

先进陶瓷材料胶态成型工艺研究进展

张学军 郑永挺 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 重点介绍了几种主要陶瓷胶态成型工艺,包括注射成型、注浆成型、凝胶注模成型、直接凝固注模成型、水解辅助固化成型和电泳浇注成型。对上述工艺的原理、工艺过程及特点进行了比较,并提出了陶瓷成型工艺的关键问题。

关键词 陶瓷, 胶态成型, 工艺

Colloidal Forming Process of Advanced Ceramics

Zhang Xuejun Zheng Yongting Han Jiecai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract In this paper, various colloidal forming techniques including PM, SC, GC, DCC, HAS and EPD are introduced. The theories, forming processes and characteristics of these techniques are compared. The key problems in ceramic forming process are also indicated.

Key words Ceramic, Colloidal forming, Technique

1 引言

陶瓷材料尤其是高性能陶瓷具有高强度、高硬度、耐高温、抗氧化等一系列优异性能,故而在航空航天、新材料、电子、生物工程等方面具有很好的应用前景。陶瓷材料成型过程不但容易产生缺陷,而且很难通过后续工艺得以弥补;因此对陶瓷成型工艺环节的控制对于整个陶瓷材料的制备至关重要。

较理想的成型方法要求具有可重复性、较高的可靠性,能制备大尺寸和复杂形状零部件。而陶瓷胶态成型具有成本低、操作简单、适合制备复杂形状陶瓷零件,免去了复杂的机加工步骤等优点,因此,一出现就受到国内外广泛重视。本文着重介绍了几种陶瓷胶态成型工艺的成型原理、基本工艺及特点,并提出了目前陶瓷成型方法面临的主要问题。

2 陶瓷胶态成型方法

2.1 注射成型(PM)

2.1.1 传统高压注射成型(HPM)

先进陶瓷的快速发展引起了人们对批量生产加工复杂形状制件的新成型技术方面的兴趣,在制备近净形陶瓷制品的工艺当中,PM多年来一直占有很重要的位置^[1~2]。PM工艺一般包括下列步骤:陶瓷粉及黏结剂的选取、陶瓷粉与黏结剂的混合、注射成型、脱脂和烧结。

HPM的给料体系中有机物含量较高,脱除黏结剂通常需要几小时到几天。而且脱脂过程中会出现有机物的富集和颗粒重排等现象,使坯体均匀性变差,易开裂,从而限制了其在厚壁大尺寸零件上的应用,因此脱脂工艺的优化成为注射成型急需解决的问题。针对脱脂方面国内外做了大量研究工作^[3~4]。目前采用的脱脂方法有热脱脂、溶剂脱脂、虹吸脱脂、超临界萃取脱脂等。其中,热脱脂由于工艺简单、易控制等优点成为最常用的脱除黏结剂的方法。

陶瓷注射成型多用于小尺寸、复杂形状制件的

收稿日期:2004-12-09;修回日期:2005-04-11

作者简介:张学军,1973年出生,博士研究生,主要从事陶瓷成型方面的研究工作

生产,对于形状简单和轴对称几何形状产品的生产,成本较传统方法高,而且制造大尺寸零件较困难。因此,优化工艺,制备无缺陷高性能的产品是该技术发展的一个重要方向。

2.1.2 低压注射成型(LPM)

高注射压力会使湿坯内产生更高的残余应力,内应力在随后的热处理中形成缺陷,影响最终制品性能。为此,60多年前,Gribovski发明了低压注射成型工艺^[5]。LPM几乎与传统HPM相同,主要不同在于其注射压力为0.35~0.7 MPa,而传统HPM压力为7~70 MPa。较低的成型压力使成型机器和模具有很大改变,进而又形成了技术上的不同:模具设计简单、尺寸偏差小、混合物易排气等优点。除了等静压,其他高压工艺在成型阶段,压件中都会产生密度变化,只有低压成型坯体内无密度变化。LPM装置见图1。

