

机动车尾气净化用堇青石蜂窝陶瓷研究中的若干问题

王 炜^{1,2}, 吴晓东¹, 翁 端¹, 黄妃慧³, 潘吉庆³

1. 清华大学材料科学与工程系先进材料教育部重点实验室, 北京 100084
2. 中国人民解放军第二炮兵青州士官学校, 山东青州 262500
3. 北京创导奥福精细陶瓷有限公司, 北京 101109

摘要 堇青石蜂窝陶瓷以其优异的热性能和机械性能,在机动车尾气净化中广泛用作催化转化器载体、颗粒物捕集器等,是机动车尾气净化中的一类关键材料。随着尾气排放标准的日益严格,对堇青石蜂窝陶瓷的规格和性能提出了更高的要求。基于堇青石蜂窝陶瓷的挤出法生产,从工艺路线、原料规格、杂质元素的影响等方面入手,总结了国内外的研究现状,并探讨了进一步提高产品品质的可能途径,以提高中国堇青石蜂窝陶瓷产品的国际竞争力,促进相关产业的发展与进步。

关键词 蜂窝陶瓷;堇青石;碱金属;尾气净化

中图分类号 TB35

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.31.011

Cordierite Honeycomb Ceramics Used for Purification of Vehicle Exhaust

WANG Wei^{1,2}, WU Xiaodong¹, WENG Duan¹, HUANG Feihui³, PAN Jiqing³

1. Key Laboratory for Advanced Materials of Ministry of Education, Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. The Second Artillery NCO Academy of PLA, Qingzhou 262500, Shandong Province, China
3. Beijing Trend Aofu Fine Ceramics Co., Ltd, Beijing 101109, China

Abstract Cordierite honeycomb ceramic is one of key materials for vehicle exhaust purification as a support material in catalytic converters and diesel particulate filters, owing to its superior thermal and mechanical properties. In view of more and more stringent emission standards, the improvement of cordierite honeycomb ceramic becomes an important issue, especially in product specifications and performances. The extrusion method of cordierite honeycomb is reviewed in this paper with focuses on the process choice, raw materials specifications and impurity elements. In the context of the huge market demand for cordierite honeycomb ceramics, some key problems are discussed, including the possible routes to improve the product quality and the challenge of the international competitiveness.

Keywords honeycomb ceramic; cordierite; alkali metal; exhaust purification

0 引言

堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)蜂窝陶瓷以其优良的抗热震性能、良好的吸附性能、较高的耐火度和适当的机械强度而得到广泛应用^[1-2]。自1973年美国Corning公司开展蜂窝陶瓷载体的挤出法生产以来,堇青石蜂窝陶瓷已成为汽车尾气

催化净化器、柴油车尾气颗粒物捕集器等尾气净化部件的重要组成部分^[3-4]。

随着国内汽车市场的迅猛增长及排放标准的进一步提高,对尾气净化用堇青石蜂窝陶瓷提出了巨大的市场需求,但其相关核心技术主要掌握在美国Corning、日本NGK等国

收稿日期:2011-09-23;修回日期:2011-10-15

基金项目:中国高新技术研究发展计划(863计划)项目(2009AA064801)

作者简介:王炜,博士研究生,研究方向为高温陶瓷材料制备及应用,电子信箱:wwei08@mails.tsinghua.edu.cn;翁端(通信作者,中国科协所属全国学会个人会员登记号:E491100461S),教授,研究方向为环境材料,电子信箱:duanweng@mail.tsinghua.edu.cn

外公司手中^[5-6]。20世纪80年代以来,国内开展了一系列挤出法生产薄壁蜂窝陶瓷的工作,但技术水平与国外相比仍有较大差距,特别表现在大型制品($\Phi > 230\text{mm}$)制作工艺、超薄壁工艺、产品抗热震性及外观质量等方面^[7-8]。

