

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0869-06

粉末注射成形溶剂脱脂过程的数学模型^①

郑洲顺^{1, 2}, 曲选辉^{1, 3}, 祝宝军¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学 应用数学与应用软件系, 长沙 410083;

3. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 从宏观的角度出发, 仅考虑脱脂预成形坯的体积、粘结剂含量对脱脂过程的影响, 将预成形坯几何形状等其他因素的影响合理地归结到扩散系数函数中。根据浓度扩散原理建立了描述粉末注射成形溶剂脱脂过程中预成形坯粘结剂含量随时间变化的数学模型, 避免了求解用 Fick 第二定律描述的偏微分方程, 得出了一种预测脱脂量与脱脂时间的有效方法。根据模型求出了脱脂速度函数, 给出了一种控制溶剂脱脂过程产生缺陷的分段升温优化方法。用该模型对硬质合金注射成形溶剂脱脂过程进行了模拟和预测, 预测结果与实验结果吻合较好。

[关键词] 注射成形; 化学溶剂脱脂; 数学模型

[中图分类号] TF 12

[文献标识码] A

粉末注射成形(Powder injection molding, 简称 PIM) 预成形坯的脱脂过程是粉末注射成形生产工艺的一重要过程, 其影响因素很多, 如脱脂温度、粘结剂在预成形坯中的密度分布、预成形坯的几何形状、粘结剂自身的物质特性等。脱脂时间的长短对注射成形产品的质量有很大的影响。脱脂时间太长降低生产率, 且可能由于粘结剂的膨胀而导致开裂等缺陷的产生; 太短则达不到脱脂的要求影响产品质量。脱脂过程的优化控制及脱脂时间的预测对于粉末注射成形产品的研究开发和生产都有重要的意义。

常用的脱脂方法有溶剂脱脂和热脱脂, 研究溶剂脱脂的方法大多是基于 Fick 第二定律对 PIM 溶剂脱脂动力学过程进行研究的^[1, 2], 通过求解一个二阶偏微分方程的混合边值问题, 分别给出了脱脂量随脱脂时间变化函数的近似表达式。许多文献^[3~10]都是将脱脂过程简化为一维扩散过程, 若考虑预成形坯复杂的空间几何形状, 则其结果难以在产品的开发研究和生产实际中推广使用。Fick 第二定律虽然较好地描述了溶剂脱脂动力学过程, 但对复杂的初边值条件难以给出相应二阶偏微分方程的解, 数值求解也会面临网格划分等困难。可见基于 Fick 第二定律也难以编制通用的模拟脱脂过程的软件系统。

作者从宏观的角度出发, 仅考虑用于脱脂预成

形坯的体积、粘结剂含量, 不考虑预成形坯的几何形状等其他因素。因在实际脱脂过程中, 用于脱脂的溶剂体积远远大于脱脂预成形坯的体积, 故可假设在整个脱脂过程中预成形坯表面的粘结剂浓度都为 0。根据浓度扩散原理^[11]: 粘结剂从预成形坯中析出的速度与预成形坯中粘结剂的浓度和脱脂溶剂中粘结剂的浓度差成正比, 扩散比例系数为 K 。为简便起见, 将预成形坯的几何形状等一切其他因素都归结为由扩散比例系数 K 体现。建立一个描述 PIM 溶剂脱脂过程中预成形坯粘结剂含量随时间变化的数学模型。对不同预成形坯或不同的粘结剂体系, 以及不同的脱脂温度等, 可以通过实验数据计算相应的扩散系数 K , 从而使该数学模型具有通用性。

1 基本假设

粉末注射成形的脱脂过程是一个复杂的溶解扩散发展过程, 其影响因素众多。考虑太多因素或仅对规则几何形状进行讨论都将使所得到的模型失去实际应用价值。为了能够较准确的进行数值模拟和利用模拟结果进行预测, 为粉末注射成形产品的研究开发提供有意义的模拟信息, 将这一过程作如下简化和假设。

