



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 9103547.8

[51] Int. Cl.
B22F 3/16

[43] 公开日 1990年2月14日

[2] 申请日 89.5.30

[30] 优先权

[32] 88.7.15 [33] US [31] 219,986

[71] 申请人 康宁玻璃公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 基里尼瓦斯·霍斯杜盖·斯旺鲁普
拉贾·拉奥·维西里卡

[74] 专利代理机构 上海专利事务所
代理人 张绮霞

C22C 1/04 C22C 1/08
C22C 38/06 B01D 39/20
B01J 35/04

说明书页数: 7 附图页数:

[54] 发明名称 在无烧结助剂下将金属粉末烧结成结构件的工艺

[57] 摘要

业已发现,在不用烧结助剂的情况下,在惰性和/或还原气氛中烧结金属粉末可产生一种硬质多孔金属结构体。在烧制工艺包括下列步骤:即氧化,还原,然后在惰性气体中烧结时,则可增强结构体的抗氧化性。

△
8
▽

权 利 要 求 书

1.一种在无烧结助剂存在下,将含有可烧结金属粉末的结构体进行烧结的方法,其特征是在非氧化环境中烧结所说的结构体。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于选用所说的粉末,使Al含量为5—50%,Fe的含量为30—90%,Sn为0—10%,Cu为0—10%,Cr为0—10%,其中Al与Fe的总量至少占总组成的80%,而Sn、Cu和Cr的总量至多为20%。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所说的可烧结金属粉末系选自由镍、铌、钢、钛、不锈钢、稀土金属、铝、铁、以及它们之间的合金和其组合物的这一组中的任一种成分。

4.根据权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于所说的非氧化性环境选自主要由惰性气体、还原性气体和/或这些气体的组合物所组成的这一组中的任一种。

5.根据权利要求1或4中任一条所述的方法,其特征在于所说的可烧结的金属粉末是可模塑或可挤压的。

6.根据权利要求5所述的方法,其特征在于它包括下列步骤:

(a)将金属粉末与有机粘结剂混合,以形成所产生的混合物的坯体(green body);

(b)在氧化气氛下烧尽所说坯体中的粘合剂;

(c)在还原性气氛下,还原上述被氧化的坯体,以形成还原体;

以及

(d)将所说的还原体密实成结构体。

7.根据权利要求6所述的方法,其特征在于所说的氧化气氛是空气,所说的还原气氛是氢气或者是氩气与氢气的混合物,而密实化步骤的气体是氩、氢和/或这二种气体的混合物。

8. 根据权利要求6 所述的方法，其特征在于所说的还原步骤在低于烧结温度的条件下进行，以使混合物中的氧化物含量至少减低至1%左右，而密实步骤在烧结温度下进行。

9. 将按权利要求1 至8 中任一条所述的方法用于产生蜂窝状结构体。

10. 将按权利要求1 至9 中任一条所述的方法用于制备设置在柴油机排气通道中的过滤器，或作为内燃机排气通道中的催化剂载体 (catalyst substrate)。

在无烧结助剂下将金属粉末烧结成结构体的工艺

本发明涉及一种在不用烧结助剂的情况下将金属粉末烧结成结构体的工艺。金属粉末，特别是铝粉和铁粉，由于这种金属易氧化成其较高的氧化态，因而一直难以烧结成多孔的结构。

在1988年7月19日发表的美国专利4,758,272('272)申请号为(07/054,845)(此处给出仅供参考)中揭示了铝-铁合金的烧结工艺。在该专利中可以发现，少量烧结助剂如碱土金属是必不可少的，它们起吸氧剂的作用。在氧的存在下，铝-铁合金形成了一层坚牢的氧化铝层和一层不很坚牢的氧化铁层，后者阻止金属粉末烧结成硬质多孔体。

本发明系解决与铝粉和/或其铁粉的合金，以及其后的氧化生成物结构相关的烧结问题，其中所述的氧化物可在烧结条件下在上述所提到的这些铝粉和/或其铁粉合金体中形成。业已发现，在有控制的气氛下进行烧结，铝粉和/或其铁粉合金可在不需要烧结助剂的条件下产生硬质多孔体。

此处，本发明提示了一种含有可烧结金属粉末的结构，其中金属粉末系进行配制、成形、干燥、氧化、还原，以及在无烧结助剂的情况下进行烧结，由此将所说的金属粉末烧结成一种硬质的多孔烧结体。本发明也可包括一种含有下述这类可烧结金属粉末的结构，其中金属粉末先被氧化，然后进行还原，最后在惰性气氛下烧结，由此形成一种耐氧化的硬质多孔体。

本发明系将铝粉和铁粉混合，并使该混合物再与有机粘结剂和水相混合，然后将所产生的坯体在惰性或还原气氛(如氩或氢)下烧结

成硬质多孔的金属体。所得的金属结构由铝和铁组成。分析表明，该结构中可有杂质含量的碱土金属存在。然而，碱土金属是伴随着按照本发明进行烧结坯体的过程中出现的。当无杂质的铝-铁混合物用本发明方法烧结时，则产生无碱土金属的硬质多孔金属体。

