

陶瓷粉末微注射成形脱脂与烧结机理相关研究

卢振, 蒋少松, 张凯锋

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

摘要: 分析了粉末微注射成形亚微米级结构广阔的应用前景, 以及亚微米尺度下脱脂和烧结理论研究的重要意义。综述了不同脱脂阶段的微观结构特征, 亚微米尺度对不同阶段粘结剂的脱出机制, 以及建立包含微结构比表面积的脱脂时间/速率数学模型的研究现状, 讨论了获得脱脂过程中保形控制原理, 亚微米阵列致密化过程中物质的迁移机制及晶粒长大的主要驱动力, 以及坯体几何尺寸对不同烧结阶段物质扩散机制影响规律的关键作用, 论述了明确陶瓷亚微米级结构力学特性的重要性。提出了亚微米级结构的脱脂和烧结机理今后的重点研究方向。

关键词: 微注射成形; 脱脂; 烧结

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2015.03.006

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2015)03-0033-04

Fundamental Research on Debinding and Sintering of Submicron Pillar Arrays Made by Ceramic Micro Powder Injection Molding

LU Zhen, JIANG Shao-song, ZHANG Kai-feng

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Submicron structures manufactured by micro powder injection molding (PIM) have wide application prospect. It's a new research field to establish the debinding and sintering theory suitable for submicron structures. This project focuses on the fundamental research on debinding and sintering of submicron pillar arrays made by ceramic micro-PIM. A new mathematic model will be established based on and debinding mechanism of submicron pillar arrays. The variation rule of acting force among different particles could be revealed by nano-bending test of debound samples. Quality control principle for the shape of submicron structures during debinding stage will be builded. Densification and microstructure variation of submicron pillar arrays during the sintering stage are important research contents. The effects of physical dimension on the diffusion mechanism will be confirmed by the analysis of sintering dynamics. Nano-compression will be used to test the mechanical property of submicron pillar arrays. The theoretical basis of debinding and sintering could be established on the basis of the study results and certainly has practical value for the manufacturing of ceramic submicron structures.

KEY WORDS: micro injection molding; debinding; sintering

随着微细加工技术的不断拓展与完善^[1-10], 微注射成形凭借自身优势将成为重要技术之一。然而, 作为一门新兴的微/纳制造技术, 其对成形材料、工艺过

程及设备等方面都提出了新的要求^[11-15], 许多现有的成熟的理论和技术不再适用。其中, 亚微米尺度下粉末微注射成形坯体脱脂和烧结机理尚未明确, 这使

收稿日期: 2015-03-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51205081); 黑龙江省自然科学基金青年基金(QC2013C048)

作者简介: 卢振(1979—), 男, 山东人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为微成形和先进材料热成形。

得该技术成形陶瓷微结构时难以实现在尺度上的跨越,限制了其应用范围,亟需对亚微米尺度下坯体的脱脂和烧结进行系统和深入地研究,以促进微注射成形技术的快速发展,同时为陶瓷亚微米级结构提供一种快速、低成本、批量化的制造技术。

1 微注射成形陶瓷亚微米级结构

微注射成形可快速批量化制备形状复杂的聚合物、金属及陶瓷微结构。目前,国内外对微注射成形进行了一些研究,如 Xie^[16], Xu^[17] 等人分别研究了聚合物在宽 400 μm 和 350 μm 流道中的填充和流变特性, Su^[18] 等人分析了边长 100 μm 的方形型腔的填充情况,笔者^[19]通过微注射成形获得了直径 60 μm 的聚丙烯微圆柱, Liou^[20] 等人明确了宽 0.1 ~ 10 μm 的聚合物结构的成形性能(如图 1a 所示)。Yin^[21] 等人制备了直径小于 1 mm 的金属微齿轮, Li^[22] 等人制得了直径 100 μm 的金属微圆柱(如图 1b 所示), Piotter^[23] 等人制得了外廓直径 275 μm 的陶瓷微齿轮(如图 1c 所示)。总体看,制品局部结构尺寸已由微米级减小至亚微米或纳米级,如光学透镜的纳米突起, DNA 细胞处理所需纳米探针,微流控芯片上的微/纳米流道等^[24-25]。然而,微注射成形亚微米或纳米级结构多为聚合物材料,陶瓷或金属最小结构尺寸仍停留在微米级。在一些领域聚合物难以满足要求,而陶瓷在高温强度、硬度、耐磨、耐蚀等方面均有明显优势,如利用陶瓷材料制作微流控芯片,其使用寿命将显著增加,高温消毒处理也将更方便。因此,陶瓷亚微米级结构是微注射成形技术未来的重要发展方向

