

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0672- 04

PIM 中高分子裂解脱除过程的数学模型^①

李新军¹, 孙红英², 吕海波³, 古国榜¹

(1. 华南理工大学 应用化学系, 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院 分析室, 广州 510651;
3. 中南工业大学 粉末冶金研究所, 长沙 410083)

[摘要] 建立了 PIM 脱脂过程中高分子高温裂解脱除的数学模型, 分析了生坯中的应力分布, 考察了恒加热速率、恒失重速率、保温处理工艺等对生坯应力的影响。结果显示, 生坯内气体压力、径向应力、切向应力分布呈现中高外低分布, 径向应力在生坯表面为零, 而切向应力在表面不为零。与恒加热速率比较, 恒失重速率和保温处理工艺可以有效降低生坯应力, 但热脱脂工艺时间仍较长。采用恒应力方法对工艺进行优化设计, 既可以有效降低生坯内应力, 又可以大幅度缩短脱脂工艺时间。

[关键词] PIM; 脱脂; 数学模型; 工艺优化

[中图分类号] TF 124

[文献标识码] A

粉末注射成形(PIM)是传统粉末冶金与塑料注射成形工艺相结合而发展起来的一种新型近净成形技术, 脱脂是 PIM 的一个关键工序。PIM 粘接剂常采用多组元体系, 在低分子量物质有效脱除后, 高分子高温裂解脱除也是 PIM 中粘结剂脱除的一个必不可少的过程, 如果热脱脂工艺采用不当, 将会导致生坯缺陷生成。为了避免生坯缺陷, 热脱脂常采用缓慢的恒加热速率进行, 使得脱脂工艺时间很长。为了达到快速无缺陷脱脂目的, 科研工作者在粘接剂配方、工艺方法改进等方面作了大量工作^[1, 2]。1980 年代, Johnsson 等^[3, 4]提出了恒失重速率加热工艺。在 PIM 脱脂工艺中, 也有采用在一定温度保温处理的工艺。由于缺陷是由应力产生的, 因此, 模拟热脱脂过程, 考察应力在热脱脂过程中的产生及分布, 可以为热脱脂工艺优化提供理论基础。

Edirisinghe 等^[5~8]在 高分子裂解脱除模型方面作了大量工作。然而由于他们将整个高分子作为粘结剂研究对象, 其模型计算结果显示其临界加热速率非常小, 与实际 PIM 工艺相差甚远。

本文选用聚 α -甲基苯乙烯的裂解作为研究对象, 基于高分子分解动力学, 根据气相传质定律, 建立生坯高分子裂解脱除过程的数学模型。分析了生坯中的应力分布, 考察了恒加热速率、恒失重速率和保温处理工艺等对于生坯应力的影响, 并采用恒应力方法优化设计脱脂工艺。

1 数学模型

1.1 聚 α -甲基苯乙烯热降解动力学

聚 α -甲基苯乙烯热分解动力学方程为^[6]

$$d\alpha/dt = (1 - \alpha) K_0 \exp(-E/RT) \quad (1)$$

在 $[t, t + \Delta t]$ 时间内, α 的变化量为

$$\Delta\alpha = (1 - \alpha) \{1 - \exp[-K_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot \Delta t]\} \quad (2)$$

生坯中热分解的单体相对于生坯总体积产率为

$$q = (1 - \varphi_c - \varphi_{lm}) \times (1 - \alpha)^2 \cdot K_0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

1.2 气体传质方程

圆柱形生坯中气相的传质方程为^[9]

$$\partial(e\rho_g)/\partial t = - (1/r) \cdot \partial(r\rho_g u)/\partial r + \rho_p q \quad (4)$$

由气体动量平衡的 Darcy 定律得

$$u = -K_g / \mu_g \cdot dp/dr \quad (5)$$

式中 $\mu_g = (5m/16\sigma^2) (RT/\pi)^{1/2}$, $K_g = (e^4 d^2/90)(1 - e)^2$ 。

在热脱脂过程中, 生坯尺寸变化很小, 可忽略不计。因此, 孔隙率为

$$e = \varphi_{lm} + (1 - \varphi_c - \varphi_{lm}) \alpha \quad (6)$$

则

$$\partial e/\partial t = (1 - \varphi_c - \varphi_{lm}) \partial \alpha/\partial t \quad (7)$$

