

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036484.4

[51] Int. Cl.

*C04B 35/195 (2006.01)*

*B01J 35/04 (2006.01)*

*B01D 39/20 (2006.01)*

*C04B 38/06 (2006.01)*

[43] 公开日 2007 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 101048352A

[22] 申请日 2005.10.25

[21] 申请号 200580036484.4

[30] 优先权

[32] 2004.10.29 [33] JP [31] 315326/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/019567 2005.10.25

[87] 国际公布 WO2006/046542 日 2006.5.4

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.24

[71] 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 富田崇弘 高桥香里 森本健司  
野口康

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司  
代理人 雒纯丹

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

蜂窝结构体的制造方法以及蜂窝结构体

[57] 摘要

本发明涉及一种蜂窝结构体的制造方法，该方法包括将含有由堇青石形成材料组成的成形用调合物和有机粘结剂的坯土成形为蜂窝形状，来制作蜂窝成形体；将该蜂窝成形体进行烧成，从而得到蜂窝结构体，其中，成形用调合物含有 2 种以上的至少含滑石(第 1 含镁物质)的含镁物质，在含镁物质中，除了滑石以外的含镁物质(第 2 含镁物质)的平均粒径在  $4\mu\text{m}$  以下。本发明提供了一种即使坯土中有机物的含量较少时，仍可得到成形良好的蜂窝结构体的蜂窝结构体制造方法以及蜂窝结构体。

1. 一种蜂窝结构体的制造方法，其特征为，该方法包括：将含有由堇青石形成材料组成的成形用调合物和有机粘结剂的坯土成形为蜂窝形状，从而制作成蜂窝成形体，将所述蜂窝成形体进行烧成，得到蜂窝结构体；

其中，所述成形用调合物含有2种以上的含镁物质，所述含镁物质至少包含滑石（第1含镁物质）；

所述含镁物质中，除了滑石以外的含镁物质（第2含镁物质）的平均粒径在 $4\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述有机粘结剂的含有量相对于所述成形用调合物的总量为3质量%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述成形用调合物中，相对于所述第1含镁物质和所述第2含镁物质的总量，含有40质量%以下的所述第2含镁物质。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述第2含镁物质为选自由氢氧化镁、氧化镁、碳酸镁、除滑石以外的硅酸镁盐以及铝酸镁盐组成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，所述成形用调合物中，含有高岭土、氧化铝、氢氧化铝及二氧化硅。

6. 由权利要求1~5中任一项所述的蜂窝结构体的制造方法得到的蜂窝结构体。

7. 根据权利要求6所述的蜂窝结构体，其中，热膨胀系数为 $1.7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以下。

## 蜂窝结构体的制造方法以及蜂窝结构体

### 技术领域

本发明涉及蜂窝结构体的制造方法以及蜂窝结构体。更具体的，涉及一种即便在坯土中的有机物含量较少时，仍可得到成形良好的蜂窝结构体的蜂窝结构体制造方法，以及由此方法得到的蜂窝结构体。

### 背景技术

为了捕集含有机动车废气以及废弃物焚烧时产生的燃烧废气等、尘埃和其它粒子状物质，尤其是为了利用担载的催化剂来吸着·吸附上述废气中的 $\text{NO}_x$ 、CO以及HC等，使用由陶瓷构成的蜂窝结构体。在这种蜂窝结构体中，作为耐热冲击性优异的结构体，使用堇青石类蜂窝结构体（例如参考日本特许文献1，2）。

作为这种堇青石类蜂窝结构体的制造方法，例如，将陶瓷原料（成形用调合物）、水、有机粘结剂等进行混炼，挤出成形可塑性提高的坯土，经过干燥、烧成，这种陶瓷结构体的制造方法已被公开（例如，参考日本特许文献3）。按照这个方法，使坯土中含有有机粘结剂，因为，仅采用陶瓷原料粉末和水的话，这样成形时，有很大可能得不到必要的可塑性和保形性，因此，要添加有机粘结剂等来提高成形性。