分析表明，本发明所预期的坯体的组成主要包括5—50%（重量百分数，下同）Al, 30—90% Fe, 0—10% Sn, 0—10% Cu, 0—10% Cr, 其中Al和Fe的总量至少构成总组成的80%，而Sn、Cu和Cr的总量不大于20%，具有上述组成的坯体可在无烧结助剂的条件下被烧结成烧结体的形式。

另外，镍、铌、钢、钛，以及这些金属相互间的各种合金，或者与诸如存在于不锈钢中的其他金属和稀土金属的合金均被认为是在本发明的范围内，这也适用于上述各种金属或合金之间的任何组合物。所有这些金属均可在不用烧结助剂的惰性和/或还原性烧结气氛下方便地进行烧结。

以批料形式的本发明的坯体可以进行成型、模铸和挤压加工。未烧结的坯体可被成型为板坯、蜂窝状物和各种几何形状，以供烧结。然后，本发明的烧结体可被有效地用作内燃机的催化剂载体、过滤器（如内燃机的颗粒过滤器）或被用于其他需要高表面积硬质多孔体之处。

在无烧结助剂的条件下，烧结一种由可烧结的金属粉末所组成的结构体的方法包括下述步骤：(a)将金属粉末与有机粘结剂混合，使之形成由所产生的混合物构成的未烧结的坯体；(b)在氧化气氛下，烧尽所说坯体中的粘结剂；(c)在还原气氛下将上述氧化坯体还原；以及(d)使所说的还原坯体密实成结构体。

为形成本发明所预期的硬质多孔的铝-铁合金体，需在烧结环境中隔绝氧，或者至少用某种较之铝更有竞争性的氧受体来消耗氧。氧

的隔绝是通过下述方式完成的：排除燃烧装置的氧，然后任选地用惰性气体和/或还原性气体充入该环境中。因此，设想出在无烧结助剂的条件下对可烧结金属粉末的结构进行烧结的方法系包括在非氧化性环境下烧结所说的结构体。将惰性气体（如氩）和还原性气体（如氢）混合成50/50的混合物是合宜的。在产生烧结的硬质多孔体中，这类气体的组合可从100%惰性气体延伸至100%的还原性气体。

为了产生耐氧化的硬质多孔体，另一个需要考虑的问题是需在烧结方法中设置一个装置，用以还原可能已在坯体的金属组分上所形成的任何氧化层。

在本发明的一个较佳实施例中，为了产生一种在烧结后耐氧化的硬质多孔烧结体，考虑采用一种三步法。在铝-铁粉末与有机粘结剂和水混合后，将混合物研磨，挤压（成型），然后烧制，以烧去有机粘结剂，由此使坯体成为多孔性。然而，此时部分金属，如铝和/或铁的暴露表面可能已被氧化。所以密实可以最佳化。氧化物的还原步骤是在烧光粘结剂的步骤和密实步骤之间进行的。简言之，氧化物的还原步骤是将坯体在诸如氢气之类的还原气氛下烧制，以使存在于金属上的任何氧化层进行化学还原。

然后将还原后的坯体在惰性或还原性气氛下密实。该技术领域中的熟练人员会意识到，可以比较容易地将密实步骤方便地合并到氧化还原的步骤中。

在不用烧结助剂而烧结铁铝化物(iron aluminide)的本发明之方法的最佳实施例如在下述控制的气氛下进行：

(1) 将坯体在500℃左右的温度下烧制，以达到非常低的碳含量（以重量计为0.03—0.08%）。上述烧制系在空气（或氧化性条件）中进行。合金中的铁发生高度氧化；

(2) 为除去烧尽粘结剂期间所形成的氧化物，在密实前，将坯体

在约600 °C至650 °C的氧气氛下烧制。这一步还原的目的是使坯体中的氧化物含量降低至1%(以重量计)左右。较佳的气氛是由50% 氢和50% 氩所组成的混合物,这主要出于安全上的考虑。这一特定步骤可能带来的好处是使还原的铁表面活化,以与其他金属或在这一步过程中已被还原的铁本身键合。而给坯体带来的好处是增强烧结,以及形成较好的金属-金属键;

(3) 密实化因而成为最佳实施例工艺中的最后一步。坯体在约1275 °C和1400 °C之间的温度下进行烧制。烧制的气氛应是惰性和/或还原性的,如从100%的氩直至50% 氩和50% 氢,或者100%氢。其他惰性气体或还原性气体也可方便地使用,结果相同,产生硬质多孔耐氧化的烧结体。

