

## 多聚合物组元石蜡基 MIM 粘结剂的热脱脂及其模型 \*

李益民 曲选辉 黄伯云

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要** 采用分步快速脱脂曲线, PW-EVA-HDPE 粘结剂有序地分为三步脱除, 首先是熔点最低的 PW 在 350 ℃ 脱除, 然后升温至 420 ℃ 脱除 EVA, 最后在 500 ℃ 脱除 HDPE. PW-EVA-HDPE 多组元粘结剂热脱脂主要分为初期孔隙通道形成期、孔隙通道形成后剩余 PW 脱除期及后期剩余 EVA 和 HDPE 脱除期. 其中孔隙通道形成期和连通孔隙通道形成后剩余 PW 脱除期的动力学控制因素为液相扩散, 即 PW 的热分解气体  $V_{PW}$  在聚合物熔体中的扩散.

**关键词** 粘结剂, 热脱脂, 模型

**中图分类号** TQ437, TF124.39

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)02-0167-71

## THERMAL DEBINDING AND MODEL FOR THE WAX-BASED MIM BINDER OF MULTI-POLYMER COMPONENTS

LI Yimin, QU Xuanhui, HUANG Baiyun

The State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

Correspondent: LI Yimin, Tel: (0731)8877404, E-mail: x-nlab@csut.edu.cn

Manuscript received 1998-10-23

**ABSTRACT** The removal of the PW-EVA-HDPE binder from the as-molded parts is divided into three steps using step-by-step fast debinding curve. PW with the lowest melting point is removed at 350 ℃, EVA at 420 ℃ and HDPE at 500 ℃. The thermal debinding of the PW-EVA-HDPE binder could be divided into three stages. The first is the initial pore structure formation stage, the second is the removal stage of remained PW after the formation of pore structure, and the third is the last removal stage of remained EVA and HDPE. The kinetics of rate controlling for the first and second stage is the liquid diffusion, i.e. the diffusion of  $V_{PW}$  (pyrolytic gas of the paraffin wax) in the polymer melt.

**KEY WORDS** binder, thermal debinding, model

金属注射成形 (metal injection molding, MIM) 技术是一种新型粉末冶金近净成形技术. 其优势在于能够低成本地生产出高性能的具有复杂形状的金属和陶瓷零部件. 其基本工艺过程是: 首先将细小的金属粉末和有机粘结剂均匀混合在一起得到适合于注射成形的喂料, 经制粒后在注射成形机上成形, 然后经过脱脂步骤除去注射成形坯中的粘结剂, 并且进行烧结得到最终成品<sup>[1-5]</sup>.

在 MIM 工艺过程中, 脱脂是最为关键的步骤之一. 由于粘结剂一般在 MIM 成形坯中占有 30%—60% (体积分数), 所以如何能有效快速地从成形坯中除去粘结剂, 同时保证产品的形状和尺寸精度, 成为所有 MIM 工艺成败的重要

因素. MIM 的基本脱脂机制包括热脱脂、溶剂脱脂、虹吸脱脂等<sup>[6]</sup>. 其中热脱脂最普遍, 尤其是对于石蜡基粘结剂体系. 本文采用具有良好综合流变学性能和脱脂保形性能的 PW-EVA-HDPE 粘结剂体系<sup>[7]</sup>, 研究其快速热脱脂过程, 并提出了多组元粘结剂热脱脂的模型.

### 1 实验方法

原料为羰基 Fe 粉 (粒度 4.0  $\mu\text{m}$ )、羰基 Ni 粉 (粒度 2.6  $\mu\text{m}$ ), 粘结剂由 79PW-10EVA-10HDPE-1SA (质量分数, %, 下同) 组成, 粘结剂各组元基本性质如表 1 所示. 将 Fe, Ni 粉按 98:2 重量比在 V 型混料器中预混合 (体积分数, %, 下同) 8 h, 然后与粘结剂在 LH 60 Roller 混炼机混炼 2 h 制得粉末装载量为 58 的 Fe-2Ni 合金喂料. 将喂料在 LSJ 20 塑料挤出装置上制粒后在 SZ/28-250 型注射成形机上注射成形, 分别得到美国 MPIF 的 MIM 标准拉伸试棒<sup>[8]</sup>和直径 20 mm×4 mm 的圆片状成形坯. 成形坯