1) 假设脱脂以前的工艺过程对脱脂过程的影响

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G2000067203); 国家杰出青年科学基金资助项目(50025412); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(99053310) [收稿日期] 2002-01-29; [修订日期] 2002-03-25

[作者简介] 郑洲顺(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

都可由预成形坯的几何形状、粘结剂在预成形坯中的密度分布及其物性参数体现。设粘结剂在预成形坯的初始分布均匀, 预成形坯中粘结剂可溶部分的初始含量为 m_0 , 用于脱脂预成形坯的体积为 V 。

2) 假设粘结剂刚从预成形坯中析出便迅速扩散于脱脂溶剂中, 在任意时刻脱脂溶剂中粘结剂浓度均匀。

3) 假设用于脱脂的溶剂体积为 $V_1 = \infty$, 脱脂溶剂中粘结剂浓度始终为 0。

4) 设预成形坯放入脱脂溶剂中后, 溶剂渗透预成形坯的速度很快。即溶剂渗透整个预成形坯所需时间 t_0 很小, 可忽略不计。

2 溶剂脱脂过程的数学模型

在恒温脱脂过程中, 设任意时刻 t 预成形坯中粘结剂可溶部分的残余量 $m(t)$ 是时间 t 的一元函数, 根据浓度扩散原理可得:

$$\frac{m(t+\Delta t) - m(t)}{\Delta t} = -K \left[\frac{m(t)}{V} - 0 \right] \quad (1)$$

式中 K 为预成形坯中粘结剂的扩散比例系数, K 是由粘结剂体系的组分特性和预成形坯密度、脱脂温度等决定的系数。

对给定的粘结剂体系, 在恒温脱脂过程中, K 可认为是脱脂时间 t 的函数 $K(t)$ 。

在方程(1)中令 $\Delta t \rightarrow 0$ 得:

$$\frac{dm}{dt} = -K(t) \frac{m(t)}{V} \quad (2)$$

假设开始时预成形坯中粘结剂可溶部分的含量为 $m(0) = m_0$, 于是得到描述任意 t 时刻预成形坯中粘结剂可溶部分残留量 $m(t)$ 变化情况的微分方程模型:

$$\begin{cases} \frac{dm}{dt} = -K(t) \frac{m(t)}{V} \\ m(0) = m_0 \end{cases} \quad (3)$$

微分方程初始值问题(3)的解为

$$m(t) = m_0 \exp \left[-\frac{1}{V} \int_0^t K(x) dx \right] \quad (4)$$

式(4)两边同除以 m_0 得

$$m(t)/m_0 = \exp \left[-\frac{1}{V} \int_0^t K(x) dx \right] \quad (5)$$

记 $P(t) = m(t)/m_0$, 称为 t 时刻的残留率。

令 $F(t) = \int_0^t K(x) dx$, 则式(5)变为

$$P(t) = m(t)/m_0 = \exp \left[-\frac{1}{V} \int_0^t F(x) dx \right] \quad (6)$$

式中 V, m_0 为已知的实验参数, $F(t)$ 可通过实

验数据用数值方法求出其近似表达式。式(6)就是恒温溶剂脱脂过程粘结剂残留率 $P(t)$ 随脱脂时间 t 变化的数学模型。对具体的溶剂脱脂过程, 为了能够用式(6)来对脱脂过程进行模拟和预测, 需要求出 $F(t)$ 的近似表达式。

