[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C04B 38/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194129.9

[45]授权公告日 2000 年 3 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1050827C

[22]申请日 1994.9.30 [24]颁证日 1999.12.24
[21]申请号 94194129.9
[30]优先权
[32]1993.10.2 [33]DE [31]P4333639.6
[86]国际申请 PCT/EP94/03265 1994.9.30
[87]国际公布 WO95/09822 德 1995.4.13
[85]进入国家阶段日期 1996.5.13
[73]专利权人 塞拉西夫创新陶器工程有限公司
地址 联邦德国普罗钦根
[72]发明人 A·纳格尔 D·罗戈斯基
[56]参考文献
JP 平－192765 1989. 8. 2 C04B38/00
审查员 张小凤

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 姜建成

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 模制件及其制造方法与用途

[57]摘要

本发明涉及用固体材料按粉末工艺制造自承式的多孔模制件及其制造方法以及 本发明模制件的应用。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 自承的多孔模制件，其特征是，这种模制件由金属或非金属固体和至少一种胶合剂组成，且具有 50%至 90%体积百分比的孔隙度，而且固体粒子通过胶合剂胶合，且其孔隙 尺寸比所用固体的平均颗粒尺寸大 2 至 5 倍。

2.按权利要求 1 的模制件，其特征是，模制件含固体有机粉末、金属成分或其混合物。

3.按权利要求 1 或 2 的模制件，其特征是，有机粉末采用碳、天然或合成聚合物，金属组分则用铜、黄铜、青铜、镁、锌、铅、铝、硅、钛、钒、锰、铁、钴、铬、钼、镍或元素的金属间相或元素的碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、氧化物或其化合物或这些组分的混合物，而胶合剂则用无机胶合剂。

4.按权利要求 3 的模制件，其中所述化合物为 TiCN 或 FeBx。

5.按权利要求 3 的模制件，其中所述无机胶合剂是磷酸盐、硼酸盐、硫酸盐、氧化物或硅酸盐为主要成分的胶合剂。

6.按权利要求 1 的模制件，其特征是，固体采用硅、碳化硅、钛碳化物或 Fe_3C，而胶合剂则采用水玻璃。

7.按权利要求 1 的模制件，其特征是，固体所占的体积百分比为 10%至 40%，其粒度为 0.5 至 500μm，胶合剂所占的体积百分比为 1%至 20%。

8.按权利要求 7 的模制件，其特征是，固体所占的体积百分比为 15%至 30%。

9.按权利要求 7 的模制件，其特征是，固体粒度为 1 至 200μm。

10.按权利要求 7 的模制件，其特征是，胶合剂所占的体积百分比为 3%至 7.0%。

11.按权利要求 1 至 5 任一项所述模制件的制造方法，其特征是:

a.将固体粉末、至少一种无机胶合剂和至少一种有机胶合剂放入

水中进行搅拌和扩散;

b.根据所用的有机胶合剂，浇注浆或按凝胶浇注法或按冷冻浇注法浇入相应模制件的注模中;

c.在浇注浆硬化后，从注模中取出模制件并进行冷冻;

d.冷冻后模制件在最大为 600 Pa(6 mbar)的真空中在 0℃至 60℃下进行烘干;

e.然后将坯件加热到一定温度以保证胶合剂硬化或熔化。

12.按照权利要求 11 制造模制件的方法，其特征在于，将坯件在空气中，保护气氛中或真空中加热到 600 至 1500℃，并在最高温度下保温至 5 小时。

13.按权利要求 11 或 12 制造模制件的方法，其特征是，有机胶合剂由水溶的和/或可扩散的胶合剂组成。

14.按权利要求 13 制造模制件的方法，其中所述的水溶的和/或可扩散的胶合剂为甲基纤维素、聚乙烯醇、藻酸盐、淀粉或琼脂或这些胶合剂的组合物。

15.按权利要求 11 制造模制件的方法，其特征是，在制备浇注浆时加入一种添加剂和/或消泡剂。

16.按权利要求 15 制造模制件的方法，其中所述添加剂是膨润土。

17.按权利要求 11 制造模制件的方法，其特征是，浇注浆在搅拌过程中加热到 90℃以上。

18.按权利要求 1 至 5 中任一项的模制件可用于制造固体加强的构件。

19.按权利要求 1 至 5 中任一项的模制件可用作轻型建筑块体、别的液相或同相的基体材料以及作绝热、结构、填充或过滤材料。

说明书

模制件及其制造方法与用途

本发明涉及用金属或非金属固体材料按粉末工艺制造自承式多孔模制件及其制造方法以及本发明模制件的应用.

