

# 粉末注射成形低温热脱蜡的非等温动力学<sup>①</sup>

李新军 吕海波 石西昌 周 红 李元高

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

**摘 要** 利用热重法研究了石蜡在粉末注射成形中低温热脱除的非等温动力学。采用微分法和积分法来确定动力学参数。并推出石蜡在聚丙烯配方体系生坯中热脱除的动力学方程式为:  $-\ln(1-a) = A \exp(-E/RT) t^m$ , ( $0 < m < 1$ )。当  $m = 0.25$  时, 为最可能的机理形式。热脱蜡的动力学控制步骤为石蜡在聚丙烯中的扩散过程。

**关键词** 粉末注射成形 热脱蜡 非等温动力学

粉末注射成形是粉末冶金中一种新净型近形成形方法, 它主要包括粉末与粘结剂的混合、造粒、注射成形、脱脂和烧结等主要工序。其中脱脂常被认为是最关键的步骤, 这个过程中生坯很容易起泡、开裂、变形<sup>[1]</sup>。为了避免这些缺陷, 在使用热脱脂时常采取长时间(长达数天)缓慢升温的方法以及其它催化脱脂、溶剂萃取辅助热脱脂等方法, 使得脱脂成为一个耗时、高成本、复杂的工序<sup>[2]</sup>。

常用的有机粘接剂主要由两大部分构成, 一为高分子物质如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等; 另一为低分子物质如石蜡(PW)、硬脂酸(SA)等。低分子物质在低温先脱除, 为高分子的脱除提供通道。石蜡作为有机粘接剂的主要添加剂, 广泛应用于各种配方中, 但热脱蜡动力学机理的研究却很少<sup>[3]</sup>, 而研究粘结剂的脱除机理, 可以为合理地选择粘结剂配方以及选择最佳工艺提供理论基础<sup>[3]</sup>。本文采用热重法研究石蜡从聚丙烯体系生坯中低温脱除的非等温动力学, 利用微、积分法确定动力学参数, 进而判断低温热脱蜡的动力学机制。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

聚丙烯, 密度  $0.86 \text{ g/cm}^3$ , 熔点  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 。  
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 密度  $3.99 \text{ g/cm}^3$ , 平均粒径  $6.16 \mu\text{m}$ 。  
精制石蜡, 熔点  $58 \text{ }^\circ\text{C}$ , 密度  $0.92 \text{ g/cm}^3$ 。

### 1.2 样品制备及热重实验

按石蜡: 聚丙烯:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 11.2: 6: 82.8$  的重量比称重, 然后在  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌混合, 造粒。在  $40 \text{ MPa}$  压力、 $170 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下制成直径为  $20.3 \text{ mm}$ 、厚度为  $1 \text{ mm}$  的生坯片。在氮气 ( $99.98\%$ ) 气氛下, 采用两头进气、中间出气的方式,  $\text{N}_2$  气流量为  $500 \text{ mL/min}$ , 利用弹簧式热重仪, 在一定加热速率下测定生坯以及聚丙烯和石蜡的失重速率。

## 2 数据处理方法

选取文献[4]中报导的22种不同机理函数  $f(\alpha)$  和  $G(\alpha)$ , 采用微分法中的 Achar 法<sup>[5]</sup> 和积分法中的 Madhusudanan 法<sup>[6]</sup>, 通过比较各种不同机理函数的动力学参数, 来推断热脱蜡的可能机理, 使用的方程如下:

$$\text{Achar 法方程式: } \ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)] = \ln(A/\beta) - E/RT$$

$$\text{Madhusudanan 法方程式: } \ln[G(\alpha)/T^{1.921503}] = \ln(AE/\beta R) + 3.7720501 - 1.921503 \ln E - E/RT$$