2.1 $F(t)$ 近似表达式的数值求法

在溶剂脱脂过程的研究中, 通常能比较精确地测出任意 t 时刻预成形坯中粘结剂可溶部分的残留量 $m(t)$ 或残留率 $P(t)$, 于是由式(6)容易得出:

$$F(t) = V \ln \frac{m_0}{m(t)} = V \ln \frac{1}{P(t)} \quad (7)$$

于是, 根据式(7)由实验测得 t_i 时刻的残留率 $P(t_i)$, 便可计算出相应的 $F(t_i)$ 。可用最小二乘法拟合的方法求出 $F(t)$ 的近似表达式: 分别测出 n 个时刻点 $t_1, t_2, \dots, t_n$ 对应的残留率 $P_1, P_2, \dots, P_n$; 然后由式(7)计算相应的 $F_1, F_2, \dots, F_n$, 根据数据节点 $(t_i, F_i) (i=1, 2, \dots, n)$ 进行最小二乘拟合, 从而求出 $F(t)$ 的近似表达式。

2.2 任意时刻 t 残留率的预测公式

当求出粘结剂体系在恒温脱脂过程中 $F(t) = \int_0^t K(x) dx$ 的近似表达式后, 便可由式(6)来预测任意时刻 t 预成形坯中粘结剂可溶部分的残留率 $P(t)$ 的值。

2.3 给定脱脂要求的脱脂时间预测公式

若给定脱脂要求 P (或 m), 且求出了相应 $F(t)$ 的近似表达式后, 解方程(7)便可求出所需要脱脂时间 t 的预测值。

3 溶剂脱脂过程的模拟与预测

在硬质合金注射成形过程中, 粉末装载量 60% (体积分数), 粘结剂为蜡基粘结剂 (质量分数): 石蜡 (PW) 75%, 硬脂酸 5%, 聚乙烯 (PE) 10%, 聚丙烯 (PP) 10%。用于脱脂的预成形坯的样品尺寸为 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 42 \text{ mm}$ 。预成形坯样品中粘结剂可溶部分含量的质量分数为 3.3%。每块预成形坯的质量约为 13.1 g, 则粘结剂可溶部分含量的初始含量为 0.43 g, 每批试样共 20 个。实验数据如表 1 所示。

3.1 $F(t)$ 和 $K(t)$ 的近似表达式

根据表 1 中的数据和公式 (7) 可计算出相应 $F(t_i)$ 的值如表 2 所示。从表中数据可以看出, 在同一时刻扩散比例系数 K 随脱脂温度的增加而显

表 1 粘结剂脱除量实验数据

Temperature/ °C	Debinding quantity				
	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
50	62.7	66.1	67.7	69.4	70.6
60	64.3	69.7	71.1	71.7	72.1
90	69.8	71.6	71.9	72.0	72.5

表 2 由公式 (7) 计算出 $F(t)$ 的相应值

Temperature/ °C	$F(t)$				
	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
50	29.798	32.712	34.174	34.837	37.019
60	31.148	36.107	37.538	38.172	38.603
90	36.207	38.066	38.387	38.494	39.039

著增加, 与实际相符。

根据表 2 中数据的散点图的变化趋势, 选用 $\{1, t^{1/2}\}$ 为拟合函数的基进行拟合, 得出脱脂温度为 50 °C 时, $F(t)$ 的拟合函数为