特许文献1：日本特开平11-92214号公报

特许文献2：日本特开平11-100259号公报

特许文献3：日本特许第3227039号公报

### 发明内容

赋予可塑性和保形性的有机粘结剂的添加量越多，越能提高堇青石类蜂窝结构体的成形性。但是，由于有机粘结剂在烧成时烧掉，因此，当有机粘结剂的添加量较多时，有机粘结剂在成形时所占据的空间成为缺陷。因此，有机粘结剂的添加量增大时，伴随有蜂窝结构体中的缺陷数增加，从而出现蜂窝结构体的机械强度下降的问题。另外，大型的蜂窝结构体，由于有机粘结剂在烧成

中燃烧时，燃烧热造成蜂窝结构体内部比外部温度高，蜂窝结构体的内外温度差导致产生较大的热应力，由此导致经常发生裂纹等缺陷。因此，不仅蜂窝结构体的机械强度下降，而且生产率大幅下降的问题会产生。而且，在烧成时，由于有机粘结剂燃烧时生成的  $\text{CO}_2$  和有害气体排放到大气中，因此导致出现大气污染、地球变暖等环境方面的大问题。

鉴于上述问题，本发明的特征为，提供一种即使坯土中的有机物，特别是有机粘结剂的含量很少时，仍可得到成形良好的蜂窝结构体的蜂窝结构体制造方法，以及由此方法得到的蜂窝结构体。

为了解决上述课题，根据本发明，提供以下的蜂窝结构体制造方法以及蜂窝结构体。

[1] 一种蜂窝结构体的制造方法，该方法包括，将含有由堇青石形成材料组成的成形用调合物和有机粘结剂的坯土成形为蜂窝形状，从而制作成蜂窝成形体，将前述蜂窝成形体进行烧成得到蜂窝结构体；其中，前述成形用调合物含有2种以上的含镁物质，所述含镁物质至少包含滑石（第1含镁物质）；前述含镁物质中，除了滑石以外的含镁物质（第2含镁物质）的平均粒径在  $4\mu\text{m}$  以下。

[2] [1]所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，前述有机粘结剂的含有量相对于前述成形用调合物的总量为3质量%以下。

[3] [1]或[2]所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，前述成形用调合物中，相对于前述第1含镁物质和前述第2含镁物质的总量，含有40质量%以下的前述第2含镁物质。

[4] [1]~[3]中任一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，前述第2含镁物质是选自氢氧化镁、氧化镁、碳酸镁、除滑石以外的硅酸镁盐类以及铝酸镁盐类中的至少一种。

[5] [1]~[4]中任一项所述的蜂窝结构体的制造方法，其中，前述成形用调合物中，含有高岭土、氧化铝、氢氧化铝及二氧化硅。

[6] 由[1]~[5]中任一项所述的蜂窝结构体制造方法得到的蜂窝结构体。

[7] [6]所述的蜂窝结构体，其热膨胀系数为  $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  以下。

根据本发明的蜂窝结构体的制造方法，在成形用调合物中，由于作为用于

形成堇青石的镁源，含有滑石（第1含镁物质）和平均粒径 $4\mu\text{m}$ 以下的规定的第2含镁物质，所以坯土中有机粘结剂的含量即便很少也能提高成形性。根据此方法，可以实现蜂窝成形体成形良好，并得到高品质的蜂窝结构体。

#### 具体实施方式

##### 实施本发明的最佳方式

以下内容具体说明实施本发明的最佳方式（以下称为实施方式），但本发明并不仅限于以下的实施方式，在不脱离本发明的宗旨范围内，基于本领域技术人员的一般知识，对设计加以适当的变化、改良等均应当理解为本发明。

本发明的蜂窝结构体的制造方法为，将含有由堇青石形成材料组成的成形用调合物的坯土成形为蜂窝形状，来制作蜂窝成形体，将该蜂窝成形体进行烧成，得到蜂窝结构体，其中，上述成形用调合物含有2种以上的至少含有滑石（第1含镁物质）的含镁物质，上述含镁物质中，除了滑石以外的含镁物质（第2含镁物质）的平均粒径在 $4\mu\text{m}$ 以下。并且，相对于成形用调合物的总量上述有机粘结剂的含量比率优选为3质量%以下。