① 中国有色金属工业总公司资助项目; 收稿日期: 1996-09-16; 修回日期: 1996-12-08 李新军, 男, 29岁, 博士

式中  $\alpha$  为温度  $T$  (K) 时的石蜡失重分数,  $d\alpha/dT$  失重速率(通过四阶三次样条插值求导求得),  $\beta$  加热速率,  $A$  指前因子,  $E$  表观活化能,  $f(\alpha)$ 、 $G(\alpha)$  分别为微分、积分函数式。

采用自编程序分别以  $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$  及  $\ln[G(\alpha)/T^{1.921503}]$  对温度的倒数  $1/T$  进行线性回归, 求出不同的加热速率下、不同动力学形式下的线性相关系数  $r$  以及  $A$ 、 $E$  值。线性相关系数的绝对值越接近于 1, 线性越好。最可能的机理在不同加热速率下通过微分、积分函数式导出的表观活化能  $E$  应该变化不大, 因为加热速率只影响热传导<sup>[4]</sup>。

### 3 实验结果及分析

图 1 是石蜡(PW)、聚丙烯(PP)在 2 K/min 加热速率下的热重曲线。石蜡约在 450 K 时开始有明显的失重, 而聚丙烯约在 585 K 时开始有明显的失重。石蜡挥发完全, 而聚丙烯由于碳化而不能完全失重, 由于高聚物的裂解一般不到分解温度几乎不分解<sup>[7]</sup>, 文献[8]也表明聚丙烯在低温区几乎不分解。我们这里考虑石蜡的低温热脱除在 555 K 以前忽略了聚丙烯的失重, 认为在低温区的失重是由热脱蜡造成的。图 2 是生坯试样分别在 0.52 K/min、0.93 K/min、1.25 K/min 以及 1.76 K/min 加热速率下的热脱蜡的热重曲线。

由 Achar 法和 Madhusudana 法线性回归计算结果显示: 积分函数  $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^n$  以及相对应的微分函数式  $n^{-1}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-n}$ , 当  $n = 1, 2, 3, 4$  时, 较其它函数式, 所求得的  $E$ 、 $A$  值偏差较小,  $r$  的绝对值更接近于 1。图 3 是在加热速率为 0.52 K/min 时, 当  $n$  分别为 1、2、3、4 时, 上述微分、积分函数式的线性回归图。表 1 为不同加热速率下, 由上述积分、微分函数式( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 进行线性回归计算的结果。

从表 1 可见, 随  $n$  值的增大, 其线性相关系数  $r$  的绝对值逐渐增大, 更接近于 1, 而且可以算出表观活化能  $E$  的相对偏差逐渐减少。

因此, 热脱蜡动力学的可能机理方程式为:  $[-\ln(1-\alpha)]^n = A \exp(-E/RT) t$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), 当  $n = 4$  时, 为最可能的机理形式。