本文主要基于堇青石蜂窝陶瓷的挤出法生产,从工艺、原料、杂质元素等方面介绍了其研究现状,并通过对其一些问题的分析,探讨进一步提高产品品质的可能途径,以提高中国堇青石蜂窝陶瓷产品的国际竞争力。

1 生/熟料工艺的选择

由于工艺环节的不同,堇青石蜂窝陶瓷的挤出法生产存在着生料和熟料2种工艺选择,而这2种工艺的主要区别在于是否存在堇青石粉料的预合成环节。熟料工艺中首先合成堇青石粉料,再挤压成型;而生料工艺则是采用全生料配料,挤压成型后再通过烧结合成堇青石。

1.1 熟料工艺

熟料工艺通常包括堇青石熟料制备和蜂窝陶瓷制备2个步骤。如文献[9]报道:堇青石熟料的制备采用苏州土、滑石粉、工业氢氧化铝等原料,经高温煅烧后粉磨;蜂窝陶瓷的制备采用堇青石熟料及其他添加剂,经练泥、挤压成型、切割后,干燥并烧成。

进一步分析专利申请情况发现,国内厂商基本以熟料生产工艺为主,即采用合成好的堇青石配料,经挤出成型、干燥和切割后再烧成得到蜂窝陶瓷产品^[8,10-11]。如专利[10]和[11]所提出的,以黏土、滑石、氧化铝、轻烧镁粉为原料,先预烧制备堇青石熟料,再以堇青石熟料和添加剂等进行蜂窝陶瓷成型。图1为典型的熟料生产工艺示意图^[12]。

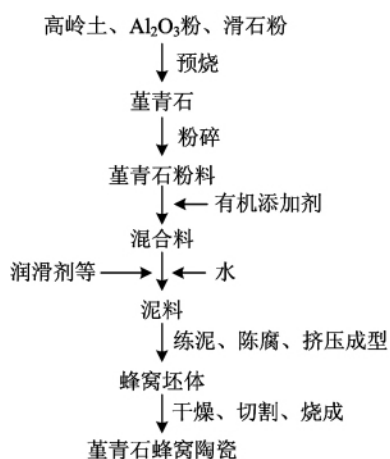


图1 堇青石蜂窝陶瓷的熟料生产工艺

Fig. 1 Process technique based on cordierite honeycomb ceramic clinker

1.2 生料工艺

与熟料工艺相比,生料工艺不存在堇青石粉料的预合成环节,而是直接采用黏土等原料,辅以添加剂,经混料、练泥、挤压成型、切割、干燥等工序,再烧制成堇青石蜂窝陶瓷。从

专利申请来看,国外厂商更倾向于采用生料生产工艺^[13-16]。图2为基于滑石、黏土和矾土作原料的生料生产工艺示意图^[13]。滑石等原料经混料、脱气、练泥后,直接挤压成型,再经干燥烧成堇青石,中间环节中没有堇青石粉料的合成。



图2 堇青石蜂窝陶瓷的生料生产工艺

Fig. 2 Process technique based on cordierite honeycomb ceramic raw meal

1.3 熟料工艺和生料工艺的比较

与熟料生产相比,生料工艺没有堇青石粉料的预合成工序,从而可在一定程度上降低能耗。此外,采用全生料配料成型,挤出过程中板状高岭土颗粒会发生取向分布,且烧成时堇青石晶粒定向生长,因此采用全生料生产工艺的产品具有良好的孔结构和极低的热膨胀系数^[17]。研究发现,当结晶取向程度低于80%时,热膨胀系数随堇青石结晶定向排列程度的增加而降低,直到一定值;而当结晶取向度超过80%时,制品内部微裂纹对热膨胀系数具有较大影响,当制品内部的微裂纹数量相当于基准试样2倍时,其热膨胀系数也随之降低为1/2左右^[18]。