\* 国家 863 计划资助项目 715-009-0090

收稿日期: 1998-10-23

作者简介: 李益民, 男, 1971 年生, 讲师, 博士

表 1 粘结剂各组元性质  
Table 1 Characteristics of binder components

Component	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{g/cm}^3$
PW (paraffin wax)	58	0.91
EVA (poly (ethylene-vinyl acetate))	80	0.96
HDPE (high density poly ethylene)	139	0.98
SA (stearic acid)	66	0.96

的热脱脂在  $\text{H}_2$  气氛管式炉中进行。

## 2 实验结果

PW-EVA 粘结剂脱脂保形性较差, 而 PW-HDPE 粘结剂脱脂保形性较好<sup>[7]</sup>。对于 PW-EVA-HDPE 多聚合物组元粘结剂的脱脂分为三步, 首先脱除 PW, 此时 EVA 和 HDPE 不发生热分解, 然后保形性较差的 EVA 先于 HDPE 脱除, HDPE 仍保留在成形坯中起维持形状的作用, 最后 HDPE 脱掉后快速升温至预烧结温度。要达到这一设计目标, 首先要确定粘结剂各组元完全脱除的合适温度。

### 2.1 PW 完全脱除温度

从 PW 的 TGA 图谱中可知, PW 的热分解点在 188—327  $^\circ\text{C}$  之间, 其中急剧热解段在 224—257  $^\circ\text{C}$  之间<sup>[9]</sup>。取圆片状试样置于  $\text{H}_2$  气氛的管式炉中, 以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 200  $^\circ\text{C}$ , 分别保温 0, 20, 40, 60, 80, 100 min, 得到对应粘结剂残留量分别为 97.81, 93.30, 89.48, 85.95, 84.34, 84.30(质量分数, %, 下同), 如图 1 所示, 可以看出其脱除量随着时间增加而增加, 并逐渐趋于平缓, 说明在 200  $^\circ\text{C}$  保温不能起到脱除大部分 PW 的效果。

以 200  $^\circ\text{C}$  保温 60min 为起点, 以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 300  $^\circ\text{C}$ , 分别保温 0 和 40 min, 得到对应的粘结剂残留量分别为 83.94 和 75.48; 而以 1  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 300  $^\circ\text{C}$ , 保温 60 min, 粘结剂残留量则为 66.36。若在此基础上, 再以 2  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 400  $^\circ\text{C}$ , 保温 30 min, 则得到的粘结剂残留量为 15.70, 说明此时 PW 已完全脱除。但是在 400  $^\circ\text{C}$  时

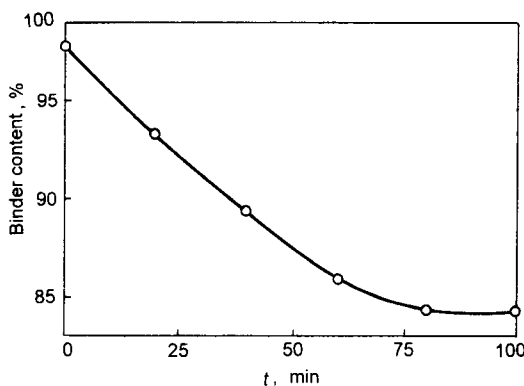


图 1 升温至 200  $^\circ\text{C}$  后保温粘结剂残留量与时间的关系

Fig.1 Correlation of remained binder quantity (mass fraction, %) and holding time after increasing the temperature to 200  $^\circ\text{C}$

EVA 和 HDPE 均已开始发生分解<sup>[7]</sup>, 所以 400  $^\circ\text{C}$  不是最佳的 PW 完全脱除点。

若从室温以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 350  $^\circ\text{C}$ , 此时粘结剂残留量为 79.43, 在此温度下保温 1 h, 粘结剂残留量降至 30.38, 脱除粘结剂将近 50, 因为 350  $^\circ\text{C}$  时, EVA 和 HDPE 均未发生分解<sup>[7]</sup>, 剩下的 PW 含量仅为 10, 说明 350  $^\circ\text{C}$  可以作为 PW 的脱除完成点。

