

陶瓷注射成型制备技术的研究与进展

谢志鹏, 刘伟, 杨现锋

(清华大学材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 陶瓷注射成型(CIM)是将聚合物注射成型方法与陶瓷制备工艺相结合而发展起来的一种制备陶瓷零部件的新工艺。目前, 陶瓷注射成型已广泛用于各种陶瓷粉料和各种工程陶瓷制品的成型。用该工艺制备的各种精密陶瓷零部件, 已用于航空、汽车、机械、能源、光通讯、生命医学等领域。主要从陶瓷注射成型过程、粉体表面改性、脱脂新工艺、微注射成型、国内外研究和应用等方面就陶瓷注射成型的发展过程作了系统的阐述。最后对陶瓷注射成型技术进行了展望。

关键词: 陶瓷粉末; 注射成型; 精密陶瓷部件

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)01-0021-05

Research and Development on Preparation Technology of Ceramic Injection Molding

XIE Zhipeng, LIU Wei, YANG Xianfeng

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ceramic Injection Molding (CIM) is a new process developed for preparation of ceramic parts by integrating the method of injection molding for polymer and ceramic preparation process. The precise ceramic parts prepared by the process have been used in aerospace, automotive, machinery, energy, optical communications, medicine and other fields of life. The development of ceramic injection molding was systematically introduced and reviewed, mainly in aspects of the process of ceramic injection molding, powder modification, binder removing technology, micro-injection molding, and domestic and overseas research and applications. Prospects on technology of ceramic injection molding were discussed finally.

Key words: ceramic powder; injection molding; precise ceramic parts

1 前言

陶瓷注射成型(Ceramic Injection Molding, 简称 CIM)是将聚合物注射成型方法与陶瓷制备工艺相结合而发展起来的一种制备陶瓷零部件的新工艺。特别是对尺寸精度高、形状复杂的陶瓷制品的大批量生产, 采用陶瓷粉末注射成型最有优势。该工艺突出的优点包括: ①成型过程具有机械化和自动化程度高、生产效率高、成型周期短、坯件强度高, 生产过程中的管理和控制也很方便, 易于实现大批量、规模化生产; ②可近净成型各种几何形状复杂的及有特殊要求的小型陶瓷零部件, 使烧结后的陶瓷产品无需进行机加工或少加工, 从而减少昂贵的陶瓷加工成本; ③成型出的陶瓷产品具有极高

的尺寸精度和表面光洁度。因此, 这种技术在国内外得到广泛的研究和应用。

早在 20 世纪 80 年代, 伴随陶瓷发动机研制和涡轮转子等高温陶瓷部件制备的需求, 由美国贝特尔纪念协会组织世界上近四十余家研究机构和公司, 就制定了“陶瓷注射成型”研发计划, 美国、英国、日本、瑞典、德国等国家的大学、研究机构及美国福特汽车等大公司参与这一研究计划。这一时期陶瓷注射成型研究的重点是氮化硅、碳化硅等非氧化物高温陶瓷部件, 特别是发动机用 Si_3N_4 、 SiC 涡轮转子、叶片和滑动轴承的注射成型制备; 注射用有机载体(即各种有机粘结剂)、注射混合料(又称喂料)的流变学特性、注射工艺参数、注射成型坯体的脱脂工艺等基础工作^[1]。同时成功地制备出许多高性能, 复杂形状的高温结构陶瓷产品, 其中陶瓷涡轮转子在日本和美国已用于赛车和军用装甲车等^[2]。

近十余年来, 陶瓷注射成型技术的研究和应用领域

更加广阔和深入。在成型的粉体材料方面, 纳米氧化锆、氧化铝等氧化物陶瓷的注射成型备受重视, 特别是光纤连接器用四方相氧化锆陶瓷插芯(外径为 2.5 mm, 内孔直径仅有 125 μm)和套筒的注射成型已在国内外实现规模化生产^[3-4]; 在注射成型及脱脂技术方面, 一些新的粘结剂体系和脱脂工艺相继被开发, 如日本、美国、德国、中国分别提出的超临界脱脂、溶剂萃取脱脂、化学催化脱脂、微波脱脂等新工艺也得到发展^[5-7]。此外, 一种可以制备几十微米至 1 mm 的微型陶瓷零部件的微注射成型先进技术和设备也得到快速发展^[8]。