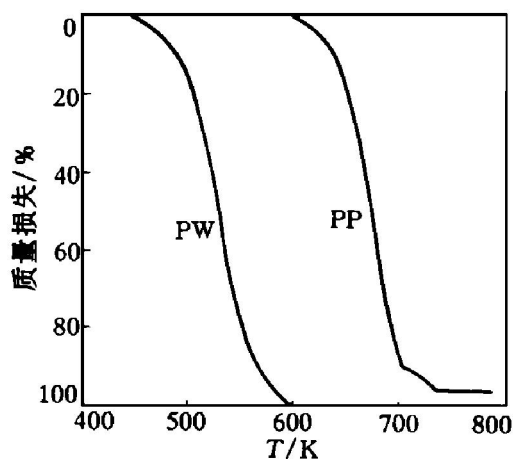


图 1 石蜡(PW)与聚丙烯(PP)的热重曲线

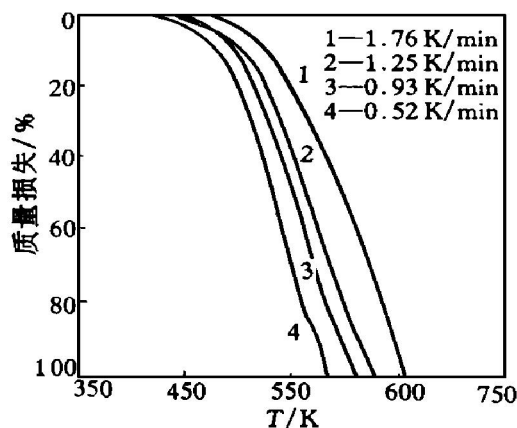


图 2 样品在不同加热速率下的热重曲线

图 4 是当  $n = 4$  时, 由积分函数式求得的  $A$ 、 $E$  值( $\beta = 0.52$  K/min) 进行理论计算的 TG、DTG 与实验结果值的比较, 从图可见二者符合良好。上述机理方程式可改写成下列形式:  $-\ln(1-\alpha) = A' \exp(-E'/RT) t^m$ , 其中  $A' = \sqrt[4]{A}$ ,  $E' = E/4$ ,  $m = 1/4$ ; 当  $n = 4$  时,  $m = 0.25$ ,  $A' = 0.25 \sim 1 \times 10^7 \text{ min}^{-1/4}$ ,  $E' = 71 \sim 79 \text{ kJ/mol}$ 。

### 4 讨论

为了明白石蜡在生坯中热脱除机制, 须先

表 1 不同加热速率下四种可能机理形式的线性回归结果

n	加热速率 K/min	Achar 法			Madhus 法		
		A	E/kJ·mol <sup>-1</sup>	r	A	E/kJ·mol <sup>-1</sup>	r
1	0.52	2.897 × 10 <sup>4</sup>	65.515	-0.9976063	2.494 × 10 <sup>4</sup>	64.908	-0.9998786
	0.93	1.594 × 10 <sup>5</sup>	73.451	-0.9937997	1.251 × 10 <sup>5</sup>	72.203	-0.9993166
	1.25	1.547 × 10 <sup>5</sup>	71.176	-0.9683324	8.106 × 10 <sup>4</sup>	68.547	-0.9971619
	1.76	8.782 × 10 <sup>5</sup>	62.816	-0.9917635	8.427 × 10 <sup>4</sup>	72.855	-0.9861789
2	0.52	5.640 × 10 <sup>11</sup>	138.417	-0.9993104	4.857 × 10 <sup>11</sup>	137.763	-0.9998777
	0.93	8.000 × 10 <sup>12</sup>	153.833	-0.9978489	6.079 × 10 <sup>12</sup>	152.586	-0.9993501
	1.25	3.592 × 10 <sup>12</sup>	147.425	-0.9892041	1.875 × 10 <sup>12</sup>	144.798	-0.9973984
	1.76	1.789 × 10 <sup>11</sup>	144.312	-0.9910606	1.715 × 10 <sup>12</sup>	154.354	-0.9879827
3	0.52	8.241 × 10 <sup>18</sup>	211.276	-0.9996086	6.996 × 10 <sup>18</sup>	210.622	-0.9998762
	0.93	3.010 × 10 <sup>20</sup>	234.212	-0.9986101	2.252 × 10 <sup>20</sup>	232.965	-0.9936010
	1.25	6.255 × 10 <sup>19</sup>	223.674	-0.9933830	3.212 × 10 <sup>19</sup>	221.043	-0.9974676
	1.76	2.732 × 10 <sup>18</sup>	225.807	-0.9905976	2.579 × 10 <sup>19</sup>	235.845	-0.9885156
4	0.52	1.070 × 10 <sup>26</sup>	284.133	-0.9997141	8.955 × 10 <sup>25</sup>	283.479	-0.9998757
	0.93	1.007 × 10 <sup>28</sup>	314.595	-0.9988924	7.414 × 10 <sup>27</sup>	313.343	-0.9993649
	1.25	9.696 × 10 <sup>26</sup>	299.926	-0.9948938	4.924 × 10 <sup>26</sup>	297.311	-0.9975010
	1.76	3.709 × 10 <sup>25</sup>	307.302	-0.9903398	3.454 × 10 <sup>26</sup>	317.343	-0.9887708

