[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C04B 35/195
C04B 35/64

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98116695.4

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139552C

[22] 申请日 1998.7.28 [21] 申请号 98116695.4

[30] 优先权

[32] 1997. 7.28 [33] US [31] 053973

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 E·E·科尼利厄斯

G·A·默克尔

审查员 徐东勇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

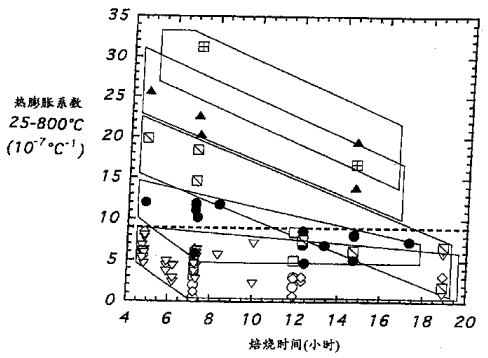
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 1 页

[54] 发明名称 快速焙烧堇青石物体的方法

[57] 摘要

通过提供滑石、经焙烧的滑石、生成 MgO 的组分、铝酸镁尖晶石、生成 SiO_2 的组分、生成 Al_2O_3 的组分、高岭土、经焙烧的高岭土和/或富铝红柱石这些原材料生产堇青石物体。R 数值应约小于 1.207。将原料与有效量赋形剂和成形助剂混合，形成塑性混合物。将混合物成形为生坯，干燥该生坯，然后以至少约 70℃/小时的平均加热速度将生坯从室温加热至约 1360－1435℃的最高温度，并在此最高温度保持约 0.05－18 小时。生产的物体主要含堇青石，在约 25－800℃的平均热膨胀系数在至少一个方向上小于约 9×10^{-7}/℃。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1.一种生产堇青石物体的方法，该方法包括：

a)提供形成堇青石原料的组合，这些组合选自(1)由滑石、生成MgO的组分和高岭土组成的组合，(2)由滑石、尖晶石和高岭土组成的组合，(3)由滑石、尖晶石、高岭土和经焙烧的高岭土组成的组合，(4)由滑石、高岭土和平均粒度不大于3.0微米和/或比表面积不小于3米^2/克的生成Al_2O_3的组分组成的组合，(5)由滑石、高岭土、平均粒度不大于3.0微米和/或比表面积不小于3米^2/克的生成Al_2O_3的组分和经焙烧的高岭土组成的组合，或(6)由滑石、生成MgO的组分、高岭土和粒度不大于3.0微米和/或比表面积不小于3米^2/克的生成Al_2O_3的组分组成的组合，

应选择原料使R数值小于1.207，这里的R定义为等于：

0.253×重量%的富铝红柱石粉末

+0.278×重量%的SiO_2粉末

+0.00590×重量%的SiO_2粉末×重量%的尖晶石粉末

-0.0193×重量%的SiO_2粉末×在最高温度下的保温时间

-0.348×在最高温度下的保温时间

-0.00237×从25℃至1275℃的平均加热速度

+0.0736×重量%αAl_2O_3粉末×αAl_2O_3粉末的平均粒度

+0.0892×重量%$Al(OH)_3$粉末×$Al(OH)_3$粉末的平均粒度

-0.215×重量%可分散的高表面积的生成Al_2O_3组分

+2.392×$\log_{10}$(1+重量%形成MgO的组分×重量%经焙烧的高岭土)；

其中平均粒度以微米，时间为小时，温度以℃，平均加热速度以℃/小时计；

b)将原料与有效量的赋形剂和成形助剂充分混合，形成塑性混合物；

c)将所述的原料成形为生坯；

d)干燥该生坯；

e)以至少70℃/小时的平均加热速度将所述的生坯从室温加热至1360-1435℃的最高温度，并在所述的最高温度保温0.05-18小时，从室温到在最高温度保温结束的总加热时间为4.5-20小时，这样就生产出主要含堇青石的物体，其在25-800℃的平均热膨胀系数在至少一个方向上小于9×10^{-7}/℃。

2.如权利要求1所述的方法，其特征在于原料是选自第二种组合和第四种组合的组合提供的，其中高岭土的粒度至少为3微米。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于按第五种组合提供原料。

4.如权利要求 3 所述的方法，其特征在于经焙烧的高岭土含有至少 1%的富铝红柱石晶体。

5.如权利要求 3 所述的方法，其特征在于生成 Al_2O_3 的组分的平均粒度不大于 1.5 微米和/或比表面积不小于 5 米 ^{2}/克。

6.如权利要求 3 所述的方法，其特征在于滑石的平均粒度不大于 4.0 微米。

7.如权利要求 6 所述的方法，其特征在于滑石的平均粒度不大于 2.5 微米。

8.如权利要求 3 所述的方法，其特征在于高岭土的平均粒度不大于 2 微米。

9.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于按第三种组合提供原料，并且经焙烧的高岭土含有至少 1 重量%的富铝红柱石晶体。

10.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于平均加热速度至少为 200℃/小时。

11.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于总的加热时间不超过 15 小时。

12.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的总加热时间不超过 10 小时。

13.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于通过挤压使原料成形。

14.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述的原料被挤压成为蜂窝结构。

快速焙烧堇青石物体的方法

本发明要求在 1997 年 7 月 28 日提出，申请号为 60/053,973，题目为“快速焙烧堇青石物体的方法”的临时性申请的优先权。

本发明涉及一种堇青石物体的生产方法，该方法减少了生产低膨胀物体所需的焙烧时间．具体而言，该物体是通过挤压形成的，该物体有蜂窝式结构。

具有蜂窝式结构的堇青石物体特别适合于作为用于转化汽车排气催化剂的基材，例如作为柴油机颗粒过滤器或作为再生器的芯子，而又不限于此类用途．因为堇青石具有优良的抗热冲击性，所以对于上述这些用途是很有利的．抗热冲击性与热膨胀系数(CTE)成反比．即热膨胀系数低的蜂窝体具有优良的抗热冲击性，因此能经受使用中很大的温度变动。

虽然矿物堇青石固有的 CTE 较低(约 17 × 10^{-7}/℃(25-800 ℃))，但是通过一些简单或复杂的天然原料或合成原料(如，高岭土+滑石+氧化铝；氧化镁+氧化铝+硅石；尖晶石+硅石)的反应形成的堇青石陶瓷，其 CTE 则低得多．达到这样的低膨胀取决于与堇青石的晶核形成和晶体生长有关的三个微结构特征：微裂纹、晶体取向和残余相．微裂纹则取决于堇青石热膨胀沿其晶轴的各向异性．焙烧后冷却期间产生的热应力导致形成微裂纹．再次加热时，微裂纹的封闭为陶瓷体的一部分热膨胀提供了空间，致使其整体 CTE 有所减少．陶瓷体热膨胀曲线上的滞后现象证明陶瓷体中存在微裂纹。

煅烧期间堇青石晶体非无规则取向的形成也会影响热膨胀．挤压生成堇青石的批料成为蜂窝体时，使片状和板状的原料呈直线排列或分层，这又导致堇青石晶体生长的情况是使堇青石晶体的负膨胀 c 轴位于蜂窝体窝穴壁的平面上．这种微结构体特征进一步使在蜂窝轴向和径向两个方向上的 CTE 下降．堇青石晶体以其 c 轴在窝穴壁平面上取向的程度可用焙烧后这些壁表面的 X 射线衍射(XRD)来测定．具体而言，焙烧后窝穴壁的表面决定了从堇青石晶体(根据六方指数标定)的(110)和(002)反射的 XRD 强度．(110)反射强度即 I(110)与 c 轴位于窝穴壁平面的晶体分数成正比，而(002)反射强度，即 I(002)与垂直于窝穴壁生长的晶体的分数成正比．用下面的关系式定义“I 比值”：

$$I\text{比值}=\frac{I(110)}{I=I(110)+I(002)}$$

I 比值范围为从 0.0(物体所有的堇青石晶体的取向是其 c 轴垂直于窝穴壁)到 1.00(物体中所有堇青石晶体的 c 轴在窝穴壁的平面上)。经试验已经发现，堇青石晶体无规则取向的物体，其 I 比值约等于 0.655 。

要获得低 CTE 的堇青石物体，最后必须使生成堇青石的原料的反应基本上完成，使得煅烧后在物体内存在的残余的高膨胀相，如玻璃、方英石、富铝红柱石、氧化铝、尖晶石和假蓝宝石的量尽可能少。