目前, 陶瓷注射成型已广泛用于各种陶瓷粉料和各种工程陶瓷制品的成型。通过该工艺制备的各种精密陶瓷零部件, 已用于航空、汽车、机械、能源、光通讯、生命医学等领域。

2 陶瓷注射成型过程分析

2.1 注射成型工艺路线

陶瓷精密注射成型的制造过程如图 1 所示, 主要包括 4 个环节: ①注射喂料的制备, 将合适的有机载体(具有不同性质和功能的有机物)与陶瓷粉末在一定温度下混炼、干燥、造粒, 得到注射用喂料; ②注射成型, 混炼后的注射混合物于注射成型机内被加热转变为粘稠性熔体, 在一定的温度和压力下高速注入金属模具内, 冷却固化为所需形状的坯体, 然后脱模; ③脱脂, 通过加热或其他物理化学方法, 将注射成型坯体内的有机物排除; ④烧结, 脱脂后的陶瓷素坯在高温下致密化烧结, 获得所需外观形状、尺寸精度和显微结构的致密陶瓷部件。

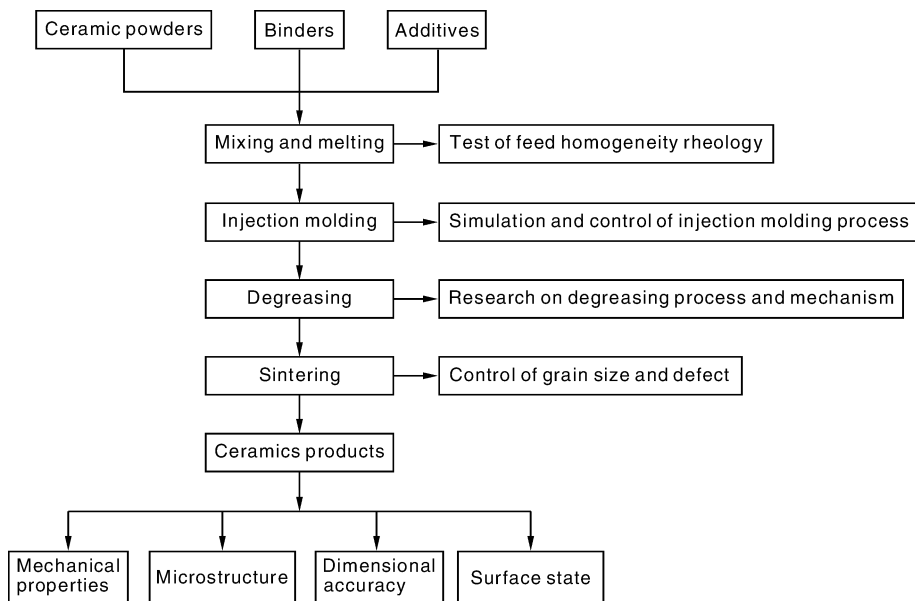


图 1 陶瓷粉末精密注射成型的制造过程

Fig. 1 Manufacturing process of precision injection molding of ceramic powder

2.2 高固相含量注射料的制备

为了获得密度高、均匀性好的陶瓷坯体, 必须使陶瓷粉末与有机粘结剂分散良好且陶瓷粉末的固相含量高。许多研究表明: 采用表面活性剂(如硬脂酸、硅烷等)预先对陶瓷粉末进行表面包覆改性是一种有效方法。因为表面活性剂分子链中极性基团可与陶瓷粉末表面的活性基团键合, 另一部分非极性基团则与有机物结合, 将两者联系在一起, 从而改善聚合物与陶瓷粉末相容性与结合性^[9]。