本发明中，上述由堇青石形成材料组成的成形用调合物是，为了在烧成时形成堇青石，调合规定的陶瓷原料而达到与堇青石相同的组成（堇青石组成）。堇青石优选的组成，例如，以 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ 为例。另外，作为第1含镁物质的滑石和第2含镁物质成为上述堇青石的镁源（在与镁一起还含有铝或硅的情形下，既是镁源同时也是铝或硅源）。

成形用调合物中，作为镁源，通常情况下，优选使用滑石（ $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ）。这样，可以减小所得到堇青石的热膨胀系数。但是，滑石由于表面呈疏水性因而有不被水浸润的性质。将成形用调合物用水混炼制成坯土，使用这样的坯土挤出成形时，像这种具有不被水浸润的性质的原料含量较多时，成形性就会变差，得到的蜂窝结构体发生变形，或有裂纹形成或有毛刺（ササクレ）产生。因此，使用与滑石的调合比率对应量的有机粘结剂可望提高成形性，由于有机粘结剂是导致蜂窝结构体强度低以及环境污染的原因，因此优选尽可能减少有机粘结剂的使用量。

本发明的蜂窝结构体制造方法中，为了降低这种有机粘结剂的使用量的同时提高蜂窝结构体的成形性，减少滑石的添加量，代之以使用平均粒径较小的

镁源（第2含镁物质）。并且，第2含镁物质与滑石相较，优选更易被水浸润。使用易被水浸润的第2含镁物质，由于提高了坯土的可塑性，成形性可得到改善，而且，第2含镁物质起到保持蜂窝成形体形状的保形剂的作用。由此，可以制造高品质的蜂窝结构体。

这里，作为衡量各种物质对于水的浸润性的指标，例如可以为接触角。所谓接触角，即静止液体的自由表面在接触固体壁面（表面）的位置处液面与固体面之间的形成的角（取液体内部的角），接触角越小越容易被浸润。粉体接触角被定义成下文所示的“表观接触角”，引用该接触角作为浸润性的指标。

“表观接触角”为，在将被试粉体单轴加压形成（ $10^4\text{N}/\text{cm}^2$ ）的颗粒（ $\phi 20\text{mm} \times t5\text{mm}$ ）上，滴上蒸馏水液滴（ $0.1\text{cm}^3$ ），利用摄像机拍下颗粒上的液滴的样子。液滴接触在颗粒上后立刻对液滴的形状进行解析，测定接触角，将其作为“表观接触角”。各种含镁物质的接触角为，滑石  $40 \sim 70^\circ$ ，氢氧化镁  $5 \sim 35^\circ$ ，氧化镁  $7 \sim 35^\circ$ ，碳酸镁  $8 \sim 35^\circ$ ，硅酸镁盐  $10 \sim 38^\circ$ ，铝酸镁盐  $5 \sim 37^\circ$ 。第2含镁物质的“表观接触角”的值优选为不到  $40^\circ$ ，更优选为  $35^\circ$  以下。

第2含镁物质，使用粉体，其平均粒径为  $4\mu\text{m}$  以下，优选为  $3.5\mu\text{m}$  以下，更优选为  $3.0\mu\text{m}$  以下。若大于  $4\mu\text{m}$ ，则烧成形成堇青石时，难以得到堇青石单相，并且，得到的堇青石（蜂窝结构体）的热膨胀系数变大。平均粒径是按照激光衍射散射法（依据 JIS R 1629 标准）测定的值。