因此，低热膨胀的堇青石物体的形成取决于堇青石原料的成核和其随后的晶体生长。可以在焙烧规程和原料种类之间进行权衡选定，使得经长时间焙烧生产低 CTE 陶瓷的批料，若经短时间焙烧会导致高膨胀，反之亦然。具体而言，缩短焙烧时间可能导致某些批料的反应不完全，结果由于存在残余的高膨胀相而导致 CTE 升高。而加快焙烧速度和缩短焙烧时间也可能会使其他一些批料(只要形成堇青石的反应接近完成)因增加微裂纹的量而减少热膨胀。

目前，生成堇青石的蜂窝陶瓷的焙烧，是以平均约 30-70 ℃/小时加热速度从 25 ℃加热至最高温度，而在某些特定加热阶段的加热速度为 10 - 200 ℃/小时。最高温度下的保温时间约为 6 至 12 小时，总的焙烧时间超过约 25 小时。

总焙烧时间小于 20 小时，最好小于 10 小时来生产低热膨胀堇青石物体的方法有许多好处，例如能更有效地使用设备、能耗较低，且产率较高。

本发明的一个方面是提供一种生产堇青石物体的方法，该方法用到的生成堇青石的原料，例如包括滑石、经焙烧的滑石、生成 MgO 的组分、铝酸镁尖晶石、生成 Al_2O_3 的组分、高岭土、经焙烧的高岭土和/或富铝红柱石，务使 R 数值约小于 1.207 。 R 的定义是

0.253(重量％富铝红柱石粉末)

+0.278(重量％ SiO_2 粉末)

+0.00590(重量％ SiO_2 粉末)(重量％尖晶石粉末)

-0.0193(重量％ SiO_2 粉末)(在最高温度下的保温时间)

-0.348(在最高温度下的保温时间)

-0.00237(从 25 ℃至 1275 ℃的平均加热速度)

+0.0736(重量％ αAl_2O_3 粉末)(αAl_2O_3 粉末的平均粒度)

+0.0892(重量％ $Al(OH)_3$ 粉末)($Al(OH)_3$ 粉末的平均粒度)

-0.215(重量％可分散的高表面积的生成 Al_2O_3 组分)

+2.392($\log_{10}$(1+(重量%生成 MgO 的组分)(重量%经焙烧的高岭土)))。

将原料与有效量的赋形剂和成形助剂充分混合成为塑性混合物。用此混合物成形为生坯，然后干燥之，以至少约 70℃/小时的平均加热速度将生坯从室温加热至最高温度(约 1360-1435℃)，在最高温度保持约 0.05-18 小时。从室温到在最高温度下保温时间结束的总加热时间约为 4.5-20 小时。这样制得的物体主要含堇青石，其平均热膨胀系数(从约 25-800℃)在至少一个方向上小于约 9×10^{-7}/℃。

图 1 是由各种原材料组合生产的堇青石物体的 CTE 与焙烧时间的关系图。

本发明涉及生产一种堇青石物体的方法，这种堇青石物体在约 25-800℃，三个正交方向的至少一个方向上的平均热膨胀系数(CTE)不超过约 9×10^{-7}/℃，该方法的步骤是混合含镁、铝和硅的原料，通过如挤压方法制成生坯，以至少约 70℃/小时的平均加热速度从室温加热该生坯至最高温度(T_{Max})(约 1360-1435℃)，在最高温度下保持即保温约 0.05-18 小时，而从室温到在最高温度保温结束的总加热时间约为 4.5-20 小时。

一种生产堇青石物体的方法，该方法包括：

a)提供形成堇青石原料的组合，这些组合选自(a)由滑石、生成 MgO 的组分和高岭土组成的组合，(b)由滑石、尖晶石和高岭土组成的组合，(c)由滑石、尖晶石、高岭土和经焙烧的高岭土组成的组合，(d)由滑石、高岭土和平均粒度不大于 3.0 微米和/或比表面积不小于 3 米^2/克的生成 Al_2O_3 的组分组成的组合，(e)由滑石、高岭土、平均粒度不大于 3.0 微米和/或比表面积不小于 3 米^2/克的生成 Al_2O_3 的组分和经焙烧的高岭土组成的组合，或(f)由滑石、生成 MgO 的组分、高岭土和粒度不大于 3.0 微米和/或比表面积不小于 3 米^2/克的生成 Al_2O_3 的组分组成的组合，

应选择原料使 R 数值小于 1.207，这里的 R 定义为等于：

0.253×重量%的富铝红柱石粉末

+0.278×重量%的 SiO_2 粉末

+0.00590×重量%的 SiO_2 粉末×重量%的尖晶石粉末

-0.0193×重量%的 SiO_2 粉末×在最高温度下的保温时间

-0.348×在最高温度下的保温时间

-0.00237×从 25℃至 1275℃的平均加热速度

+0.0736×重量%αAl_2O_3 粉末×αAl_2O_3 粉末的平均粒度

+0.0892×重量%$Al(OH)_3$ 粉末×$Al(OH)_3$ 粉末的平均粒度

-0.215×重量%可分散的高表面积的生成 Al_2O_3 组分

+2.392×$\log_{10}$(1+重量%形成 MgO 的组分×重量%经焙烧的高岭土)；

其中平均粒度以微米，时间为小时，温度以℃，平均加热速度以℃/小时计；

b)将原料与有效量的赋形剂和成形助剂充分混合，形成塑性混合物；

c)将所述的原料成形为生坯；

d)干燥该生坯；

e)以至少 70℃/小时的平均加热速度将所述的生坯从室温加热至 1360-1435℃的最高温度，并在所述的最高温度保温 0.05-18 小时，从室温到在最高温度保温结束的总加热时间为 4.5-20 小时，这样就生产出主要含堇青石的物体，其在 25-800℃的平均热膨胀系数在至少一个方向上小于 9×10^{-7}/℃。

所有的粒度是用沉淀方法测定的平均粒径。

除非特别指出，所有的百分数均为重量百分数。

选择的原料应能在焙烧中通过相互间的反应形成堇青石。这样的原料包括滑石、经焙烧的滑石、形成 MgO 的组分、铝酸镁尖晶石、生成 SiO_2 的组分、生成 Al_2O_3 的组分、高岭土、经焙烧的高岭土和/或富铝红柱石。

生成 Al_2O_3 的组分可以是各种形式的 Al_2O_3 或焙烧时能形成 Al_2O_3 的那些物质。生成 Al_2O_3 的组分的例子是α -Al_2O_3、γ- Al_2O_3、δ- Al_2O_3、$Al(OH)_3$、勃母石、假勃母石(pseudoboehmite)、和/或其他转变型氧化铝等。

生成 MgO 的组分指 MgO 本身、或当焙烧时能转化为 MgO 的具有低水溶性的其他材料，如 $Mg(OH)_2$、$MgCO_3$ 或它们的组合，等等。

生成二氧化硅的组分可以是如石英、熔凝法二氧化硅、胶态二氧化硅粉末或溶胶、和/或硅有机金属化合物。

较好组合物的标称组成基本上是约 12-16%氧化镁、约 33-38%氧化铝和约 49-54%二氧化硅。最好组合物的标称组成是约 12.5-15.5%氧化镁、约 33.5-37.5%氧化铝和约 49.5-53.5%二氧化硅。

较长的加热时间、在低于 1275℃时较快的加热速度、较低含量的α氧化铝或氢氧化铝原料、存在氧化铝或氢氧化铝时粒度很小的氧化铝或氢氧化铝粉末，这些都对较低的 CTE 有利。这样的工艺条件和原料性质有利于原料反应形成要求的堇青石相。当原料中存在游离二氧化硅时，尖晶石原料的量应小。但是当游离二

氧化硅的量较低或不存在时，采用尖晶石作为原料代替α氧化铝或氢氧化铝有利于降低 CTE．当使用二氧化硅粉末和/或α氧化铝或氢氧化铝的粒度较大时，较长的保温时间和/或较高的保温温度尤其有效．用富铝红柱石粉末作为 Al 和 Si 的来源时，其用量低些较好，因为富铝红柱石粉末会降低堇青石的择优取向，并且还会降低微裂纹程度．可以预料，蓝晶石或硅线石(都是 Al_2SiO_5)在提高 CTE 方面的性能类似于富铝红柱石($Al_6Si_2O_{13}$)．但是当这些硅酸铝原料代替批料中的高岭土时，可能会减少裂纹．最好尽可能还要结合使用生成 MgO 的组分和经焙烧的高岭土，因为一起使用这两者也会因降低晶体取向和微裂纹而提高 CTE．