### 2.2 EVA 和 HDPE 完全脱除温度

得到 PW 的脱除完成点后, 再来确定 EVA 和 HDPE 的热解完成点。以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 350  $^\circ\text{C}$ , 保温 1 h 后再以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 420  $^\circ\text{C}$ , 保温 30 min, 发现粘结剂残留量为 8.24。从 EVA 的 TGA 图谱中可知, EVA 的急剧热解段在 409—431  $^\circ\text{C}$  之间<sup>[9]</sup>, 420  $^\circ\text{C}$  正好处于这一范围。另外, 将 PW-EVA 和 PW-HDPE 喂料采用同一脱脂工艺, 测得粘结剂残留量分别为 0.80 和 18.43, 说明 EVA 基本上完全脱除, 而 HDPE 大部分仍然没有被脱除。上述结果表明残留的粘结剂应该是 HDPE, 这样就找到了 EVA 的完全脱除点。为了进一步证明 420  $^\circ\text{C}$  时脱除的主要是 EVA, 分别取 PW-5EVA-15HDPE, PW-8EVA-12HDPE, PW-12EVA-8HDPE, PW-15EVA-5HDPE 粘结剂的粉末装载量为 58 的喂料采用同一脱脂工艺, 测得粘结剂残留量分别为 14.29, 10.33, 7.50 和 4.76, 根据各粘结剂 EVA 和 HDPE 比例不同, 进一步证明了 420  $^\circ\text{C}$  为 EVA 的热分解完成点。

最后, 以 420  $^\circ\text{C}$ , 保温 30min 为起点, 以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 500  $^\circ\text{C}$ , 保温 30 min 测得粘结剂残留量为 0, 说明 HDPE 也被完全脱除。

### 2.3 分步快速脱脂曲线

由以上实验结果得到的分步快速脱脂曲线如图 2 所示。总的脱脂时间为 220 min, 加上预烧结时间仅为 250 min, 脱脂速度达 1 mm/h。采用该脱脂曲线得到的圆片状和拉伸棒试样的脱脂坯, 没有任何裂纹、鼓泡、塌陷、孔洞、分层等

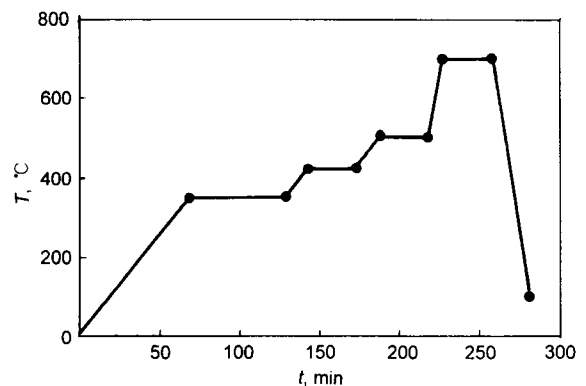


图 2 分步快速脱脂曲线

Fig.2 The step-by-step fast debinding curve

缺陷,脱脂坯表面平整光滑。脱脂时首先由室温升至 350 ℃,保温 1 h,此阶段对应为 PW 的脱除,共需 130 min,是大部分 PW 缓慢脱除、坯块内部逐渐打开孔隙通道的阶段。这一阶段完成后,粘结剂残留量为 30,孔隙通道已经形成,而剩下的粘结剂还能互相联接,起到维持坯块形状的作用。第二阶段由 350 ℃ 升温至 420 ℃,保温 30 min,软化点较低的 EVA 先于保形性好的 HDPE 完全被脱除。最后升温至 500 ℃,保温 30 min,脱除剩余的粘结剂 HDPE,然后快速升温至预烧结温度,完成预烧结。

### 3 热脱脂模型及动力学分析

热脱脂过程可以分为两个最基本的方面,一是粘结剂的热分解,这是一个化学反应过程;二是产生的粘结剂分解气体传输到坯块表面进入外部气氛的一个物理的传热、传质过程。粘结剂分解气体的产生一般在整个坯块内同时发生,但粘结剂分解气体的传输则随着到坯块表面的距离不同而有差异。由于传输距离的不同,接近坯块表面部分的粘结剂分解气体的脱除比坯块中部的快。这样,坯块中完全脱除了粘结剂的区域,从表及里逐渐推进<sup>[10]</sup>,German<sup>[11]</sup>曾以水作为单组元粘结剂从理论上分析了 MIM 成形坯热脱脂过程。但 MIM 中实际应用的都是多组元粘结剂,其各组元热分解温度区间不同,尤其是对于多聚合物组元粘结剂,其热脱脂过程被设计为各组元分别逐步排除,由图 3 所示的 PW-EVA-HDPE 粘结剂的脱除模型。可以看出其脱脂机理和模型与 German 所提出的存在很大的差异。