杨现峰、谢志鹏等^[10]研究了硬脂酸(SA)等作为表面活性剂对四方相氧化锆(Y-TZP)陶瓷粉末的表面改

性, 图 2 是硬脂酸表面活性剂吸附于氧化锆粉体颗粒表面的 TEM 照片, 可见粉体表面均包覆了一层硬脂酸分子膜。进一步红外光谱分析表明, 硬脂酸与氧化锆颗粒表面的羟基发生了酯化反应。经包覆后氧化锆粉末与高分子粘结剂混合的注射料其固相含量高达 56%(体积分数), 素坯密度和均匀性也显著提高。

2.3 注射充模流动过程的模拟与控制

粉末注射成型充模流动过程的模拟与控制备受重视, 国外较早进行了这方面的报道, 国内中南大学对金属粉末在一维、二维型腔充模流动模拟; 缩孔、开裂和欠注等缺陷成因分析; 高级计算机语言或有限元分析方

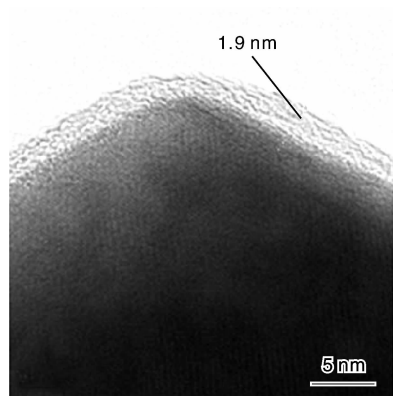


图 2 氧化锆颗粒表面包覆硬脂酸分子的 TEM 照片
Fig. 2 TEM photographs of zirconia particles coated stearic acid molecules

面做了大量工作。

陶瓷粉末注射成型的注射料属于幂律流体，清华大学^[11]应用 Moldflow 软件，通过确定注射料性能参数(包括流变性能、质量热容、P-V-T 方程以及弹性模量、切变模量和泊松比等)建立了适合陶瓷粉末注射成型的材料数据库，分别对齿轮和环形陶瓷部件进行充模过程模拟和注射缺陷分析。预测气穴和焊接线的位置，优化了注射参数和模具注射系统。研究发现采用四浇口注射系统得到的坯体密度均匀，焊接区域密度和其它区域的密度差别不大。而采用双浇口浇注系统时，焊接区域的密度明显低于其它部位，这将会在后期的脱脂过程中由于不一致收缩导致开裂和变形等缺陷。图 3a 为双浇口注射系统得到的坯体，可以看到焊接区域没有完全熔接，图 3 b 为采用四浇口注射系统得到的完好的坯体。

3 脱脂理论与工艺发展

热脱脂工艺简便，成本较低，特别适合截面尺寸比较小的精密陶瓷部件，但热脱脂过程非常缓慢、时间长、耗时耗能多。特别是对较大尺寸陶瓷坯体，热脱脂容易产生鼓泡、肿胀等缺陷，从而使陶瓷部件尺寸受到限制，通常在在 8 mm 以内。近十余年来，一些新的脱脂工艺和理论相继被报道，如溶剂萃取脱脂、催化脱脂、超临界脱脂、微波加热脱脂等新方法迅速发展并得到实际应用。

水萃取脱脂最早由美国 Thermal Precision Technology 公司开发的，起初它用于金属粉末的注射成型，随后应用于结构陶瓷粉末的注射成型。该方法所用粘结剂可分为 2 部分，一部分是水溶性的高聚物(如聚乙二醇或聚环氧乙烷)，另一部分是不溶于水的双联聚合物(如聚乙烯醇缩丁醛或聚甲基丙烯酸甲酯)。首先通过水萃取水溶性的高聚物，然后再快速加热脱除剩余粘结剂，使