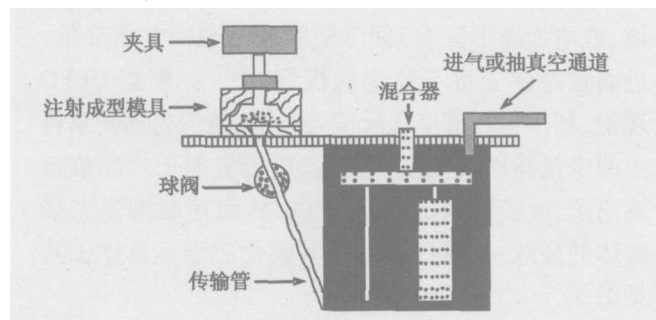


图1 低压注射成型机装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of low pressure injection molding machine

LPM中以石蜡和低分子量聚合物代替高分子量聚合物,以降低浆料黏度,进而可以在较低温度和压力条件下注射成型。LPM因具有可成型复杂形状制品、坯体均匀性好、坯体内几乎无密度变化,及制作成本低等一系列优点,成为一种很有发展前景的陶瓷成型方法。然而,LPM同样存在脱脂时间相对较长、脱脂过程坯体易变形的缺点。研究人员对浆料的流变性改善、黏结剂体系的选择、脱脂理论及工艺等方面作了大量工作,以进一步改善LPM成型工艺。

注射成型的一个重要进展是使用水基浆料^[6~8]。最初采用琼脂,琼脂糖作水溶性黏结剂,黏结剂随温度变化而固化(冷却到40~42℃凝胶,浓度仅为2%~3%)。浆料在模具中冷却到近室温,温度低于其凝胶温度浆料固化成湿坯,冷却时间取

决于制件尺寸。湿坯放置于空气中干燥后烧结,不需要传统PM单独的脱脂步骤。

由于水基浆料分散得较充分,成型过程中颗粒可以更好地重排。另一方面,该方法具有经济且无污染的优点。使用水基浆料的缺点在于湿坯强度较石蜡基低,浆料固相含量较低,固化收缩尺寸变化较大。

2.2 注浆成型(SC)

SC工艺利用石膏模具的吸水性,将制得的陶瓷浆料注入多孔质模具,由模具的气孔把浆料中的液体吸出,而在模具中留下坯体^[9]。该工艺成本低、过程简单、易于操作和控制。但坯体形状粗糙,注浆时间较长,坯体密度、强度不高。常用来制备简单压制或注射成型无法得到的复杂形状制品,也可作为小批量生产的方法。

在传统注浆成型的基础上,研究人员相继开发了离心注浆成型和压力注浆成型。

2.2.1 离心注浆成型(CSC)

CSC是将制备好的一定体积分数的悬浮体在高的离心转速下沉聚的一种净尺寸成型技术^[10~11]。CSC结合了湿法化学粉末制备与无应力致密化技术的优势,生产大的近净尺寸陶瓷零件。湿法工艺路线提供了破坏团聚及其他缺陷来源的可能;另一方面,通过离心湿法化学固结意味着可以借助粉末粒径的不同分别沉积。

CSC工艺适于制造大型环状制品(包括功能梯度材料FGM),对悬浮体的固相体积分数的要求,几乎不需要添加有机黏结剂,克服了脱脂工艺造成的不利因素。另外,工艺成本较低,易于控制。但该工艺会造成大颗粒先于小颗粒沉降,造成坯体分层。

2.2.2 压力注浆成型(PSC)

PSC与传统注浆成型工艺不同之处在于,水不是通过毛细虹吸除去,而是通过压力来实现,压力可达4 MPa^[12~13]。过滤过程主要受四个参数控制:坯体压力差、液体介质黏度、浆料固相含量的比表面积及坯体孔隙率。压滤成型是在气压或机械加压作用下,浆料通过输浆管进入到多孔模腔内,一部分液态介质通过模腔微孔排出,从而固化成型。

