

氧化铝陶瓷注射成型用黏结剂及混料工艺研究

张笑, 鲍崇高, 乔冠军, 周春婷, 高丽丽

(西安交通大学材料科学与工程学院, 710049, 西安)

摘要: 采用注射成型制备氧化铝陶瓷, 分析了热塑性黏结剂含量、混料工艺对氧化铝陶瓷粉末注射成型浆料的流变性、成型性及注射生坯性能的影响. 用 TG-DSC 分析了蜡基黏结剂体系的热特性, 用 SEM 分析了注射成型生坯的显微结构. 试验结果表明: 选取聚丙烯、石蜡、硬脂酸 3 种黏结剂的质量比为 20 : 70 : 10, 氧化铝质量分数为 80%, 采用加热搅拌方式进行混料并结合一定的注射成型工艺, 可得到成分均匀、无变形、无缺陷的氧化铝陶瓷生坯试样, 烧结后试样的密度和抗弯强度较高.

关键词: 氧化铝; 注射成型; 黏结剂; 混料工艺

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)01-0127-05

Study on Thermoplastic Binder and Mixing Technology for Alumina Ceramic Injection Molding

ZHANG Xiao, BAO Chonggao, QIAO Guanjun, ZHOU Chunting, GAO Lili

(School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The effect of thermoplastic binder and the corresponding mixing technology for alumina ceramic injection molding on the rheology behavior, formability and mechanical properties are discussed. The thermal behavior of the binders is analyzed by TG-DSC, the microstructure of the green bodies is characterized by SEM. The results show that the adequate thermoplastic binders are made up by polypropylene, paraffin and stearic acid in the mass ratio of 20 : 70 : 10, and the mass fraction of alumina gets 80%. The density and three-bending strength of the sintered samples are improved by increasing the alumina and paraffin contents. The green alumina ceramics with fewer structural defects and excellent performances can be obtained when the rotational stirring heating-mixed technology is adopted.

Keywords: alumina; injection molding; binder; mixing technology

陶瓷注射成型技术(Ceramic Injection Molding, 简称 CIM)是在比较成熟的聚合物注射成型技术的基础上发展而来的. 由于它能生产复杂形状制品, 且尺寸精度高, 机加工量少, 表面光洁, 适合批量生产, 成本低, 因而成为当今国际上发展最快、应用最广的陶瓷零部件精密制造技术^[1-3]. 这一陶瓷制备技术在氧化铝陶瓷生产中的应用尤其广泛.

氧化铝陶瓷是一类性能优异的高温结构陶瓷, 是制备汽车发动机中的增压器转子、透明陶瓷灯管、

骨骼、牙齿等的理想材料. 氧化铝陶瓷注射成型工艺过程包括配料及混炼、注射成型、脱脂和烧结 4 个环节. 配料中合适的黏结剂和恰当的混炼工艺对最终陶瓷制品的质量和性能起着决定性的作用. 目前, 国内外常用的黏结剂主要有蜡基黏结剂体系和水溶性黏结剂体系两大类^[4-5]. 蜡基黏结剂体系的流动性较好, 能通过选择聚丙烯的相对分子质量来调整其脱脂阶段的热降解性, 且粉末装载量高, 是最常用的黏结剂. 水溶性黏结剂体系由于其粉末装载量低, 在溶

剂中溶解易发生溶胀开裂,故没有得到广泛的应用^[6-8]. 本文采用注射成型工艺制备氧化铝陶瓷,重点研究了蜡基黏结剂的组成、浆料流变性及相应的混料工艺,期望获得混料均匀、无变形、无缺陷的氧化铝陶瓷生坯试样,为制备形状复杂、高精度的氧化铝陶瓷制品奠定研究基础.

1 试验材料与试验方案

试验所用材料包括氧化铝(Al_2O_3)陶瓷粉末(日本产,纯度(氧化铝质量分数)为99.9%,平均粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$)、石蜡(用PW表示,分析纯)、聚丙烯(用PP表示,化学纯)和硬脂酸(用SA表示,分析纯).

