

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/638

B22F 3/10 B01D 11/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809489.9

[43] 公开日 2003 年 7 月 9 日

[11] 公开号 CN 1429185A

[22] 申请日 2001.3.30 [21] 申请号 01809489.9

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 4 [33] DE [31] 10016695.4

[86] 国际申请 PCT/EP01/03663 2001.3.30

[87] 国际公布 WO01/74518 德 2001.10.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.14

[71] 申请人 梅塞尔·格里斯海姆有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 托马斯·贝格尔 黑里贝特·迪克斯

亨利·科尔特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张兆东

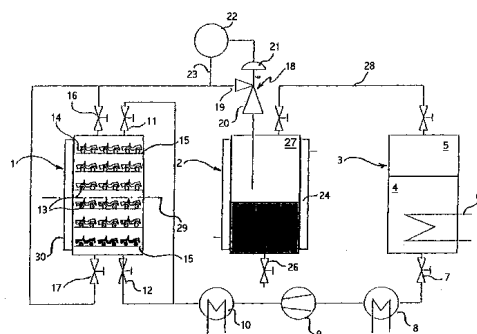
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 由粉末状原材料制造构件的方法和
为此适用的萃取器

和取出口设计在侧面界壁内用作支架的出入口。

[57] 摘要

在一种已知的由粉末状原材料制造构件的方法中，粉末与包括粘结剂在内的助剂混合构成一种流动物质；通过粉末压铸由此物质制成一基体；基体在一容器内加热并置于溶剂流中以便萃取部分助剂；以及，基体烧结形成构件。本发明的目的是能快速和与此同时平稳地萃取，以便释放通过粉末压铸制成的基体。按本发明为达到此目的建议，助剂的萃取包括一加热阶段，在此期间基体的温度持续或逐步上升以及此基体被一种形式上为一种压缩的超临界处理气体的溶剂绕流。优选地，处理气体的流动方向在加热阶段的进行过程中至少改变一次。适用于实施此方法的萃取器的特征在于一个气密的外壳，它包括至少一个侧面界壁并围绕着一个处理室，处理室用于安装一个装载有多个基体的支架，以及外壳有一个可关闭的基体装载和取出口，装载



1. 由粉末状原材料制造构件的方法，其中，粉末与包括粘结剂在内的助剂混合构成一种流动物质；通过粉末压铸由此物质制成一基体；基体在一容器内加热并置于溶剂流中以便萃取部分助剂；以及，基体烧结形成构件，其特征为：助剂的萃取包括一加热阶段，在此期间基体（14）的温度持续或逐步上升以及此基体（14）被一种形式上为一种压缩的超临界处理气体的溶剂绕流。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征为：在加热阶段中，加热速率调整在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 与 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的范围内，优选地在 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 与 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 范围内。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征为：在加热阶段中，基体的温度上升到在 20°C 与 150°C 之间优选地在 30°C 与 130°C 之间的范围内。

4. 按照前列诸权利要求之一所述的方法，其特征为：为处理气体规定一个流动方向，以及在加热阶段中基体（14）被处理气体沿流动方向绕流；以及，在加热阶段的进行过程中此流动方向至少改变一次。

5. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征为：基体在加热阶段的第一时间段被处理气体自下向上绕流，而在加热阶段的第二时间段被加热气体自上向下绕流。

6. 按照前列诸权利要求之一所述的方法，其特征为：基体（14）的处理持续一小时至三小时的范围内。

7. 按照前列诸权利要求之一所述的方法，其特征为：作为处理气体使用丙烷、笑气或二氧化碳。

8. 按照前列诸权利要求之一所述的方法，其特征为：基体（14）在萃取助剂时安放在一个用多孔材料制的支架上。

9. 用于实施按照权利要求 1 至 8 中一项或多项所述方法的萃取器，它包括一个气密的有至少一个侧面界壁的外壳（1），外壳围绕着处理室，处理室用于安装一个装载有多个基体（14）的支架（15），处理室设有至