PSC工艺过程中不需干燥,可避免因干燥造成的颗粒团聚。该工艺适于制造复杂形状较大界面结构陶瓷零件,有潜力大规模制备结构均匀、高可靠性

坯体。与传统 SC 相比,坯体密度较高,坯体强度、均匀性较好。然而,工艺过程控制难度稍大,厚坯密度均匀性较差,形状不宜太复杂。

2.3 凝胶注模成型 (GC)

GC 工艺是美国橡树岭国家实验室于上个世纪

90 年代末发明的一种新颖的陶瓷近净尺寸成型技术^[14~15]。该工艺将传统注浆工艺和聚合物化学结合起来,利用有机单体原位聚合固定陶瓷粉末,浆料充模过程和混合物固化过程分开进行。具体工艺流程见图 2。

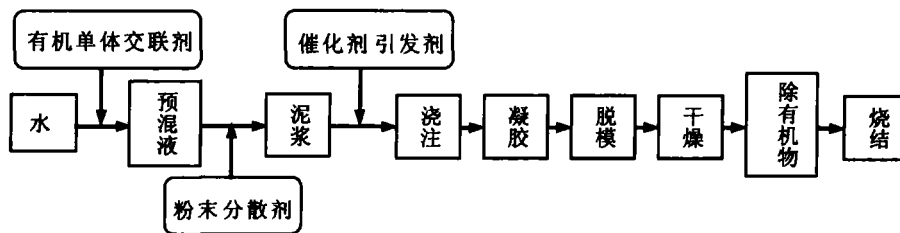


图 2 凝胶注模成型工艺流程图

Fig 2 Flw chart of gel casting

最初是将多官能团丙烯酸盐单体溶于有机溶剂中,这些单体通过自由基引发剂聚合成为高度交联的聚合物-溶剂凝胶。由于环境问题和脱除有机溶剂的额外成本,人们开始尝试用水作溶剂。水基体系工艺中首先研究的是 Al_2O_3 陶瓷粉末,水溶性单体为丙烯酰胺,该体系显示出了一些优势。然而丙烯酰胺对神经系统有毒害,人们开始开发低毒工艺以克服该体系的不足。凝胶注模工艺中,最有效的体系是基于单官能团单体甲基丙烯酸 (MAM)、甲氧基聚(乙烯醇)单甲基丙烯酸 (MPEGMA) 和 n -乙烯基吡咯啉 (NVP)、双官能团单体甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 和聚(乙烯醇)二甲基丙烯酸 [PEG (1000)DMA] 和引发剂过硫酸胺(四甲基乙烯基二胺 (APS-TEMED)、偶氮 [2-(2-咪唑啉-2-基)]丙烷 HCl (AZIP) 及偶氮 (2-咪基丙烷) HCl (AZAP)。

GC 工艺显著优点是浆料固体含量高,坯体强度高,便于机械加工。另外,坯体内有机物含量较低,占坯体总质量的 2%~4%,容易脱除。缺点在于干燥条件苛刻,坯体容易开裂,而且工艺的自动化程度也不高。

在已报道的研究中,凝胶注模成型已被用来成型单相及复合材料,其中单组分的陶瓷有 Al_2O_3 、SiC、 Si_3N_4 、Sialon、 SnO_2 等;复合陶瓷则有 ZrO_2 - Al_2O_3 复相陶瓷、SiC 纤维补强 RBSN (反应烧结 Si_3N_4) 复合材料等。对 GC 研究较多的仍限于较细的纯氧化铝,而对具有广泛工程应用的微米级或更粗一些的陶瓷粉料,包括共价键瘠性材料则涉及很少。

2.4 直接凝固注模成型 (DCC)

DCC 技术基于内部化学反应(改变悬浮液 pH 值,或增加离子强度)使分散颗粒的表面电荷降低,进而悬浮体变得不稳定的机制^[16~17]。根据 DLVO 理论,利用生物酶催化反应等方法,使预先加到浆料中的少量物质发生化学反应,放出氢离子或高价金属离子,改变浆料的 Zeta 电位,从而控制陶瓷泥浆胶体的分散-凝聚状态,使其固化成型。具体工艺见图 3。