使用可分散的高表面积的生成 Al_2O_3 的组分有利于降低 CTE．可分散的高表面积的生成 Al_2O_3 的组分即原材料是生成 Al_2O_3 的组分的一个特殊类型．这里可分散性意味着非常细的颗粒的积聚物容易破碎并分散进入其它原料颗粒之间．高表面积意味着表面积大于约 10 米^2/克，约大于 40 米^2/克更好．它可以粉末或溶胶的形式提供．这样的粉末包括勃母石、假勃母石、γ-相氧化铝、δ-相氧化铝、和/或其他所谓的转变型氧化铝．

尽管在本发明中可以使用各种可形成堇青石的原料，但 R 数值必须小于约 1.207，这里的 R 定义为

0.253(重量％富铝红柱石粉末)

+0.278(重量％ SiO_2 粉末)

+0.00590(重量％ SiO_2 粉末)(重量％尖晶石粉末)

-0.0193(重量％ SiO_2 粉末)(在最高温度下的保温时间)

-0.348(在最高温度下的保温时间)

-0.00237(从 25 ℃至 1275 ℃的平均加热速度)

+0.0736(重量％ αAl_2O_3 粉末)(αAl_2O_3 粉末的平均粒度)

+0.0892(重量％ $Al(OH)_3$ 粉末)($Al(OH)_3$ 粉末的平均粒度)

-0.215(重量％可分散的高表面积的生成 Al_2O_3 组分)

+2.392($\log_{10}$(1+(重量％生成 MgO 的组分)(重量％经焙烧的高岭土)))。

CTE 与焙烧时间和原料的关系可参见实施例中的表 1-3 和图 1．

使用约少于 5 ％富铝红柱石和约少于 5 ％的二氧化硅粉末的批料，以较短的焙烧时间要获得较低的 CTE，宜选择六种类型的批料(其中的 R 按照上面定义)：(1)滑石+生成 MgO 的组分+高岭土，(2)滑石+尖晶石+高岭土，(3)滑石+尖晶石+高岭土+经焙烧的高岭土，(4)滑石+高岭土+生成 Al_2O_3 的组分(平均粒度不超过约 3.0 微米和/或比表面积不小于约 3 米^2/克)，(5)滑石+高岭土+生成 Al_2O_3 的组分(平均

粒度不大于约 3.0 微米和/或比表面积不小于约 3 米^2/克)+经焙烧的高岭土,和(6)滑石+生成 MgO 的组分+高岭土+生成 Al_2O_3 的组分(平均粒度不大于约 3.0 微米和/或比表面积不小于约 3 米^2/克)。

用第二种和第四种组合时，高岭土的粒度最好至少约为 3 微米，为的是提高孔隙度百分数。但是，如果要求较低的孔隙度，其粒度可以小于 3 微米。

第五种组合是较好的组合，因为其生坯在干燥和焙烧期间的抗裂纹性和这些原料成本低并且容易取得。

用第五种组合时，焙烧的高岭土中宜至少有约 1%的富铝红柱石晶体。这是为了确保不会发生与一些焙烧不足的高岭土有关的堇青石取向差和 CTE 高的问题，要达到这一点焙烧必须充分。而且生成 Al_2O_3 的组分的粒度以不大于约 1.5 微米和/或比表面积不小于约 5 米^2/克为较好。滑石的平均粒度以不大于约 4 微米为较好，更好的不大于约 2.5 微米。较细的滑石能提高孔隙度百分数，并且使孔径在约 0.5-5.0 微米间的孔隙的分数较大(由汞孔隙仪测定)，有利于用作修补基面涂层时的粘合。高岭土的粒度最好不大于约 2 微米。

用第三种组合时，经焙烧的高岭土中宜至少有约 1 重量%的富铝红柱石晶体。

在含高岭土但不含生成 MgO 的组分的原料混合物中，可用经焙烧的高岭土部分或全部代替高岭土，以降低生坯在焙烧期间破裂的趋势。当使用经焙烧的高岭土时，它最好主要由片形颗粒组成，并且最好是在足够高的温度下焙烧的，使得在原来的高岭土颗粒内形成一些富铝红柱石。已经发现，经焙烧高岭土颗粒中的富铝红柱石不会提高 CTE，这一点与原料混合物中存在的颗粒富铝红柱石不同。

选择原料时，应使 K_2O+NaO_2+CaO 的总量约小于 0.5%。

将各种原料与赋形剂和成形助剂混合，当原料成形时，这些赋形剂和成形助剂能提供塑性可成形性和生坯强度。当通过挤压成形时，最常用的挤压助剂是纤维素醚有机粘合剂和润滑剂如硬脂酸铵钠或硬脂酸二甘醇酯，但本发明不限于这些。

有机粘合剂使混合物成形时具有塑性。根据本发明，增塑的有机粘合剂是指纤维素醚粘合剂。根据本发明一些典型的有机粘合剂是甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟基丁基甲基纤维素、羟基甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、羟基乙基甲基纤维素、羟基丁基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、羧基甲基纤维素钠、以及它们的混合物。甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物尤其适合在本发明中作为有机粘合剂，其中较好的是甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素或它们的组合。纤维素醚的较好来源是 Dow Chemical Co.的 Methocel A4M、F4M、

F240 和 K75M， Methocel A4M 是甲基纤维素，而 Methocel F4M、 F240 和 K75M 是羟基丙基甲基纤维素。

有机粘合剂的典型含量约为原料的 3-6 %。

赋形剂可以是无机的，即主要由水组成，水的量一般为，但不限于约 28-46 %；也可以是有机的。尽管可以按需要全部或部分使用可蒸发的有机液体，如低链烷醇，但使用水较好。

有机粘合剂、赋形剂和其他添加剂的重量百分数是按原料量的添加计算的。

混合物然后成形为生坯。较好的成形方法是通过一模头进行挤压。可采用冲压式液压挤压机、或两段脱气的单螺旋挤压机、或在出口端配有模头组件的双螺杆挤压机进行挤压。采用后一种挤压机时，要根据物料和其他工艺条件选择合适的螺杆元件，务使能达到足够的压力使批料能通过模头挤压出来。

根据本发明，要制备的物体可以是任何大小和形状。但是，本方法特别适合于生产蜂窝形的整体，如蜂窝体。蜂窝体在许多用途中都可以使用，如作为催化剂载体、过滤器(如柴油机的颗粒过滤器)、熔融金属过滤器、再生器的芯子等。

一般蜂窝体的窝穴密度在 235 窝穴/厘米^2(约 1500 窝穴/英寸^2) 到 15 窝穴/厘米^2(约 100 窝穴/英寸^2)的范围。除这些外，普通使用的蜂窝体范围的一些例子(虽然可以理解本发明不受此限制)是约 94 窝穴/厘米^2(约 600 窝穴/英寸^2)、约 62 窝穴/厘米^2(约 400 窝穴/英寸^2)、或约 47 窝穴/厘米^2(约 300 窝穴/英寸^2)、约 31 窝穴/厘米^2(约 200 窝穴/英寸^2)。通常的壁厚度，例如对约 62 窝穴/厘米^2(约 400 窝穴/英寸^2)的蜂窝体约为 0.15 毫米(约 6 密尔)。壁(材质)的厚度通常在约 0.1-0.6 毫米(约 4-25 密尔)的范围。可根据用途控制物体的外部尺寸和形状，如在汽车用途中根据发动机及可安装的空间等。具有约 15-30 窝穴/厘米^2(约 100-200 窝穴/英寸^2)和约 0.30-0.64(约 12-25 密尔)壁厚的蜂窝体尤其适合于柴油机颗粒过滤器用途。本发明蜂窝体的优点是其壁非常薄，如≤0.13 毫米(5 密尔)。本发明的一些混合物，尤其是含平均粒径<3 微米的粘土、氧化铝和滑石的混合物可制备薄壁的蜂窝体，如其壁厚为 0.025-0.1 毫米(1-4 密尔)。

然后根据处理堇青石生坯的普通方法，如用烘箱或介电干燥来干燥生坯。

经干燥的生坯在前面所述的条件下焙烧，最高温度约为 1360-1465 ℃。尽管平均加热速度比通常在焙烧堇青石陶瓷如蜂窝体中所采用的速度更快，但最好在焙烧规程中生坯发生收缩或吸热反应的一些阶段采用较慢的加热速度。因此，要求在焙烧含滑石和高岭土的生坯时，在约 400-550 ℃之间(失去高岭土水时)和约 800-950 ℃之间(失去滑石水时)加热速度<100 ℃/小时，在约 950-1150 ℃之间(高

度收缩区)加热速度<150 ℃/小时。但在焙烧规程的其他部分，可以加快加热速度，仍使从约 25 ℃到最高温度的平均加热速度至少约为 70 ℃/小时，甚至至少约为 200 ℃/小时。