少一个处理气体进口(11; 12)和至少一个排气的出口(16; 17), 以及处理室有一个可关闭的基体(14)装载和取出口(30), 装载和取出口(30)设计在侧面界壁内用作支架(15)的出入口。

10. 按照权利要求 9 所述的萃取器, 其特征为: 外壳(1)设计为端侧封闭的空心柱体, 其中, 装载和取出口(30)设置在其中一个端侧区内。

11. 按照权利要求 9 或 10 所述的萃取器, 其特征为: 处理室有至少两个进口(11; 12)和至少两个出口(16; 17)。

由粉末状原材料制造构件的方法 和为此适用的萃取器

技术领域

本发明涉及一种由粉末状原材料制造构件的方法，其中，原始粉末与包括粘结剂在内的助剂混合构成一种流动物质，通过粉末压铸由此物质制成一基体，基体在一容器内加热并置于溶剂流中以便萃取部分助剂，以及，烧结基体形成构件。

此外，本发明还涉及一种实施此方法的萃取器。

粉末压铸主要使用于大量生产几何形状复杂的构件。采用此工艺方法尤其能方便地加工难以机械加工的材料，例如硬质合金、陶瓷和石墨。

背景技术

在 Schunk Sintermetalltechnik 有限公司的生产定型文件“Pulvermetallurgisches Spritzgießen-ein fortschrittliches Fertigungsverfahren”（印刷附注：52.02/1996）中介绍了在粉末压铸时的工艺过程。据此，粉末压铸分成多个步骤。粉末状原材料（在这里通常涉及金属或陶瓷粉末或涉及石墨）在第一个工艺步骤中与热塑性的粘结和增塑剂混合成一种可流动的物质。此物质在压铸机内加工成接近最终形状的基体。为了从基体内除去粘结和增塑剂，在另一个工艺步骤中基体经受一次所谓的萃取或热解。在萃取时，上述助剂化学地溶解在一种溶剂内并从基体排出，而在热解时助剂热分解。在此过程中形成的褐色块（Bräunling）在下一个工艺步骤中烧结成一个金属、陶瓷或石墨体。

粘结和增塑剂不仅使此物质的加工更加容易，而且它们还赋予基体为其进一步加工所需要的形状稳定性。为了使基体保持其形状，助剂的引出必须逐渐和平稳地进行。这尤其适用于在从通过粉末压铸制成的基体中萃取粘结和增塑剂的情况下。因为，在此工艺过程中基体通常在萃

取助剂前脱模并因而无支承地（自由竖立着或例如平放在砂垫层上）置于溶剂流内。因此使用了这些粘结剂系统，即它们在室温下固化并可在此温度下赋予基体所要求的形状稳定性。粘结和增塑剂通过热解的排出，取决于基体的壁厚，要持续多日；以及在通过溶剂萃取时也需要长的处理时间。除此之外，溶剂和常用粘结剂系统的降解产物有些会造成环境的负担。

为了实施萃取，将多个要释放的基体置入形式上为槽的萃取容器内并用萃取剂处理。

发明内容

因此本发明的目的是提供一种萃取粘结剂的方法，此方法可快速并与此同时平稳地释放通过粉末压铸制成的基体。

此外，本发明的目的是提供一种适用于实施此方法的萃取器。

在方法方面，按本发明此目的从前言所述的方法出发采取下列措施达到：萃取包括一加热阶段，在此期间基体的温度持续或逐步上升以及此基体被一种形式上为压缩的超临界处理气体的溶剂绕流。

为了从基体萃取助剂，使用一种形式上为超临界气体的溶剂。此处理气体绕流基体，在此过程中助剂（如粘结剂和增塑剂）被溶解，接着与处理气体一起从容器排出。在这种情况下基体由于去除助剂增加多孔性，所以处理气体也可以流过基体的多孔区。在这里，容器涉及一种所谓的萃取器，在萃取器内可产生过压。

用作溶剂的超临界处理气体其特征在于高的密度，从而进一步改善了针对要从基体内溶解掉的助剂的溶剂效果。高的密度这样达到，即，将此超临界处理气体的温度-压力状况保持在其特殊的临界温度值和压力值之上。