首先将原料按一定的配比称量好,然后分别采用如下2种方法进行混炼. 方法一:使用XK-160双辊式炼胶机,先将辊筒升温到 $175\ ^\circ\text{C}$,加聚丙烯,待熔化后逐渐加入氧化铝粉末,然后加硬脂酸、石蜡,直至喂料均匀,混料量为 $200\ \text{g}/4\ \text{h}$. 方法二:使用JRH8型加热搅拌混合机,先将3种黏结剂在 $140\ ^\circ\text{C}$ 下混炼 $0.5\ \text{h}$,使其成为均匀透明的胶状液体,然后边搅拌边逐渐加入氧化铝粉末,待粉料全部加入后,继续高速搅拌 $1\ \text{h}$ 直至喂料均匀,混料量为 $200\ \text{g}/2.5\ \text{h}$. 注射成型工艺采用JPH10型注射成型机(广东泓利公司),注射温度为 $130\ ^\circ\text{C}$,注射压力为 $8\ \text{MPa}$,保压压力为 $6\ \text{MPa}$. 脱脂工艺采用SX-4-10箱式电阻炉(上海意丰公司),于空气气氛中脱脂. 将脱脂后的生坯放于高温感应立式氢气炉(锦州电炉厂,型号为GLQS-2000,额定功率为 $60\ \text{kW}$)中,在氢气气氛下于 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 保温 $4\ \text{h}$,最终烧结而成. 喂料的流变特性采用HAAKE RHEOCOR 90转矩流变仪测量. 喂料的热重-差热(TG-DSC)曲线采用美国TA公司的SDT Q600型差示扫描量热仪从室温到 $600\ ^\circ\text{C}$ 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率测试. 采用阿基米德排水法测量烧结后试样的体积密度,采用三点弯曲法测量试样的抗弯强度.

2 试验结果与分析

2.1 喂料的流变特性

在注射成型工艺中,黏结剂的作用是使成型浆料具备一定的热塑性和流变特性. 一般注射浆料为假塑性流体,随着剪切力的增大黏度减小,具有剪切稀化的特点,可通过调整剪切速率来改善浆料的流动性,从而满足注射成型的要求.

图1给出了3种不同配方陶瓷浆料的转矩-转

速流变特性. 在相同的转速下,测试转矩越大表明浆料的黏度越大,转速越高表明剪切力越大. 因此,可以通过转矩-转速关系来反映浆料的流变特性和黏度随剪切力的变化. 从图1中可以明显看出,添加聚丙烯、石蜡、硬脂酸作为有机黏结剂的混合浆料具有假塑性流体的性质,并且随着石蜡含量的增大,浆料的黏度减小,流动性增加.

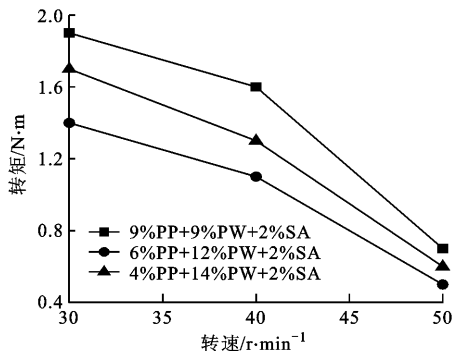


图1 氧化铝质量分数为80%的陶瓷浆料的转矩-转速关系

聚丙烯作为高分子聚合物具有长链结构,静态时各个分子链相互缠绕,当施加某一方向的剪切力后,分子链由杂乱无章逐渐趋向于平行,剪切力越大,这种趋势就越明显. 聚丙烯的加入使得浆料具有假塑性流体的性质. 随着剪切力增大,含有聚丙烯的浆料因为聚丙烯分子链相互趋于平行使得阻力减小,从而降低了浆料的黏度.

2.2 喂料及黏结剂配方的确定

有机黏结剂是陶瓷注射成型技术中的核心和关键. 首先,在注射成型阶段黏结剂要能够与粉末均匀混合,成为具有一定黏度和良好流动性、适合于注射成型的喂料;其次,黏结剂不与原料发生反应,并能够赋予生坯制品足够的强度,使产品在烧结前具有完整的形状并具有一定的强度. 选择陶瓷注射成型所用黏结剂时主要应考虑以下几点:①体系内的相容性;②注射成型喂料的流变学特性;③脱模特性和生坯强度;④脱脂特性. 有机黏结剂与陶瓷粉体混炼后的结合强度主要取决于热塑性高聚物,脱脂特性亦可由耐热性好的高聚物调节,增塑剂和润滑剂可以改善体系的流动性和脱模性能,表面活性剂则具有综合调节作用^[9-10].