物体在焙烧后应在尽可能的短时间内冷却至室温。

只要根据本发明的方法制备，所得物体在 25-800 ℃的 CTE 不大于约 9×10^{-7}/℃，较好的不大于约 6×10^{-7}/℃。

观察到体积孔隙度在 9-39 %的范围，但可以加入成孔剂来增加焙烧后物体的体积孔隙率。中位孔径，视原料的粒径不同，在约 0.2-28 微米的范围，并可能大于此范围。

为了更充分地说明本发明，提出下面一些非限制性实施例。除非另行指出，所有的份、部分和百分数均以重量为基准。

表 1 列出根据本发明方法和比较方法制备组合物中所使用的原料。表 2 给出实施例的焙烧规程，表 3 给出实施例的物理性质。所有的批料都与水、甲基纤维素和硬脂酸钠混合，然后挤压成直径 2.54 厘米(1 英寸)、62 窝穴/厘米^2(400 窝穴/英寸^2)、壁厚 0.2 毫米(8 密尔)的蜂窝体。另外，表 4 说明了用于焙烧无裂纹、标准尺寸蜂窝体的快速焙烧规程，该蜂窝体具有一个“轨道”外形，其尺寸参数为 7.6 × 11.4 × 10.1 厘米(3 × 4.5 × 4 英寸)、62 窝穴/厘米^2(400 窝穴/英寸^2)、壁厚 0.13 毫米(5 密尔)。在电加热炉内焙烧所有实施例的样品。凡焙烧时间超过 40 小时的，在碳化硅发热棒的电炉中进行焙烧。其它焙烧则在二硅化钼加热元件的电炉内进行。本发明方法所用的焙烧时间尤其适合于在辊道炉膛窑中进行焙烧或通过微波焙烧。

表 3 中列出的所有本发明实施例和比较例的热膨胀是与前述对原料的 R 等式的要求一致的。即对焙烧时间为 4.5-20 小时，所有本发明实施例的 R 值都小于 1.207，所有比较例的 R 值都大于 1.207。在平行于蜂窝陶瓷体的敞开孔隙长度的方向上测定热膨胀。

含尖晶石的原料组合

本发明实施例 1-5 证实，当原料由滑石 + 尖晶石 + 高岭土组成时，可获得极低 CTE 的物体。使用很细的尖晶石粉末作为代替α-氧化铝或氢氧化铝 $Al(OH)_3$ 的铝的另外源材料，有利于促进焙烧体中微裂纹的生成。

比较例 6 和 7 说明，当焙烧尖晶石和硅石粉末的混合物，焙烧时间小于 20 小时时，由于有大量未反应的尖晶石和方英石，所以测量到很高的 CTE。但是，比较例 8 显示，这种原料组合当焙烧时间较长，因而能为原料反应提供足够时间时，

就能够制得 CTE 小于 9×10^{-7}/℃的物体.

含高岭土+形成 MgO 的组分的原料组合

实施例 9、10、12、14 和 15 证明，当原料是滑石+高岭土+生成氧化镁的组分(如 MgO 或 $Mg(OH)_2$)时，也可以获得具有极低 CTE 的本发明的物体。高岭土和生成氧化镁的组分的平均粒度可以在很宽的范围。除高岭土外，不存在任何其它含铝的物质将有利于促进生成堇青石的反应活性，这已由高 CTE 的第二相含量很少所证实。比较例 11 和 13 证明，由这些原料组合形成的物体当焙烧时间超过 20 小时时显示较高的 CTE，这是由于在加热期间延长了高岭土和生成 MgO 组分的互相反应导致微裂纹减少的缘故。

实施例 16 表明，当原料由 MgO+高岭土+二氧化硅石粉末组成时获得了本发明的物体，因为要求提供生成堇青石所必需的额外硅的二氧化硅粉末的量相对较低。比较例 17 说明，这样的原料组合当焙烧时间超过约 20 小时时，能产生高的 CTE。

实施例 18 证明，由 MgO+高岭土+氧化铝+二氧化硅粉末的混合物可以形成本发明的物体。但是，其 CTE 没有实施例 16 低，这是因为当一部分高岭土被生成氧化铝的组分取代时，需要较大量的二氧化硅，而这会使残余的高 CTE 第二相的量较大。比较例 19 显示，这一原料组合当焙烧时间超过约 20 小时时，得到的 CTE 大于 9×10^{-7}/℃。

含经焙烧的高岭土+生成 MgO 的组分的原料组合

比较例 20-23 说明，由滑石+MgO+高岭土+经焙烧的高岭土构成的物体，无论是以小于 20 小时的短时间焙烧还是大于 20 小时的长时间焙烧，都显示较大的膨胀，尽管所有这些物体中仅有非常少量的高 CTE 第二相。生成 MgO 的组分和经焙烧的高岭土的组合尤其不佳，因为它减少了低 CTE 所需的微裂纹和堇青石晶体的取向。

比较例 24 和 25 显示，在没有高岭土存在下的 MgO+经焙烧的高岭土+二氧化硅粉末的组合，无论短的或长的焙烧时间都同样产生高 CTE 的物体.

含生成 MgO 的组分+氧化铝，或生成 MgO 的组分+$Al(OH)_3$ 的原料组合

实施例 26 证明由批料中为 $MgO+Al_2O_3+SiO_2$ 这些简单氧化物的混合物，而不含滑石、高岭土和经焙烧的高岭土时，可以制得本发明的物体。对这种物体，要达到 CTE 小于 9×10^{-7}/℃，必须需要粒度均很细的氧化镁和氧化铝用来补偿大量二氧化硅粉末的作用，并且需要超过约 10 小时的焙烧时间。比较例 27 和 28

显示，这种原料的组合当焙烧时间小于 10 小时，不能得到小于 9 × 10^{-7}/℃的 CTE，因为存在大量高 CTE 的第二相。

比较例 29-31 证明，采用粗的氢氧化镁粉末、中等粒度的氢氧化铝粉末和大量二氧化硅粉末的组合，当焙烧时间约为 4.8-14.7 小时时，导致未反应的第二相过量和大于 9 × 10^{-7}/℃的 CTE。实施例 32 表明，这种原料组合当按照通常约 54 小时的较长焙烧时间焙烧时，能够制得 CTE 小于 9 × 10^{-7}/℃的物体。

含滑石+高岭土+生成氧化铝的组分的原料组合

实施例 33-35 和 37-39 表明，对由滑石+高岭土+氧化铝制成的物体，当所有这些原料都是很细的粒度并且焙烧时间小于 20 小时时，可获得很小的 CTE。焙烧时间最好约大于 8 小时，以便促进氧化铝与滑石和高岭土的反应。比较例 36 和 40 证明，当焙烧时间超过 20 小时时，测量到 CTE 大于 9 × 10^{-7}/℃。这是因为以很细粒度的滑石和高岭土为原料的物体当以通常较慢的加热速度焙烧时，该物体中的微裂纹减少所引起的。

实施例 41 和 41 说明对滑石+高岭土+氧化铝为原料的物体，当滑石很粗而高岭土和氧化铝很细时，焙烧 20 小时可获得同样较低的 CTE。

实施例 43 和 44 显示，对粗滑石+细高岭土+细氧化铝并添加 5 %细二氧化硅石粉末的混合物，也可以得到本发明的物体。

实施例 45 和 46 证明，当在滑石+高岭土+AlOOH 的混合物中使用可分散高表面积的 AlOOH 粉末作为生成氧化铝的组分时，可获得 CTE 极低的本发明的物体。

实施例 47 进一步显示，对滑石+高岭土+氧化铝的混合物，甚至当滑石和高岭土都很粗，只要氧化铝仍很细，可以得到 CTE 低的本发明的物体。

实施例 48 和 49 证明，对焙烧时间小于 20 小时的滑石+高岭土+细氧化铝的物体，甚至当滑石的平均粒度比高岭土的平均粒度小得多时，仍可获得非常低的 CTE。

实施例 50 和 51 表明，对滑石+高岭土+氧化铝的物体，当氧化铝的平均粒度约为 4.5 微米时仍可以获得本发明的物体，尽管要得到和实施例 42 和 47(用同样的滑石和高岭土，但氧化铝更细)同样低的膨胀，要求在最高温度保温较长的时间。