$$F_1(t) = 3.001 + 15.3109 t^{1/2}$$

$F(t)$ 的散点图与拟合函数的图像如图 1 所示。

脱脂温度为 60 °C 时, $F(t)$ 的拟合函数为

$$F_2(t) = 3.2736 + 16.4696 t^{1/2}$$

$F(t)$ 的散点图与拟合函数的图像如图 2 所示。

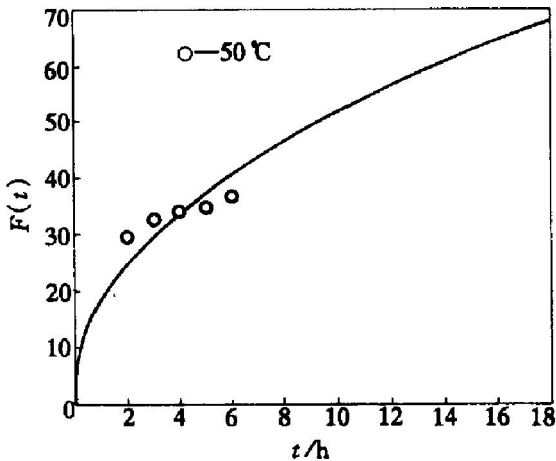


图 1 温度为 50 °C 时 $F(t)$ 的拟合函数曲线
Fig. 1 Curve of fitting function at 50 °C

脱脂温度为 90 °C 时, $F(t)$ 的拟合函数为

$$F_3(t) = 4.753 + 16.4441 t^{1/2}$$

$F(t)$ 的散点图与拟合函数的图像如图 3 所示。因

为 $F(t) = \int_0^t K(t) dt$, 对 $F(t)$ 求导可得相应的扩散比例系数 $K(t)$ 的近似表达式分别为:

脱脂温度为 50 °C 时, $K_1(t) = 7.65545 t^{-1/2}$;

脱脂温度为 60 °C 时, $K_2(t) = 8.23480 t^{-1/2}$;

脱脂温度为 90 °C 时, $K_3(t) = 8.22205 t^{-1/2}$ 。

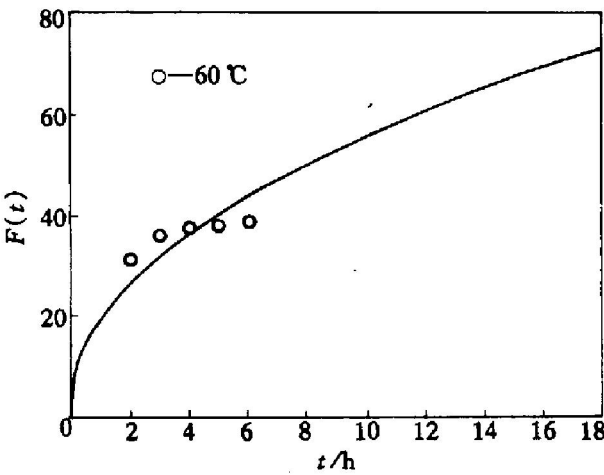


图 2 温度为 60 °C 时 $F(t)$ 的拟合函数图像
Fig. 2 Curve of fitting function at 60 °C

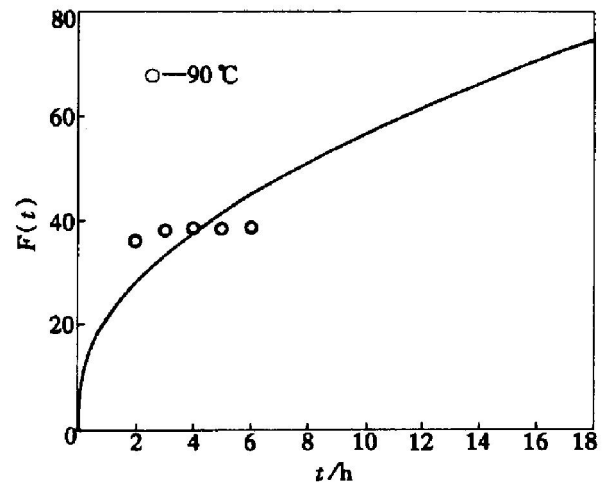


图 3 温度为 90 °C 时 $F(t)$ 的拟合函数图像
Fig. 3 Curve of fitting function at 90 °C

3.2 任意 t 时刻残留率的预测与结果分析

分别将 V 的值和 $F(t)$ 的拟合函数代入式 (6), 得出在相应脱脂温度下预测任意 t 时刻残留率的计算公式, 并进行残留率预测, 结果如下:

1) 脱脂温度为 50 °C 时,

$$P(t) = \exp\left[-\frac{1}{30.24}(3.001 + 15.3109 t^{1/2})\right]$$

脱脂曲线如图 4 所示。用式(8)预测脱脂时间 t 为 6, 7, 8, 9, 10, 30 h 时, 残留率 P 分别为 0.262 0, 0.237 2, 0.216 3, 0.198 3, 0.182 6, 0.056 6。

