

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94109434.0

[51]Int.Cl⁵

C04B 35 / 64

[43]公开日 1995 年 5 月 10 日

[22]申请日 94.8.16

[30]优先权

[32]93.8.17 [33]US[31]106,957

[71]申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 J·S·范登塞普

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 魏金玺

B22F 3 / 10

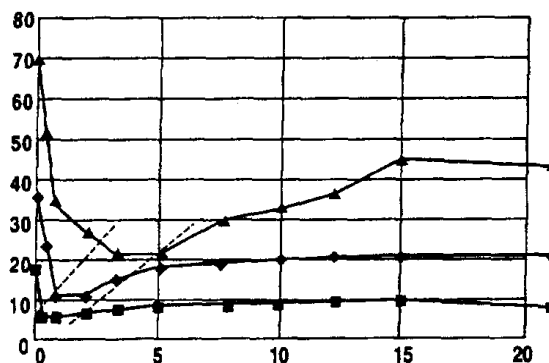
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 从陶瓷颗粒体中热除去粘合剂的方法

[57]摘要

一种从包括陶瓷颗粒和粘合剂的坯体中除去粘合剂的方法,包括在惰性气体和氧化剂组成的气相环境中,在坯体发生高峰失重率的温度范围内,以基本恒速温升加热坯体,其中氧化剂浓度随温升速率变化,以减小坯体的高峰失重率。



权利要求书

CPCH 946564

1. 一种烧结颗粒的生产方法, 该方法包括:

a) 由陶瓷颗粒和粘合剂形成一种坯体, 该坯体在惰性气体中, 在比空气高至少 75K 温度下, 以恒定加热速率损失 50% 重量;

b) 将坯体加热至失重停止的温度;

c) 控制加热, 使坯体在其发生高峰失重率的温度范围内具有基本恒定的温升率;

d) 在加热期间, 提供一种含惰性气体如氧化剂的气体环境;

e) 随温升率改变气体环境中氧化剂浓度, 以降低坯体的高峰失重率。

2. 权利要求 1 的方法, 其中的氧化剂浓度可被改变, 产生坯体的失重率不超过比恒速温升时的最低高峰失重率大约 30% 的值。

3. 权利要求 1 的方法, 其中的氧化剂浓度可被改变, 产生坯体的失重率不超过恒速温升时的最低高峰失重率。

4. 权利要求 1 的方法, 其中的粘合剂是其主链中带一氧键的聚合物或共聚物。

5. 权利要求 1 的方法, 其中的粘合剂是环氧乙烷、环氧丙烷和/或乙酰类的聚合物或共聚物。

6. 权利要求 1 的方法, 其中的氧化剂是氧。

7. 权利要求 6 的方法, 其中的粘合剂是聚乙二醇, 氧浓度处于下述的下限值和上限值之间, 所说的下限值是由作为 5 - 20K/分的相应温升速率的函数的 0.4% 至 2.5% O_2 浓度值外推或内插确定, 所

说的上限值是由作为 5 - 20K/分的相应温升速率的函数的 20% 至 6% O₂ 浓度值外推或内插确定。

8. 权利要求 6 的方法, 其中的气相环境是由用渗透法或吸附技术进行空气分离产生的气体混合物所形成。

9. 一种在氧化剂和惰性气体的气氛中加热期间, 确定从陶瓷颗粒和粘合剂的坯体中除去粘合剂的有效氧化剂浓度范围的方法, 该方法包括:

a) 由陶瓷颗粒和粘合剂形成一种坯体, 该坯体在惰性气体中, 在比空气高至少 75K 温度下, 以恒定加热速率损失 50% 重量;

b) 在基本恒定的温升速率下, 加热坯体有代表性的样品, 至样品失重停止的温度;

c) 在加热期间, 提供一种含恒定氧化剂浓度的惰性气体的气体环境;

d) 测量加热期间发生的样品高峰失重率;