图 3a 为最初的起始状态,由于坯块表面温度最高, $V_{PW}$  的产生速度最快,此时  $V_{PW}$  从坯块表面或接近坯块表面的区域首先脱除。这样,在坯块表面区域内出现一些细小的毛细孔,由于毛细力的差别,这些表面细小的毛细孔将坯块内部较大孔隙内充填的粘结剂吸至这些小的毛细孔中以补充减少的粘结剂,Cima<sup>[12]</sup>在 PVB-DBP 粘结剂体系中观察到了这一现象。这样,由于 PW 的不断脱除,表面细小的毛

细孔中 EVA 和 HDPE 的含量不断增高,不断产生的  $V_{PW}$  需要通过 EVA-HDPE 熔体扩散至粘结剂-外部气氛界面才能进一步脱除。随着这一过程的进行,由于  $V_{PW}$  不断的产生和脱除而导致离坯块表面较远的区域也开始出现细小的毛细孔,这些毛细孔起着类似最初坯块表面毛细孔相同的作用,此时  $V_{PW}$  只需扩散至毛细孔内表面就能进入气氛中,即粘结剂-气氛界面转移到坯块的内部。这样,孔隙的生成不断地向内部推进,并沿着坯块内较大孔隙的路径,形成了连通孔隙。

因此,在孔隙不断生成的阶段,粘结剂的脱除可以分为下面几个步骤描述:(1) PW 分解生成  $V_{PW}$ ,并溶解于聚合物中;(2)  $V_{PW}$  在聚合物熔体中扩散至孔隙内表面,即粘结剂-气氛界面;(3)  $V_{PW}$  从已打开的孔隙通道中传输至坯块表面;(4)  $V_{PW}$  被外部气氛带走。这个过程可以用类似 German<sup>[11]</sup> 的描述,但是与 German 不同的是,粘结剂-气氛界面推进过的地方,粉末表面还包含着一层富聚合物的粘结剂,如图 3b 所示。

由于 PW 生成  $V_{PW}$  为一级反应,速度很快,不成为控制因素。且若 PW 的分解为控制因素,则脱脂动力学只取决于 PW 的分解反应动力学,这将很好控制,且脱脂速度与坯块大小、尺寸关系不大,这与事实不符。由于外部气氛的不断流动步骤(4)也不成为控制因素,Calvert<sup>[13]</sup>亦得出相似的结论。步骤(3)在脱脂的最初阶段,由于粘结剂-气氛界面推进很少,且  $V_{PW}$  气体扩散速度约为其液相扩散速度的 3—4 个数量级,很明显不是速度控制因素。随着粘结剂-气氛界面的不断推进,对于本试样( $\frac{L}{d}=2$  mm), $V_{PW}$  在聚合物中的扩散路程约为 5 个颗粒的直径<sup>[14]</sup>,即约 20  $\mu\text{m}$ ,也可以看出步骤(3)不为控制因素。对于步骤(2),根据 Fick 定律<sup>[15]</sup>,