设气体遵从理想气体方程: $\rho_g = pM_w/RT$

整理上述方程式得:

① [基金项目] 高等学校博士点基金资助项目(97053309)

[收稿日期] 1999- 11- 22; [修订日期] 2000- 03- 03

[作者简介] 李新军(1967-), 男, 博士。

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} = & 1/r(\partial(rp/e \cdot K_g/\mu_g \cdot dp/dr)/\partial r) + \\ & p/T \cdot \partial T/\partial t + \rho_p qRT/eM_w - \\ & p/e(1-\varphi_c-\varphi_{lm})\partial\alpha/\partial t \end{aligned} \quad (8)$$

1.3 生坯骨架内应力

假设生坯的力学性能不变。在平衡条件下

$$\partial(r\sigma_r)/\partial r - \sigma_\theta = 0 \quad (9)$$

径向应力 σ_r 及切向应力 σ_θ 分别由两部分构成, 即固相骨架应力 σ_{rs} (或 $\sigma_{\theta s}$) 与气体相压力 p : $\sigma_r = -p + \sigma_{rs}$, $\sigma_\theta = -p + \sigma_{\theta s}$ 。

应力 σ_{rs} , $\sigma_{\theta s}$, 应变 ϵ_{rs} , $\epsilon_{\theta s}$ 及位移 u_{rs} 应满足下列条件^[7]: $\sigma_{rs} = (\lambda + 2G)\epsilon_{rs} + \lambda\epsilon_{\theta s}$, $\sigma_{\theta s} = (\lambda + 2G)\epsilon_{\theta s} + \lambda\epsilon_{rs}$; $\epsilon_{rs} = \partial u_{rs}/\partial r$, $\epsilon_{\theta s} = u_{rs}/r$ 。

整理上式, 可以得到位移的微分方程:

$$\begin{aligned} d^2 u_{rs}/dr^2 + (1/r) du_{rs}/dr - 1/r^2 u_{rs} = \\ (\lambda + 2G)\partial p/\partial r \end{aligned} \quad (10)$$

界面条件为: 当 $r = 0$ 时, $u_{rs} = 0$; 当 $r = r_0$ 时, $(\lambda + 2G)du_{rs}/dr + \lambda u_{rs}/r = 0$ 。

2 计算方法

采用隐式差分法解式(8), 初始条件为 $p_{i,0} = 0$ ($i = 0, 1, 2, \dots, N$), 界面条件为 $\partial p/\partial r = 0$ ($r = 0$), 以及 $p_{N,j} = 0$ ($j = 1, 2, 3, \dots, M$), 通过求不同时刻生坯内的气体压力, 通过式(10)求出 u_{rs} , 将 u_{rs} 回代上述方程可求得 σ_{rs} 和 $\sigma_{\theta s}$ 。计算所用数据列于表 1。

表 1 高分子的物理化学数据及其它参数^[3~6]

Table 1 Physico-chemical parameters of polymer and other data

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	Unit
K_0	1.67×10^{16}	s^{-1}	σ	6.27×10^{-10}	m
E	222 000	$J \cdot mol^{-1}$	M_w	0.1181	$kg \cdot mol^{-1}$
ρ_p	1 075	$kg \cdot m^{-3}$	λ	116.9×10^2	kPa
m	1.962×10^{-25}	kg	G	77.9×10^2	kPa

3 结果分析

3.1 生坯内部气体压力及应力分布

图 1 为粉体粒径 $d = 1.41 \mu m$, $r_0 = 2.5 mm$, $V_c = 0.5$, $V_p = 0.2$ 的生坯当以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 $613 K$ 时, 生坯内部气体压力及应力在生坯中的分布情况。

生坯内气体压力 p 、径向应力 σ_{rs} 、切向应力 $\sigma_{\theta s}$ 均呈现从外到里逐步升高的分布, 生坯内中部所受气体压力、应力最大, 对于 p 和 σ_{rs} 其表面压力及