注：微分机理形式： $n^{-1}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-n}$ ，积分机理形式： $[- \ln(1-\alpha)]^n$

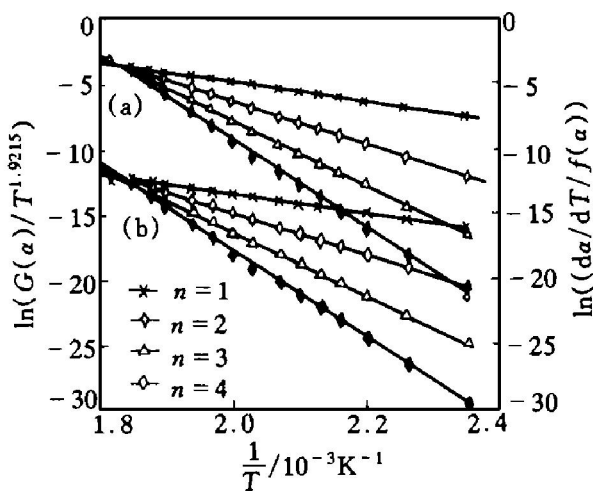


图 3 β= 0.52 K/min 时的线性回归图

(a) —Achar 法; (b) —Madhusudanana 法

建立起石蜡在生坯中的热脱除过程模型。参考文献[8]提出的从生坯中脱去硬脂酸的过程模型，如图5所示，该过程应有如下几个步骤：①石蜡在生坯表面蒸发并向里形成孔道，图中显示了理想的孔道模型；②石蜡在分子聚丙烯中扩散到里孔道界面；③石蜡在里孔道界面挥发，④石蜡气体在里孔道中扩散到生坯表面；⑤石蜡气体在生坯表面被氮气带走，这几个步骤中最慢的过程决定了热脱蜡速率。

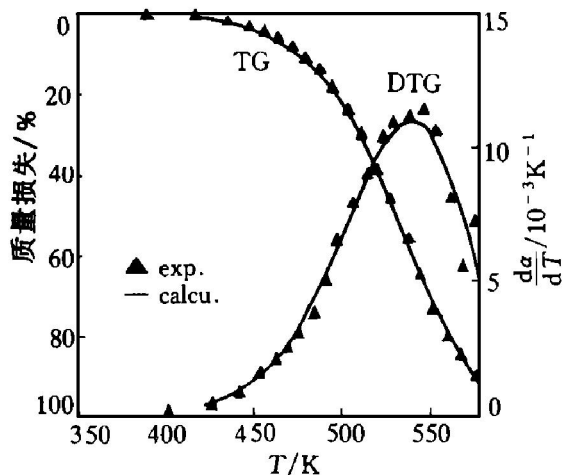


图 4 理论计算的 TG、DTG 曲线与实验值的比较

Angerman<sup>[8]</sup>在研究硬脂酸从生坯中热脱除的等温动力学时指出：上述①、③、④、⑤步骤不可能成为控制步骤。我们也做了片状样品和粉状样品生料的热重曲线，在555 K以前两曲线几乎重合，也表明了热脱蜡的控制步骤不是由石蜡气体在孔道中的扩散(步骤④)所决定的。文献[8, 9]在处理低分子物质在分子聚丙烯中热脱除的研究中采用了一维稳态扩散近似公式： $- \ln(1-\alpha) = A \exp(-E/RT) t$ ，但他们

同时指出, 一些低分子物质的热脱除不符合此公式<sup>[8]</sup>。我们推出的热脱蜡可能机理动力学方程式:  $-\ln(1-\alpha) = A' \exp(-E'/RT) t^m$ , 当  $m=1$  时, 与  $m=1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$  时相比, 其线性相关系数  $r$  的绝对值最小, 不同速率以及不同方法求出的  $E$ 、 $A$  值的相对偏差最大。