石蜡-聚烯烃黏结剂体系已广泛应用于科研和生产实践. 本试验选用软化温度点低、流动性好的石蜡作为主要填充物. 聚丙烯的熔点较高,可作为骨架材料以保证生坯具有足够的强度. 以少量的硬脂酸作为表面活性剂或润滑剂不仅可以在黏结剂和粉末

颗粒之间起桥梁作用,防止两相分离,保证混料的均匀,而且可以在粉末颗粒之间、粉末颗粒与模壁之间

起到润滑作用,从而达到喂料的均匀化.表 1 列出了试验中氧化铝陶瓷注射成型用喂料的组分.

表 1 注射成型用喂料的组分 %

喂料编号	Al ₂ O ₃ 的质量分数	黏结剂的质量分数	黏结剂成分的质量份额		
			PP	PW	SA
1	80	20	20	70	10
2	80	20	30	60	10
3	80	20	45	45	10
4	70	30	20	70	10

采用搅拌式混料工艺,烧结后试样的体积密度和抗弯强度测试结果见图 2.从图中可以看出,烧成后试样 1(与表 1 中的喂料编号相对应,下同)比其他试样的密度和强度都高.这主要是由于试样 1 的粉末含量高,故生坯密度高,在混料充分均匀、脱脂完全后,坯体中氧化铝颗粒紧密堆积,内部缺陷少,所以烧成后体积密度大,抗弯强度高.当粉末的质量分数降到 70%时,由于生坯密度较低,在烧结过程中试样收缩较大,内部易形成缺陷,烧结致密化程度降低,故烧结试样体积密度较小,抗弯强度较低.

在采用 CIM 工艺制备陶瓷材料的过程中,由于要加入大量黏结剂,故 CIM 制品烧结后的尺寸收缩远远大于模压制品,尺寸难以控制,烧结坯体中也容易产生内应力,影响烧结体性能.为了防止因大量收缩引起的变形和精度下降,试验中在不影响成型性的条件下,要求尽可能高的粉末含量.随着石蜡含量的减少,烧结后试样的体积密度和抗弯强度都降低.这主要是由于降低石蜡含量将使喂料黏度增加,流动性变差,在相同的混料工艺和时间内混料相对困难,黏结剂不能很好地均匀包裹粉末颗粒,脱脂后生坯密度不均匀,更易形成内部缺陷,而这在后续的烧结中是无法弥补的.

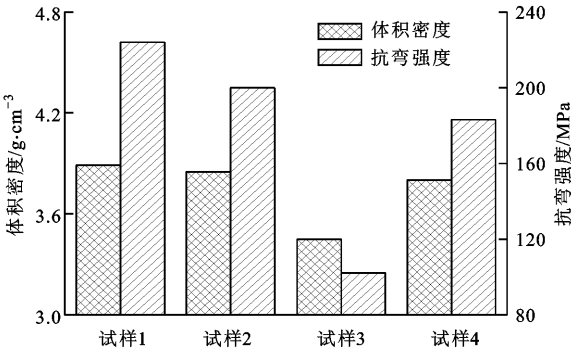


图 2 试样的体积密度和抗弯强度

2.3 混料工艺研究

粉末和黏结剂混合物的制备是注射成型工艺中

最重要的步骤之一.混料工艺要求达到黏结剂均匀分布,并完全包裹粉末颗粒,使得陶瓷粉末均匀地分布在黏结剂基体中.这样不但使注射成型浆料具有良好的流动性,而且在脱脂过程中各黏结剂组分能均匀分解扩散,不会产生较大的缺陷.下面对双辊式和搅拌式 2 种混料方式进行对比.

双辊式混炼机的主要结构是以不同速度相对回转的 2 个辊筒.浆料在辊隙中由于机械力和相对速度的作用受到强烈的碾压、剪切和撕裂作用,经过多次反复碾压剪切作用使浆料的各组分分散均匀,达到混合的目的.在混合初期,浆料在碾压和剪切力作用下,高分子链发生断裂生成部分相对分子质量较小的有机物并且发生形变,形成片状或带状物结构.