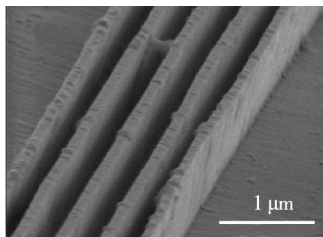
之一,亟需开展系统研究。

粉末微注射成形是微注射成形的一种典型工艺,可制造微型金属或陶瓷零件^[26-27],该工艺包括喂料制备、注射成形、脱脂和烧结 4 个工艺阶段^[28]。由于制品尺寸及粉末粒径的显著减小,零件比表面积明显增加,给各工艺阶段带来了显著影响。如粉末粒径是影响喂料流变特性的一个关键因素,纳米粉末的使用将改变喂料的流变特性,加之模具流道及型腔尺寸的减小,使得粉末微注射成形过程中喂料熔体的充模流动行为更加复杂。Xie^[29] 等人对超细粉末喂料流变特性进行了研究; Wang^[30] 等人分析了模具尺寸对喂料流变特性的影响。以上研究为亚微米级结构生坯的注射成形提供了科学依据。然而,对于陶瓷粉末微注射成形亚微米级结构,现有理论难以有效指导脱脂和烧结生产实践,难以保证其高效的成形质量。

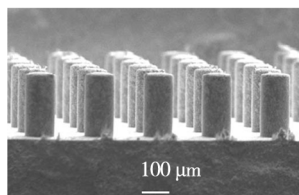
2 亚微米尺度下的脱脂机制

在脱脂方面,制品尺寸的不断减小引起了一系列新的问题,如 Yu^[31] 等人采用 50 nm 的陶瓷粉末制备了直径 1 mm 的微型齿轮,最小齿宽 73 μm ,研究发现一些传统的脱脂方法及工艺参数已不再适用。而亚微米级尺度下的脱脂将更加困难,这是由于脱脂过程包含多种物理化学现象,如粘结剂的熔融、蒸发、热分解,液态或气态物质通过内部连通孔隙传输到坯块表面并被外部气氛带走,不同物理化学现象由不同的动力学或热力学因素控制。随着制品局部结构尺寸的不断减小,零件比表面积不断增加,当尺寸减小至亚微米级时,物质在坯料内部的传输路径也将发生明显变化,传统的对不同脱脂阶段的定义已不再适用。坯体脱脂速率与脱脂时间等关键参数的确定,逐渐由制品壁厚控制向表面控制过渡,因此,亚微米级结构的脱脂将在一个全新的传输机制下进行。

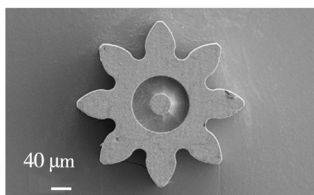
此外,脱脂的另一关键因素是脱脂过程的保形,坯料在脱脂过程中的保形力主要有毛细引力、范德华力和静电力,其作用力与粉末粒径及零件尺寸密切相关,因此,针对亚微米级结构脱脂过程中的保形力开展研究至关重要。不同阶段脱脂坯的强度可以反映粉末间作用力的变化,但传统力学测量仪器难以满足要求。目前,原子力探针在微纳构件力学性能的测试上已获应用,如 Namazu^[32] 等人利用原子力探针对二氧化硅纳米线进行了弯曲测试。本项目拟将原子力探针应用于亚微米级脱脂坯的强度测试,有望揭示脱



a PMMA微结构(厚200 nm)^[20]



b 不锈钢微圆柱阵列^[22]



c 陶瓷微齿轮^[23]