张昭良等^[19]对美国 Corning 公司和3种国内产品的对比分析表明,尽管不同产品的化学组成及相组成基本相同,但它们的比表面积和孔结构等微观结构相差较大。这是因为国内产品采用合成的堇青石配料,而挤压时堇青石颗粒之间的孔可能被压塌,最终产品的孔主要来自堇青石二次颗粒之间的孔,因此造成产品比表面积较小、吸附性能差。

由于工艺路线的差异,国内外产品的热性能也差距较大。目前国内产品的热膨胀系数约为 $(1.6-2.0) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温—800 $^{\circ}\text{C}$),抗热冲击温度约为600 $^{\circ}\text{C}$;Corning公司和NGK同类产品约为 $(0.3-1.0) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温—800 $^{\circ}\text{C}$),抗热冲击温度在800 $^{\circ}\text{C}$ 以上^[20-21]。此外,在60—600 $^{\circ}\text{C}$,国外样品热膨胀系数为负值,这是由于堇青石晶粒的c轴与蜂窝陶瓷载体的轴向重合(定向生长),可发挥c轴负热膨胀率的优势^[22]。

2 原料选择及其影响

2.1 原料选择的多样性

合成堇青石蜂窝陶瓷所用原料一般为能生成或包含MgO、Al₂O₃和SiO₂的滑石、黏土、工业氧化铝等^[23]。从专利情况来看,作为目前堇青石蜂窝陶瓷载体的主要生产商,美国

Corning 公司和日本 NGK 公司在原料选择上具有一定的相似性,参见表 1^[13-14,24-25]。国内专利申请内容中涉及的原料也与此类似^[26-28],但由于采用熟料生产工艺,常会预先合成堇青石粉料。专利中常以“氧化铝形成源”、“氧化硅形成源”等笼统定

义原料的大致类别^[29],这也说明了堇青石蜂窝陶瓷生产所用原料的多样性。

2.2 原料对产品性能的影响

原料的规格对烧成质量有较大影响。国外厂商对原料粉

表 1 堇青石蜂窝陶瓷的生产原料

Table 1 Raw materials of the cordierite honeycomb ceramic

厂商	主要原料	添加剂	造孔剂	参考文献
Corning	滑石/高岭土/二氧化硅/氧化铝/三水合铝	甲基纤维素/润滑剂	马铃薯淀粉	[13]
Corning	滑石/高岭土/石英/氧化铝/三水合铝	纤维素醚黏合剂	石墨	[24]
NGK	滑石/高岭土/二氧化硅/氧化铝	纤维素/乙二醇	发泡树脂	[14]
NGK	滑石/高岭土和煅烧高岭土/二氧化硅/氧化铝/勃姆石	—	—	[25]
北京航空材料研究院	滑石/碳酸镁/高岭土/氧化铝/绿泥石/钨酸锆	甲基纤维素/水溶性石蜡	—	[26]
江苏高淳陶瓷股份有限公司	滑石/高岭土/煅烧高岭土/氧化铝/氢氧化铝/硅微粉	羟基甲基或乙基纤维素	—	[27]
江苏宜兴非金属化工机械厂	氧化铝/片状高岭土/黏土/片状滑石/石英	脂肪酸/轻质矿物油	—	[28]

料的规格要求较为严格,如规定堇青石粉末的中值粒径在 10—50 μm 内^[30];而滑石源平均粒度至少为 8 μm ,氧化铝形成源的平均中值粒径不超过 5 μm ,高岭土及煅烧高岭土混合物的平均中值粒径不超过 6 μm ^[31]。

此外,原料形貌对产品热膨胀性能也有较大影响。文献 [5] 较早报道了一种基于片状高岭土制备低热膨胀系数堇青石蜂窝陶瓷的方法,其热膨胀系数仅为 0.55 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (室温—1000 $^{\circ}\text{C}$)。其原理在于挤压时片状结构高岭土的不同部位受力不同,从而使片状高岭土产生滑动和翻转,并趋向于平面取向。烧成后可实现堇青石晶粒在蜂窝结构中的取向排列,进而充分利用堇青石晶体热膨胀的各向异性以达到较低的热膨胀系数。