含滑石+高岭土+经焙烧的高岭土+生成 Al_2O_3 的组分的原料组合

实施例 52-85 说明，滑石+细高岭土+细氧化铝+经焙烧的高岭土，并且滑石的平均粒度在最小约 1.6 微米到最大约 6.1 微米的范围，这种原料组合可以制得本

发明的物体。若滑石的平均粒度小于 3 微米，制得的物体具有在 0.5-5.0 微米之间的极窄的孔径分布。

实施例 86 证明，当提供可分散的高表面积 AlOOH 作为生成氧化铝的组分时，可获得极低膨胀的本发明的物体。这样的物体还显示，其堇青石晶体的 C 轴位于窝穴壁平面取向的程度很高。

实施例 87 - 92 显示，对滑石+高岭土+焙烧的高岭土+粗氧化铝+二氧化硅粉末，当焙烧时间大于约 10 小时时，可获得本发明的物体。但是，比较例 93 - 96 表明，这样的原料组合当焙烧时间小于约 10 小时时，得到的 CTE 大于 $9 \times 10^{-7}/℃$。

实施例 97、98、100 和 101 证明，当细的滑石与粗氧化铝+粗或细的高岭土+经焙烧的高岭土组合使用时，焙烧时间大于约 13 小时就能获得本发明的物体。实施例 99 和 102 显示，对由同样的这些原料组合制得的物体，普通的焙烧规程采用较慢的加热时间导致 CTE 大于 $9 \times 10^{-7}/℃$。

含滑石+生成 Al_2O_3 的组分+二氧化硅粉末的原料组合

实施例 103 - 105 表明，由滑石+细氧化铝+细二氧化硅但没有高岭土和经焙烧的高岭土的混合物，也可以制得本发明的物体，但要求保温时间大于含高岭土、二氧化硅粉末含量较低的批料才能获得小于 $9 \times 10^{-7}/℃$ 的 CTE。

实施例 106 证明，由细滑石+细的氧化铝+二氧化硅粉末的组合可以获得具有很低 CTE 的本发明的物体。

实施例 107 和 108 显示，由滑石+粗氧化铝+二氧化硅粉末制得的物体，当焙烧时间小于约 20 小时时，其 CTE 达不到小于 $9 \times 10^{-7}/℃$，这是因为有粗氧化铝和大量二氧化硅粉末，焙烧后会存在大量的残余第二相。实施例 109 说明，这种原料组合当焙烧时间长得多时，能够制得低 CTE 物体。

含富铝红柱石粉末的原材料组合

实施例 110 和 111 表明，滑石+富铝红柱石粉末+二氧化硅粉末的组合，焙烧时间 7.2 小时和 63 小时制得的物体，其 CTE 均大于 $9 \times 10^{-7}/℃$。实施例 112 和 113 说明，对同样的原料组合，但部分富铝红柱石被氧化铝和更多二氧化硅粉末取代，7.2 小时焙烧或 63 小时焙烧，其 CTE 均大于约 $9 \times 10^{-7}/℃$。这四个实施例中，第二相的含量都较低；因此，其高 CTE 不是高膨胀的残余相的结果。相反，这里的高膨胀是由于含大量富铝红柱石粉末的原料组合制得的物体中几乎不存在微裂纹的缘故。

实施例 114 - 117(表 4)证实，按照一个特定的快速焙烧规程，其中高岭土脱

水温度段(450-550 ℃)、滑石脱水温度段(800-950 ℃)和收缩温度段(950-1150 ℃)的加热速度均有所降低，就能够焙烧标准尺寸的蜂窝体．在这些实施例中使用表1中编号25的组合物批料．前面给出了标准尺寸轨道形状蜂窝体的尺寸． 8.2小时焙烧时间可制得具有4.95 × 10^{-7}/℃ CTE(800 ℃)的无裂纹物体．轴向蜂窝棒的断裂模量约为2.75 MPa(约400 psi)，弹性模量约为5.6 Gpa (约0.81 Mpsi)．计算的热冲击参数= MOR/(E)A(CTE)约为1010 ℃．因此，预计根据本发明快速焙烧的堇青石物体能保持很好的抗热冲击性．

应理解，上面根据这些说明性的和具体的实施例详细描述了本发明，但本发明不受这些实施例的限制，可以按不偏离本发明精神和权利要求书的范围以其它方式使用本发明．

表　　1

实施例中使用的原料的重量百分数和平均粒度

批料的组成用重量百分数表示

(括号中给出平均粒度，微米)

组合物编号	滑石	MgO	$Mg(OH)_2$	$MgAl_2O_4$	高岭土	经焙烧的高岭土	富铝红柱石	氧化铝	AlOOH (180 m^2/g)	$Al(OH)_3$	二氧化硅
1	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(0.4)						
2	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(0.9)						
3	29.3(6.1)			11.0(1.0)	59.8(7.4)						
4				48.6(1.0)							51.4(4.6)
5	14.3(6.1)	7.6(0.8)			78.1(0.9)						
6	13.9(6.1)		10.7(6.5)		75.5(0.9)						
7	13.9(6.1)		10.7(6.5)		75.5(7.4)						
8		12.3(0.8)			78.6(7.4)						9.2(4.6)
9		12.5(0.8)			67.9(0.9)			4.7(0.4)			14.9(4.6)
10	15.3(1.6)	8.2(0.8)			33.4(0.9)	43.1(1.6)					
11	15.3(6.1)	8.2(0.8)			33.4(0.9)	43.1(1.6)					
12		13.8(0.8)				76.0(1.6)					10.3(4.6)
13		13.8(0.8)						35.1(0.4)			51.1(4.6)
14			16.0(6.5)							43.0(3.0)	41.0(4.6)
15	39.6(2.1)				47.1(0.3)			13.3(0.4)			
16	39.6(2.1)				47.1(0.9)			13.3(0.4)			
17	39.6(6.1)				47.1(0.3)			13.3(0.4)			
18	39.6(6.1)				47.1(0.9)			13.3(0.4)			
19	40.2(6.1)				37.1(0.9)			17.8(0.4)			5.0(0.6)

表　　1(续)

实施例中使用的原料的重量百分数和平均粒度

批料的组成用重量百分数表示

(括号中给出平均粒度，微米)

组合物编号	滑石	MgO	$Mg(OH)_2$	$MgAl_2O_4$	高岭土	焙烧的高岭土	富铝红柱石	氧化铝	AlOOH (180 m^2/g)	$Al(OH)_3$	二氧化硅
20	38.2(6.1)				45.5(0.9)				16.3		
21	39.6(6.1)				47.1(7.4)			13.3(0.4)			
22	39.6(1.6)				47.1(7.4)			13.3(0.4)			
23	39.6(6.1)				47.1(0.9)			13.3(4.5)			
24	39.6(6.1)				47.1(7.4)			13.3(4.5)			
25	40.8(6.1)				14.8(0.9)	30.8(1.6)		13.7(0.4)			
26	40.9(4.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
27	40.9(2.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
28	40.9(2.2)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
29	40.9(1.6)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(0.4)			
30	40.0(1.6)				14.0(0.9)	29.0(1.6)			17.1		
31	40.7(6.1)				15.4(7.4)	26.4(1.6)		15.4(4.5)			2.0(4.6)
32	40.9(1.6)				12.8(7.4)	32.6(1.6)		13.7(4.5)			
33	40.9(1.6)				12.8(0.9)	32.6(1.6)		13.7(4.5)			
34	42.4(6.1)							34.2(0.4)			23.5(4.6)
35	42.4(1.6)							34.2(0.4)			23.5(4.6)
36	42.4(6.1)							34.2(4.5)			23.5(4.6)
37	42.4(6.1)						47.6(2.6)				10.1(4.6)
38	42.4(6.1)						40.5(2.6)	5.1(0.4)			12.1(4.6)

表 2

实施例的焙烧规程

实施例编号	组合物编号	实施例类型	平均加热速度(25-1275 ℃)(℃/小时)	在1275 ℃保温时间(小时)	平均加热速度(1275-1410 ℃)(℃/小时)	最高保温温度(℃)	最高温度下的保温时间(小时)	焙烧总时间*(小时)
1	1	本发明	200	0	200	1410	5	11.9
2	1	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
3	2	本发明	200	0	200	1410	5	11.9
4	2	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
5	3	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
6	4	比较	625	0	625	1410	5	7.2
7	4	比较	625	0	200	1410	12	14.7
8	4	比较	40	0	14	1430	10	52.3
9	5	本发明	200	0	200	1410	5	11.9
10	5	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
11	5	比较	40	0	14	1430	10	52.3
12	6	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
13	6	比较	25	0	25	1410	8	63.4
14	7	本发明	200	0	200	1410	5	11.9
15	7	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
16	8	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
17	8	比较	50	0	50	1410	8	35.7
18	9	本发明	625	0	625	1410	5	7.2