萃取包括一加热阶段，在此期间基体的温度并伴随着还有绕基体流动的处理气体的温度均上升。温度的上升连续或逐步进行。下面进一步说明这种工艺方式的特殊效果。

包含在基体内的助剂通常以不同的馏分存在，这些馏分例如在其热力学特性（如它们的熔点）或在其化学和物理性质（如它们在处理气体

内的可溶性)可能各不相同。从此基体通过溶于处理气体内除去的或通过加热液化的助剂馏分,对于基体的形状稳定性不再有任何贡献。在萃取期间通过缓慢地提高基体的温度,可做到使助剂馏分按照它们在处理气体内的可溶性及其熔点,先后从基体中去除。首先萃取在较低的温度下可溶解的助剂馏分,随着温度的上升萃取较难溶的馏分。在此过程中,在助剂馏分达到各自的熔点前便理想地通过溶解在处理气体中排除。

助剂在超临界处理气体中的可溶性随温度增加。在低温时萃取的情况下助剂的排除因而需要长的时间,另一方面在高温时萃取的情况下由于助剂快速排除或软化导致损失基体的形状稳定性。只有逐渐(连续或逐步)提高温度才能平稳和与此同时快速地从基体内排除助剂。

为此重要的前提条件是使用室温下固化的粘结剂系统,它们允许按这种方式逐渐提高温度,而不会失去基体的形状稳定性。因此,按本发明的方法尤其可有利地使用于从这样一些基体萃取粘结剂和增塑剂,即,这种基体通过粉末压铸制成以及它们通常在萃取期间脱模和无支承地放置,并因而必须由自身保证有足够的形状稳定性。

在萃取期间的温度控制主要取决于所使用助剂的热和化学特性以及基体的几何尺寸。业已证明有利的是,在加热阶段中加热速率调整在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 与 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的范围内,优选地调整在 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 与 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的范围内。采用在此范围内的加热速率,一般能达到助剂快速和平稳地萃取。

同样适用的工艺方式是,在加热阶段中基体的温度提高到在 20°C 与 150°C 之间,优选地在 30°C 与 130°C 之间的范围内。在此加热阶段后可紧接一保持阶段,在保持阶段中基体保持在提高后的温度。为了获得足够的机械稳定性,通常按这样的方式控制萃取,即在基体内保留对接着的烧结无害的助剂残余量。

若为处理气体规定第一个流动方向,此时在加热阶段中的基体被处理气体沿第一个流动方向绕流,以及在加热阶段的进行过程中至少改变一次流动方向,则改善了处理气体在去除助剂方面的效果。这可以通过此超临界处理气体高的、处于要萃取的助剂单位密度范围内的密度来解

释。在加热阶段的进行过程中，通过提高温度改变了处理气体与要萃取的助剂之间的密度比。在加热阶段的一开始，亦即在温度较低时，处理气体的密度比助剂的密度高。优选地这时处理气体从下向上绕流基体，所以处理气体可方便地向上排挤助剂并将它排出萃取器。

因此有一种工艺方式是优选的，其中基体在加热阶段的第一时间段被处理气体自下向上绕流，而在加热阶段的第二时间段被加热气体自上向下绕流。因为在较高的温度下密度比逆转，所以助剂被现在从上向下流动的处理气体有效地从基体萃取和从萃取器排除。密度比开始出现逆转时的温度取决于萃取器的内部压力。

萃取的持续时间在总体上看主要在于基体的壁厚。业已证明有利的是，基体的处理持续时间调整在一小时至三小时的范围内。

在本发明的范围内作为处理气体使用丙烷、笑气或二氧化碳已证实是特别可靠的。这些处理气体的特点在于，它们对于常见的粘结剂和增塑剂有良好的溶剂特性；它们价廉物美和比较便于操作。

业已证明有利的是，在萃取助剂的过程中将基体安放在一个用多孔材料制的支架上。对于要从基体内排除液态助剂的情况，助剂可被多孔的支架材料吸附或吸收，并由此避免污染或损伤萃取器或其他基体。支架可例如设计为用多孔陶瓷或多孔烧结金属制成的板的形状。