近年来,国内在熟料工艺生产中也逐渐认识到了堇青石粉料形貌对产品性能的影响。为了充分利用堇青石晶体热膨胀的各向异性以获得超低热膨胀的堇青石,曾令可等^[32]开展了片状形貌堇青石粉料的制备工作,发现片状结构的高岭土是合成片状结构堇青石的关键,用片状结构、含杂质较少的高岭土合成的堇青石具有明显的片状结构。此外,在堇青石合成过程中,加入一定量的堇青石熟料可以促进堇青石形核,且产品热膨胀系数较低。

3 碱金属及碱土金属的影响

碱金属和碱土金属可看作是堇青石蜂窝陶瓷中的固有杂质。由于堇青石合成所用原料的多样性,碱金属及碱土金属的引入是难以避免的,如合成用黏土(K_2O 质量分数 1.07%—1.16%、 Na_2O 质量分数 0.05%—0.2%、 CaO 质量分数 0.02%—0.05%)及滑石(K_2O 质量分数 0.04%、 Na_2O 质量分数 0.08%、 CaO 质量分数 0.47%)中均含有碱金属及碱土金属^[33]。因此,不管采用生料工艺还是熟料工艺,堇青石蜂窝陶瓷的成品中都难以避免碱金属及碱土金属的存在。尽管少数人认为碱金属的存在对堇青石相变具有一定促进作用^[33],或特定条件下可以降低热膨胀系数^[34],但更多的观点认为其存在对

堇青石蜂窝陶瓷具有较大的负面影响。而碱土金属的存在对产品热膨胀系数也有较大影响。

3.1 碱金属对产品热性能的影响

对碱金属 K、Na,目前普遍的共识是它们会提高堇青石蜂窝载体的热膨胀系数,降低载体的抗热震性能。如 Lachman 等^[35]认为,随着碱金属氧化物(R_2O)质量分数的增加,堇青石蜂窝载体的热膨胀系数呈指数形式上升:当 R_2O 质量分数从 0.2% 升高到 0.8% 时,堇青石蜂窝载体的热膨胀系数由 1.2 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 升高到 1.8 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。国内研究也得到了类似结果^[36]。因此,从这一点考虑, R_2O 的质量分数越小越好,也有人提出其最佳质量分数为 $\leq 0.9\%$ ^[37]。

有关 R_2O 对载体热膨胀系数的影响机制,可以认为是杂质原子以间隙原子形式存在于堇青石晶体中,使得堇青石中 T—O—M 键可扭转空间减小,或者 M 八面体可膨胀的空间减小;降低体系共熔点,形成高热膨胀系数的玻璃相^[38-39]。Scardi 等^[40]对 Corning EX-66 100/25 进行了研究,发现含 Na_2O 样品在 800—1200 $^{\circ}\text{C}$ 会形成三斜霞石和斜霞石,而这种高温条件下玻璃相的形成可归因于高温液相的存在。

3.2 碱金属对堇青石结构的影响

国内外对柴油车颗粒物捕集器(Diesel Particulate Filter, DPF)中碱金属的影响做了较多研究,因为柴油燃烧导致的碳烟本身就含有较多的碱金属,如 K 质量分数为 2.57%、Na 质量分数为 0.40%^[41]。Bachiorrini^[42]认为碳烟中的 Na 是对堇青石结构最具破坏作用的危险因素。对碳酸钠与堇青石相互作用的研究发现,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 即可观察到 Na 盐与堇青石载体的慢速作用,而这一作用在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时加速进行,并在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时形成一种无定形态新相。在高温下,Na 会在新相中析出并在冷却时与 CO_2 反应,重新生成碳酸钠并在随后的再生过程中充当 Na 的来源。以碳酸钠与二氧化硅混合物作为富碱性灰分,也观察到了富碱性灰分的熔融以及对堇青石载体的溶消作用^[43]。