第2含镁物质优选为选自由氢氧化镁（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）、氧化镁（ $\text{MgO}$ ）、碳酸镁（ $\text{MgCO}_3$ ）、除了滑石以外的的硅酸镁盐以及铝酸镁盐组成的组中的至少一种物质，更优选为选自由氢氧化镁、氧化镁以及碳酸镁组成的组中的至少一种物质。这里，由于与滑石相比，任意一种物质都比較容易被水浸润，所以可提高成形性。滑石以外的硅酸镁盐可以例举出，顽辉石（ $\text{MgSiO}_3$ ）以及镁橄榄石（ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ）等。另外，铝酸镁盐可以尖晶石（ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ）为例。

成形用调合物中含有的第1含镁物质和第2含镁物质的含量比率优选为，第2含镁物质相对于第1含镁物质和第2含镁物质的合计含量为40质量%以下，更优选为30质量%以下。若大于40质量%，则烧成形成堇青石时难以得到堇青石单相，另外，得到的堇青石（蜂窝结构体）的热膨胀系数变大。

作为第1含镁物质的滑石，通常使用为粉体，虽然对其平均粒径不作特别

限定，但优选为 0.1 ~ 50 $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.5 ~ 40 $\mu\text{m}$ 。

本发明实施方式的蜂窝结构体制造方法中，作为成形用调合物中所含的物质，除上述第 1 含镁物质和第 2 含镁物质之外，作为成形用调合物整体可以适宜选择使用能成为堇青石组成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 的物质。例如，优选含有高岭土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氢氧化铝 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )。除了这些物质以外，也可使用莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、勃姆石 ( $\text{AlOOH}$ )、煅烧高岭土等等。

本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，通过将上述第 1 含镁物质、第 2 含镁物质等原料混合得到由堇青石形成材料组成的成形用调合物。混合装置可以使用通常用来混合粉体的装置。

在本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，在成形用调合物中加入有机粘结剂后进行混炼，从而制成坯土，优选的是，除了有机粘结剂以外，还加入造孔剂、表面活性剂等有机物和水后进行混炼，从而制成坯土。

有机粘结剂在提高坯土的可塑性、成形性的同时，起到保持蜂窝成形体形状的保形剂的作用。一方面，有机粘结剂存在的问题有，在成形时有机粘结剂所占空间会成为缺陷，或者，蜂窝结构体上产生裂纹等缺陷，导致蜂窝结构体的强度较低，因此，有机粘结剂在坯土中的含量优选控制到最小限度。另外，从环境问题的角度出发，也优选将有机粘结剂的含量控制到最小限度。因此，在本发明中，有机粘结剂的含量比率，相对于总量的坯土，优选为 3 质量% 以下，更优选为 2.5 质量% 以下，特别优选为 2 质量% 以下。另外，也可以为 0 质量%。

作为这样的有机粘结剂，例如，可以列举出有机高分子。具体的，可举出羟丙氧基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧基甲基纤维素、聚乙烯醇等。有机粘结剂可以单独使用 1 种或将 2 种以上组合使用。

在本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，制造高气孔率的蜂窝结构体的情形下，优选在坯土种含有造孔剂。这样的造孔剂可以在蜂窝结构体中形成具有期望的形状、尺寸、分布的气孔，增大气孔率，从而可得到高气孔率的蜂窝结构体。作为这样的造孔剂，例如，可以列举出，石墨、小麦粉、淀粉、酚醛树

脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或发泡树脂（丙烯腈类发泡塑料等）等。这些物质形成气孔后，代之以自身烧掉。其中，从抑制CO<sub>2</sub>和有害气体的生成以及裂纹形成的角度出发，优选使用发泡树脂。另外，使用造孔剂的情形下，造孔剂的含量比率并无特别限定，但相对于坯土总量，优选为15质量%以下，更优选为13质量%以下。多于15质量%时，可能导致得到的蜂窝结构体强度较低。

本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，优选在坯土中含有表面活性剂。表面活性剂提高原料粒子分散性的同时也可在挤出成形时起到使原料粒子容易配向的作用。当然，也起到提高滑石粒子疏水性表面对于水的浸润性的作用。表面活性剂可以为阴离子型、阳离子型、非离子型、两性类型表面活性剂中的任意一种。可以列举出作为阴离子型表面活性剂的脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、聚羧酸盐、聚丙烯酸盐；作为非离子型表面活性剂的聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇（或山梨糖醇）脂肪酸酯等。特别的，从粒子配向性的角度考虑，优选为月桂酸钾。