e) 用几种不同的氧化剂浓度重复上述步骤: 及

f) 选择在恒定温升速率下, 在样品高峰失重率不超过其最低高峰失重率的 130% 时的氧浓度。

10. 权利要求 9 的方法, 其中还包括改变温升速率的步骤。

11. 权利要求 9 的方法, 其中步骤 (e) 包括选择样品发生最低高峰失重率的氧化剂浓度。

从陶瓷颗粒体中热除去粘合剂的方法

本发明涉及用热从陶瓷颗粒和粘合剂的坯体中除去粘合剂的方法，更具体地涉及在惰性气体和氧化剂形成的脱粘合剂环境中容许的坯体温升速率和氧化剂浓度。

陶瓷结构的典型形成方法是将粘合剂与陶瓷颗粒或陶瓷粉末在开始就混合在一起，形成一种韧性混合物。该混合物可由一种或数种方法成形，例如用注模、挤压或带铸形成坯体。然后，该坯体通常在空气中受热，驱走粘合剂，并将陶瓷颗粒烧结在一起形成所需结构。在加热的起始阶段，典型地是至约 800K 时，粘合剂由热分解从坯体中放出并蒸发掉。

这种加热脱粘合剂期在形成牢固的陶瓷结构过程中是很重要的。在脱粘合剂期间，由于挥发气体造成的内压，会使陶瓷体损坏，如产生膨胀、内气孔或裂纹。随着近来为了改进陶瓷元件而引入使用亚微米颗粒，这种损坏的可能性在增加。

为了避免对陶瓷的脱粘合剂损坏，通常应用陶瓷体的低速温升，这造成不希望的长处理时间。脱粘合剂过程常常是将陶瓷坯体连续通过具有长加热通道的炉窑而进行。然而，坯体温升速率难以控制，特别是在坯体通过这种炉窑的过程中，按选定的计划表改变时。

为了减少脱粘合剂时间，现有技术中采用了几种方法。一种方法公开于欧洲专利局公开号 325, 317 中，该方法是将一批坯体在炉窑

中加热期间连续称重,同时调节加热速率,使失重率低于事先决定的产生无损坏烧结陶瓷体的水平。

另一种方法公开于 U. S. P. No. 4, 011, 291 中,该方法是将坯体包在可吸收粘合剂的材料中,控制加热坯体的温度,使之高于粘合剂的熔点但低于粘合剂的挥发点。粘合剂由灯芯作用从坯体中驱出。然后烧结坯体。

还有另一方法公开于 U. S. P. No. 4, 305, 756, 该方法是将坯体置于一室内加热,室内压力升到坯体中的粘合剂在此室温度下的蒸气压之上。这三种方法需要昂的设备,间歇操作,生产率低。因此需要这样一种脱粘合剂方法,这种方法应容易控制,设备的起始投资小,生产率高,并且脱粘合剂时间短。

本发明满足具有特定特性的粘合剂的上述需要。本发明人已发现,某些类别的粘合剂从坯体中释放的最大速率,不仅是坯体温升速率的函数,而且也是脱粘合剂期间气相环境中氧化剂浓度的函数。因此,已经发明出一种脱粘合剂方法,它将坯体温升速率和氧化剂浓度相结合来减少脱粘合剂时间。本发明也提供一种确定这种所需的温升速率和氧化剂浓度相结合的方法。

因此,本发明一方面是烧结颗粒和粘合剂制品的生产方法,该方法包括:

a) 由陶瓷颗粒和粘合剂形成一种坯体,该坯体在惰性气体中,在比空气高至少 75K 温度下,以恒定加热速率损失 50% 重量;

b) 将坯体加热至失重停止的温度;

c) 控制加热,使坯体在其发生高峰失重率的温度范围内具有基本恒定的温升率;

d) 在加热期间, 提供一种含惰性气体和氧化剂的气体环境;