2) 脱脂温度为 60 °C 时,

$$P(t) = \exp\left[-\frac{1}{30.24}(3.273\ 6 + 16.496\ 9\ t^{\frac{1}{2}})\right] \quad (9)$$

脱脂曲线如图 5 所示。

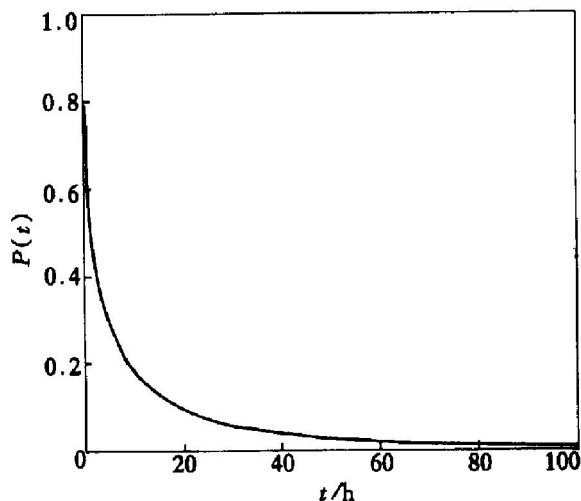


图 4 温度为 50 °C 时的脱脂曲线

Fig. 4 Debinding curve at 50 °C

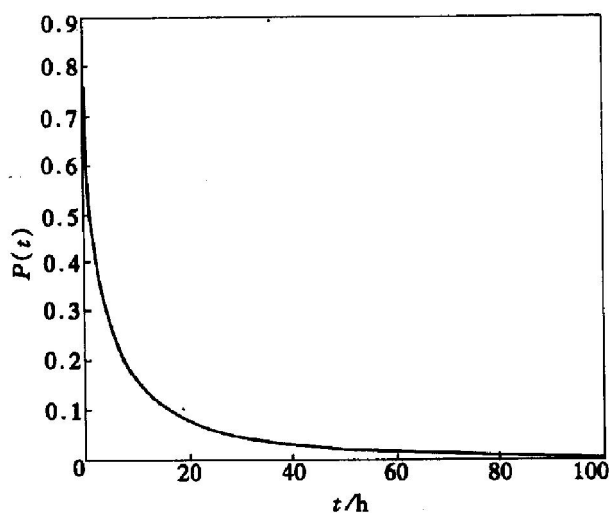


图 5 温度为 60 °C 时的脱脂曲线

Fig. 5 Debinding curve at 60 °C

用式(9)预测脱脂时间 t 为 6, 7, 8, 9, 10, 30 h 时, 残留率 P 分别为 0.236 4, 0.212 4, 0.192 3, 0.175 1, 0.160 3, 0.045 4。

3) 脱脂温度为 90 °C 时,

$$P(t) = \exp\left[-\frac{1}{30.24}(4.752 + 16.444\ 1\ t^{\frac{1}{2}})\right] \quad (10)$$

脱脂曲线如图 6 所示。

用式(10)预测脱脂时间 t 为 6, 7, 8, 9, 10, 30 h 时, 残留率 P 分别为 0.225 6, 0.202 7, 0.183 6, 0.167 2, 0.153 1, 0.043 5。