搅拌式混炼机的工作原理是在高速转动条件下依靠叶片对浆料的高剪切力作用,使高聚物长分子链逐渐由杂乱无章趋向于平行排列,从而使浆料的摩擦阻力和黏度降低.在混料初期,团聚颗粒在机械力作用下被打开,黏结剂充分地包裹粉末颗粒.随着粉末含量的增加,在剪切、分散、混合作用下,黏结剂充分润湿并包裹住固相颗粒,赋予粉末良好的流动性.另一方面,由于搅拌杆的剪切作用,使浆料内部产生了速度梯度,由此也造成了黏度梯度的存在,剪切过程中浆料的低黏度区向高黏度区流动,高黏度区也向低黏度区反向流动,在浆料内部形成了层流扩散运动,从而加速了浆料的混合.

从图 3 和图 4 中可以看出,黏结剂的分解脱除主要分为 3 个阶段:室温到 200 ℃的低温段,主要是相对分子质量较小的黏结剂组分石蜡、硬脂酸的熔化解;200~400 ℃的中温段,主要是相对分子质量较大的聚丙烯的氧化分解脱除;400~600 ℃的高温段,为少量残留黏结剂的完全脱除.石蜡和硬脂酸的起始分解温度在 180 ℃左右,聚丙烯的分解温度在 200 ℃以上.双辊式混料工艺是利用挤压作用力实现混料的过程,理论控制温度在 170 ℃以下,在实

际操作中,由于浆料与辊筒的挤压和摩擦会产生大量的摩擦热,一般温度会升高 10~20 ℃,当达到石蜡、硬脂酸的分解温度时,部分石蜡和硬脂酸便会发生高温分解,分解过程中会有少量碳生成,导致浆料颜色变深,而游离碳在后续脱脂工艺中很难完全脱除,从而严重影响试样性能. 当温度控制在低于 170 ℃时,聚丙烯不能很好地熔化,使得浆料黏度增加,与辊筒之间的摩擦阻力增大,不利于混料的进行. 摩擦热不是一个定值,而是随着浆料体积、室内温度、通风条件等的改变而变化,因此双辊式混料的温度不易控制. 此外,石蜡-聚丙烯黏结剂体系是假塑性流体,具有剪切稀化特性,随着剪切力的增加,浆料黏度降低. 采用搅拌式混料工艺时,在较高转速的条件下,浆料受到的剪切力较大,黏度较低,在较低温度下具有良好的流动性,因此浆料与料筒、搅拌杆间的摩擦阻力很低,并且在较低温度下,黏结剂很稳定,不发生分解,从而可使浆料均匀.

图 5 是不同混料工艺注射成型后生坯的宏观形貌图,可以看出搅拌式混料后生坯的颜色为白色,这是原料氧化铝粉末的颜色;双辊式混料后生坯呈现蓝黑色,失去了原料本来的颜色,这主要是由于部分黏结剂在混料过程中发生了高温氧化分解的缘故.

图 6 是喂料 1 经 2 种工艺混料并注射成型的生坯断面 SEM 照片,可以看出,搅拌式混料能够使黏

结剂均匀分布在基体中,并均匀地包裹在粉末颗粒外部,将颗粒与颗粒均匀分开,因此保证了浆料良好的流动性和均匀性. 在脱脂过程中,有机黏结剂能均匀地从试样内部分解、扩散而不形成孔洞、裂纹等缺陷,有利于烧结工艺的进行. 采用双辊式混料工艺