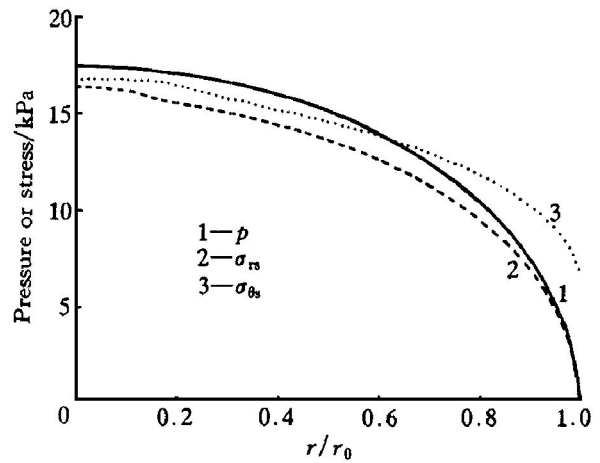


图 1 生坯中气体压力及应力分布

Fig. 1 Distribution of gas pressure and stresses

应力趋于零, 而 $\sigma_{\theta s}$ 则在表面不为零。若此前生坯表面有裂纹存在的话, 则缺陷可能会沿外部向内扩展。由于生坯中应力均为拉应力, 中心应力最大, 则生坯易在中心形成缺陷。

3.2 加热速率的影响

图 2 是不同加热速率下生坯中部径向应力 σ_{rs} 与温度的关系。随着加热速率提高, 则生坯中心处 σ_{rs} 均随之升高。当加热速率为 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, $\sigma_{rsmax} = 5215 \text{ Pa}$, 当加热速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, $\sigma_{rsmax} = 7344 \text{ Pa}$, 当加热速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, $\sigma_{rsmax} = 12632 \text{ Pa}$, 而当加热速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时达到 $\sigma_{rsmax} = 16265 \text{ Pa}$ 。

3.3 保温处理工艺

在高温高分子裂解脱脂阶段, 由于气体压力梯度而产生的应力必然会对生坯产生一定影响, 大多数脱脂工艺在高分子裂解温度之上采取保温一段时间的方法。如 Pischang 等^[10] 比较了两种脱脂工艺,

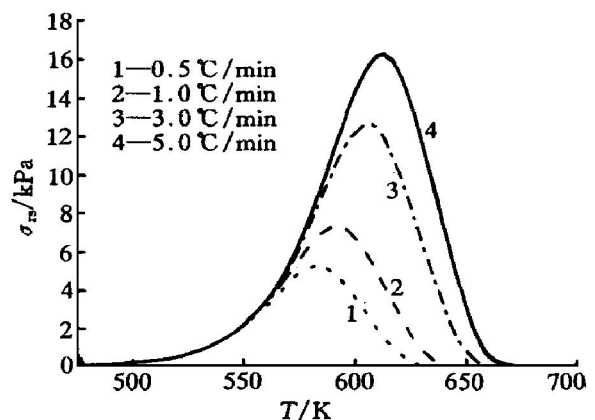


图 2 不同加热速率下生坯中心径向应力曲线

Fig. 2 Curves of radial stress at greenware center at different heating rates

在 400~ 600 °C 高分子裂解温度区间, 一种工艺采用恒升温速率 1.5 °C/min, 从 400 °C 加热到 600 °C。另外一种工艺为以 3 °C/min 加热至 450 °C, 在 450 °C 保温 2 h, 然后以 3 °C/min 加热至 600 °C, 制品的金相显微结构显示第一种工艺孔隙很多, 而第二种工艺孔隙很少且组织均匀。通过模型计算, 当采用如下的加热程序, 即以 3 °C/min 加热至 575 K 时, 保温 2 h, 然后再以 3 °C/min 加热至 700 K, 其生坯中心应力曲线见图 3, 在 575 K 温度时达 5 kPa, 随后逐渐减小, 当保温 2 h 后, 再升温时, 应力又迅速回升, 其最大值为 7 kPa, 比以 3 °C/min 的恒加热速率时的最大应力 12.5 kPa(见图 2) 小很多, 说明实际脱脂工艺中保温一段时间是有一定道理的。但是, 这种脱脂工艺程序耗时比较长, 约需 180 min。