表 2 (续)

实施例的焙烧规程

实施例编号	组合物编号	实施例类型	平均加热速度(25-1275 ℃)(℃/小时)	在 1275 ℃保温时间(小时)	平均加热速度(1275-1410 ℃)(℃/小时)	最高保温温度(℃)	最高温度下的保温时间(小时)	焙烧总时间*(小时)
19	9	比较	40	0	14	1430	10	52.3
20	10	比较	625	0	625	1410	5	7.2
21	10	比较	25	0	25	1410	8	63.4
22	11	比较	625	0	625	1410	5	7.2
23	11	比较	25	0	25	1410	8	63.4
24	12	比较	625	0	625	1410	5	7.2
25	12	比较	25	0	25	1410	8	63.4
26	13	本发明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
27	13	比较	625	0	625	1410	5	7.2
28	13	比较	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
29	14	比较	625	0.25	1620	1415	2.5	4.8
30	14	比较	625	0.25	1620	1415	5	7.3
31	14	比较	625	0	200	1410	12	14.7
32	14	比较	40	0	14	1430	10	52.3
33	15	本发明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
34	15	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
35	15	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
36	15	比较	50	0	50	1410	8	35.7
37	16	本发明	625	0.25	1620	1414	10	12.3

表 2 (续)

实施例的焙烧规程

实施例编号	组合物编号	实施例类型	平均加热速度(25-1275 ℃)(℃/小时)	在1275 ℃保温时间(小时)	平均加热速度(1275-1410 ℃)(℃/小时)	最高保温温度(℃)	最高温度下的保温时间(小时)	焙烧总时间*(小时)
38	16	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
39	16	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
40	16	比较	50	0	50	1410	8	35.7
41	17	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
42	18	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
43	19	本发明	200	0	200	1410	5	11.9
44	19	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
45	20	本发明	200	0	200	1410	5	11.9
46	20	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
47	21	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
48	22	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
49	22	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
50	23	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
51	24	本发明	625	0	200	1410	12	14.7
52	25	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
53	25	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
54	25	本发明	625	0	625	1410	5	7.2
55	25	本发明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
56	25	本发明	1500	0	1500	1410	5	5.9

表 2 (续)

实施例的焙烧规程

实施例编号	组合物编号	实施例类型	平均加热速度(25-1275 ℃)(℃/小时)	在 1275 ℃保温时间(小时)	平均加热速度(1275-1410 ℃)(℃/小时)	最高保温温度(℃)	最高温度下的保温时间(小时)	焙烧总时间*(小时)
57	25	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
58	25	本发明	625	0	625	1410	2.5	4.7
59	26	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
60	26	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
61	26	本发明	625	0	625	1414	5	7.2
62	26	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
63	26	本发明	625	0	625	1414	2.5	4.7
64	27	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
65	27	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
66	27	本发明	625	0	625	1414	5	7.2
67	27	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
68	27	本发明	625	0	625	1414	2.5	4.7
69	28	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
70	28	本发明	212	0	200	1410	1.7	8.3
71	28	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
72	28	本发明	625	0	625	1414	5	7.2
73	28	本发明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
74	28	本发明	1500	0	1500	1410	5	5.9
75	28	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8

表 2 (续)

实施例的焙烧规程

实施例编号	组合物编号	实施例类型	平均加热速度(25-1275 ℃)(℃/小时)	在1275 ℃保温时间(小时)	平均加热速度(1275-1410 ℃)(℃/小时)	最高保温温度(℃)	最高温度下的保温时间(小时)	焙烧总时间*(小时)
76	28	本发明	625	0	65	1410	2.5	4.7
77	29	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
78	29	本发明	163	0	200	1410	1.7	10.0
79	29	本发明	212	0	200	1410	1.7	8.3
80	29	本发明	625	0.25	1620	1414	5	7.3
81	29	本发明	625	0	625	1414	5	7.2
82	29	本发明	1200	0	50	1410	2.5	6.2
83	29	本发明	1500	0	1500	1410	5	5.9
84	29	本发明	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
85	29	本发明	625	0	625	1414	2.5	4.7
86	30	本发明	163	0	200	1410	1.7	10.0
87	31	本发明	625	0.25	1620	1425	15	17.3
88	31	本发明	625	0	200	1410	12	14.7
89	31	本发明	625	0.25	1620	1425	11	13.3
90	31	本发明	625	0.25	1620	1438	10	12.4
91	31	本发明	625	0.25	1620	1414	10	12.3
92	31	本发明	625	0.25	1620	1400	10	12.3
93	31	比较	625	0.25	1620	1400	6	8.3
94	31	比较	625	0.25	1620	1414	5	7.3
95	31	比较	625	0	625	1410	5	7.2

表 2 (续)

实施例的焙烧规程

实施例编号	组合物编号	实施例类型	平均加热速度(25-1275 ℃)(℃/小时)	在1275 ℃保温时间(小时)	平均加热速度(1275-1410 ℃)(℃/小时)	最高保温温度(℃)	最高温度下的保温时间(小时)	焙烧总时间*(小时)
96	31	比较	625	0.25	1620	1414	2.5	4.8
97	32	本发明	625	0	200	1410	12	14.7
98	32	比较	625	0	625	1410	5	7.2
99	32	比较	25	0	25	1410	8	63.4
100	33	本发明	625	0	200	1410	12	14.7
101	33	比较	625	0	625	1410	5	7.2
102	33	比较	25	0	25	1410	8	63.4
103	34	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
104	34	本发明	625	0	200	1410	12	14.7
105	34	比较	625	0	625	1410	5	7.2
106	35	本发明	200	0	200	1410	12	18.9
107	36	比较	625	0	625	1410	5	7.2
108	36	比较	625	0	200	1410	12	14.7
109	36	比较	40	0	14	1430	10	52.3
110	37	比较	625	0	625	1410	5	7.2
111	37	比较	25	0	25	1410	8	63.4
112	38	比较	625	0	625	1410	5	7.2
113	38	比较	25	0	25	1410	8	63.4

* 从室温到最高温度保温结束的焙烧过程的总时间

表 3

焙烧所得物体的性能

实施例编号	组合物编号	平均CTE (10^{-7}℃$^{-1}$) (25-800℃)	XRD I比值	计算的"R"值	残余相 富铝红柱石 %	残余相 氧化铝 %	残余相 尖晶石 %	孔隙测量 孔隙度(体积%)	总孔体积 (cm^3/g)	中位孔直径 (μm)	0.5-5.0微米之间的总孔隙度%	大于10微米的总孔隙度%
1	1	3.0		-2.21	1.6	0.0	2.3	16.1	0.0777	0.6	2.3	48.3
2	1	2.0	0.85	-3.22	1.7	0.0	2.8	9.4	0.0410	0.4	4.9	33.4
3	2	1.8		-2.21	2.0	0.0	3.3	8.4	0.0404	0.4	16.6	8.4
4	2	0.5	0.87	-3.22	1.9	0.0	4.0	12.3	0.0557	0.7	16.9	42.4
5	3	4.3	0.83	-3.22	1.4	0.0	3.0	25.3	0.1370	10.2	3.6	51.7
6	4	31.2		20.85	0.0	0.0	20.8	14.1	0.0649	1.8	36.2	27.6
7	4	16.7		11.47	0.0	0.0	10.2	21.5	0.1080	1.8	61.1	23.1
8	4	5.2	0.81	不适用	0.0	0.0	4.4					
9	5	5.0		-2.21	0.6	0.0	0.5	23.7	0.1252	2.8	45.2	21.9
10	5	3.2	0.69	-3.22	0.8	0.0	1.5	18.0	0.0881	5.4	17.3	32.9
11	5	10.4	0.73	不适用	0.8	0.0	0.0					
12	6	4.8	0.82	-3.2	0.9	0.0	0.0	17.4	0.0865	3.1	14.3	27.1
13	6	16.1	0.67	不适用	1.5	0.0	0.0	20.4	0.1115	2.3	31.7	31.8
14	7	8.5	0.78	-2.21	1.4	0.0	0.3	27.0	0.1542	5.4	41.8	21.6
15	7	3.9	0.77	-3.22	1.3	0.0	1.2	22.6	0.1173	8.7	8.1	41.9
16	8	6.2	0.79	-1.56	1.1	0.0	1.8	30.4	0.1781	5.8	32.4	17.2
17	8	18.6	0.45	不适用	1.5	0.0	0.0	37.4	0.2454	2.6	81.2	11.5
18	9	8.9		-0.38	2.4	0.0	2.3	32.4	0.1967	5.5	40.1	15.5
19	9	13.0	0.71	不适用	1.9	0.0	0.8					
20	10	12.2		2.88	1.0	0.0	0.0	36.8	0.2420	1.9	94.9	3.6