多孔陶瓷模制体本身已为人所共知，这种模制体例如通过有机泡沫材料用陶瓷浆浸渍而成. 在有机成分干燥和烧失后留下多孔陶瓷模制体的泡沫本体（即所谓“失模”法; DE - OS2301662）. 另一种方法是使注入模中的陶瓷浆通过膨胀剂直接起泡，然后进行干燥. 在制造多孔陶瓷模制体时亦可用有机填料作陶瓷坯料的造孔剂. 现有技术公知的多孔模制体的缺点是: 孔的数量有限、形成一致的孔隙度、用显微放大看出孔隙分布不匀、对有机填料要求高、制造费时或只限于细粉末.

德国专利 DE - OS4102430 提出了一种孔隙体积大的细孔固体制造方法，此法是将液相和固体粒子大致弥散和沉淀的混合物生成沉淀物; 然后液相的沉淀物通过沉淀粒子之间的化学反应硬化成一种在热处理时形状足够稳定的多孔体. 然后这种固体在 1000 ℃ 以上的温度下进行烧结. 这种方法的缺点是，液相和沉淀粒子必须相互匹配，才能在沉淀粒子之间进行化学反应. 沉淀粒子直接通过化学反应相互粘合而无需粘合剂. 所以生成一种单相的细孔固体.

多孔陶瓷模制体的应用范围很广泛: 例如适用作轻型建筑块体、作其他液相或固相的基体材料、作绝热、结构、

填充或过滤材料．新近又为多孔陶瓷模制体开辟了一个特殊的应用范围，即在轿车制造业中，为减小车辆的总质量而采用轻型结构材料日益增多．为了保证必要的稳定性，用轻金属合金渗入这种多孔陶瓷模制体中．

本发明的任务是提出用粉末工艺制造的多孔陶瓷模制体摒弃了现有技术公知的多孔模制体的缺点．

本发明的任务是这样实现的：按粉末工艺制造自承式多孔模制件，这种模制件由金属或非金属固体材料（固体相）、至少一种胶合剂（胶合剂相）和孔组成．作为固体材料可用碳、天然或合成聚合物等的有机粉末的一种或其混合物，金属成分则可用铜、黄铜、青铜、镁、锌、铅、铝、硅、钛、钒、锰、铁、钴、铬、钼、镍或元素的金属间相、或元素的碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、氧化物或化合物如 TiCN 或 FeBx 或这些成分的混合物．固体材料用量比例为 10 % 至 40 % 体积百分比，最好 15 % 至 30 % 体积百分比．粒度可用 0.5 至 500 μ m，最好为 1 至 200 μ m，视各种使用情况而定．此外，必要时还可加添加剂．与所用的固体材料比较，添加剂相当软，例如硫化钼或石墨．

无机胶合剂可用直接粘合固体粒子而毋需固体粒子之间的化学反应来实现粘合的胶合剂，例如以磷酸盐、硼酸盐、硫酸盐、氧化物或硅酸盐为主要成分的胶合剂，特别是，使用体积百分比为 1 % 至 15 %，最好 3 % 至 7 % 的水玻璃更好．也可用膨润土．所用胶合剂的粉末粒度可为 0.1 至 30 μ m，根据使用情况不同，无机粘合剂可添加例如碱、碱土、硼等，以改变其熔点和/或浸润性能．

本发明模制体的孔隙度可为 50 % 至 90 %，其中孔隙

大小分布可通过所用固体材料、无机胶合剂的粒度分布和热处理来调节.