前面提出的有关萃取器方面的目的采取下列措施达到：令萃取器有一个气密的有至少一个侧面界壁的外壳，外壳围绕着一个处理室，处理室用于安放一个装载有多个基体的支架，处理室设有至少一个处理气体进口和至少一个排气的出口，以及处理室有一个可关闭的基体装载和取出口，此口设计在侧面界壁内用作支架的出入口。

通过将装载和取出口设计为支架的出入口，整个支架便可通过此口置入萃取器内和重新从中取出。基体可在萃取器装载前便已排放在支架上。在萃取结束后，基体连同支架一起从萃取器取出，并可以在它们仍放在支架上的情况下输往下一个处理设备，例如烧结炉。

因为取出口设计在侧面界壁内，所以支架可通过基本上水平的移动，亦即无需克服较大的高度差地置入萃取器内。

按本发明的一项优选的实施形式，外壳设计为端侧封闭的空心柱体，其中，装载和取出口设置在其中一个端侧区内。在本发明的范围内两个端侧构成侧面界壁，装载和取出口设在其中至少一个端侧区内。有圆形横截面的柱体特别好地适用于作为压力容器。在这种情况下圆柱体外壳作为处理室的侧面边界并同时构成上和下界壁。

若处理室有至少两个进口和至少两个出口，则得到进一步的改进。这样一种经修改的萃取器特别适合使用于上面所说明的按本发明的方法的方案中，按这种方案在萃取期间流动方向逆转。

附图说明

下面借助实施例和附图进一步说明本发明。唯一的图表示：

图 1 实施按本发明的方法的设备示意图。

具体实施方式

在图 1 中所表示的设备用于使用超临界的二氧化碳萃取（下文也称为释放）基体。在这里，二氧化碳循环流动。此设备包括萃取器 1，分离器 2 和存放二氧化碳的 CO₂ 罐 3。

在 CO₂ 罐 3 内，二氧化碳以液相 4 和气相 5 存在。为了液化二氧化碳，在 CO₂ 罐 3 内设一冷凝器 6。气体管道从 CO₂ 罐 3 经出口 7、过冷却器 8、CO₂ 泵 9 和热交换器 10，按选择通入萃取器 1 的上部进口 11 和下部进口 12。

萃取器 1 有空心柱体的形状，在图 1 的视图中，柱体轴线 29 沿水平方向延伸。在其中一个端侧区内设装载和取出口，它可借助盖 30 气密地关闭。在萃取器 1 内部设一带多个中间隔板的可移动的支架 15，在中间隔板上排放许多要释放的基体 13。在这里，基体 13 放在用多孔的烧结金属制的板 14 上。支架 15 可通过装载和取出口置入萃取器内和从萃取器取出。

此外，在萃取器 1 内部还设有一个图中没有表示的加热装置。在一种作为替换的实施形式中，萃取器 1 被加热装置围绕。萃取器可按选择通过上部出口 16 或下部出口 17 以及经角阀 18 与分离器 2 连接。

在图 1 中角阀的高压侧 19 用较短的边表示，而低压侧 20 用较长的

边表示。三角阀 18 借助气泵 21 和调压器 22 控制。调压器 22 通过压力管道 23 与三角阀的高压侧 19 连接。

粘结剂和增塑剂在其中与气态二氧化碳分离的分离器 2 被一调温装置围绕。从二氧化碳中凝出的成分构成萃取物 25，它主要由蜡、石蜡和树脂组成并可经接管 26 排出。在萃取物 25 上方的气体空间 27 通过气体管道 28 与 CO₂ 罐 3 的气相 5 连接。