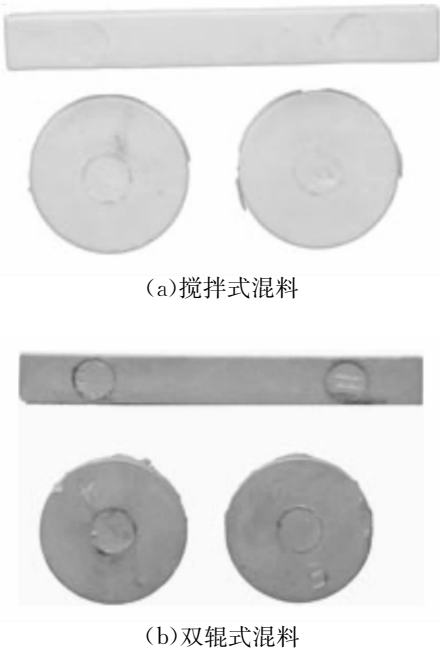


图 5 2 种工艺混料并注射成型的生坯的直观图

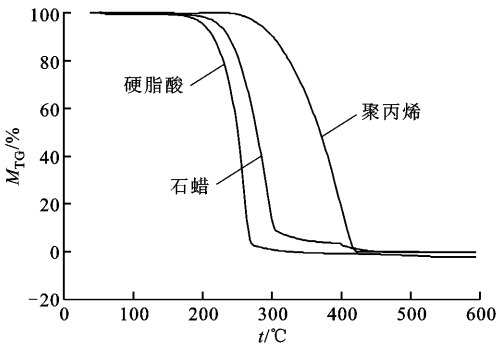


图 3 聚丙烯、石蜡和硬脂酸的热重曲线

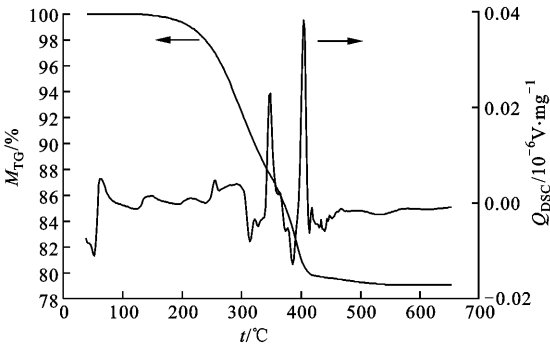


图 4 注射成型生坯的 TG-DSC 曲线

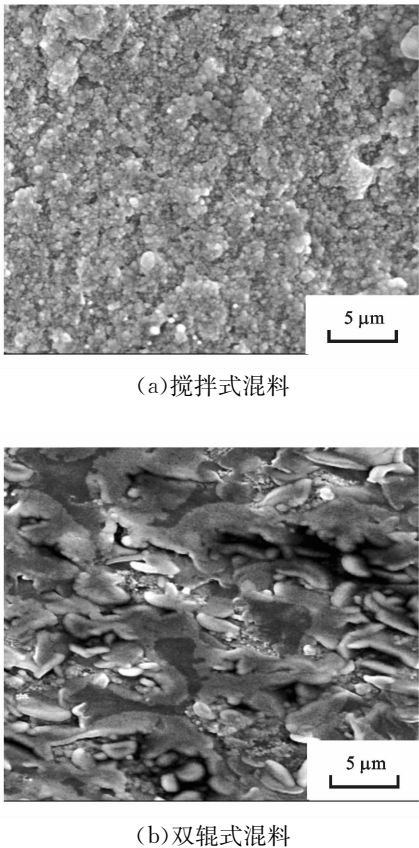
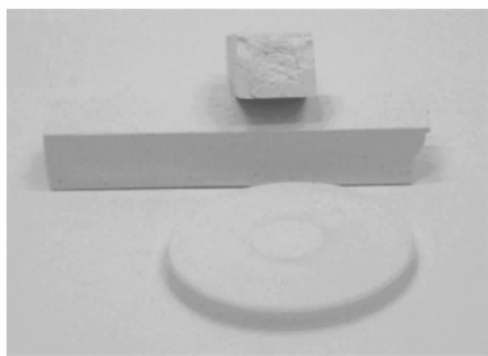