本发明的模制件按下述方式制造：将固体粉末、无机胶合剂、有机胶合剂和必要的添加剂与水一起在一个普通搅拌器或快速转动的溶解装置中进行拌合和扩散. 有机胶合剂由水溶的和/或可扩散的物质如甲基纤维素、聚乙烯醇、藻酸盐、淀粉或琼脂或这些物质的化合物组成. 在制备浇注浆时亦可添加膨润土之类的添加剂，以增加粘度，从而可避免沉淀或离析. 通过添加消泡剂可避免起泡. 为了促进添加剂的溶解，可在搅拌过程中加热浇注浆，必要时可加热到 90 ℃ 以上. 然后根据所用的有机胶合剂将浇注浆按凝胶浇注法或冷冻浇注法浇入模制件的相应注模中. 注模可用任一种无孔的光滑材料如铝、塑料或钢制作，且其尺寸必须与随后在干燥或热处理时产生的收缩所引起的均匀的尺寸变化一致. 根据要求的几何形状，注模可以分离. 在用冷冻浇注法时，注模亦可做成塑料加工用的普通加压浇注模. 在这种情况下，注射速度可根据配方和几何形状进行调节. 注射压力根据调节的粘度可在 10KPa 至 100MPa 变化. 在浇注前，注模最好涂脱模剂，如肥皂、脂或油.

在使用因温度引起溶胶－凝胶过渡的有机胶合剂例如淀粉或琼脂时，按凝胶浇注法应将浇注浆热态浇入注模中进行冷却硬化. 在模制件凝胶后或者将模制件从模中取出，或进行冷冻，或在冷冻状态下进行脱膜，例如由于稳定原因，特别是在薄壁件时需要这样. 在使用不能凝胶的有机胶合剂例如甲基纤维素或聚乙烯醇时，则应按冷冻浇注法将浇注浆在温度为 0 ℃ 至 30 ℃ 浇入预冷却－ 60 ℃ 至

- 5℃的注模中. 此时与溶解的胶合剂和盐有关的水分在温度为 - 30℃至0℃时冻结. 这样就被冻结固化成均匀的浇注浆状态. 模制件从冷却的注模中取出，并可在冷却状态下进行中间存放.

然后将这种冻过的模制件在最大600Pa（6mbar）真空中和例如0℃至60℃的温度下干燥，并保证模制件任何部位不溶化.

此外，在这个干燥过程中，应选择这样的条件，即尽可能避免太快的和不均匀的干燥. 这样就可避免由于干燥引起的1%至8%的线性收缩产生裂纹. 干燥的时间可达到100小时，这取决于模制件的几何形状和厚度. 干燥后的坯体由一种或几种有机胶合剂浸润的固体粒子和均匀分布的无机胶合成分组成.

在随后的热处理中，有机胶合剂成分被排出，并产生良好渗入的孔隙度结构. 在这个热处理过程中，无机胶合剂硬化或熔化，并将固体颗粒胶合在一起. 坯体至少加热到能除去有机成分以及可能存在的结晶水. 此外，必须保证无机胶合剂固化或熔化，以便固体粒子相互胶合. 这个过程所需的温度取决于所用的无机胶合剂. 不需要达到烧结温度. 一般坯体以50至2000K/h的升温速度在空气中、保护气氛中或真空中加热到600至1500℃，并在最大温度下保温至5小时就行. 如果用易氧化的固体材料或胶合剂，则需要惰性条件. 在500℃温度下可除去有机成分和可能存在的结晶水.

必要时可将这种模制件进行机械加工，例如车、铣、钻、磨等.

按此方式可制成两相的自承的多孔模制件，这种模制

件的固体相和胶合剂相以及孔隙都具有特别好的分布均匀性．本发明的所谓两相是指本发明模制件由一个固体相和一个胶合剂相组成．但不论是固体相还是胶合剂相都可由一种或多种成分组成．本发明模制件的分布均匀性的定性和定量分析可用所谓方形网目法进行（见 H. Wendrock、G. Ehrlich 合著:"多相固体和固体混合物的均匀性评定", ZFW 得累斯登 1990 年）．此法将要鉴定的组织磨片分成许多正方形测量孔．从不同测量孔尺寸的多次测量系列中通过测试方形的足够多的统计次数求出目标百分数或面积百分数，并算出标准偏差．测量孔的计算可通过点、直线或面积分析半自动或全自动进行．使标准偏差与相应的测量孔尺寸（测量孔边长）发生关系，则可提出标准偏差明显上升部位上的均匀性参数　　．在本发明的多孔模制体中，此值约为 150 至 250 μm（图 1）．在例如按泡沫法制造的孔隙尺寸为 1 至 4mm 的多孔模制体中，均匀性极限值为 3000 至 10000 μm（图 2）．即使孔隙尺寸只有几百 μm 的多孔模制体，此极限值仍高达 500 至 1000 μm．用更小的孔隙时，则不再可能达到高的孔隙度．