$$J = -D_{\text{eff}} \frac{\Delta C}{\delta} \quad (1)$$

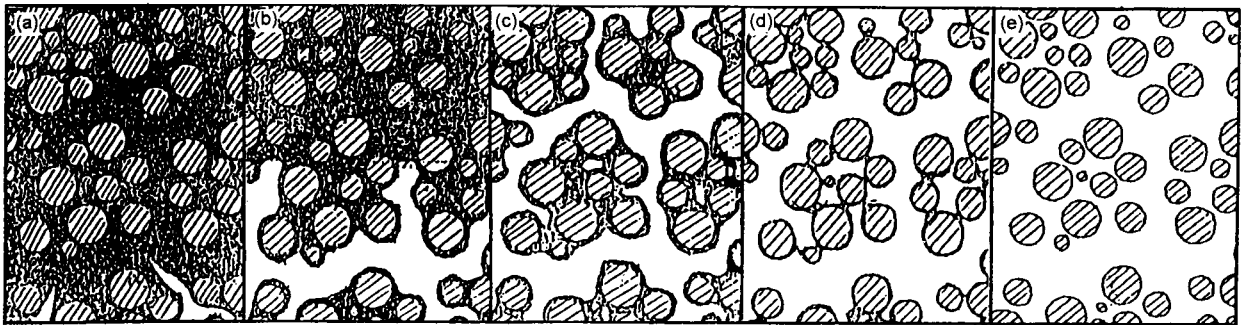


图 3 多聚合物组元粘结剂热脱脂模型

Fig.3 The thermal debinding model for binder consisting with the multi-polymer components

(a) initial stage (b) during the forming stage of connected porestructure (c) after the forming of connected pore structure (more than 50% binder removed) (d) PW removed totally (e) debinding finished

式中  $J$  为扩散通量,  $D_{\text{eff}}$  为成形坯中  $V_{\text{PW}}$  在聚合物熔体中的有效扩散系数,  $\Delta C$  为浓度梯度,  $\delta$  为扩散距离. 由 PW 的 TGA 曲线<sup>[9]</sup> 可以得到, 350 ℃ 时,  $J=1.87 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>.  $\Delta C=2.01 \times 10^{-1}$  g/cm<sup>3</sup>, 该值为 350 ℃ 时  $V_{\text{PW}}$  在坯块中的起始浓度. 扩散距离  $\delta$  为正在形成的相邻两个孔隙之间的距离, 从 350 ℃ 脱脂坯块照片 (见图 4) 中可以看到  $\delta$  约为几个颗粒直径的距离. 假定  $\delta$  为 5 个颗粒直径, 即  $\delta=20 \mu\text{m}$ , 则可以得到  $D_{\text{eff}}=1.86 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s.  $D_{\text{eff}}$  与  $D_{V_{\text{PW}}}$  的关系为

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{V_{\text{PW}}} E}{\tau} \quad (2)$$

式中,  $D_{V_{\text{PW}}}$  为  $V_{\text{PW}}$  在聚合物熔体中的实际扩散系数,  $E$  为孔隙率,  $\tau$  为孔隙曲折因子<sup>[16,17]</sup>. 本文取  $E=0.42$ , 对松装粉末  $\tau=3$ , 对于密堆颗粒  $\tau=7$ , 令  $\tau=6$  时则有  $D_{V_{\text{PW}}}=2.66 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. 即 350 ℃ 时  $V_{\text{PW}}$  在聚合物熔体中的扩散系数, 此值与文献 [13] 所报导的处于同一数量级范围内. 同样取 200 ℃ 和 300 ℃ 时情况考察得到扩散系数分别为  $D_{\text{eff}}=2.33 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_{V_{\text{PW}}}=3.33 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s 和  $D_{\text{eff}}=8.96 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_{V_{\text{PW}}}=1.28 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, 根据 Arrhenius 公式

$$D = D_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\ln D = Q/(RT) + \ln D_0 \quad (4)$$

可以求得扩散激活能  $Q=30.4$  kJ/mol.

对于步骤 (1) 的情况, 根据纯 PW 的 TGA 曲线可以得到 PW 的气化速度在 350 ℃ 时为  $v=1.67 \times 10^{-3}$  g/(cm<sup>3</sup>·s), 这与其脱除速度  $7.48 \times 10^{-6}$  g/(cm<sup>3</sup>·s) 相差了约 2—3 数量级, 显然 PW 的热解速度不是动力学控制因素. 且根据 Barone<sup>[17]</sup> 的 PW 平衡蒸气压计算公式

$$p_{V_{\text{PW}}} = \exp[A_1 - A_2/(T + A_3 + 273.15)] \quad (5)$$

式中, 各个系数取值为  $A_1=11.2974$  K,  $A_2=6723.646$  K,  $A_3=-88.1633$  K, 可得 350 ℃ 时  $p_{V_{\text{PW}}}=0.028$  MPa, 该文献所采用的为 50PW-50PE 粘结剂体系, 与本文中所采用的粘结剂类似. 根据 Calvert<sup>[13]</sup> 气体物质的平衡蒸气压不得大于 0.1 MPa 的判据, 350 ℃ 时 PW 的气化物质不会聚集形成气泡, 能够完全溶解于聚合物熔体中.