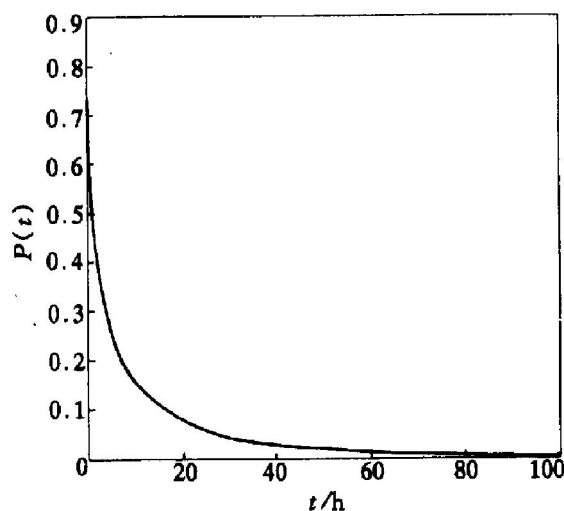


图 6 温度为 90 °C 时的脱脂曲线

Fig. 6 Debinding curve at 90 °C

上述预测结果与实验实测结果吻合较好。

从实验数据和脱脂曲线可看出, 脱脂温度对脱脂速度有显著影响, 但并不是脱脂温度越高越好。如脱脂温度为 90 °C 时, 2 h 可脱除近 70%, 但之后脱脂速度则非常慢; 而脱脂温度为 60 °C 时, 则在 5 h 后比 50 °C 要好, 几乎与 90 °C 的曲线重合。这可从其相应的扩散比例系数 $K(t)$ 的拟合函数的表达式直接进行理论分析得出, 且当 $t \rightarrow \infty$ 时, $K_1(t)$, $K_2(t)$ 和 $K_3(t)$ 的极限为 0, 且为同阶的无穷小。 $K_2(t)$ 和 $K_3(t)$ 几乎是等价无穷小, 这说明当脱脂时间足够越长后, 脱脂温度为 60 °C 与 90 °C 时的脱脂效果是一样的。在硬质合金注射成形脱脂过程的实验研究中, 还将 60 °C 的情况与 70, 80 °C 的情况进行了实验和理论比较, 得出 60 °C 是较好的脱脂温度。

下面将 3 条脱脂曲线画在同一个图(图 7), 以便直观分析和比较。

3.3 给定脱脂要求的脱脂时间预测与分析

由于 $F(t)$ 形如 $a + bt^{1/2}$, 对于给定的脱脂要求 $P(0 \leq P \leq 1)$, 将 $F(t)$ 代入式(7)容易解出所需脱脂时间 t 的计算公式:

$$t = \left[\frac{V}{b} \ln \frac{1}{P} - \frac{a}{b} \right]^2 \quad (11)$$

因此无须进行迭代而直接计算。

如若给定的脱脂要求 $P = 0.2, 0.15, 0.1, 0.05, 0.001$, 则所需脱脂时间分别计算如下:

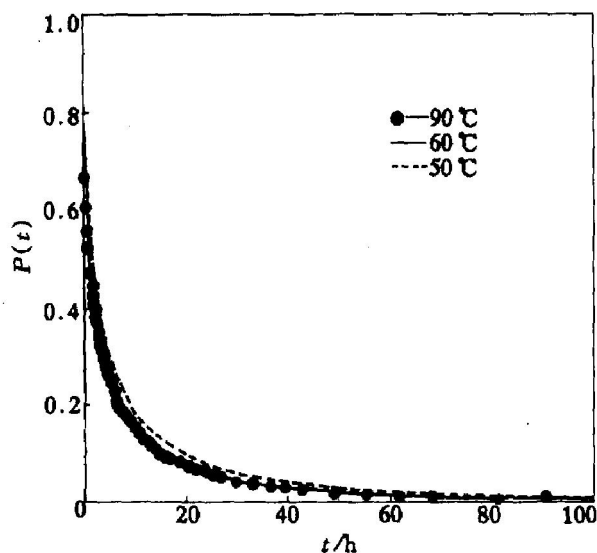


图7 温度为50, 60, 90℃时的脱脂曲线比较

Fig. 7 Debinding curves at 50, 60 and 90 °C

1) 脱脂温度为50℃时, 需脱脂时间 t 为8.896 7, 12.609 1, 18.937 7, 32.727 1, 180.828 6 h;