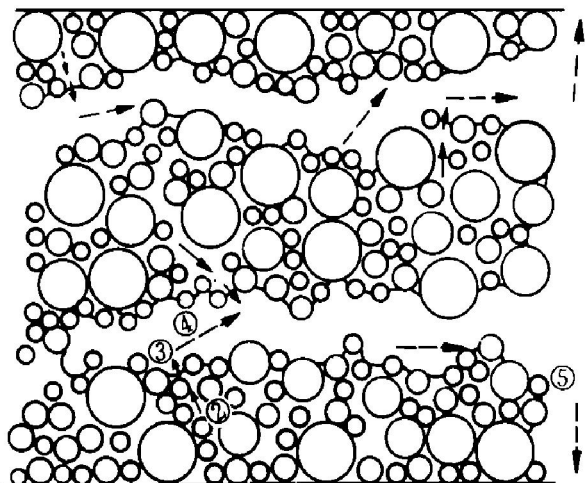


图5 生坯内孔道理想化模型及脱蜡步骤

由于高分子链有相似性, 必须用分形理论来研究<sup>[10]</sup>, 对于上述扩散控制的动力学方程式, 在分形上采用下面的动力学表达式<sup>[11]</sup>

$$-\ln(1-\alpha) = A' \exp(-E'/RT) t^m$$

$$(0 < m < 1)$$

当石蜡在聚丙烯中扩散时, 骨架成分聚丙烯具有链网状分形结构, 文献<sup>[12]</sup>给出了随机

行走粒子在链网状分形结构中扩散时, 上述公式中  $m = 1/4$ 。

因此, 注射成形聚丙烯体系生坯中的热脱蜡控制步骤为石蜡在聚丙烯中的扩散过程。由于  $m = 1/4$ , 此热脱蜡成为一耗时过程。

#### 参考文献

- 1 Angerman H H, Biest O V D. In: PM '94 Powder Metallurgy Congress. Paris: 1994, 2: 329- 339.
- 2 Angerman H H et al. In: PM '94 Powder Metallurgy Congress. Paris: 1994, 2: 1153- 1156.
- 3 Angerman H H et al. Int J of Powd Met, 1993, 29(3): 239 - 250.
- 4 Chen Dun, Gao X, Dollimore David. Thermochemica Acta, 1993, 215: 65- 82C.
- 5 Achar B N et al. In: Proc Int Clay Conf, Jerusalem: 1966 (1): 7.
- 6 Madhusudanan P M. Thermochemica Acta, 1986, 97: 189- 206.
- 7 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990: 158C.
- 8 Angerman H H, Biest O V D. Int J of Powd Met, 1994, 30 (4): 445- 452.
- 9 Lewis J A, Cima M J. J Am Ceram Soc, 1990, 73(9): 2702 - 2707.
- 10 李后强. 科学通报, 1989, (9): 718.
- 11 Gao Xiang Yun, Zhong Bing, Peng ShaoYi. Chem Phy Let, 1995, 242: 228- 231.
- 12 Shlomo Havlin, Daniel Beir Avraham. Adv Phys, 1987, 36 (6): 695- 798.

## LOW TEMPERATURE THERMAL DEBINDING NON-ISOTHERMAL KINETICS OF PARAFFIN WAX IN PIM

Li Xinjun, Lu Haibo, Shi Xichang, Zhou Hong, Li Yuangao  
Powder Metallurgy Research Institute,  
Central South University of Technology, Changsha 410083

**ABSTRACT** Low temperature thermal debinding non-isothermal kinetics of paraffin wax in PIM was studied by TG. And the kinetics parameters were determined by differential and integral methods. In the polypropylene-based greenware, the most possible dewax kinetics equation was deduced to be  $-\ln(1-\alpha) = A \exp(-E/RT) t^{1/4}$ . The dewax rate is controlled by the diffusion of paraffin wax in polypropylene.

**Key words** PIM thermal dewax non isothermal kinetics

(编辑 朱忠国)