图1 微注射成形制品

Fig. 1 Micro injection molded parts

脂过程中亚微米级结构颗粒间作用力的变化规律。

3 亚微米尺度下的烧结机理

脱脂坯的烧结是决定制品显微组织和力学性能的关键环节。研究表明,随着零件尺寸的不断减小,晶粒长大行为及坯料致密化机理将发生改变。如Liu^[33]等人对直径60~90 μm的金属微圆柱进行了烧结,发现与大尺寸基体相比,微结构部分具有更大的晶粒和更高的密度。随着制品尺寸减小至亚微米级时,脱脂坯体表面颗粒分数明显增加,相应的其表面开孔及烧结后期内部闭孔所占比率将发生显著变化。而现有理论表明,烧结过程中材料表层中的原子或空位流量高于内部,更易产生表面扩散,因此,表面颗粒分数的改变必将对亚微米级结构的致密化过程产生显著影响。另外,由于纳米粉末具有大量的晶界和很高的表面活性,烧结驱动力非常大,所以对于亚微米级结构来说,控制其晶粒长大愈加困难,因此,陶瓷粉末微注射成形亚微米级结构的烧结必将具有新的理论内涵,掌握其基础理论有助于实现致密化过程中晶粒尺寸的有效控制。

另外,随着零件尺寸的减小,其对缺陷的敏感性逐渐增加,对于亚微米级结构尤为突出。如常规零件中的微孔、微裂纹等缺陷尺寸或许已超出了亚微米级,所以,如何对亚微米级结构烧结过程中可能出现的缺陷进行有效控制,是决定制品质量的重要问题。如Auhorn^[34]等人对氧化锆微型试样进行了弯曲测试,分析认为导致微结构失效的关键因素为近表面的孔洞、边角效应以及微裂纹,而这些缺陷通常是在烧结过程中产生的。

4 陶瓷亚微米级结构力学行为

烧结后亚微米级结构的力学性能也是微注射成形必须考虑的问题。陶瓷材料的固有脆性阻碍了其应用进程。纳米粉末的引入及缺陷的消除有助于改善其力学性能。另外,纤维或晶须的断裂强度已接近固体材料的理论强度。如石英纤维的断裂强度为24.1 GPa,并且纤维越细其强度越高,表现出明显的“尺度效应”。亚微米级结构的尺寸已接近甚至小于纤维或晶须直径,而另一方面,其烧结后的微观缺陷却是不确定因素,所以亚微米级结构将表现出怎样的力学性能需深入研究。近来Nieh^[35]对纳米压痕仪进行了改进,对非晶微型试样进行了纳米压缩,如图2

所示。该研究为亚微米级结构力学行为的研究提供了可借鉴的技术手段。

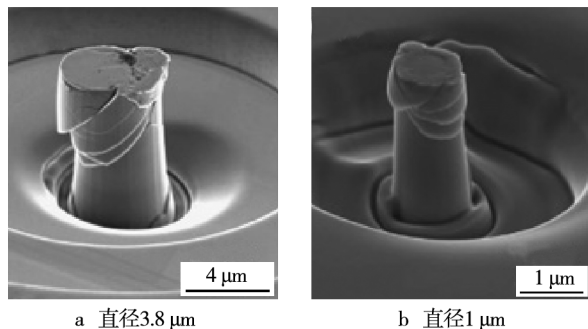


图2 纳米压缩后的非晶圆柱^[35]

Fig. 2 Amorphous pillar tested by Nano-compression

基于以上关键问题,针对陶瓷粉末微注射成形亚微米阵列开展研究,在系统分析亚微米阵列脱脂和烧结过程中尺度效应的基础上,探索亚微米尺度下的脱脂和烧结机理,揭示脱脂过程的保形、烧结过程中致密化和晶粒长大、脱脂和烧结中微观缺陷等的关键控制因素,研究对于制定适合于亚微米级结构的脱脂和烧结制度,提高制品质量,推动微注射成形技术在陶瓷亚微米级结构制备中的应用,具有理论意义和实用价值。