2) 脱脂温度为60℃时, 需脱脂时间 t 为7.597 4, 10.788 3, 16.233 1, 28.108 3, 155.866 1 h;

3) 脱脂温度为90℃时, 需脱脂时间 t 为7.132 4, 10.238 0, 15.565 5, 27.248 2, 154.108 1 h。

上述预测结果与实验实测数据吻合较好。从式(11)还可得:

$$\lim_{p \rightarrow 0} t = \lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{V}{b} \ln \frac{1}{p} - \frac{a}{b} \right]^2 = +\infty$$

这说明, 用溶剂脱脂法要全部脱除粘结剂需要无穷大的脱脂时间。因此从理论上用溶剂脱脂法是不可能脱除全部粘结剂的, 而且脱脂时间较长后脱脂效率很低。

4 脱脂速度与脱脂过程缺陷产生的控制

由式(5)两边对 t 求导可得脱脂速度的函数关系为

$$v(t) = \frac{dm(t)}{dt} = -\frac{m_0}{V} K(t) \exp \left[-\frac{1}{V} \int_0^t K(t) dt \right] \quad (12)$$

式中负号表示 $m(t)$ 随时间的增加而减小。因 $K(t) \geq 0$, 由式(12)可知脱脂速度函数 $v(t)$ 在整个脱脂过程中都是减函数, 且 $\lim_{t \rightarrow +\infty} v(t) = 0$ 。于是脱脂最大速度 $v_{\max}$ 在 $t = 0$ 时取得, 其值为 $\frac{m_0 K_0}{V}$,

K_0 为初始扩散比例系数。脱脂速度 $v(t)$ 与预成形坯中粘结剂的初始浓度 m_0/V 有关, 即与粉末装载量有关, 且脱脂最大速度 $v_{\max}$ 是初始浓度 m_0/V 的 K_0 倍。可见, 若粉末装载量小, 则脱脂最大速度就大, 而脱脂速度太快可能导致预成形坯产生开裂、散架等缺陷。因为脱脂最大速度是在最初时刻取得, 而脱脂速度按指数级下降, 因此脱脂过程中由于脱脂速度太快而产生的缺陷应该在脱脂的最初一段时间内产生。一般来说扩散比例系数 K 是温度的增函数, 故可通过降低或升高脱脂温度来调节脱脂最大速度 $m_0 K_0/V$, 从而控制缺陷的产生。对于具体的实验研究, 采用分段升温的方法来优化脱脂过程是既实用又经济的方法, 所建的模型和方法为分段升温优化脱脂过程提供了计算每段优化的脱脂时间和脱脂要求的方法。

从理论上脱脂的最大速度 $v_{\max}$ 是在 $t = 0$ 时取得。事实上, 脱脂的最大速度并不是在 $t = 0$ 时取得, $t = 0$ 是一临界时刻, 且粘结剂的溶解也需要一定的时间。由于该模型是在忽略了溶剂渗透整个预成形坯所需时间 t_0 后得出的, 因此前后所有的结论都只适用 $t_0 \leq t$ 的时段。对于 $0 \leq t_0 \leq t$ 的时段, 脱脂速度应是从0逐渐增加到 $v(t_0) = v_{\max}$, 但其变化与许多因素(如预成形坯的几何形状、溶剂的渗透速度等)有关, 难以用数学式描述。显然在这段时间随着渗透体积的增加脱脂速度会增加, 因此在 $0 \leq t \leq t_0$ 时, 脱脂速度是增函数。在 $0 \leq t \leq t_0$ 时, 若渗透速度太快, 则析出的粘结剂会迅速增加, 但其扩散到溶液中的通道还未完全打开, 于是此阶段更容易产生开裂、散架等缺陷。脱脂溶剂对预成形坯的压力对溶剂渗透速度也有影响, 溶剂压力与用于脱脂的溶剂量成正比。因此最初阶段用于脱脂的溶剂量不宜太多。综上所述, 在注射成形溶剂脱脂过程中, 为了控制产生缺陷和优化脱脂过程, 可采用先将预成形坯放入有一定浓度的少量的脱脂溶液中浸泡一段时间, 待溶剂渗透了整个成形件后, 再按分段优化脱脂的方法进行脱脂。