e) 随温升率改变气体环境中氧化剂浓度, 以降低坯体的高峰失重率。

本发明的另一方面是在含氧化剂和惰性气体的气氛中加热期间, 确定从陶瓷颗粒和粘合剂的坯体中除去粘合剂的有效氧化剂浓度范围的方法。该方法包括:

a) 由陶瓷颗粒和粘合剂形成一种坯体, 该坯体在惰性气体中, 在比空气高至少 75K 温度下, 以恒定加热速率损失 50% 重量;

b) 在基本恒定的温升速率下, 加热坯体有代表性的样品, 至样品失重停止的温度;

c) 在加热期间, 提供一种含恒定氧化剂浓度的惰性气体的气体环境;

d) 测量加热期间发生的样品高峰失重率;

e) 用几种不同的氧化剂浓度重复上述步骤; 及

f) 选择在恒定温升速率下, 在样品高峰失重率不超过其最低高峰失重率的 130% 时的氧浓度。

参考下列说明书、权利要求书和附图, 可以更好地了解本发明的各种特性、方面和优点。

其中图 1 表示对样品在恒速温升为 20K/分下, 在为每个样品提供的不同氧浓度的 N_2 和 O_2 环境中, 逐个加热时观察到的作为坯体原重量百分数的坯体重量图。

图 2 是在 N_2 和 O_2 环境中, 以 20K/分的恒速温升对样品脱粘合剂时, 以 %/分表示的坯体失重率对提供各种氧浓度时的温度关系图。

图3是在 N_2 和 O_2 的脱粘合剂环境中,对三种不同温升率观察到的作为氧浓度函数的坯体高峰失重率图。

在陶瓷生产中使用的粘合剂包括环氧乙烷、环氧丙烷和乙酰类的聚合物和共聚物类。这些聚合物在它们的主链中有一氧键,在受热时留下的含碳残余物非常低。聚乙二醇是典型的这类聚合物,很久以来被用作陶瓷制造的粘合剂。聚乙酰也是这样一种聚合物,只是近来才用作粘合剂。这些粘合剂由在气相环境中加热,从含陶瓷颗粒和粘合剂的坯体中去除。

这些聚合物的特征是它们在惰性气体中加热时比在空气中加热时更稳定,这就是说,含这种聚合物的坯体在惰性气体中加热时,粘合剂开始挥发的温度比其在空气中加热时要高。相应地,在惰气中大多数粘合剂挥发的平均温度比其在空气中的高。对于含有这样一种粘合剂的坯体,在给定的恒定加热速率下,在惰气中坯体失重50%的温度比其在空气中失重50%的温度高至少75K,常常高100K。具有这种特性的粘合剂可以使用本发明,以比以往可能的更高速率从陶瓷坯体中,用加热方法更快地除去,而不造成任何损害。

本发明的一个方面涉及确定在惰气和氧气环境中有效氧化剂浓度范围的方法,这将允许在坯体加热期间使用更高的温升速率。该方法包括在基本恒定的温升速率下,加热坯体有代表性的样品,至样品停止失重的温度。样品可以是坯体本身的一个消耗性单元,或一几何上简化的坯体,从类似于那些将包括该坯体的材料,为消耗性试验目的,更容易而更价廉地制得。对于本发明目的而言,温升速率改变不超过平均温升速率的20%,可被认为是基本上恒速的。可以使用的加热速率为每分钟约1度至最高达约80度。更实用而优选的加热速

率为每分钟约 5 至 20 K。

样品加热期间提供的是一种含恒定氧化剂浓度的惰气的气相环境。氧化剂优选氧,但也可可是二氧化碳、氧化亚氮或水蒸汽。对于本发明目的而言,氧化剂浓度改变不超过平均浓度的 20%,可被认为是恒定的浓度。惰气优选氮气因其成本低,但也可用氩或氦这样的惰气。加热期间测量样品发生的失重率,一种使用的方法叫做热解重量法分析。为了分析上的方便,得到的结果可以作成图,如图 1 所示。从这些数据,可以得到作为温度函数的样品失重的派生关系,然后再乘上所用的加热速率,因而产生了作为温度函数的样品失重率曲线,如图 2 所示。该曲线典型地示出最大失重或高峰失重率。在以恒速温升加热从坯体中除去粘合剂的过程中,正如用该样品在此具体实验中所应用的,对样品或样品所代表的坯体的损坏,很可能是由于气体在高峰失重期以最大速率挥发时引起。因此,该实验证明了可能发生坯体的脱粘合剂损坏时,各种变量值的临界范围。