表 3 (续)

焙烧所得物体的性能

实施例编号	组合物编号	平均 CTE (10^{-7} ℃$^{-1}$) (25-800 ℃)	XRD I 比值	计算的 "R"值	残余相 富铝红柱石 %	残余相 氧化铝 %	残余相 尖晶石 %	孔隙测量 孔隙度(体积%)	孔隙测量 总孔体积 (cm^3/g)	孔隙测量 中位孔直径 (μm)	孔隙测量 0.5-5.0 微米之间的总孔隙度%	孔隙测量 大于 10 微米的总孔隙度%
21	10	16.9	0.67	不适用	1.5	0.0	0.0	38.9	0.2569	1.4	95.1	4.0
22	11	9.8		2.88	0.8	0.0	0.7	35.8	0.2298	3.4	68.3	14.6
23	11	11.2	0.73	不适用	0.8	0.0	0.0	37.6	0.2400	1.5	89.9	7.0
24	12	13.1		5.87	1.4	0.0	0.0	28.3	0.1594	2.0	89.5	6.1
25	12	16.9	0.71	不适用	1.5	0.0	0.0	22.6	0.1204	1.8	86.0	9.1
26	13	7.5		0.42	0.0	0.0	3.0					
27	13	14.6		7.09	0.8	0.0	8.3	10.8	0.0486	0.5	33.5	11.7
28	13	19.8		10.42	0.0	0.0	9.0					
29	14	25.7		18.58	1.7	0.7	14.1					
30	14	20.4		15.73	2.2	0.0	10.7					
31	14	19.5		7.75	1.0	0.0	5.4	39.1	0.2630	7.8	2.1	23.7
32	14	5.2		不适用								
33	15	2.5		-4.55	2.0	0.0	0.9					
34	15	4.6		-2.81	2.0	0.9	1.3	10.5	0.0476	0.3	5.9	19.3
35	15	5.6		-1.94	1.5	0.9	1.7	10.4	0.0472	0.3	7.0	18.9
36	15	9.8	0.79	不适用	0.8	0.6	1.6	9.8	0.0451	0.2	20.4	8.6
37	16	3.0		-4.55	1.2	1.1	1.2					
38	16	6.2		-2.81	1.7	1.6	1.2	3.8	0.0650	0.3	22.8	14.8
39	16	8.5		-1.94	2.1	1.4	1.6	11.8	0.0552	0.2	16.5	7.1
40	16	11.3	0.78	不适用	1.0	0.9	1.3	12.6	0.0598	0.9	68.7	5.4
41	17	6.4		-2.83	3.3	1.4	2.9	18.6	0.0902	27.8	8.6	76.3

表 3 (续)

焙烧所得物体的性能

实施例编号	组合物编号	平均 CTE (10^{-7} ℃$^{-1}$) (25-800 ℃)	XRD I 比值	计算的 "R"值	残余相 富铝红柱石 %	残余相 氧化铝 %	残余相 尖晶石 %	孔隙测量 孔隙度(体积%)	孔隙测量 总孔体积 (cm^3/g)	孔隙测量 中位孔直径 (μm)	孔隙测量 0.5-5.0 微米之间的总孔隙度%	孔隙测量 大于 10 微米的总孔隙度%
42	18	5.0		-2.83	3.1	0.6	2.6	22.2	0.1132	15.5	6.0	79.7
43	19	2.9		-0.78	3.0	0.7	2.1	23.1	0.1232	9.4	5.8	44.1
44	19	4.5	0.87	-1.79	2.3	0.6	3.2	23.3	0.1206	14.2	7.1	72.5
45	20	0.7		-5.72	1.3	0.0	1.3	17.3	0.0849	8.2	14.3	39.3
46	20	1.2	0.87	-6.73	2.5	0.0	1.4	15.0	0.0703	3.1	19.6	48.6
47	21	3.8	0.87	-2.83	2.7	0.0	2.4	26.0	0.1381	13.8	1.2	82.5
48	22	3.2		-4.26	1.7	0.0	1.5	30.0	0.1764	3.2	88.5	6.2
49	22	3.6	0.83	-2.83	1.9	0.0	2.5	23.1	0.1245	4.6	61.0	5.1
50	23	5.9		1.18	2.7	0.0	3.4	25.5	0.1365	16.0	0.3	89.6
51	24	5.7		-1.25	2.3	0.0	2.1	33.3	0.2055	13.0	2.0	73.0
52	25	1.0		-4.23	1.6	0.0	0.0	23.2	0.1246	7.9	13.6	35.7
53	25	2.7		-2.8	2.6	0.0	1.9	23.3	0.1227	13.3	0.0	70.3
54	25	3.9		-2.8	2.2	0.0	1.4					
55	25	2.3		-3.29	1.9	0.0	1.3	20.9	0.1101	7.0	24.5	34.8
56	25	4.3		-4.87	2.1	0.0	1.6	11.2	0.0505	17.0	8.7	56.4
57	25	4.5		-1.93	2.1	0.0	1.9	21.3	0.1098	12.6	0.2	66.9
58	25	5.8		-1.93	2.2	0.0	2.7					
59	26	5.8		-4.23	2.8	0.0	0.0	25.2	0.1404	4.8	48.4	17.8
60	26	6.3	0.83	-2.8	1.9	0.0	0.8	23.5	0.1258	8.6	9.6	38.0
61	26	5.3		-2.8	3.2	0.0	0.7	24.6	0.1307	7.4	9.6	30.5
62	26	7.7	0.84	-1.93	2.3	0.0	1.0	23.9	0.1290	8.1	9.4	34.7

表 3 (续)

焙烧所得物体的性能

实施例编号	组合物编号	平均CTE (10^{-7} ℃$^{-1}$) (25-800 ℃)	XRD I比值	计算的"R"值	残余相 富铝红柱石 %	残余相 氧化铝 %	残余相 尖晶石 %	孔隙测量 孔隙度(体积%)	总孔体积 (cm^3/g)	中位孔直径 (μm)	0.5-5.0微米之间的总孔隙度%	大于10微米的总孔隙度%
63	26	6.0		-1.93	2.3	0.0	1.2	23.3	0.1242	7.7	9.7	31.7
64	27	6.9		-4.23	2.4	0.0	0.0	30.7	0.1738	2.8	92.5	3.3
65	27	6.2	0.84	-2.8	2.1	0.5	1.2	29.0	0.1654	4.0	72.3	10.9
66	27	5.8		-2.8	1.3	0.0	1.2	29.4	0.1677	4.1	70.7	10.3
67	27	8.0	0.84	-1.93	1.7	0.0	1.2	28.6	0.1630	3.9	76.7	7.7
68	27	6.7		-1.93	2.0	0.0	1.6	29.2	0.1679	3.9	73.9	10.1
69	28	5.8		-4.23	2.9	0.0	0.0	32.1	0.1956	2.7	93.1	3.4
70	28	5.6	0.86	0.67	1.9	0.0	1.8	30.6	0.1756	3.0	87.4	5.6
71	28	5.3	0.84	-2.8	2.5	0.5	1.2	29.7	0.1710	3.8	74.9	9.2
72	28	4.5		-2.8	2.1	0.0	1.2	30.2	0.1734	3.9	72.2	10.0
73	28	4.3		-3.29	2.9	0.0	1.9	28.1	0.1572	3.2	80.5	10.6
74	28	4.8		-4.87	2.8	0.0	1.4	26.1	0.1399	5.5	42.0	22.4
75	28	6.2	0.85	-1.93	2.1	0.0	1.6	29.8	0.1710	3.8	75.6	8.2
76	28	6.1		-1.93	2.7	0.0	2.5	31.0	0.1813	3.8	73.6	9.9
77	29	6.3		-4.23	2.8	0.0	0.5	33.6	0.1993	2.3	96.7	2.2
78	29	7.1		-0.55								
79	29	5.6	0.85	-0.67	2.1	0.0	1.3	30.1	0.1721	2.0	96.8	2.2
80	29	5.4	0.84	-2.8	1.8	0.0	1.4	29.4	0.1670	2.8	93.1	4.6
81	29	3.6		-2.8	1.9	0.0	1.6	29.6	0.1693	2.8	89.5	6.8
82	29	2.8		-3.29	3.6	0.0	1.5	26.1	0.1447	2.7	87.6	9.5
83	29	3.8		-4.87	2.3	0.3	1.8	23.7	0.1294	3.5	76.3	15.7