针对再生时单一污染物(Na_2O 、 CaO 、 ZnO 、 PbO 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5)与堇青石载体的短期相互作用研究表明,污染物可通过

扩散进入堇青石的晶格,并且可以观察到新相的形成以及表面的侵蚀。与纯堇青石相比,新相具有完全不同的热膨胀系数,可以认为是由微裂纹的扩展所导致的,而这一点在含 Na_2O 样品中表现得尤为明显^[44]。对上述污染物与堇青石载体的长期作用研究表明,其他污染物会影响生成的硅铝酸盐的形式,而 Na_2O 在升温至 900°C 以后会彻底破坏堇青石的结构,因此 Na_2O 是最危险的污染物。硅铝酸钠和新生玻璃相与堇青石载体由于热膨胀系数不同,再生时会导致微裂纹的产生^[45-46]。

3.3 碱金属对耐酸蚀能力的影响

碱金属的存在还会降低堇青石的耐酸腐蚀能力,而Na的影响最大^[45]。以氢氧化钠为腐蚀介质,大孔堇青石陶瓷薄膜载体的耐蚀性研究表明存在明显的腐蚀失重^[47]。以亚硫酸盐形式存在的Na元素对堇青石过滤器载体的影响表明,Na盐在较低温度时($700-800^\circ\text{C}$)即可通过多种机制(固相扩散、液相扩散、蒸发-冷凝)与陶瓷载体发生相互作用,造成陶瓷载体微结构和组成的变化,例如新相和玻璃相的生成、微裂纹、纤维过滤体的黏结等,预期会导致载体机械性能的下降,但过滤效率不会发生变化^[48]。

3.4 碱土金属对热膨胀系数的影响

研究表明,堇青石蜂窝陶瓷结构的热膨胀系数取决于堇青石结晶 a 、 b 轴的热膨胀系数(正值)和 c 轴的热膨胀系数(负值)的差值以及蜂窝结构中产生的微裂纹的密度^[49]。滑石中含有的Ca在烧成时会置换堇青石结晶中的Mg,这时堇青石结晶 a 、 b 轴的热膨胀系数和 c 轴的热膨胀系数的差值变小,并且还会造成蜂窝陶瓷结构中的微裂纹密度降低,使蜂窝陶瓷结构通路方向(a 轴方向)的热膨胀系数变大。因此,应控制滑石原料中的CaO质量分数小于0.2%。

4 结论

作为机动车尾气净化中的关键材料之一,堇青石蜂窝陶瓷具有巨大的市场需求。面对日益严格的排放标准,提高堇青石蜂窝陶瓷的品质应从制备工艺的系统性出发,综合考虑各方面的影响。

(1) 采用生料工艺生产堇青石蜂窝陶瓷,可免去堇青石粉的预合成环节,降低能耗。同时由于挤压成型时的取向作用及堇青石的定向生长,通过调整原料和工艺使蜂窝陶瓷结构中产生较高密度的微裂纹,这有利于降低产品烧成后的热膨胀系数,提高抗热震性。

(2) 由于来源广泛,堇青石蜂窝陶瓷生产所用原料具有多样性的特点,国内外在原料种类选择上基本没有显著差别。相对而言,国内厂商对原料规格及形貌的影响认识不够系统,因此有必要深入开展研究。

(3) 以K、Na为主的碱金属对堇青石蜂窝陶瓷具有较广泛的负面影响。碱金属的存在会导致热膨胀系数增加,降低产品抗热震性能,同时破坏堇青石结构并降低产品耐酸蚀性能,因此应严格控制原料中碱金属的含量。而Ca对Mg的置

换会降低微裂纹密度,使蜂窝陶瓷的热膨胀系数升高。

参考文献 (References)