另外，坯土中优选含有水作为分散介质。所含分散介质的比率可以按照使成形时坯土具有合适硬度来调节其量，相对于成形用调合物的总量，优选为10~50质量%。本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，通过使成形用调合物等中含水而进行混炼来制造坯土时，具有特别优异的效果。水作为分散介质时，由于一部分含镁物质（第2含镁物质）容易被水浸润，成形用调合物等对水具有较为良好的润湿性，因此，提高了成形性。

在本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，在成形用调合物中添加有机物（有机粘结剂、造孔剂、表面活性剂等）和水进行混炼从而制备坯土的方法无特别限制，例如，可举出使用捏合机、真空混炼机等的方法。

本实施方式的蜂窝结构体制造方法中，优选的，使用得到的坯土成形为蜂窝状，经过对其干燥，做成蜂窝成形体。制作的蜂窝成形体的形状并无特别限制，例如，可以举出，通过蜂窝状的隔壁来贯通二个端面之间，形成多个小室。在用于DPF等过滤器用途的情形下，小室端部优选两端面部分被交替地进行封孔。蜂窝成形体的整体形状不受特别限制，例如，可以圆筒状、四棱柱形、三棱柱形等为例。另外，蜂窝成形体的小室形状（垂直于小室形成方向的剖面

处的小室形状)并无特别限制,例如,可以为四角形、六角形、三角形等。

制作蜂窝成形体的方法并不特别限定,可以使用挤出成形、注射成形、加压成形等已经公知的方法。特别的,作为优选例子的方法是,使用具有所期望的小室形状、隔壁厚度、小室密度的模具挤出成形经上述调制的坯土的方法。干燥的方法不作特别限制,例如,可以为热风干燥、微波干燥、介电干燥、减压干燥、真空干燥、冷冻干燥等已经公知的干燥方法。特别的,就成形体整体能够迅速均匀的干燥这一点来考虑,优选将热风干燥和微波干燥或介电干燥组合使用的干燥方法。

本实施方式的蜂窝结构体制造方法中,烧成蜂窝成形体(正式烧成)之前也可以进行煅烧。所谓“煅烧”,是指通过燃烧除去蜂窝成形体中的有机物(粘结剂、造孔剂、表面活性剂等)的操作,也可以叫作脱脂、除去粘结剂等。一般的,由于有机粘结剂的燃烧温度为 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右、造孔剂的燃烧温度为 $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ 左右、表面活性剂的燃烧温度为 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右,所以预烧温度要在 $100\sim 800^{\circ}\text{C}$ 左右。煅烧时间不作特别限制,通常为 $1\sim 20$ 小时左右,本发明中,有机粘结剂的使用量可以减少,所以煅烧时间可以变短。具体的说,在 $0.5\sim 10$ 小时的范围内。由于上述原因,可以缩短制造时间,提高生产效率。

最后,对按上述所得的煅烧体进行烧成(正式烧成),由此得到蜂窝结构体。“正式烧成”意即使煅烧体的成形原料烧结而致密化,为确保得到规定强度而进行的操作。烧成条件(温度·时间)优选为,在 $1300\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 烧成陶瓷成形体,更优选为在 $1350\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 烧成。如果不到 $1300^{\circ}\text{C}$ ,则难以得到目的产物堇青石单相,超过 $1500^{\circ}\text{C}$ ,可能会发生熔融。另外,烧成的气体氛围例如可为大气氛围、任意比率下氧气和氮气混合后的气体氛围等。另外,优选在 $1\sim 12$ 小时左右进行烧成。

本发明的蜂窝结构体为按照上述蜂窝结构体的制造方法得到的,高品质(缺陷以及裂纹少,热膨胀系数小)的蜂窝结构体。

本发明的蜂窝结构体优选,热膨胀系数在 $1.7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以下,更优选为 $1.5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以下。大于 $1.7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 时,蜂窝结构体的耐热冲击性变差,使用时,可能发生热应力导致的破损。