表 3 (续)

焙烧所得物体的性能

实施例编号	组合物编号	平均 CTE (10^{-7} ℃$^{-1}$) (25-800 ℃)	XRD I 比值	计算的 "R"值	残余相 富铝红柱石 %	残余相 氧化铝 %	残余相 尖晶石 %	孔隙测量 孔隙度 (体积%)	孔隙测量 总孔体积 (cm^3/g)	孔隙测量 中位孔直径 (μm)	孔隙测量 0.5-5.0 微米之间的总孔隙度%	孔隙测量 大于 10 微米的总孔隙度%
84	29	5.8	0.86	-1.93	2.1	0.0	1.6	30.2	0.1731	2.9	90.4	6.4
85	20	5.2		-1.93	2.0	0.0	2.0	29.8	0.1653	2.9	89.8	7.3
86	30	2.2	0.90	-4.67	1.0	0.0	1.4	17.5	0.0860	1.2	71.5	14.1
87	31	7.3		-1.62	2.1	0.0	0.4	34.0	0.2099	13.1	0.05	80.2
88	31	5.1		-0.46	3.5	0.0	1.7	35.5	0.2212	12.1	1.90	67.3
89	31	6.9		-0.08	2.1	0.0	0.5					
90	31	4.7		0.31	2.7	0.0	0.7					
91	31	6.9		0.31	2.7	0.0	1.2					
92	31	8.6		0.31	1.9	0.0	1.9					
93	31	11.8		1.86	1.8	0.0	3.3					
94	31	10.2		2.24	2.8	0.0	2.8	36.6	0.2249	14.0	0.0	79.7
95	31	11.1		2.24	2.8	0.0	3.7					
96	31	12.0		3.21	2.6	0.0	4.1					
97	32	8.1		-1.12	3.2	0.0	2.1	38.9	0.2633	7.5	14.5	18.9
98	32	11.8		1.32	2.5	0.0	3.5	38.0	0.2474	8.6	8.4	38.3
99	32	10.5	0.84	不适用	1.8	0.0	0.5	44.6	0.3249	3.1	91.5	6.6
100	33	8.2		-1.12	3.7	0.0	0.9	33.8	0.2081	4.3	70.8	6.0
101	33	11.9		1.32	2.6	0.0	1.9	34.4	0.2179	4.3	71.6	9.2
102	33	10.3	0.82	不适用	2.3	0.0	0.0	37.6	0.2400	1.5	89.9	7.0
103	34	6.7		-2.55	1.0	0.5	3.3	27.8	0.1561	7.6	7.0	24.7
104	34	6.2		-3.56	0.0	0.0	11.5	24.8	0.1327	9.7	1.1	44.5

表 3 (续)

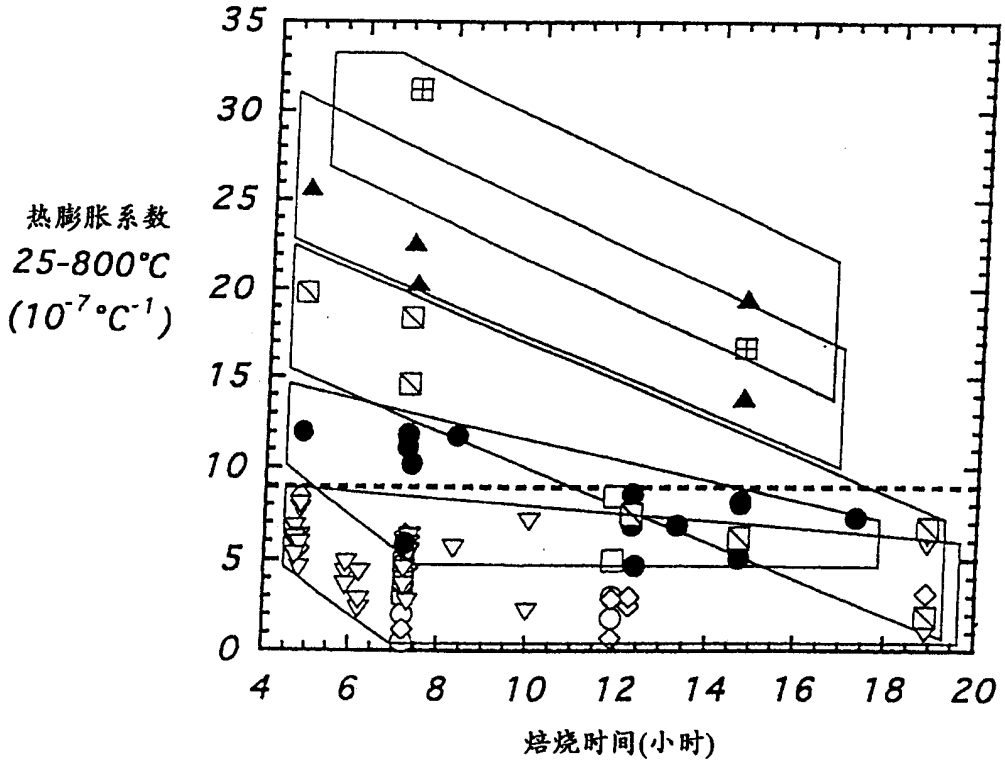
焙烧所得物体的性能

实施例编号	组合物编号	平均CTE (10^{-7}℃$^{-1}$) (25-800℃)	XRD I比值	计算的"R"值	残余相 富铝红柱石%	残余相 氧化铝%	残余相 尖晶石%	孔隙测量 孔隙度(体积%)	孔隙测量 总孔体积 (cm^3/g)	孔隙测量 中位孔直径 (μm)	孔隙测量 0.5-5.0微米之间的总孔隙度%	孔隙测量 大于10微米的总孔隙度%
105	34	18.4		2.05	0.5	0.7	7.5	24.4	0.1318	10.2	3.1	50.8
106	35	1.9		-2.55	0.9	0.0	1.5	31.2	0.1924	2.5	90.0	6.5
107	36	22.7		12.37	0.5	1.6	9.7	30.9	0.1787	22.0	0.0	99.7
108	36	13.9		6.76	0.0	0.6	6.8	32.2	0.1869	18.7	0.1	99.0
109	36	4.2	0.87	不适用	1.3	0.0	1.8					
110	37	18.1		10.65	2.1	0.0	1.9	36.9	0.2420	0.9	4.5	47.2
111	37	16.6	0.73	不适用	1.9	0.0	1.5	35.7	0.2329	5.9	35.7	16.8
112	38	17.2		9.37	1.8	0.0	1.9	37.0	0.2352	10.0	5.7	49.9
113	38	15.8	0.74	不适用	2.2	0.0	1.5	33.8	0.2119	6.0	34.6	23.2

表　　4

采用各种焙烧规程对标准尺寸陶瓷蜂窝体中产生裂纹的作用

实施例编号	加热速率 25-450 ℃ (℃/小时)	加热速率 450-550 ℃ (℃/小时)	加热速率 550-800 ℃ (℃/小时)	加热速率 800-950 ℃ (℃/小时)	加热速率 950-1150 ℃ (℃/小时)	加热速率 1150-1275 ℃ (℃/小时)	在 1275 ℃ 的浸湿时间(小时)	加热速率 1275-1410 ℃ (℃/小时)	加热速率 25-1410 ℃ (℃/小时)	焙烧总时间 (小时)	表皮裂纹	顶层裂纹	底层裂纹
114	625	625	625	625	625	625	0.25	540	554	5.0	严重	微量	严重
115	581	581	581	175	175	500	0.25	540	339	6.6	中等	微量	微量
116	567	100	600	175	175	500	0.25	540	282	7.4	中等	无	无
117	567	100	600	100	133	520	0.00	540	245	8.2	微量	无	无



符号：
- ○ 滑石 + 尖晶石 + 高岭土
- □ 滑石 + $MgO/Mg(OH)_2$ + 高岭土
- ◇ 滑石 +高岭土 + 细的$Al_2O_3/AlOOH$
- ▽ 滑石 +高岭土 + 细的 $Al_2O_3/AlOOH$ + 经焙烧的高岭土
- ● 滑石 +高岭土 + 粗的 $Al_2O_3/Al(OH)_3$ ± 经焙烧的高岭土
- ⧅ 滑石 /$MgO/Mg(OH)_2$ + 细的 $Al_2O_3/AlOOH$ + 二氧化硅
- ▲ 滑石 /$MgO/Mg(OH)_2$ + 粗的 $Al_2O_3/Al(OH)_3$ + 二氧化硅
- ⊞ 尖晶石 + 二氧化硅

图 1