酶反应成功地用于颗粒悬浮液如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、SiC 或 Si_3N_4 及加有特殊吸附活性剂不同等电点的粉末混合物。通过内部化学反应使 pH 值从酸性向碱性转变,如尿素酶水解尿素、酰胺酶水解胺及葡萄糖、葡萄糖苷酶。另外,还有其他的酶催化反应如胶质、酪蛋白或蛋白质水解酶也用于特殊陶瓷悬浮液的凝结。

该成型方法不需或只需少量的有机添加剂 [$< 1\%$ (质量分数)],坯体不需脱脂,密度均匀,相对密度较高,可成型大尺寸复杂形状的陶瓷部件。此外,模具材料选择范围广,加工成本低。但由于固化是通过化学反应来完成的,要求严格控制反应开始时间和速度,因此工艺过程比较复杂,不易控制。与 PM 和 GC 相比,其湿坯强度往往不够高,提高生坯强度对于工艺操作和自动化生产十分重要。目前, DCC 工艺存在的主要问题是浆料固相含量不够高,干燥时易变形且湿坯强度不高,在产品工业化方面还有很大的差距。

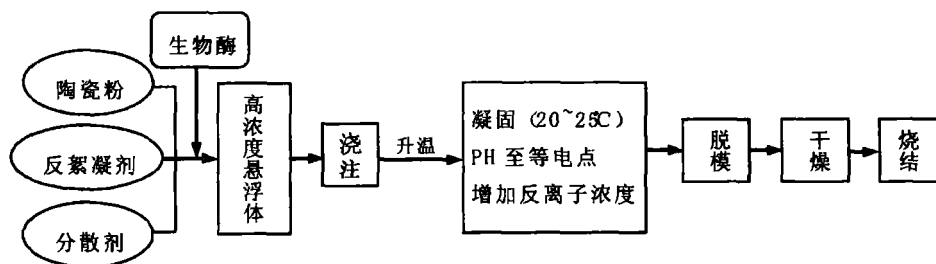


图 3 直接凝固注模成型工艺流程图

Fig 3 Flow chart of direct coagulation casting

2.5 水解辅助固化成型 (HAS)

HAS是用水基悬浮液在非孔模具中近净尺寸成型陶瓷湿坯的一种新方法。HAS是基于加入到

高浓度陶瓷悬浮体中的 AN (质量分数 1% ~ 5%) 热激活和加速水解的机理^[18]。流程示意图见图 4。

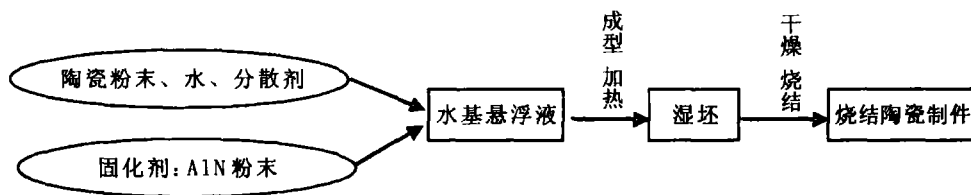


图 4 HAS工艺流程图

Fig 4 Flow chart of HAS process

AN水解过程中消耗水,则固相含量增加。当水键合于金属氢氧化物内,同时形成氨,从而增大悬浮体的 pH值 (pH值向氧化铝等电点移动)。这两种机制,即消耗水和 pH值移动,使水基浆料黏度急剧增大,最终在模具中固化。而且,Al(OH)₃是 AN水解的另一种反应产物,加热也发生凝胶,另外辅助固化过程,增加湿坯强度。