实施例

以下,将根据本发明的实施例进行更具体的说明,但这里的实施例并不对本发明具有任何的限定作用。

(实施例 1~15)

将作为第 1 含镁物质的滑石和表 1 中所示的第 2 含镁物质(第 2 Mg 源)进行混合,使第 2 Mg 源的含量比率相对于滑石和第 2 Mg 源的合计量达到如表 1 所示的各个值(第 2 Mg 源的比率(质量%))。所用的第 2 Mg 源的平均粒径(粒径)( $\mu\text{m}$ )也如表 1 所示。这时,加入高岭土、氧化铝、氢氧化铝以及二氧化硅来调制堇青石形成材料(成形用调合物)。堇青石形成材料为烧成时可形成堇青石的组成的原料(材料)。平均粒径按照激光衍射散射法(依据日本标准 JIS R 1629)进行测定。

然后,就是按照表 1 中所示的相对于成形用调合物总量的值(有机粘结剂(质量%))在成形用调合物中来添加作为有机粘结剂的甲基纤维素,并且,添加相对于成形用调合物总量的 0.5 质量%的月桂酸钾作为表面活性剂,添加相对于成形用调合物总量的 30 质量%的水,进行混炼,得到坯土。

将得到的坯土制成小室结构,使用可形成小室隔壁为  $300\mu\text{m}$ 、小室数为 300 小室/英寸<sup>2</sup>(=46.5 小室/ $\text{cm}^2$ )的模具,挤出成形为蜂窝状。得到的蜂窝状的成形体无成形压力异常以及缺陷、裂纹。表 1 中示出该成形时的样子。然后,得到蜂窝成形体经过介电干燥后,利用热风干燥彻底干燥后,制作成蜂窝成形体,将得到的蜂窝成形体在大气氛围中于  $1420^\circ\text{C}$ 、经过 4 小时的烧成得到蜂窝结构体(实施例 1~15)。

[表 1]

	第 2 Mg 源	第 2 Mg 源的粒径 ( $\mu\text{m}$ )	第 2 Mg 源的比率 (质量%)	有机粘结剂 (质量%)	成形时的样子	热膨胀系数 ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )
实施例 1	MgO	1	5	2	良好	1.1
实施例 2	MgO	1	10	2	良好	1.3
实施例 3	MgO	1	20	2	良好	1.3
实施例 4	MgO	1	40	2	良好	1.4
实施例 5	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.6	5	2	良好	1.0
实施例 6	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.6	10	2	良好	1.2
实施例 7	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.6	20	2	良好	1.4
实施例 8	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.6	40	2	良好	1.4
实施例 9	MgCO <sub>3</sub>	1.2	5	2	良好	1.1
实施例 10	MgCO <sub>3</sub>	1.2	10	2	良好	1.2
实施例 11	MgCO <sub>3</sub>	1.2	20	2	良好	1.3
实施例 12	MgCO <sub>3</sub>	1.2	40	2	良好	1.5
实施例 13	MgO	1	50	2	良好	1.7
实施例 14	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.6	50	2	良好	1.6
实施例 15	MgCO <sub>3</sub>	1.2	50	2	良好	1.7
比较例 1	MgO	1	50	6	良好	2.0
比较例 2	MgO	5	40	6	良好	1.8
比较例 3	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.6	50	6	良好	1.9
比较例 4	Mg(OH) <sub>2</sub>	6	40	6	良好	1.8
比较例 5	MgCO <sub>3</sub>	1.2	50	6	良好	1.9
比较例 6	MgCO <sub>3</sub>	6	40	6	良好	2.0
比较例 7	MgO	5	40	2	压力上升	-
比较例 8	Mg(OH) <sub>2</sub>	6	40	2	压力上升	-
比较例 9	MgCO <sub>3</sub>	6	40	2	压力上升	-
比较例 10	无	-	-	6	良好	0.9
比较例 11	无	-	-	2	压力上升	-