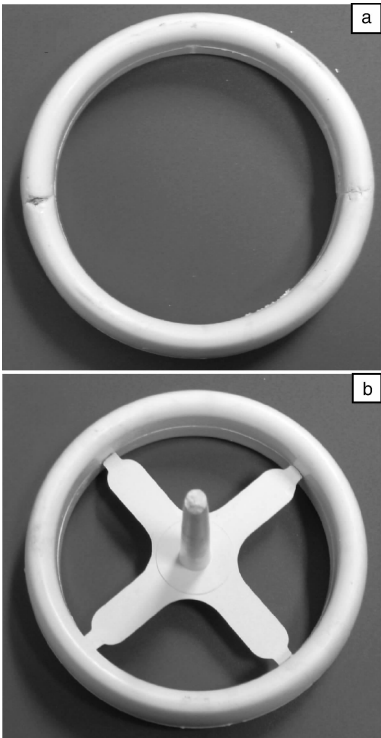


图 3 (a) 双浇口注射系统注射的坯体(温度: 175 ℃, 压力: 100 MPa), (b) 四浇口注射系统注射的坯体(温度: 175 ℃, 压力: 100 MPa)

Fig. 3 Injection blank by using dual - gate injection system (a) and injection blank by using 4 gate injection system (b)

脱脂周期大大缩短。清华大学采用水萃取脱脂制备厚截面的氧化锆齿轮状部件，脱脂时间由传统热脱脂的 82 h 减少到 28 h，图 4 为水脱脂及烧结后完好的致密陶瓷部件^[12]。



图 4 水萃取脱脂后烧结的氧化锆齿轮状部件
Fig. 4 Sintering gear-like zirconia parts after water extraction debinding

催化脱脂首先是由德国著名的 BASF 化工公司开发的，其原理是利用催化剂把有机载体大分子分解为较小

的可挥发的分子能迅速地在坯体中扩散, 催化剂通常使用硝酸、草酸等。研究表明: 硝酸作催化剂时, 脱除速率为 $0.7 \sim 1.5 \text{ mm/h}$, 且脱除速率快慢顺序为 $\text{Si}_3\text{N}_4 > \text{ZrO}_2 > \text{SiC}$; 草酸作催化剂时, 脱除速率为 $0.9 \sim 1.5 \text{ mm/h}$, 脱脂快慢顺序为 $\text{ZrO}_2 > \text{SiC} > \text{Si}_3\text{N}_4$ 。

超临界脱脂是利用先进的超临界技术, 将流体加热、加压至其超临界点之上, 将部分粘结剂溶解脱除。一般采用 CO_2 流体, 来源方便, 操作简单。超临界 CO_2 流体具有溶解非极性分子或低分子量的有机物(如石蜡)而不溶解极性分子或高分子量的有机物(如聚丙烯和聚乙烯)的性质, 因此可以首先将低分子量有机物萃取, 然后再快速加热脱除其余部分, 从而提高脱脂效率。

4 陶瓷的微注射成型

微注射成型(Micro Injection Molding)是近几年发展起来的新技术^[8]。由于结构陶瓷具有优异的力学、化学和耐高温特性, 在微电子产业和微机电系统(MEMS)中许多微型部件(几十微米至 $1\,000 \mu\text{m}$)需采用结构陶瓷材料。相对于其它微加工技术, 采用微注射成型将陶瓷或金属粉末一次成形得到各种形状的坯件, 制造成本较低, 效率高, 因此已经成为最有应用前景的一种先进微成型制造技术。

目前, 一些氧化铝、氧化锆、氮化硅、锆钛酸铅、钛酸钡、羟基磷灰石以及氮化铝的微型陶瓷部件已由低压微注射成型法制成, 其成形温度为 $60 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 注射压力为 $3 \sim 5 \text{ MPa}$; 有些微型陶瓷零部件已进入实际应用, 图 5 为微注射成型法制备的各种微型陶瓷零部件^[13]。

5 国内外研究与应用状况

对陶瓷和金属粉末精密注射成型技术的研究, 日本、美国、德国和英国处于领先地位, 国际上大部分粉末注射成型的研究论文和发明专利都出自于这些国家, 在理论基础研究和工艺技术研究方面都不断创新: ①注重粉体表面化学与有机载体相互作用及其流变学的研究, 为此专门开发了粉末注射成型用粘结剂与添加剂, 并且将粉末与粘结剂混炼、造粒, 为用户提供不同陶瓷材料体系的注射成型用喂料; ②注重脱脂新技术的开发。国内陶瓷粉末注射成型研究起步较晚, 主要有清华大学、中南大学、北京科技大学等单位。清华大学先后制备出 Si_3N_4 陶瓷涡轮转子、燃气轮机陶瓷叶片以及透明氧化铝陶瓷托槽等制品, 如图 6 所示。