[REFERENCES]

- [1] Lin S T, German R M. Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent [J]. PML, 1989, 21 (5): 19-24.
- [2] 李益民, 曲选辉, 李志林, 等. MIM 油基粘结剂的化学溶剂萃取脱脂动力学研究[J]. 粉末冶金工业, 1999 (1): 19-22.

- LI Yi-min, QU Xuan-hui, LI Zhi-lin, et al. Dynamics for solvent extraction debinding of MIM oil-based binders [J]. Powder Metallurgy Industry, 1999(1): 19–22.
- [3] 曲选辉, 李益民, 黄伯云. W-Ni-Fe 重合金的注射成形过程[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 436–440.
- QU Xuan-hui, LI Yi-min, HUANG Bai-yun. Injection molding process of W-Ni-Fe heavy alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 436–440.
- [4] 曲选辉, 颜寒松, 黄伯云. 金属粉末注射成形粘结剂的发展[J]. 粉末冶金技术, 1997, 15(1): 61–65.
- QU Xuan-hui, YAN Han-song, HUANG Bai-yun. Development of binders for metal powder injection molding [J]. Powder Metallurgy Technology, 1997, 15(1): 61–65.
- [5] 李益民, 曲选辉, 黄伯云, 等. MIM 喂料的流变特性与粘性测量[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(1): 41–46.
- LI Yi-min, QU Xuan-hui, HUANG Bai-yun, et al. Viscosity measurement and rheological properties of MIM feedstock [J]. Rare Met Mater & Eng, 1997, 26(1): 41–46.
- [6] Amaya H E. Solvent dewaxing: principle and application [A]. Andreotti E R. Advances in Powder Metallurgy [C]. Princeton: MPIF, 1990, (3): 233–245.
- [7] Martyn M T, James P T. Injection moulding of hard-metal components [J]. MPR, 1988, 43(12): 817.
- [8] 李新军, 孙红英, 吕海波, 等. PIM 中高分子裂解脱除过程的数学模型[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 672–675.
- LI Xin-jun, SUN Hong-ying, LU Hai-bo, et al. Modelling removal of polymer in PIM [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 672–675.
- [9] Matar S A, Edirisinghe M J, Evans J R G, et al. Modelling the removal of organic vehicle from ceramic or metal moulding: the effect of gas permeation on the incidence of defects [J]. J Mater Sci, 1995, 30(2): 3805–3810.
- [10] Pischang K, Huettich S. Sintering parameter and debinding process of carbonylic iron/ABS-binder feedstock [A]. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 1996 [C]. Princeton: MPIF, 1996. 131–140.
- [11] 姜启源. 数学模型[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 110–169.
- JIANG Qi-yuan. Mathematical Model [M]. Beijing: Higher Education Press, 1987. 110–169.

Mathematical model for solvent extraction debinding and optimization of debinding process of powder injection molding

ZHENG Zhou-shun^{1,2}, QU Xuan-hui^{1,3}, ZHU Bao-jun¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Applied Mathematics and Applied Software, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[Abstract] A mathematical model of solvent extraction debinding process for powder injection molding is established. An effective method, which can be used to forecast the debinding time for a certain binder loss ratio and binder loss ratio in any debinding time, is given. Based on the equations, a step-by-step heating processing is suggested to avoid debinding defects. The model is used to the simulation of debinding process of the cemented carbide powder compacts and the theoretical prediction tallies with the experimental result quite well.

[Key words] powder injection molding; solvent extraction debinding; mathematical model

(编辑 陈爱华)