对得到的蜂窝结构体的结晶相通过 X 射线衍射进行表征, 结果为, 堇青

石为主晶相。得到的蜂窝结构体的热膨胀系数如表 1 中所示,全部在  $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  以下。

(比较例 1~9)

将作为第 1 含镁物质的滑石和表 1 中所示的第 2 含镁物质(第 2 Mg 源)进行混合,使第 2 Mg 源的含量比率相对于滑石和第 2 Mg 源的合计量达到表 1 中所示的各个值(第 2 Mg 源的比率(质量%))。所用的第 2 Mg 源的平均粒径(粒径)( $\mu\text{m}$ )也如表 1 所示。这时,加入高岭土、氧化铝、氢氧化铝以及二氧化硅来混合调制成堇青石形成材料(成形用调合物)。

然后,就是按照表 1 中所示的相对于成形用调合物总量的值(有机粘结剂(质量%))在成形用调合物中来添加甲基纤维素作为有机粘结剂,并且,分别添加相对于成形用调合物总量的 0.5 质量%的月桂酸钾作为表面活性剂,和相对于成形用调合物总量的 30 质量%的水,混炼后,得到坯土。

将得到的坯土制成小室结构,使用可形成小室隔壁为  $300\mu\text{m}$ 、小室数为 300 小室/英寸<sup>2</sup>( $=46.5$  小室/ $\text{cm}^2$ )的模具,挤出成形为蜂窝状。虽然比较例 1~6 中得到的蜂窝状的成形体无成形压力异常以及缺陷、裂纹,但比较例 7~9 中,可发现成形压力异常(压力上升),得不到成形体。表 1 中示出该成形时的样子。然后,得到的蜂窝成形体经过介电干燥后,利用热风干燥彻底干燥后,制作成蜂窝成形体,得到的蜂窝成形体在大气氛围中于  $1420^\circ\text{C}$ 、经过 4 小时的烧成得到蜂窝结构体。

将得到的蜂窝结构体的结晶相通过 X 射线衍射进行表征,结果为,堇青石为主晶相。得到的蜂窝结构体的热膨胀系数如表 1 中所示,全部大于  $1.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

(比较例 10、11)

通过在作为第 1 含镁物质的滑石中添加高岭土、氧化铝、氢氧化铝以及二氧化硅后,调制成堇青石形成材料(成形用调合物)(不使用第 2 含镁物质)。

然后,就是按照表 1 中所示的相对于成形用调合物总量的值(有机粘结剂(质量%))在成形用调合物中来添加甲基纤维素作为有机粘结剂,并且,分别添加相对于成形用调合物总量的 0.5 质量%的月桂酸钾作为表面活性剂,添加相对于成形用调合物总量的 30 质量%的水,混炼后,得到坯土。

将得到的坯土制成小室结构，使用可形成小室隔壁为  $300\mu\text{m}$ 、小室数为 300 小室/英寸<sup>2</sup> ( $=46.5$  小室/ $\text{cm}^2$ ) 的模具，挤出成形为蜂窝状。虽然比较例 10 中得到的蜂窝状的成形体无成形压力异常以及缺陷、裂纹，但比较例 11 中，发现成形压力异常（压力上升），得不到成形体。表 1 中示出该成形时的样子。然后，将得到蜂窝成形体经过介电干燥后，利用热风干燥彻底干燥后，制作成蜂窝成形体，得到的蜂窝成形体在大气氛围中于  $1420^\circ\text{C}$ 、经过 4 小时的烧成得到蜂窝结构体。

将得到的蜂窝结构体的结晶相通过 X 射线衍射进行表征，结果为，堇青石为主晶相。得到的蜂窝结构体的热膨胀系数如表 1 中所示，在  $1.7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  以下。

工业上利用的可能性

本发明在化学、电力、钢铁、工业废弃物处理等各种领域中，以作为防止环境污染、地球变暖的对策，可有效地用于生产各种分离·净化装置中适用的蜂窝结构体。