目前, 注射成型技术已应用于各种高性能陶瓷产品

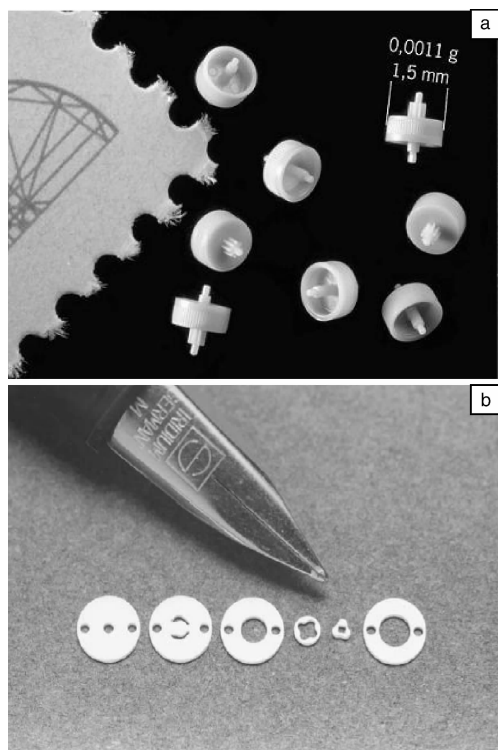


图 5 微注射成型法制备的微小陶瓷零部件: (a) 微型氧化锆轴承, (b) 微环形齿轮泵的氧化锆陶瓷部件

Fig. 5 Small ceramic parts prepared by micro-injection molding method: (a) miniature zirconia bearing and (b) zirconia ceramic parts for micro annular gear pumps

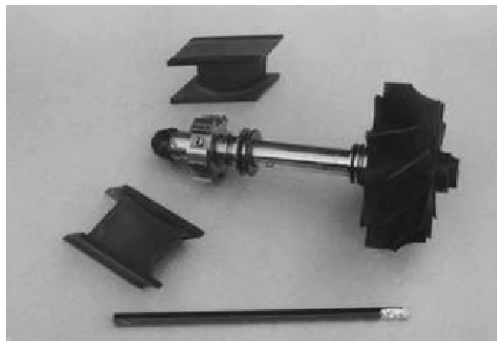


图 6 氮化硅陶瓷涡轮转子与叶片

Fig. 6 Silicon nitride turbine rotor and blades

的制备。如生物医学领域用陶瓷医疗器械、牙齿矫正和修复用的陶瓷托槽与陶瓷牙桩等; 光通讯用的氧化锆陶瓷插芯和陶瓷套筒(见图 7); 半导体和电子工业中使用的氧化铝绝缘陶瓷零部件, 如集成电路高封装管壳、小型真空开关陶瓷管壳、小型陶瓷滑动轴芯; 在纺织和机械等行业中使用的线轴及耐磨喷嘴; 现代生活及制表业中使用的陶瓷刀、陶瓷表链及陶瓷表壳等。显然, 随着陶瓷注射成型技术的不断完善与发展, 它必将成为国内