用相似样品改变恒定的温升速率和气相环境中的氧化剂浓度,重复上述实验。作出每次实验的失重率曲线图。从这些曲线中,可以观察到对每个氧化剂浓度在每个温升速率下,加热期间发生的样品最大失重或高峰失重率。

为方便起见,最大失重率可以当作氧化剂浓度的函数,以恒速温升的不同参数作图,示于图 3。很明显,对于每个温升速率,有一个对应的氧化剂浓度,此时高峰失重率最小,或者对应于每个高峰失重率,有一个温升速率和氧化剂浓度的结合。由于坯体损坏很可能发生在高峰失重阶段由气体挥发引起,并最可能发生在最高峰失重阶段,因此希望对坯体在任何温升速率下,以产生近似最低高峰失重率的

氧化剂浓度的条件, 进行脱粘合剂。尽管在给定的温升速率下, 产生最小高峰失重的氧化剂浓度是优选的, 但是在不超过最低高峰失重率的 120% 的高峰失重率下的氧浓度也是可用的。

实施例

实验中选择聚乙二醇为上述感兴趣的粘合剂类型的代表。使用的具体材料是平均分子量为 10,000 熔融温度为 336K 的聚乙二醇, 得自 Aldrich Chemical Company, Inc. 目录号为 30,902-8。制备的样品包括 20% (重) 的该粘合剂的氧化铝, 氧化铝的具体牌号为 Alcoa A-16 SG。制成的样坯是直径约为 2cm、厚约 0.64cm、重约 7g 的圆盘。

对样品进行热解重量分析。在一室中, 以恒定温升速率对各个样品分别加热, 含恒氧浓度的氮气流流过该室。加热期间, 每个样品由仪器自动称重, 提供出作为温度函数、以原坯体重量百分数表示的坯体重量的图。典型数据示于图 1。该仪器还提供出样品重量的派生数据, 即作业时间函数和温度函数的坯体失重率。图 2 示出作为温度函数的坯体典型失重率。从这些曲线可观察到对于氧浓度和温升速率有关的高峰失重率。其次, 如图 3 所示, 在几种温升速率参数下, 将高峰失重率对氧浓度作图。

由于在脱粘合剂中需要最短的脱粘合剂时间, 因此脱粘合剂中需要最大允许温升速率。然而, 在脱粘合剂中对坯体的损坏通常由不可容许的高瞬时释气率引起, 因此, 需要在产生可容许的释气率, 事实上是可容许的瞬时释气率或高峰释气率下以最高温升速率进行脱粘合剂。释气率通常是以坯体失重率来量度的。因此, 需要产生坯体最低高峰失重率的脱粘合剂方法。图 3 提供了这些可供选择的方法。

图3显示了在以比迄今为止可实施的更快的速率,对坯体物脱粘合剂中所用的温升速率和氧浓度的理想结合。在5K/min温升速率下,在约0.4%至约2%氧浓度下,可获得最低的高峰失重率。在10K/min温升速率下,在约0.8%至约4%氧浓度下,可获得最低的高峰失重率。在20K/min温升速率下,在约2.5%至约6%氧浓度下,可获得最低高峰失重率。