下面借助图 1 说明按本发明的在使用超临界二氧化碳的情况下从基体中平稳地萃取助剂的方法。

萃取器 1 装载一个料批的基体 14，为此将要处理的基体 14 在萃取器 1 外部排放在支架 15 上，接着将支架水平地推入萃取器 1 内。

基体涉及铸件，它们由羟基铁粉和助剂（如粘结剂和增塑剂）的混合物通过粉末压铸制成。助剂在下文中用术语“粘结剂”来概括。粘结剂占总重量的 6 至 9 重量%。不同的粘结剂馏分含有不同的数量比例。粘结剂馏分在其熔点及其在超临界二氧化碳中的可溶度方面是不同的。

在 CO₂ 罐 3 内的二氧化碳保持温度约 20℃ 和压力在 55bar 至 60bar 的范围内。在这种情况下形成的相平衡构成气相 5 和液相 4。由液相 4 连续取出液态二氧化碳，并经过冷却器 8 和通过 CO₂ 泵在压力 200bar 至 500bar 的情况下作为超临界二氧化碳供入热交换器 10。通常在萃取器 1 内压力调整为 350bar。

按本发明的释放包括一加热阶段，在此期间，通过萃取器 1 连续导引的超临界二氧化碳流的温度缓慢上升。二氧化碳流的调温在热交换器 10 内进行。在此实施例中，按下表逐步调整温度的上升：

表 1：在用超临界 CO₂ 萃取时的温度变化过程

编号	持续时间[min]	温度[℃]
1	25	30
2	15	50
3	15	70
4	15	90
5	20	120

与逐步提高温度不同，温度也可以连续提升。在一种与之相应的经修改的实施例中，超临界二氧化碳通过热交换器 10 调整，在那里，在加热速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的情况下连续地调整温度从 30°C 提高到 120°C 。

连续的超临界二氧化碳流从热交换器 10 进入萃取器 1，绕流多孔的基体 14 并在此过程中溶解包含在基体内的粘结剂成分。应使用的二氧化碳量取决于要释放的材料的质量。在本实施例中，每公斤基体的原始重量使用 10 公斤超临界二氧化碳。

温度的逐渐提高促使逐渐溶解不同的粘结剂馏分，从而保证在释放期间基体 14 有足够的形状稳定性。此外，由于低熔点的馏分在达到其熔点前已被溶解，从而避免粘结剂的液化。仍然可能产生的液体则被多孔板 13 吸收。

在加热阶段的进行过程中由于温度上升改变了超临界二氧化碳与要萃取的粘结剂之间的密度比。因此，在加热阶段的一开始，超临界二氧化碳流从下部进口 12 导向上部出口 16。通过如此规定的流动方向，具有与超临界二氧化碳相比为较低密度的粘结剂成分被向上排挤并从萃取器排出。在上述密度比逆转后（这种逆转在内部压力为 350bar 时取决于所选择的粘结剂系统发生在温度从 70°C 至 90°C 的范围内）流动方向改变，此时二氧化碳流从上部进口 11 导向下部出口 17，所以现在具有较大密度在粘结剂成分能容易地经下部出口 17 排出。

紧接着加热阶段，基体 14 在 20min 的保持时间内保持温度 120°C ，在此期间基体 14 继续被超临界二氧化碳绕流。当在基体 14 中只还存在为基体 14 的稳定性直至烧结所需的粘结剂残余份额时终止萃取。此残余份额约为 20 重量%。因此在本实施例中，萃取在 90min 后结束。

由萃取器 1 排出的粘结剂成分进入分离器 2，以及在那里由于二氧化碳膨胀而导致的冷却使之凝结或结晶。净化后的二氧化碳重新供入 CO_2 罐 3。

由于采用超临界二氧化碳作为萃取剂以及它良好的和通过在热交换器 10 内的调温能准确控制的溶解和输送特性，所以可缩短释放时间到几个小时。按本发明的方法可重复使用萃取物 25 并因而减轻环境的负担。

而且溶剂二氧化碳也循环流动。

在释放后将盖 30 打开，从萃取器 1 拉出支架 15，以及将排放在支架上的基体 14 供入（图 1 中未表示的）烧结炉加工成要求的构件。烧结炉同样设计用于安放支架 15，所以不需要重排要处理的基体 14。基体 14 接着在 1000℃ 至 1350℃ 的温度下烧结。