外精密陶瓷零部件中最有优势的先进制备技术。

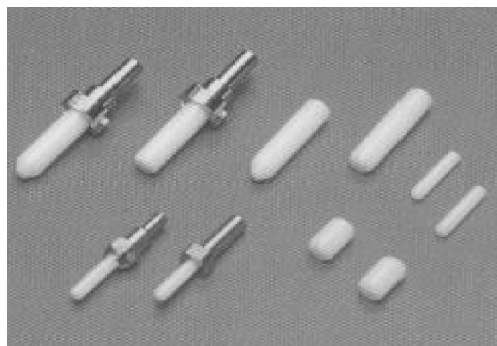


图 7 氧化锆陶瓷插芯
Fig. 7 Zirconia ceramic core

参考文献 References

- [1] Edirisinghe M J, Evans J R G. Properties of Ceramic Injection Moulding Formulations: Part 1 Melt rheology[J]. *Journal of Materials Science*, 1987(22): 269–277.
- [2] Muttsuddy B C. “Injection Moulding” in *Engineered Materials Handbook Vol. 4* [M]. Cleveland OH: ASM International, 1991: 173–180.
- [3] Lin S, I-En. Near-Net-Shape Forming of Zirconia Optical Sleeves by Ceramics Injection Molding[J]. *Ceramics International*, 2001(27): 205–214.
- [4] Xie Z P, Luo J S. The Effect of Organic Vehicle on the Injection Molding of Ultra-Fine Zirconia Powders[J]. *Materials & Design*, 2005(26): 79–82.
- [5] Yang W W, Hon M H. In Situ Evaluation of Dimensional Variations during Water Extraction from Alumina Injection-Moulded Parts[J]. *J Euro Ceram Soc*, 2000(20): 851–858.
- [6] Bloemacher M, Weinand D. Powder Injection Molding Symposium[M]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1992.
- [7] Xie Z P, Huang Y, Wu J G, et al. Microwave Debinding of a Ceramic Injection Molded Body[J]. *J Mater Sci Lett*, 1995, 14: 794–796.
- [8] Volker Pötter, Thomas Gietzelt Powder Injectionmolding in Micro-fabrication [C]//*Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress*. Japan, Kyoto: JPMA ED, 2000. 1 652–1 655.
- [9] Song J H, Evans J R. The Injection Moulding of Fine and Ultra-Fine Zirconia Powders[J]. *Ceramics International*, 1995(21): 325–333.
- [10] Yang Xianfeng (杨现峰), Xie Zhipeng (谢志鹏), Huang Yong (黄勇). 氧化锆粉体表面改性及其注射成型水脱脂研究[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2009, 38(s1): 432–436.
- [11] Yang Xianfeng (杨现峰). *Research on Basis of Degreasing Process of Ceramic Injection Molding* (陶瓷注射成型脱脂工艺基础研究)[D]. Beijing: Tsinghua University, 2009.
- [12] Xie Z P. Water Debinding for Zirconia Powder Injection Molding[J]. *Key Engineering Materials*, 2008(368): 732–735.
- [13] Gietzelt T, Jacobio O, Pötter V, et al. Development of a Micro Annular Gear Pump by Micro Powder Injection Molding[J]. *Journal of Materials Science*, 2004(39): 2 113–2 119.



专栏特约编辑周玉

周玉:男,1955年生,教授、博导;中国工程院院士,国家杰出青年基金获得者,哈尔滨工业大学副校长;中国机械工程学会理事,中国机械工程学会材料分会理事长,中国硅酸盐学会特陶分会理事长,中国材料研究学



特约撰稿人贾德昌

会常务理事,国家自然科学基金委工程与材料学部专家咨询委员会委员,《硅酸盐学报》、《JMST》、《材料科学与工程》等刊物编委;获国家技术发明二等奖1项(2005),省部级科技一等奖3项、二等奖5项;1996年被评为国



特约撰稿人江莞

家有突出贡献的中青年专家,1997年获国家杰出青年基金资助,1998年获航天总公司“航天奖”,同年获第四届“中国青年科学家奖”;主要论著《陶瓷材料学》、《材料分析方法》、《材料分析测试技术》、《先进陶瓷物理与化学原理



特约撰稿人张幸红

及技术》等,获全国优秀教材一等奖1项;发表主要学术论文380篇,SCI收录300余篇,EI收录300余篇,申报国家和国防发明专利53项(已授权13项)。
贾德昌:男,1969年生,教授、博导;哈尔滨工业大学材料学院



特约撰稿人谢志鹏

特种陶瓷研究所副所长,中国机械工程学会陶瓷分会常务理事,中国硅酸盐学会特陶分会理事;2005~2006年在美国伊利诺伊大学香槟分校作访问学者;获国家技术发明二等奖1项(2005),省部级科技一、二等奖4项;2007