该最低高峰失重率为在空气中的高峰失重率的约50%,比在纯氮中的高峰失重率的30%小。因此,这种在可选择和可控制的氮和氧的气氛中脱粘合剂的优点是明显的。需要在一种环境中以这样一种氧浓度操作脱粘合剂过程,即对于一种给定温升速率,至少在最高释气率发生的温度范围,即在坯体的最高失重率发生的范围内,坯体的高峰失重率比该温升速率下发生的最低高峰失重率约大30%以内。优选在一种环境中以这样一种氧浓度操作脱粘合剂过程,即对于一种给定温升速率,在高峰释气率发生的温度范围,即在坯体高峰失重率发生的范围内,在坯体的高峰失重率是在该温升速率下发生的最低高峰失重率下进行脱粘合剂过程。

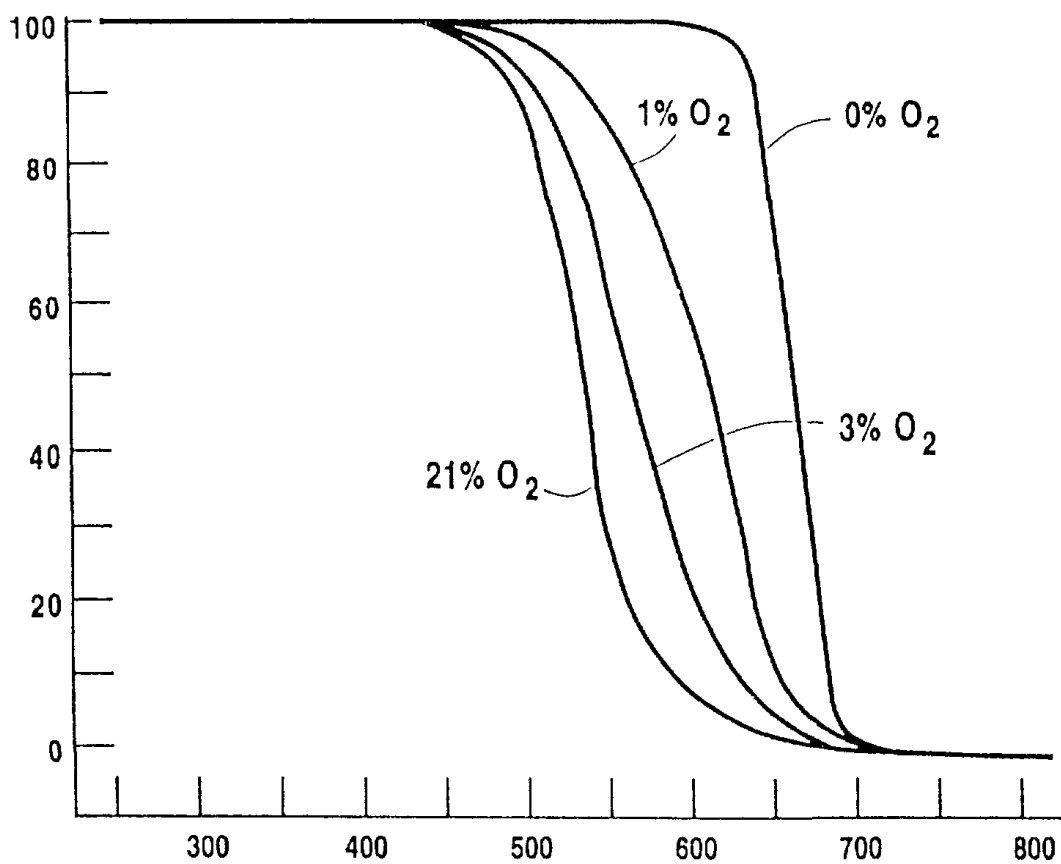
对于聚乙二醇粘合剂,作为温升速率函数的所需氧浓度处于图3上的虚线间。用分析的语言表达时,所需的氧浓度处于一下限值和一上限值之间,下限值由作为5-20K/min的相应温升速率的函数的0.4%-2.5%氧浓度值外推或内插确定;上限值则由作为5-20K/min的相应温升速率的函数的2%-6%氧浓度值外推或内插确定。在实践中,对于在高峰失重发生的临界温度范围内的具体坯体,其最高容许的温升速率,将是坯体的大小和形状以及脱粘合剂气氛中氧浓度的函数,因而必须由实验确定。然而,使用本发明决定所需