- [1] Lachman I M, McNally R D. Monolithic honeycomb supports for catalysis [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1985, 81(1): 29-31.
- [2] Saggio -Woyansky J, Scott C E, Minnear W P. Processing of porous ceramics [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1992, 71 (11): 1674-1682.
- [3] Lachman I M. Cordierite honeycombs for catalysis and industrial applications[J]. *Sprechsaal*, 1986, 119(12): 1116-1119.
- [4] 白佳海. 堇青石蜂窝陶瓷的研究 [D]. 南京: 南京工业大学材料科学与工程学院, 2004.
Bai Jiahai. Study on cordierite honeycomb ceramics[D]. Nanjing: College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, 2004.
- [5] Lachman I M, Lewis R M. Anisotropic cordierite monolithic: US, 3885977 [P]. 1975-05-27.
- [6] Matsuhisa T, Soejima S, Yamamoto N. Cordierite ceramic honeycomb and a method for producing the same: US, 4295892[P]. 1981-10-21.
- [7] 周燕. 堇青石质蜂窝陶瓷载体的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学材料科学与工程学院, 2002.
Zhou Yan. Study on cordierite honeycomb ceramic substrate[D]. Wuhan: College of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, 2002.
- [8] 张昂. 中国车用催化剂载体的现状及发展[J]. *陶瓷*, 2001(4): 15-17.
Zhang Ang. *Ceramics*, 2001(4): 15-17.
- [9] 殷和坤, 周亚敏. 薄壁堇青石蜂窝陶瓷的研制[J]. *陶瓷研究与职业教育*, 1989(4): 61-65.
Yin Hekun, Zhou Yamin. *Ceramic Research and Vocational Education*, 1989(4): 61-65.
- [10] 生寿彭, 孙玉华, 卢晓东, 等. 堇青石质蜂窝陶瓷: 中国, CN 1033455A[P]. 1989-06-21.
Sheng Shoupeng, Sun Yuhua, Lu Xiaodong, et al. Cordierite-quality honeycombed ceramics: China, CN 1033455A[P]. 1989-06-21.
- [11] 胡丽华, 俞浩. 一种堇青石质蜂窝陶瓷及其制备方法: 中国, CN 1730431A[P]. 2006-02-08.
Hu Lihua, Yu Hao. Cordierite honeycomb ceramic and its preparation method: China, CN 1730431A[P]. 2006-02-08.
- [12] 李智强. 低热膨胀堇青石质陶瓷材料制备与特性研究[D]. 西安: 西安理工大学材料科学与工程学院, 2006.
Li Zhiqiang. Study on the preparation and characteristics of low thermal expansion cordierite ceramics[D]. Xi'an: College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, 2006.
- [13] Beall D M, Chapman T R. Narrow pore size distribution cordierite ceramic honeycomb articles and methods for manufacturing same: US, 042384[P]. 2006-10-31.
- [14] Noguchi Y, Suenobu H. Method for producing cordierite-based honeycomb structure: JP, 017483[P]. 2005-09-22.
- [15] 日立金属株式会社. コージェライト質セラミックハニカム構造触媒担体及びその製造方法: 日本, 特開 2001-205082[P]. 2001-07-31.
Hitachi Metals Ltd. Catalyst carrier of cordierite ceramic honeycomb structure and manufacturing method therefore: JP, 2001-205082 [P]. 2001-07-31.
- [16] 日本碍子株式会社. 薄壁コージェライト質ハニカム構造体の製造方法: 日本, 特開平 11-79831[P]. 1999-03-23.
NGK Insulators Ltd. Production of thin-wall cordierite-based

