分陶瓷粉末原料混合。在这种情况下,将其余部分的陶瓷粉末加入制得的混合物中。在任何情况下,粘合剂体系都必须与预定部分的陶瓷粉末均匀混合。粘合剂体系和陶瓷粉末原料的均匀混合可用已知的捏和方法来实现。

10 然后,用任何已知的常规陶瓷成形方法(例如挤出、注模、粉浆浇注、离心浇注、压力浇注、干压等方法)将所得的稠而均匀的且可挤出的混合料形成生坯。为了制造适合用作催化剂载体的薄壁蜂窝体基材,通过模头挤出是较佳的。

在烧结前,用任何常规方法(例如热空气干燥或介电干燥)干燥制得的陶瓷生坯大约 5-20 分钟。然后,在足够的温度下将干燥的生坯烧结足够长的时间,得到含有堇青石作为其主要相的烧结陶瓷体。烧结条件可根据诸如生坯的具体组成和尺寸、设备特点等加工条件而异。然而,某种较佳的烧结条件如下:

15 将生坯加热至约 1380°C-1450°C 之间的温度,在该温度下保温约 6-16 小时,随后将生坯冷却至室温。

如上所述,本文所述混合物的主要用途是用来制备用作催化剂载体的高强度堇青石蜂窝体基材。尽管本发明在制造薄壁蜂窝体上特别适宜,但是所述混合物也可用来制造壁较厚的结构体。在蜂窝结构体上施加催化剂的方法以及在例如汽车废气系统中利用这些结构体的方法是本领域所熟知的。该混合物还可用来制备其它高强度的堇青石结构体,例如过滤器。

25 实施例

为了进一步描述本发明的原理,下面将描述根据本发明形成的几个陶瓷体例子以及几个对比例。然而,应当理解给予这些实施例仅仅是为了说明,本发明并不局限于这些例子。在不脱离本发明精神的条件下可对本发明作各种改动和变化。

实施例 1-5

30 表 I 中按重量百分数列出了适合形成得到具有堇青石作为其主要结晶相的陶瓷体的无机粉末混合料。实施例 1 和 4 为对比例;实施例 2-3, 5 为发明例。组合物 1-5 均通过将表 I 所列的指定的无机混合物各组分合并干混在一起而制得。在这些混合

物中加入适量有机粘合剂，然后将该中间混合物与去离子水进一步混合，形成塑化的陶瓷混合料。

表 I 中另外报道了实施例中所用的市售原料的各种性质，尤其是上述对于形成能表现出各向异性收缩的堇青石体而言重要的那些性质。该表中包括下列重要的原料特性：形态指数、表面积(平方米/克)和平均粒径(微米)。

在适合成形出 1.25 英寸直径(6.35 毫米)、4-8 英寸长、400 个通道/平方英寸(24.4 个通道/平方厘米)、通道壁厚为 2-4 密耳(0.20 毫米)的蜂窝基材的条件下，将各塑化混合物挤出通过挤出机。使 5 批组合物的陶瓷蜂窝体生坯充分干燥，除去可能存在的任何水或液相，随后进行充分的加热和烧结循环，除去挤出的棒和蜂窝体中的有机粘合剂体系并使其烧结。具体地说，将每类基材的生坯在 1405-1430°C 进行煅烧，保温约 10 小时；该煅烧条件适合形成具有堇青石作为主要相的陶瓷体。

表 I 中另外报道了从表中所报道的批料制得的陶瓷的所选性能。每一陶瓷体所包括的性能有径向和壁厚收缩以及所得的收缩比(壁厚/径向)。表中另外包括的是陶瓷棒在大约 25-800°C 温度范围内的热膨胀系数(CTE)($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)和经 Hg 孔隙度测定法测得的体积百分数孔隙度。

表 I

	1	2	3	4	5	6
粗晶滑石(粗)(6.2 微米)		40.38				
粗晶滑石(中等)(4.2 微米)			40.38			
粗晶滑石(细)(1.6 微米)					40.05	39.95
微晶滑石(细)(6.6)	40.38			40.05		
煅烧的粘土	19.25	19.25	19.25	19.09	19.09	24.73
生粘土	15.28	15.28	15.28	15.15	15.15	16.55
氧化铝(2-25m ² /g: 0.5-5 微米)	18.84	18.84	18.84	14.01	14.01	5.73
石英	6.25	6.25	6.25	6.2	6.2	2
勃姆石(180m ² /g)				5.49	5.49	11.05
滑石形态指数	0.72	0.92	0.92	0.72	0.92	0.92
收缩(径向)	3.8	2.5	2.4	5.5	6.1	11.3
收缩(壁厚)	2.1	4.6	4.7	3.1	11.9	22.7
收缩比(壁厚/径向)	0.55	1.84	1.96	0.56	1.95	2.01
CTE($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ RT-800 $^{\circ}\text{C}$)	5.8	5.0	6.2	4.7	5.3	3.5
总孔隙度(%)	36.0	40.3	39.0	35.0	39.6	25.8
中值孔径(微米)	4.3	3.7	2.5	3.9	2.1	0.9