当坯块中脱除了 40—50 的粘结剂后, 整个坯块内部已均匀形成了连通孔隙 (见图 5), Barone<sup>[17]</sup> 和 Cima<sup>[10]</sup> 用实验手段也分别观察到了这一点. 当坯块内部形成连通孔隙后,  $V_{\text{PW}}$  需要在聚合物熔体中扩散的距离大大缩短, 而  $V_{\text{PW}}$  从坯块内部在孔隙通道中扩散的距离增加, 根据<sup>[18]</sup>

$$R = 0.306Ed \quad (6)$$

式中  $R$  为孔隙半径,  $d$  为颗粒直径, 得到  $R=0.514 \mu\text{m}$ ,  $V_{\text{PW}}$  的分子平均自由程未知, 但估计在  $0.1 - 0.01 \mu\text{m}$  之

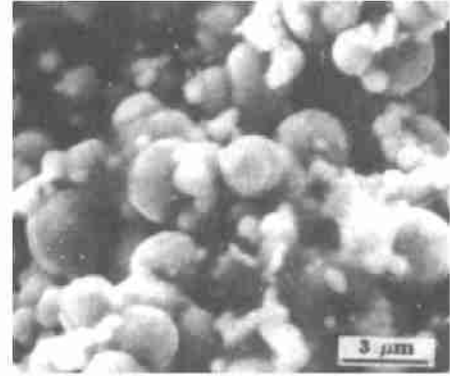


图 4 350 ℃ 时脱脂坯 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of debound sample at 350 ℃

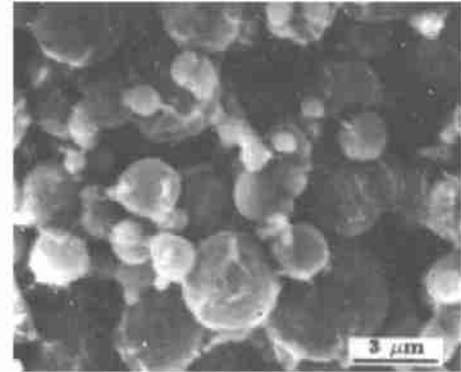


图 5 脱除 50% 粘结剂坯 SEM 照片

Fig.5 SEM photograph of sample after 50% binder removed

间<sup>[11]</sup>, 故  $V_{\text{PW}}$  在孔隙通道中的传输为渗透方式, 根据 Darcy 方程有<sup>[19]</sup>

$$u = \frac{B}{Gp} \frac{p^2 - p_0^2}{2L} S \quad (7)$$

式中  $u$  为渗透通量, cm<sup>3</sup>/s;  $B$  为渗透率, cm<sup>2</sup>;  $G$  为气体粘度,  $p$  为粘结剂-气氛处压力,  $p_0$  为坯块表面外部气氛压力,  $L$  为粘结剂-气氛界面至表面距离,  $S$  为坯块面积. 由于 H<sub>2</sub> 不断流动带走  $V_{\text{PW}}$ , 可以简单地认为坯块表面  $p_{V_{\text{PW}}}=0$ , 即  $p_0=0$ ,  $p$  则可认为是与粘结剂中溶解的  $V_{\text{PW}}$  相平衡的蒸气压, 即  $p=0.028$  MPa,  $L$  即坯块高度,  $L=0.4$  cm,  $B$  可以用下式表示<sup>[11]</sup>,

$$B = E^4 d^2 / (90 - (1 - E)^2) \quad (8)$$

计算得出  $B=1.64 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>. 代入式 (7), 得到

$$u = 1.80 \times 10^{-5} / G$$

由于  $G$  的数值未知, 若选取  $\text{CH}_4$  的粘度代表  $V_{\text{PW}}$  的粘度, 则  $G=11 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ <sup>[11]</sup>, 可得  $u=1.64 \text{ cm}^3/\text{s}$ . 若将其换算为质量, 可根据<sup>[20]</sup>  $\rho_{V_{\text{PW}}}=\rho_{\text{CH}_4}=0.424 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 则有  $u=0.70 \text{ g}/\text{s}$  即成形坯中  $V_{\text{PW}}$  传输速度达到  $0.70 \text{ g}/\text{s}$ , 这么高的传输速度很明显与事实情况不符, 所以  $V_{\text{PW}}$  在孔隙通道中的传输不是动力学控制因素.