HAS工艺的优势在于工艺简单、浆料流变性好、固化快、密度高。主要缺点在于需额外的设备收集和中和氨,而且该工艺不适用于所有陶瓷,这是因为工艺过程中利用 AN粉末水解形成 Al(OH)₃,在空气中烧结会形成 Al₂O₃,因此适于制备含有氧化铝的、至少将其作为次要相的陶瓷材料,如氧化铝陶瓷、氧化铝增韧氧化锆陶瓷、SiAlN陶瓷等^[19]。

2.6 电泳浇注 (EPD)

EPD体系是将一个外部电场作用于浆料上,促进带电粒子的迁移(电泳),随后沉积在相反电极上^[20]。EPD工艺中,颗粒必须保持稳定分散状态,从而可以各自独立向电极运动,进而颗粒可以分别沉积,不发生团聚。悬浮颗粒必须具有高的电泳移动能力,沉积过程中,由于颗粒移动时双电层发生变形,即靠近基体的离子和颗粒浓度增加,稳定性条件

发生变化。当电泳和静电力仍超过范德华力,开始堆积,从而开始形成吸引颗粒网络。

胶态参数 (Zeta电位、黏度和电泳迁移率)和电导率在 EPD中非常重要。EPD工艺的动力学遵循 Hamaker提出的简单等式:

$$m = C \cdot \mu_e \cdot E \cdot t$$

该式是关于单位面积沉积质量 (m)与浆料性质 (浓度 C ,电泳迁移率 μ_e),及物理和电子确定条件 (电场 E 和沉积时间 t)的关系。

EPD工艺简单,可以沉积金属、陶瓷的能力使其在不同领域具有很大的应用潜力,如电子陶瓷、结构陶瓷和金属上的保护涂层等。以上所述的各种成型方法都具有自身的优点,但同时也有一定的局限性。人们还在不断对原有工艺进行改善,同时开发新的成型工艺,如利用空间位阻稳定的温度诱导絮凝成型 (TIF)^[21];初期絮凝成型 (IFM),利用浓的、非水基、空间稳定的陶瓷胶态悬浮液,在悬浮液的温度低于稳定剂-溶剂体系的 点时,浆料絮凝成固态。该工艺非常适于铁电陶瓷,尤其是 PZT粉末^[22];冷冻凝胶成型 (Freeze casting),可以制备低成本、多孔的、无裂纹复合材料,可以生产形状较复杂的零部件,几乎无收缩^[23];蛋白质成型 (Protein

Forming),如利用清蛋白在水中加热到 70~80 形成凝胶,将水基陶瓷悬浮液固化成坚硬的实体^[24]。

3 结束语

胶态成型可以制造复杂形状陶瓷零件,不需机械加工,是成型几何形状复杂、精细陶瓷制件的较理想的技术。各种成型工艺有不同适用范围,可以针对不同产品要求,根据各成型方式的特点,择优选择适合的工艺。

目前,虽然陶瓷胶态成型工艺已取得很大进展,但仍面临几个急需解决的问题。

(1)制备分散良好,低黏度、高固相含量的浆料。浆料的分散状态对此后的脱脂、烧结都有很大影响,而且浆料分散状态不好很难提高粉体的含量、制得良好的最终制品。而对于不同粉体分散剂的选择目前多为经验性的。(2)脱脂问题。不论是有机黏结剂体系还是水基浆料都存在脱除添加剂的问题,目前,常用的热脱脂方法还不能形成一个通用的有规律可寻的脱脂制度。对于脱脂理论的解释还不够深入,脱脂引起一系列缺陷仍是湿法成型中无法克服的问题。(3)溶剂类型的转变。为了解决有机溶剂有毒且成本高的不足,现今,研究人员对于不同成型工艺都在尝试使用无毒、低成本的水基体系。而水基浆料固相含量低、干燥收缩大、坯体容易开裂等不足是急需解决的问题。