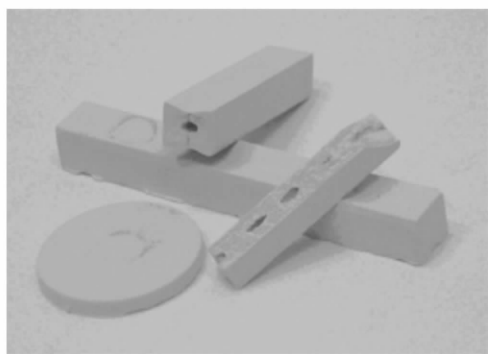
图 6 2 种工艺混料并注射成型的生坯的断面 SEM 照片

时,粉末和黏结剂被挤压成层片状混合在一起,伴随有部分小碎块分布不均匀,并且黏结剂未充分地均匀包裹粉末颗粒,造成生坯密度不均匀和气孔等内部缺陷,在脱脂过程中黏结剂富集区域会形成较大的孔洞等缺陷,而在黏结剂贫瘠区域,粉末颗粒堆积会造成生坯密度不均匀,并且这一缺陷在后续烧结工艺中不能消除,从而将降低烧结试样的性能。

不同的混料工艺对氧化铝注射成型制品的脱脂质量也有较大的影响。图7为脱脂后试样的直观图,可以看出,搅拌式混料工艺有利于脱脂的进行,脱脂后试样无裂纹、变形、孔洞、塌陷等缺陷,而采用双辊式混料工艺的试样在脱脂后表面出现了严重的裂纹和中心凹陷,内部有较大孔洞。



(a) 搅拌式混料



(b) 双辊式混料

图7 采用2种混料工艺的试样在脱脂后的直观图

3 结 论

石蜡-聚丙烯-硬脂酸体系具有假塑性流体的性质,可作为氧化铝陶瓷粉末注射成型中的热塑性黏结剂,三者的质量比为70:20:10时较好。当喂料中氧化铝的质量分数为80%时,既可以保证喂料的流动性,又可以提高喂料的装载量,在注射成型和脱脂的过程中不易产生结构缺陷。烧结试样的密度、抗弯强度随着氧化铝和石蜡含量的提高而增大。搅拌

式混料工艺比传统的双辊式混料工艺更有利于黏结剂充分润湿包裹粉末,减少黏结剂的分解,获得混料均匀、结构缺陷少、性能较高的氧化铝陶瓷。

参考文献:

- [1] 谢志鹏,罗杰盛,李建保. 陶瓷注射成型研究进展[J]. 陶瓷科学与艺术, 2003(5):16-18.
XIE Zhipeng, LUO Jiesheng, LI Jianbao. The development of ceramic injection molding [J]. Ceramics Science & Art, 2003(5):16-18.
- [2] REED J S. Principles of ceramic processing [M]. New York, USA: John Wiley & Sons, 1995: 477.
- [3] SIE Lin. Near-net-shape forming of zirconia optical sleeves by ceramics injection molding [J]. Ceramics International, 2001,27(2):205-214.
- [4] LIU Z Y, LOH N H. Micro-powder injection molding [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002,127(2):165-168.
- [5] OLIVEIRA R V B, SOLDI V. Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 160(2):213-220.
- [6] 李海普,钟宏,祝爱兰. 一种新型水溶性金属注射成形用粘结剂的研制[J]. 粉末冶金技术, 2006,24(4):275-279.
LI Haipu, ZHONG Hong, ZHU Ailan. A novel water soluble binder for MIM [J]. Powder Metallurgy Technology, 2006, 24(4): 275-279.
- [7] 雅菁,刘志峰,赵丹. 氧化铝陶瓷注射成型工艺的研究[J]. 天津城市建设学院学报, 2007,13(3): 204-207.
YA Jing, LIU Zhifeng, ZHAO Dan. Study on injection molding technology for Al_2O_3 ceramic [J]. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2007, 13(3): 204-207.
- [8] 祝爱兰,钟宏. 溶剂脱脂型 MIM 粘结剂的研究[J]. 材料导报, 2002,16(8):62-64.
ZHU Ailan, ZHONG Hong. A study on metal powder injection melting binder of solvent debinding [J]. Materials Letter, 2002, 16(8): 62-64.
- [9] LIU Dean-Mo, TSENG Wenjea J. Influence of debinding rate, solid loading and binder formulation on the green microstructure and sintering behaviour of ceramic injection mouldings [J]. Ceramics International, 1998, 24(6): 471-481.
- [10] XIE Z P, HUANG Y, WU J G. Effects of powder characteristics and grinding process on fluidity of ceramic injection molding mixtures [J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14(16):1165-1167.

(编辑 葛赵青)