因此, 在 PW 脱除过程中, 即初期连通孔隙通道形成期及孔隙通道形成后剩余 PW 脱除期间, 动力学控制因素是液相扩散, 即  $V_{\text{PW}}$  在聚合物熔体中的扩散.

PW 完全脱除后, EVA 和 HDPE 开始分步排除, 此时所剩粘结剂量很少, EVA 和 HDPE 在  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时的分解速度很快, EVA 和 HDPE 分解气体在孔隙通道内的传输为其脱脂速度的控制因素.

#### 4 结论

(1) 采用分步快速脱脂工艺, PW-EVA-HDPE 粘结剂有序地分为三步脱除, 首先熔点最低的 PW 在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  脱除, 然后升温至  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  脱除 EVA, 最后在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  脱除 HDPE. 整个脱脂时间仅  $220 \text{ min}$ , 脱脂速度达  $1 \text{ mm}/\text{h}$ , 采用该脱脂工艺制得的各种脱脂坯表面平整光滑, 无任何裂纹、鼓泡、塌陷、孔洞、分层等缺陷.

(2) 提出了多组元粘结剂热脱脂模型多组元粘结剂 PW-EVA-HDPE 热脱脂主要分为初期孔隙通道形成期、孔隙通道形成后剩余 PW 脱除期及后期剩余 EVA 和 HDPE 脱除期. 其中, 孔隙通道形成期和连通孔隙通道形成后剩余 PW 脱除期的动力学控制因素为液相扩散, 即  $V_{\text{PW}}$  在聚合物熔体中的扩散. 并且, 在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $V_{\text{PW}}$  的扩散速率为  $2.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

#### 参考文献

[1] German R M, Hens K F, Lin S P. *Ceram Bull*, 1991; 70(8):

- 1294
- [2] German R M. *Powder Metall Int*, 1993; 25(4): 165
- [3] Pease III L F. *Int J Powder Metall*, 1986; 22(3): 177
- [4] Pease III L F. *Int J Powder Metall*, 1988; 24(2): 123
- [5] Messler R W. *Met Powder Rep*, 1989; 44(5): 362
- [6] Li Y M, Qu X H, Huan B Y. *Powder Metall Mater Sec Eng*, 1998; 3(1): 26  
(李益民, 曲选辉, 黄伯云. 粉末冶金材料科学与工程, 1998; 3(1): 26)
- [7] Li Y M, Huan B Y, Qu X H. *Mater Res Trans*, 1998, Received)  
(李益民, 黄伯云, 曲选辉. 材料研究学报, 1998, 待发表)
- [8] Bhavé P. *Int J Powder Metall*, 1990; 26(3): 277
- [9] Li Y M, Qu X H, Qiu G H. *Powder Metall Technol*, 1998; 16(1): 12  
(李益民, 曲选辉, 邱光汉. 粉末冶金技术, 1998; 16(1): 12)
- [10] Cima M J, Lewis J A, Devoe A D. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72(7): 1192
- [11] German R M. *Int J Powder Metall*, 1987; 23(4): 237
- [12] Cima M J, Dudziak M, Lewis J A. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72(6): 1087
- [13] Calvert P, Cima M. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73(3): 575
- [14] Angermann H H, Yang F K, Van der Biest O. *J Mater Sci*, 1992; 27: 2534
- [15] Li Z. *Procedure and Equipment of Liquid-Liquid Extraction*. Beijing: Atomic Energy Press, 1993: 98  
(李 洲. 液-液萃取过程和设备. 北京: 原子能出版社, 1993: 98)
- [16] Satterfield C N. *Mass transport in heterogeneous catalysis*. Cambridge, MA: MIT Press, 1970: 33
- [17] Barone M R, Ulicny J C. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73(11): 3323
- [18] Liu C Y, Murakami K, Okamoto T. *Acta Metall*, 1986; 34: 159
- [19] Collins R E. *Flow of fluids through porous materials*. New York: Reinhold, 1961: 47
- [20] Freund M. *Paraffin Products Properties, Technologies and Applications*. London: Elsevier Scientific Publishing Co, 1982: 2