- honeycomb structure: JP, 11-079831[P]. 1999-03-23.
- [17] Saha B P, Johnson R, Ganesh I, *et al.* Thermal anisotropy in sintered cordierite monoliths[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1-3): 140-145.
- [18] 緒方逸平, 水谷圭祐, 牧野健太郎, 等. 配向制御したコーディエライトにおける低熱膨張メカニズム解析[J]. *デンソーテクニカルレビュー*, 2008, 13(1): 112-118.
Ogata I, Mizutani K, Makino K, *et al.* *Denso Technical Review*, 2008, 13(1): 112-118.
- [19] 张昭良, 张业新, 王守德, 等. 堇青石陶瓷蜂窝载体的微观结构分析[J]. *耐火材料*, 2006, 40(4): 300-302, 309.
Zhang Zhaoliang, Zhang Yexin, Wang Shoude, *et al.* *Refractories*, 2006, 40(4): 300-302, 309.
- [20] 白佳海, 郭露村. 超低热膨胀堇青石质蜂窝陶瓷[J]. *中国陶瓷工业*, 2004, 11(8): 39-42.
Bai Jiahai, Guo Lucun. *China Ceramic Industry*, 2004, 11(8): 39-42.
- [21] 野口康, 牧野恭子. 制造堇青石陶瓷蜂窝结构的方法: 中国, CN 1200909C[P]. 2005-05-11.
Noguchi Y, Makino K. Method for mfg. cordierite ceramic honeycomb: China, CN 1200909C[P]. 2005-05-11.
- [22] Evans D L, Fischer G R, Geiger J E, *et al.* Thermal expansion and chemical modification of cordierite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, 63(11-12): 629-634.
- [23] 陈玉清, 吴皆正, 王连星. 堇青石的合成及应用[J]. *中国陶瓷*, 1992(5): 38-43.
Chen Yuqing, Wu Jiezheng, Wang Lianxing. *China Ceramics*, 1992(5): 38-43.
- [24] Beall D M, Melscoet-Chauvel I M, Merkel G A. Narrow pore size distribution cordierite ceramic honeycomb articles and methods for manufacturing same: US, 018704[P]. 2007-08-24.
- [25] Yoshiro O. Method of manufacturing a honeycomb structure: EP, 1702902[P]. 2006-09-20.
- [26] 全剑锋, 陈大明, 刘晓光, 等. 一种制备较低热膨胀系数堇青石蜂窝陶瓷的方法: 中国, CN 1785895A[P]. 2006-06-14.
Tong Jianfeng, Chen Daming, Liu Xiaoguang, *et al.* Method of preparing iolite honeycomb ceramic having relatively low thermal expansion coefficient: China, CN 1785895A[P]. 2006-06-14.
- [27] 孔德双, 孔令仁, 孔秋明, 等. 一种堇青石蜂窝陶瓷及制造方法: 中国, CN 100412026C[P]. 2008-08-20.
Kong Deshuang, Kong Lingren, Kong Qiuming, *et al.* Iolite cellular ceramic and preparation method: China, CN 100412026C[P]. 2008-08-20.
- [28] 沈琴娟, 徐梦君, 冯家迪. 薄壁堇青石蜂窝陶瓷催化剂载体及制备方法: 中国, CN 1827217A[P]. 2006-09-06.
Shen Qinjuan, Xu Mengjun, Feng Jiadi. Thin wall cordierite carrier for ceramic honeycomb catalyst and method for preparing the same: China, CN 1827217A[P]. 2006-09-06.
- [29] Beall D M, Merkel G A, Thompson D J. Porous cordierite ceramic honeycomb article with improved strength and method of manufacturing same: US, 044683[P]. 2007-08-29.
- [30] Faber M K, Miao W G, TAO T H. High strength substantially non-microracked cordierite honeycomb body and manufacturing method: US, 018986[P]. 2007-08-29.
- [31] Boorum J A, He L, Merkel G A. Low CTE cordierite honeycomb article and method of manufacturing same: US, 047409[P]. 2006-12-12.
- [32] 曾令可, 李得家, 刘艳春, 等. 片状结构堇青石粉体制备的研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(1): 138-142.
Zeng Lingke, Li Dejia, Liu Yanchun, *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(1): 138-142.
- [33] Kim Y H, Mercurio D, Mercurio J P, *et al.* Structural study of a K-substituted synthetic cordierite[J]. *Materials Research Bulletin*, 1984, 19(2): 209-217.