参考文献:

- [1] WANG X, YONG Y M, FAN P, et al. Flow Regime Transition for Cocurrent Gas-liquid Flow in Micro-channels [J]. Chem Eng Sci, 2012, 69(1): 578—586.
- [2] YANG D, XU Z, LIU C, et al. Experimental Study on the Surface Characteristics of Polymer Melts [J]. Colloid Surface A, 2010, 367: 174—180.
- [3] LIAO W B, HU J M, ZHANG Y. Micro Forming and Deformation Behaviors of Zr (50.5) Cu (27.45) Al (9) Amorphous Wires [J]. Intermetallics, 2012, 20(1): 82—86.
- [4] WANG Y, XU Z Y, HUI H, et al. Measurement of Material Mechanical Properties in Microforming [C]. Proceedings of SPIE—the International Society for Optical Engineering, 2006, 6149: 61493G1—5.
- [5] ZHANG C L, MEI D Q, CHEN Z C. Fuzzy Generalized Predictive Control of Microvibration for a Micro-manufacturing Platform [C]. Proceedings of the American Control Conference, 2003: 3690—3695.
- [6] ZHENG C, SUN S, JI Z, et al. Effect of Laser Energy on the Deformation Behavior in Microscale Laser Bulge Forming [J]. Appl Surf F, 2010, 257(5): 1589—1595.
- [7] HE J J, LI N, TANG N, et al. The Precision Replication of a