本发明模制体的另一个优点是，孔隙尺寸与颗粒尺寸的比例特别有利．

在例如用泡沫法制造的模制体在较小孔隙时具有的孔隙尺寸超过所用固体材料平均粒度的几个数量级（图 3 和图 4），而本发明模制体的孔隙尺寸则只比所用固体材料平均粒度大 2 至 5 倍．

本发明的模制件例如可用来制作固体加强的构件，但亦可用作轻型建筑块体、作别的液相或固相用的母体材料、以及作绝热、结构、填充或过滤材料．本发明的多孔

模制件用一般的重熔法就可将亚共晶普通再生合金渗入模制件中.

由于本发明模制件具有高的孔隙度，所以既可用所谓模压铸法也可用普通加压浇注法进行浇注. 模制件的高度稳定性和没有织物结构而可用很高的浇注速度，因此，特别适用于十分经济的普通加压浇注法.

通过比较试验证明，在用别的粉末工艺成型方法时不可能产生在压注时一般渗入速度所需的孔隙度. 此外，固体成分不可能降低到本发明方法所需的低数值.

下面举几个实例来详细说明本发明，但本发明不限于这些例子.

例一，凝胶浇注:

将1.5 %体积百分比的细粉琼脂加热约95 ℃溶于73.5 %体积百分比的水中，然后在制成的溶胶中在搅拌下加入粒径为1至100 μ m和纯度大于98 %以及体积百分比为18 %的硅，冷却到60 ℃后加入7.0 %体积百分比的水玻璃（35 %）. 将这样产生的稀薄液浆浇入具有要求几何尺寸的大约预热至40 ℃的金属模中. 待冷却到0 ℃至10 ℃后，模制件即可脱模，然后在－30 ℃冷冻. 在冷冻状态下模制件在10 ℃至20 ℃和小于6mbar进行冷冻干燥. 在干燥时产生大约6 %的线性收缩. 干燥后将模制件放入电加热炉中在1000 ℃进行三小时加热和硬化. 在这个热处理过程中产生的线性收缩约为1 %. 在硬化状态下模制件的密度为0.6至0.65g/cm^3，相当于孔隙度为72 %至74 %的硅的理论密度2.33g/cm^3. 这种模制件具有运输和机械加工所需的足够强度.

例二，冷冻浇注:

将 1.5 % 体积百分比的四基纤维素溶于 73.5 % 体积百分比的水中并在搅拌下加入粒径为 1 至 100 μ m 和纯度大于 98 % 以及 18 % 体积百分比的硅，然后加入 7.0 % 体积百分比的水玻璃（ 35 % ）. 将这种稀薄液浆浇入具有要求几何尺寸的金属模中，在冷却到 - 30 ℃后，将模制件在冷冻状态下脱模，而后可立即进行冷冻干燥或在 - 30 ℃中间存放. 冷冻干燥和热处理与例一（凝胶浇注）相同，而且达到的性能亦相同.

比较例 1，等静压压制:

将粒度为 1 至 100 μ m 和纯度大于 98 % 的硅粉装入尺寸为 30 × 200mm 的不透水的橡胶模中. 在 1000bar 等静压压制后的模制件的密度为 1.57g/cm^3，这相当于 33 % 的孔隙度. 更低的预压缩，亦即更高的孔隙度是不可能的，否则，处理时所需的强度不够. 由于添加有机胶合剂可提高坯件强度. 压制压力减小到 400bar 可得模制件的密度为 1.43g/cm^3,这相当于 39 % 的孔隙度. 这样低的和部分是窄狭的孔隙度对金属熔液快速、均匀而又与压力建立很少有联系的渗入模制件是不够的.

比较例 2，射芯法:

将粒度为 1 至 100 μ m 和纯度大于 98 % 的硅粉与一种可反应的有机胶合剂混合. 用射芯方法得到的模制件的密度与等静压压制法的密度相似（ 1.2 至 1.5g/cm^3 ）. 与上例等静压压制成型一样，这种低孔隙度同样造成金属熔液渗入的困难.