- [34] Predecki P, Haas J, Faber J Jr, *et al.* Structural aspects of the lattice thermal expansion of hexagonal cordierite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, 70(3): 175-182.
- [35] Lachman I M, Bagley R D, Lewis R M. Thermal expansion of extruded cordierite ceramics [J]. *Ceramic Bulletin*, 1981, 60(2): 202-206.
- [36] 杜永娟, 李萍, 吴艳, 等. 降低蜂窝状堇青石蜂窝陶瓷载体热膨胀的途径[J]. *耐火材料*, 1999, 33(6): 351-354.
Du Yongjuan, Li Ping, Wu Yan, *et al.* *Refractories*, 1999, 33(6): 351-354.
- [37] 李建勇. 堇青石质蜂窝陶瓷[J]. *陶瓷工程*, 1995, 29(3): 25-29.
Li Jianyong. *Ceramics Engineering*, 1995, 29(3): 25-29.
- [38] 阮玉忠, 华金明, 吴万国, 等. 原料杂质对堇青石窑具晶相结构与性能的影响[J]. *结构化学*, 1997, 16(6): 427-433.
Ruan Yuzhong, Hua Jinming, Wu Wanguo, *et al.* *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 1997, 16(6): 427-433.
- [39] 杜永娟, 李萍, 胡丽华, 等. 低膨胀率堇青石陶瓷的研究[J]. *耐火材料*, 2002, 36(1): 27-30.
Du Yongjuan, Li Ping, Hu Lihua, *et al.* *Refractories*, 2002, 36(1): 27-30.
- [40] Scardi P, Sartori N, Giachello A, *et al.* Influence of calcium oxide and sodium oxide on the microstructure of cordierite catalyst supports[J]. *Ceramics International*, 1993, 19(2): 105-111.
- [41] 常仕英, 吴庆伟, 杨东霞, 等. 柴油车碳烟的燃烧特性及动力学研究[J]. *内燃机学报*, 2009, 27(3): 255-258.
Chang Shiyong, Wu Qingwei, Yang Dongxia, *et al.* *Transactions of CSICE*, 2009, 27(3): 255-258.
- [42] Bachiarrini A. New hypothesis on mechanism of the deterioration of cordierite diesel filters in the presence of metal oxides[J]. *Ceramics International*, 1996, 22(1): 73-77.
- [43] Maier N, Nickel K G, Engel C, *et al.* Mechanisms and orientation dependence of the corrosion of single crystal cordierite by model diesel particulate ashes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(7): 1629-1640.
- [44] Montanaro L, Bachiarrini A, Negro A. Deterioration of cordierite honeycomb structure for diesel emissions control [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, 13(2): 129-134.
- [45] Montanaro L, Bachiarrini A. Influence of some pollutants on the durability of cordierite filters for diesel cars [J]. *Ceramics International*, 1994, 20(3): 169-174.
- [46] Montanaro L, Pagliolico S, Negro A. Durability of cordierite honeycomb structure for automotive emissions control [J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 227(10): 27-33.
- [47] Dong Y C, Feng Y Y, Dong H H, *et al.* Elaboration and chemical corrosion resistance of tubular macro-porous cordierite ceramic membrane supports [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 304 (1-2): 65-75.
- [48] Montanaro L. Durability of ceramic filters in the presence of some diesel soot oxidation additives[J]. *Ceramics International*, 1999, 25(5): 437-445.
- [49] 株式会社日本自動車部品総合研究所, 株式会社デンソー. コーディエライトハニカム構造体およびその製造方法: 日本, 特開平 10-174885[P]. 1998-06-30.
Nippon Soken Inc, Denso Corp. Cordierite honeycomb structure body and its production: JP, 10-174885[P]. 1998-06-30.

(责任编辑 孙秀云)