参考文献

- 1 冯江涛,夏丰,肖建中. 陶瓷注射成型技术及其新进展. 中国陶瓷, 2003; 39(2): 34~38
- 2 Supati R, Loh N H, Khor K A et al. Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding. Mater Lett, 2000; 46: 109~114
- 3 West A C, Lombardo S J. The role of thermal and transport properties on the binder burnout of injection-molded ceramic components. Chem. Eng. J., 1998; 71: 243~252
- 4 Shi Z, Guo Z X. Modelling of binder removal from a (fiber + powder) composite pre-form. Acta Materialia, 2003; 51: 899~909
- 5 Mangels J A. Low-pressure injection molding. Am. Ceram. Soc. Bull., 1994; 73(5): 37~41
- 6 Novak S, Dakskobler A, Ribitsch V. The effect of water on the behaviour of alumina-paraffin suspensions for low-pressure injection moulding (LPM). J. Eur. Ceram. Soc., 2000; 20: 2175~2181
- 7 Millan A J, Nieto M I, Moreno R. Aqueous injection moulding of silicon nitride. J. Eur. Ceram. Soc., 2000; 20: 2661~2666
- 8 Santacruz I, Nieto M I, Moreno R et al. Aqueous injection moulding of porcelains. J. Eur. Ceram. Soc., 2003; 23: 2053~2060

- 9 Smith P A. Particle crowding analysis of slip casting. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78(3): 809~812
- 10 Gao J W, Wang C Y. Modeling the solidification of functionally graded materials by centrifugal casting. Materials Science and Engineering, 2000; A292: 207~215
- 11 Kim K H, Cho S J, Yoon K J et al. Centrifugal casting of alumina tube for membrane application. Journal of Membrane Science, 2002; 199: 69~74
- 12 Salomoni A, Stamenkovic I, Castanho S M et al. Pressure filtration of Si_3N_4 . J. Eur. Ceram. Soc., 1997; 17: 267~271
- 13 Ferreira J M F, Diz H M M. Effect of driving force on pressure slip casting of silicon carbide bodies. J. Eur. Ceram. Soc., 1998; 18: 1171~1175
- 14 Gilissen R, Erauw J P, Smolders A et al. Gelcasting, a near net shape technique. Materials and Design, 2000; 21: 251~257
- 15 Omatete O O, Janney M A, Nunn S D. Gelcasting: from laboratory development toward industrial production. J. Eur. Ceram. Soc., 1997; 17: 407~413
- 16 司文捷. 直接凝固注模成型 Si_3N_4 及 SiC 陶瓷——基本原理及工艺过程. 硅酸盐学报, 1996; 24(1): 32~37
- 17 Jung Yunsung, Paik Ungyu et al. Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting. Materials Science and Engineering A, 2003; 342: 93~100
- 18 Rak, Zbigniew S. Advanced shaping techniques in advanced ceramics. CFI Ceramic Forum International, 2000; 77(6): 8~25
- 19 Sa a Novak, Tomaz Kosmac, Kristoffer Kmel et al. Principle of the hydrolysis assisted solidification (HAS) process for forming ceramic bodies from aqueous suspension. J. Eur. Ceram. Soc., 2002; 22: 289~295
- 20 Ferrari B, Sanchez-Herencia A J, Moreno R. Aqueous electrophoretic deposition of Al_2O_3/ZrO_2 layered ceramics. Materials Letters, 1998; 35: 370~374
- 21 Enad Ewais, Zaman A A, Wolfgang Sigmund. Temperature induced forming of zirconia from aqueous slurries: mechanism and rheology. J. Eur. Ceram. Soc., 2002; 22: 2805~2812
- 22 Arrasmith, Steven R, Ghosh et al. Incipient flocculation molding: a new ceramic forming technique. Ferroelectrics, 1999; 231(1~4): 273~278
- 23 Ulrich Soltmann, Hroest B ttecher, Dietmar Koch et al. Freeze gelation: a new option for the production of biological ceramic composites (biocers). Materials Letters, 2003; 57: 2861~2865
- 24 Ola Lyckfeldt, Jesper Brandt, Silvia Lesca. Protein forming—a novel shaping technique for ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 2000; 20: 2551~2559

(编辑 任涛)

宇航材料工艺 2006年 第1期