可以设想出利用本发明的几种方法,具体地说(并非进行限制),例如利用一种由可烧结金属粉末所组成的结构体的过滤方法,其中金属粉末是在未添加烧结助剂的情况下被烧结成硬质的多孔体,而该烧结体系被设置在柴油机的排气通道内。另外,可列举出一种利用由可烧结金属粉末所组成的结构体的催化方法,其中金属粉末是在不添加烧结助剂的情况下被烧结成一种硬质多孔体,而该烧结体被设置在内燃机的排气通道上。

烧制气氛和温度的改变可由该技术领域的熟练人员进行各种解释,然而,重要的是必须测量所存在的氧的量,因而不致干涉坯体的烧结。

以下所给出的实施例用以说明本发明可被实施的方式,而并非将本发明限于任何具体的实施例。

例1

在例1中,将粒径小于45微米的72%(以重量计,下同)铁粉(Hoeganaos MH300)和28%铁-铝合金粉(50/50的铁-铝合金,Shieldalloy)在高强度的干混合器中进行干混合。此种干混合器装

有切刀(chopper blades), 如 Littleford 混合器), 混合持续3 分钟。加入1.0%(以重量计, 下同) 油酸(作为湿润剂), 再继续混合2 分钟。然后加入6.0%甲基纤维素(作为粘结剂)、0.5%硬脂酸锌(作为润滑剂) 和1.0%锌粉, 并与上述混合物掺和。接着加入足够的水量, 以将混合物混和成批料。将该批料在研磨机或诸如 Brabender

Platicorder混合装置之类的双刀混合器(twin blade mixer) 中增塑20分钟左右。将增塑后的批料在活塞式挤压机中进行挤压。再使该批料通过一只实心面(spaghetti) 模或面条模使之进一步均匀化和除气。然后将其挤压成蜂窝状结构。

将所得的蜂窝状结构体至少在90—120 °C的烘箱中干燥8 小时, 以除去水分。然后将该蜂窝状结构体在500 °C和适度循环的空气中烧制6 小时。在250 °C至500 °C之间需慢慢地升温(20 °C/小时), 以烧结粘结剂。为了还原所生成的氧化铁, 将上述蜂窝状结构体在650 °C和有连续氢气流的炉中烧制6 小时, 在250 °C至650 °C之间需缓慢地加热(20 °C/小时)。接着再在1300 °C和连续惰性气体流(此处为氩气) 中烧制4 小时。

例2

在例2 中, 将66%(重量百分数, 下同) 铁粉与34%的50/50 铁-铝合金粉末进行干混合。然后按例1 中相同的方法将该批料进行配制、挤压、烧制和烧制。所产生的蜂窝状物含有17% 的铝。

例3

在例3 中, 将60% 铁粉(重量百分数, 下同) 与40%的50/50 铁-铝合金粉末进行干混合。然后按例1 所述的方法, 将该批料进行配制、挤压、烧制和烧制。所产生的蜂窝状物含有20% 的铝。

例4

在例4 中, 将54%(重量百分数, 下同) 铁粉与46%的50/50 铁-

铝合金粉末进行干混合。然后按例1所述的方法，将该批料进行配制、挤压、烧制和烧结。所产生的蜂窝状物含有23%的铝。

该技术领域的熟练人员将会认识到，烧结和烧制条件可被改变，以产生不同的烧结和烧制体，正如本发明所预期的，通过在惰性或还原性气氛中烧制和烧结，可在不用烧结助剂的条件下制成烧结体。最佳的实施例不仅是一种烧结的金属结构，而且是一种耐氧化的烧结金属结构。

为了获得耐氧化的烧结体，最佳的方法是按例1的方法烧制和烧结该结构体。然而，可以预料，仅在1275℃和1400℃之间结构体烧结0.5—4小时，即可获得烧结体。

另外，为了获得耐氧化的结构，可将烧制温度从600℃改变至900℃。惰性气体和还原性气体的混合物中惰性气体或还原性气体的含量均可在0—100%的整个范围内变化，并可获得可接受的耐氧化的结构体。该技术领域的熟练人员将会认识到，惰性环境可以是指真空环境。

在降绝氧的过程中发现，除了使用钙和镁外，还可以方便地使用其他技术。这些方法包括用细氧化铝粉或粗氧化铝粉复盖结构体，将结构体放置在氧化锆板上，用氧化锆珠复盖结构体，以及将结构体悬挂在圆锥形的氧化铝坩埚中。可以认识到，简单地在烧结所气氛中隔绝氧对于工业化生产来说是较佳的方法。

业已发现，不同的烧制工艺导致烧制结构体具有不同的性质。例如，当试样的烧制不用氧化工序时，则被认为是较佳的试样中含有太多的残余量碳，这将降低结构体的耐氧化性。只有当结构体在氧化性条件下烧制后，再进行还原性烧制，然后在惰性气氛下烧结，由此所得的结构体才表明具有高度的耐氧化性和良好的烧结性能。残余碳浓度小于0.1%（以重量计）为最佳。完全在100%氢中烧制不会产生含碳

量小于0.1% (以重量计) 的最佳结构体。