表 I 中所列数据有助于说明某些原料组合能具有独特的收缩性能。表中包括的组合物采用了各种滑石粒径和形态。滑石形态或形状由滑石的最初来源决定。滑石沉积物有两类—微晶和粗晶。粗晶沉积物从细晶粒的白云石原料形成，而粗晶滑石由蛇纹石原料形成。微晶滑石的晶粒大小通常小于 5 微米，而粗晶滑石的平均晶粒大小通常超过 200 微米。来源于粗晶沉积物的滑石通常表现出非常扁平的形态，因为每个颗粒(其分布适合产生堇青石蜂窝体)是单晶。因此，片状颗粒形态由晶体习性决定。而来源于微晶沉积物的滑石可能具有其粒径超过其组成滑石晶体平均晶粒大小的颗粒。因此，这些颗粒是由许多集合在一起的晶粒形成的，其中这些晶粒通常具有相互随机的取向，因此由晶粒构成的颗粒的形态不一定由晶体习性确定。结果，微晶滑石的颗粒在各方向上尺寸差别不大，与粗晶滑石颗粒相比，看上去呈“块状”。

图 1 显示了几种组合物，表明滑石颗粒形态对蜂窝体收缩的各向异性程度的影响。当采用微晶滑石来源时，壁厚上的收缩等于或小于轴向和径向上的收缩。这对形成壁非常薄的堇青石蜂窝体没有帮助。然而，也可看到，当采用粗晶滑石时，壁厚上的收缩高于垂直方向上的收缩。壁厚收缩与径向收缩之比是含有微晶滑石的组合物情况下的几乎 4 倍。

还可看出，用可分散的勃姆石原料能提高生坯的总体收缩，但是看来并不影响壁厚收缩与径向收缩之比。

对于形成壁非常薄的堇青石蜂窝体最有吸引力的组合物是壁厚中有至少 5%、较佳有 8-14%收缩的那些组合物。那些组合物是本发明所述的组合物。

应当理解，尽管本发明已经根据某些描述性的具体实施方案作了描述，但是应当理解本发明并不局限于这些，因为在不脱离所附权利要求所限定的本发明精神和范围条件下可以作许多改变。

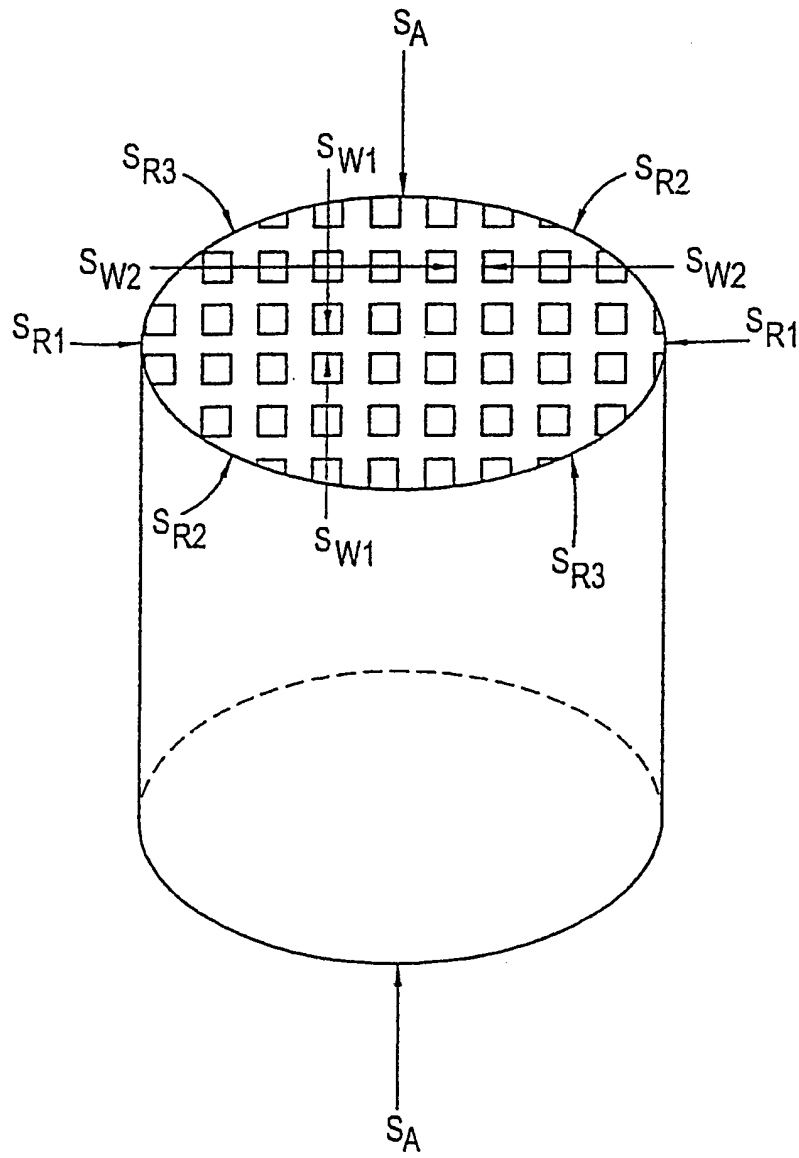


图 1