的氧浓度时，确定与氧浓度有关的可容许的温升速率实验数目明显减少。

由于本发明能够应用含有氮和低浓度氧，例如从约 0.4% 至 6% O₂ (体积) 的气相环境来实施，本发明具有这样的优点，即这种气相环境可依靠渗透或吸附技术进行空气分离廉价地提供。

虽然本发明已由参考具体的实施方案被描述，但是应当理解，本发明打算包括所附权利要求书范围内的所有变化和等同物。

图 1



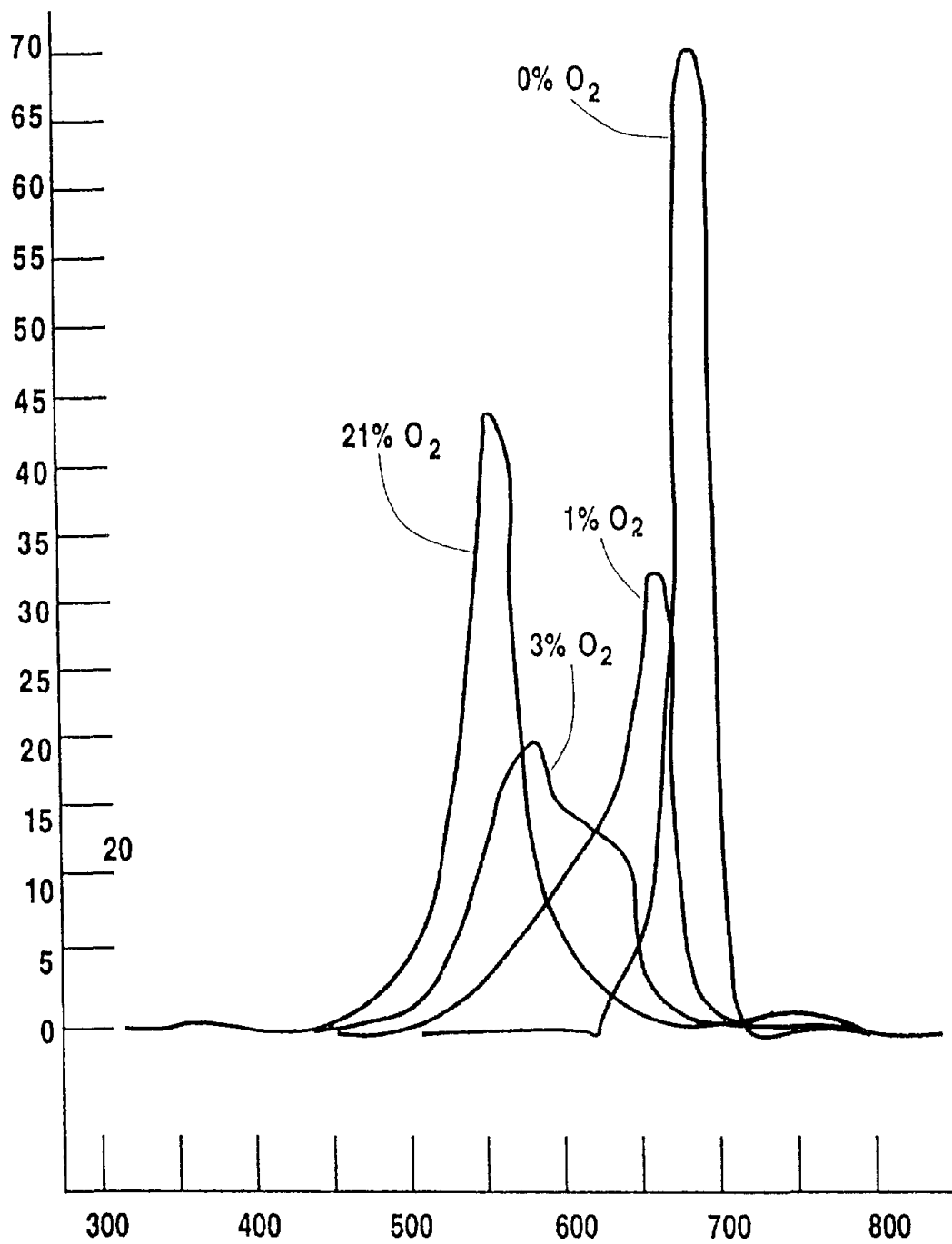


图 2

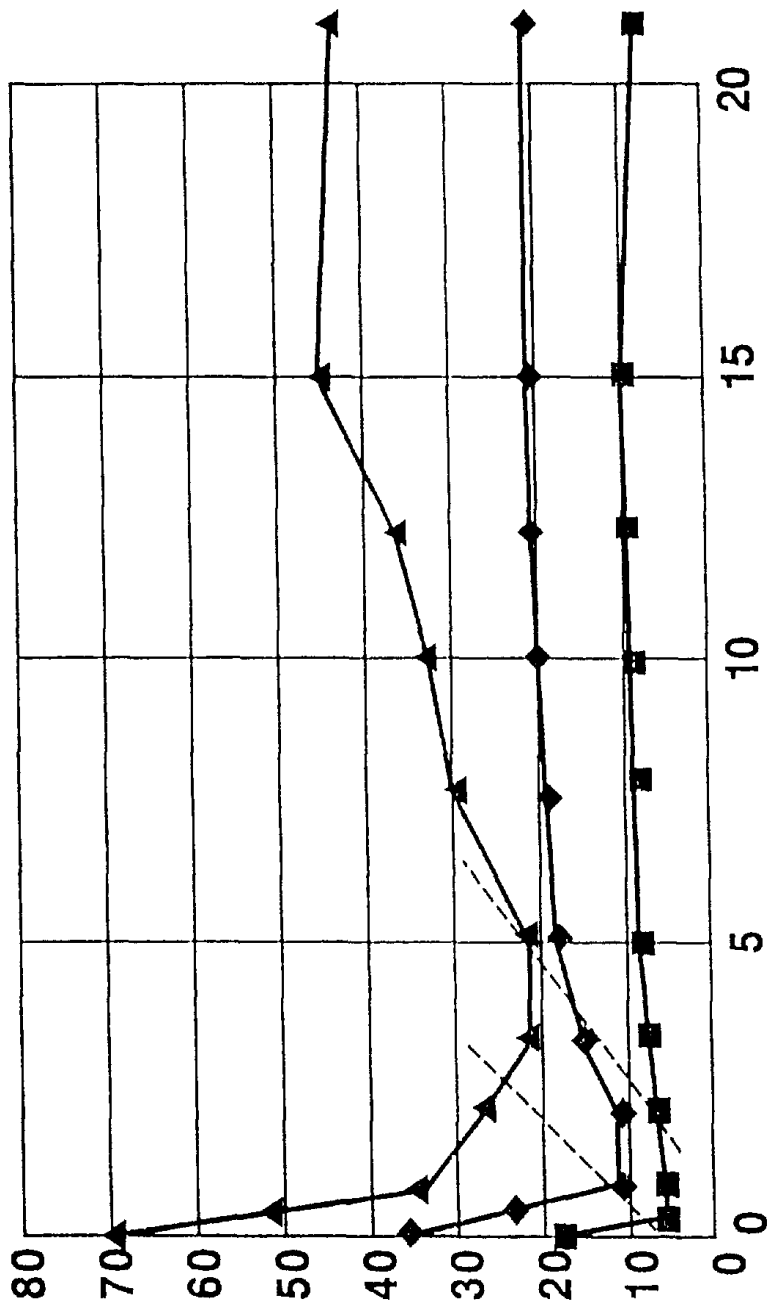


图 3