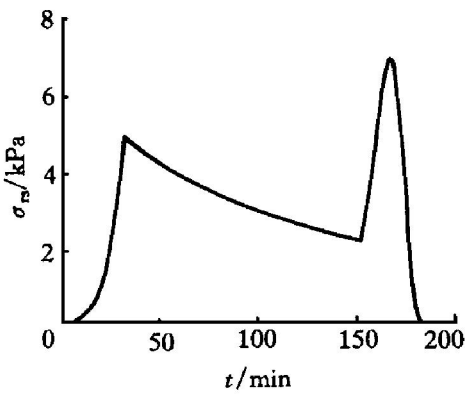


图 3 采取保温处理工艺时生坯中心的应力曲线图

Fig. 3 Curves of radial stress at greenware center by holding-time heating program

3.4 恒失重速率

图 4 表示以 0.4%/min 的恒失重速率进行加热处理时生坯中心的应力曲线图, 其应力曲线在开始时很快达到 5 kPa 的最大值, 然后逐渐下降, 在 高分子降解完全时, 突然下降为零。采用这种方法应力较小, 且热脱脂时间比恒加热速率的方法(约需时 350 min, 见图 2) 也较少。但是随着热脱脂不断进行, 粘结剂不断脱除, 生坯中孔隙率也在增加, 可以允许以较快的失重速率进行热脱脂。因此, 这种恒失重速率的方法仍不是最佳选择。

3.5 工艺参数优化

由于缺陷是由应力产生的, 当采用恒应力来设计脱脂加热工艺时, 既可以降低应力, 又可以缩短脱脂时间。图 5 是当采用恒应力设计(见图 6) 的优化脱脂加热工艺曲线, 最大应力仅为 4.5 kPa, 而其脱脂时间仅为 113 min。

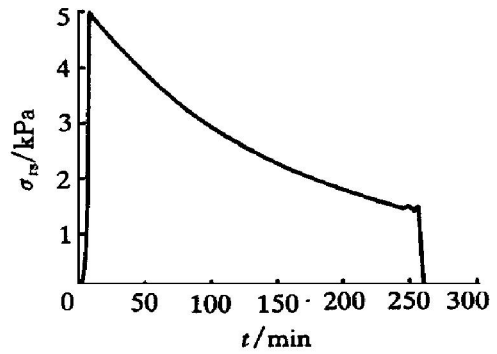


图 4 采取恒失重速率工艺时生坯中心的应力曲线图

Fig. 4 Curves of radial stress at greenware center by mass loss rate controlled program