- Microchannel Mould by Hot-embossing a Zr-based Bulk Metallic Glass[J]. *Intermetallics*, 2012, 21(1): 50—55.
- [8] LI H Z, DONG X H, WANG Q A, et al. Determination of Material Intrinsic Length and Strain Gradient Hardening in Microbending Process[J]. *Int J Solides Struct*, 2011, 48(1): 163—174.
- [9] ZENG P, LU Y J, LEI L P, et al. Experimental Study of Local Micro-forming for Bi-HTS[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2010, 1252: 565—570.
- [10] XU Z Y, XIAO K, WANG Y, et al. Location of the Micro Manipulator Based on Color Recognition Micro Images-art. no672415[J]. *SPIE*, 2007, 6724: 72415—72415.
- [11] FANG L, WEI M, SHANG Y R, et al. Surface Morphology Alignment of Block Copolymers Induced by Injection Molding[J]. *Polymer*, 2009, 50(24): 5837—5845.
- [12] WANG J A, XIE P C, YANG W M, et al. Online Pressure-Volume-Temperature Measurements Of Polypropylene Using A Testing Mold To Simulate The Injection-Molding Process[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(1): 200—208.
- [13] YAN Z, SHEN K Z, ZHANG J. The Effect of Vibration Injection Molding on Mechanical Properties of Polyolefin Parts[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(3): 1514—1518.
- [14] YU T M, ZHUANG J, WANG M J, et al. Experiments And Numerical Simulation of Micro Gears in Micro Injection Molding[J]. *Proceedings of Current Development in Abrasive Technology*, 2006: 338—343.
- [15] CAO W, SHEN C Y, ZHANG C J, et al. Computing Flow-induced Stresses of Injection Molding Based on the Phan-Thien-Tanner Model[J]. *Arch Appl Mech*, 2008, 78(5): 363—377.
- [16] XIE L, GERHARD Ziegmann, JIANG B Y. Reinforcement of Micro Injection Molded Weld Line Strength with Ultrasonic Oscillation[J]. *Microsyst Technol*, 2010, 16: 399—404.
- [17] XU B, WANG M J, YU T M, et al. Viscous Dissipation Influencing Viscosity of Polymer Melt in Micro Channels[J]. *J Mech Sci Technol*, 2010, 24(7): 1417—1423.
- [18] YU C S, JATAN S, LIN L W. Implementation and Analysis of Polymeric Microstructure Replication by Micro Injection Molding[J]. *J Micromech Microeng*, 2004, 14: 415—422.
- [19] LU Zhen, ZHANG Kai-feng. Crystal Distribution and Molecule Orientation of Micro Injection Molded Polypropylene Microstructured Parts[J]. *Polym Eng Sci*, 2009, 49(8): 1661—1665.
- [20] LIOU A C, CHEN R H. Injection Molding of Polymer Micro and Sub-micron Structures with High Aspect Ratios[J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2006, 28: 1097—1104.
- [21] YiN H Q, QU X H, JIA C C. Fabrication of Micro Gear Wheels by Micropowder Injection Molding[J]. *J Univ Sci Technol B*, 2008, 15(4): 480—483.
- [22] LI S G, FU G, READING I, et al. Dimensional Variation in Production of High-aspect-ratio micro-pillars Array by Micro Powder Injection Molding[J]. *Appl Phys A*, 2007, 89(3): 257—267.
- [23] MULLER T, PIOTTER V, PLEWA K, et al. Ceramic Micro Parts Produced by Micro Injection Molding: Latest Developments[J]. *Microsyst Technol*, 2010, 16: 1419—1423.
- [24] KALIMA V, PIETARINEN J, SIITONEN S, et al. Transparent Thermoplastics: Replication of Diffractive Optical Elements Using Micro-injection Molding[J]. *Opt Mater*, 2007, 30: 285—291.
- [25] AYDIN D, SCHWIEDER M, LOUBAN I, et al. Micro-nano-structured Protein Arrays: a Tool for Geometrically Controlled Ligand Presentation[J]. *Small*, 2009, 5(9): 1014—1018.
- [26] MENG J H, LOH N H, FU G, et al. Micro Powder Injection Moulding of Alumina Micro-Channel Part[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(6): 1049—1056.
- [27] LIU B S, FAN X X, CHENG Z Q. Phase Behaviors in Biphasic Simulation of Powder Segregation in Metal Injection Molding[J]. *Journal of Southwest Jiaotong University (English Edition)*, 2006, 14(4): 363—371.
- [28] HU Y H, LI Y M, HE H, et al. Preparation and Mechanical Properties of Inconel718 Alloy by Metal Injection Molding[J]. *Rare Metal Mat Eng*, 2010, 39(5): 775—780.
- [29] XIE Z P, LUO J S, WANG X, et al. The Effect of Organic Vehicle on the Injection Molding of Ultra-Fine Zirconia Powders[J]. *Mater Des*, 2005, 26: 9—82.
- [30] WANG Q, YIN H Q, QU X H, et al. Effects of Mold Dimensions on Rheological of Feedstock in Micro Powder Injection Molding[J]. *Powder Technol*, 2009, 193(1): 15—19.
- [31] YU P C, LI Q F, FUH JYH, et al. Micro Injection Molding of Micro Gear Using Nano-sized Zirconia Powder[J]. *Microsyst Technol*, 2009, 15(3): 401—406.
- [32] NAMAZU T, ISONO Y. Quasi-static Bending Test of Nano-scale SiO₂ Wire at Intermediate Temperatures Using AFM-based Technique[J]. *Sensor Actuat A-Phys*, 2003, 104(1): 78—85.
- [33] LIU L, LOH N H, TAY B Y, et al. Investigation of Final-stage Sintering of Various Microsize Structures Prepared by Micro Powder Injection Molding[J]. *Appl Phys A*, 2011, 103: 1145—1151.
- [34] AUHORN M, KASANICKA B, BECK T, et al. Mechanical Strength and Microstructure of Stabilor-G and ZrO₂ Microspecimens[J]. *Microsyst Technol*, 2006, 12: 713—716.
- [35] SONG S X, JANG J S C, HUANG J C, et al. Inhomogeneous to Homogeneous Transition in an Au-based Metallic Glass and Its Deformation Maps[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 702—709.