说　明　书　附　图

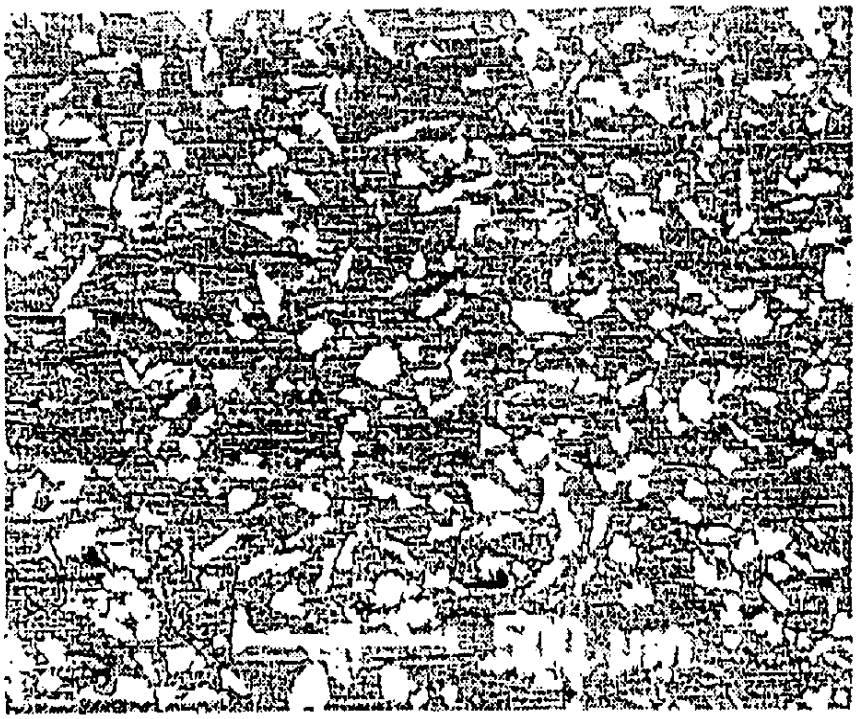

图　1

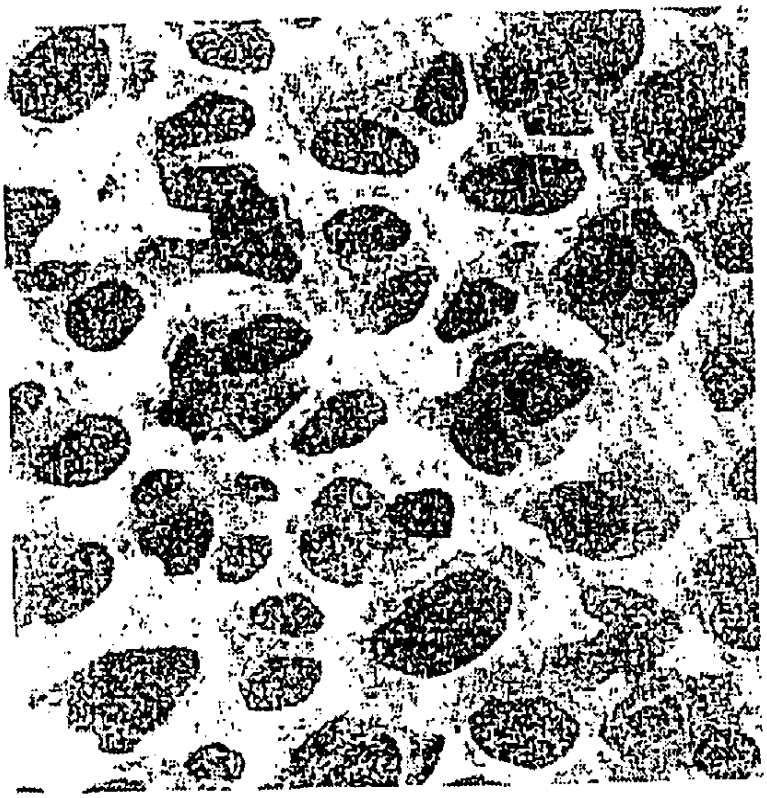

图　2



图 3



图 4