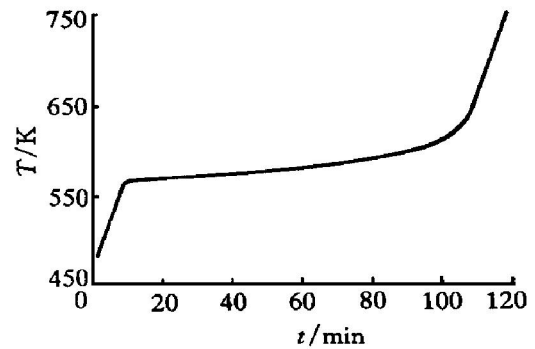


图 5 优化的脱脂工艺曲线

Fig. 5 Optimized heating program for thermal debinding

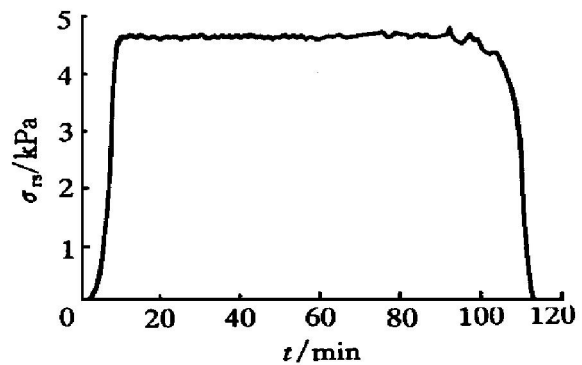


图 6 采用恒应力方法时生坯中心应力曲线

Fig. 6 Curves of radial stress at greenware center by iso-stress method

符号及意义 α —气体分解的分数; r_0 —圆柱体半径; K_0 —指前因子; v —气体局部表观迁移速率; E —活化能; K_g —气体渗透常数; R —通用气体常数; μ_g —气体粘度; T —绝对温度; m —单个气体分子的质量; t —时间; σ —分子碰撞直径; p —气体压强; σ_r —径向应力; q —单体相对于生坯总体积的产率; σ_θ —切向应力; φ_{lm} —低分子量物质体积分数; σ_{rs} —固相骨架径向应力; ρ_p —高分子密度; $\sigma_{\theta s}$ —固相骨架切向应力; φ_c —固体填充量; ϵ_{rs} —径向应变; d —粉体平均粒径; $\epsilon_{\theta s}$ —切向应变; M_w —

单体分子量; u_{rs} —位移; e —孔隙率; λ —弹性常数; ρ_g —单体气体密度; G —刚性模量。

[REFERENCES]

- [1] FAN Jing-lian(范景莲), HUANG Ba-ryun(黄伯云), QU Xuan-hui(曲选辉), et al. 注射成形高比重合金的性能与显微组织 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1998, 8(4): 590– 596.
- [2] LI Xin-jun(李新军), L Ü Ha-ri-bo(吕海波), SHI Xi-chang(石西昌), et al. 粉末注射成形低温热脱蜡的非等温动力学 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1997, 7(3): 112– 114.
- [3] Johnsson A, Carlstrom D, Hermansson L, et al. Rate-controlled extraction unit for removal of organic binder from injection-molded ceramic [J]. *Mater Sci Monogr*, 1983, 16: 767– 772.
- [4] Johnsson A, Carlstrom D, Hermansson L, et al. Rate-controlled thermal extraction for removal of organic binder from injection-molded bodies [J]. *Adv Ceram*, 1984, 9: 241– 245.
- [5] Matar S A, Edirisinghe M J and Evans J R G. The effect of porosity development on the removal of organic vehicle from ceramic or metal molding [J]. *J Mater Res*, 1993, 8(3): 617– 625.
- [6] Shaw H M and Edirisinghe M J. A model for the diffusion of organic additives during thermolysis of a ceramic body [J]. *Phil Mag A*, 1995, 72(1): 267– 280.
- [7] Matar S A, Edirisinghe M J, Evans J R G, et al. Diffusion of degradation products in ceramic molding during pyrolysis: effect of geometry [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(3): 749– 755.
- [8] 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: 3805– 3810.
- [9] Tsai D S. Pressure buildup and internal stresses during binder burnout: numerical analysis [J]. *AIChE Journal*, 1991, 37(4): 547– 554.
- [10] Pischang K and Huettich S. Sintering parameter and debinding process of carbonylic iron/ABS-binder feedstock [A]. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-1996* [C], Princeton, NJ: MPIF, 1996. 131 – 140.

Moldelling removal of polymer in PIM

LI Xin-jun¹, SUN Hong-ying², L Ü Ha-ri-bo³, GU Guo-bang³

(1. Department of Applied Chemistry,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China;

2. Guangzhou Nonferrous Metal Research Institute, Guangzhou 510651, P. R. China;

3. State Key Lab for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] A numerical model of polymer debinding in PIM was proposed. The stress distribution in greenware was analyzed and the effects such as linear heating rate, holding-time heating, mass loss rate-controlled program on the stress was investigated. The results show that the distribution of inner gas pressure, radial and tangential stresses exhibit their maximum values at center and decrease as the position shifts away from the center to the surface. At the surface, the radial stress drops to zero, but the tangential stress does not. By comparison of holding-time heating and mass loss rate-controlled programs with linear heating rate program, the maximum stresses at the center decrease much, but the process time shortens a little. The optimized parameters can be drawn by the iso-stress method to minimize the stresses and process time.

[Key words] PIM; debinding; numerical model; optimized parameters

(编辑 彭超群)