

粉末含量對射料流體行為的影響

康 振 雄

摘 要

射出成型所要求的是射出料在加熱後能有足夠的流動性，以免在充填模穴過程中產生缺陷；過高的粉末含量往往會使射料的黏度增大，造成射出困難；但是對於陶瓷的燒結而言，射出料中陶瓷粉末所佔比率越高，可以縮短物質擴散的路徑而得到較緻密的燒結體，亦可以減少收縮率而提高尺寸的精確度，因此有相當多的研究嘗試增加射出料的固體含量以達到上述目的。

本研究探討不同粉末含量之氧化鋁射料之流變行為，以瞭解射料在剪變速率變化區間黏度的變化及射料黏度受溫度、粉末含量之影響。研究結果顯示較高的粉末含量、較低的溫度及剪應變速率均會增大射料的黏度；各種射料之活化能及 $d \log \eta / dT$ 值均呈兩段分佈，低溫時射料的活化能及對溫度的敏感度均較高溫時大，這可能是因為高密度聚乙烯 (m.p. 130-140°C) 與低密度聚乙烯 (m.p. 100-110°C) 熔解所造成之效應；由此可決定各種射料之射出溫度。

關鍵詞：陶瓷射出成型，氧化鋁，粉體含量，流變

一、前言

陶瓷射出成型 (Ceramic Injection Molding, 簡稱CIM) 的發展起源於1930年代初期, 並在1937年正式應用於火星塞絕緣體部份的製造⁽¹⁾, 但由於技術不成熟及成本過高, 使得此種製程未能普遍化。直到1960年代末期隨著 Si_3N_4 、 SiC 等結構陶瓷應用於引擎零件的發展, CIM技術再度受到重視, 因其具有近淨形體 (Near Net Shape) 的成型特質, 可節省加工成本, 並可大量快速生產精度高且形狀複雜之產品^(2,3), 在產品商業化上有極大的潛力, 故招來相當多的人從事此研究, 其中以布魯涅爾大學 (Brunel University) 的Evans、Edirisinghe^(4,5) 及壬色列理工學院 (Rensselaer Polytechnic Institute) 的German⁽⁶⁾ 等人最為著名。

陶瓷射出成型之製程如圖 1 所示, 主要包含了四個步驟:

混練: 將陶瓷粉末與流動性高的高分子黏結劑或化合物均勻的混和, 以獲得適當的流變性質。

成型: 將塑化後之配料經射出成型機加熱射入適當的模具中成型。

脫脂: 成型後的生胚利用熱分解或溶劑萃取方式將黏結劑釋出胚體。

燒結: 脫脂後的生胚經燒結而得最後成品。

由於射出成型最大的優點在於能大量生產複雜形狀、近淨形之產品, 因此尺寸控制及產品穩定性就相當重要⁽⁷⁾。有不少的研究朝向提高射出料的粉末含量, 以增加射出體生胚密度, 除了在脫脂過程較不易產生塌陷外, 亦可減少燒結的收縮率⁽⁸⁻¹⁰⁾, 提高尺寸的穩定性; 然而太高的固體含量, 會使射料的流動性變差⁽¹¹⁾, 而容易在充填模穴過程中產生缺陷。因此, 如何調整適當之粉末含量, 提高良品率, 使其能在可容忍的尺寸範圍內, 是一重要的課題。由於目前在氧化鋁射出成型的研究中, 有關粉體含量對射料性質的影響, 少有人提及, 因此本研究對此將做一番探討。

二、實驗方法與步驟

本研究選用日本昭和電工的Al-160-SG4氧化鋁粉末，其基本特性示於表1。實驗中採用白蠟(Paraffin wax，簡稱P.W.)為主要黏結劑，高密度聚乙烯(High density polyethylene，簡稱(H.D.P.E))、低密度聚乙烯(L.D.P.E.)為主要填充劑，硬脂酸(S.A.)為潤滑劑。

射料的粉末含量分別為50、55、57.5 Vol%，混練溫度為130-150°C。由於氧化鋁的導熱性不佳，需先將氧化鋁置入混練機中預熱，再將黏結劑加入混練；葉片轉速保持在60r.p.m.，進行約60分鐘後可得一流動的懸浮體。待懸浮體冷卻凝固後，粉碎成約1-2mm的小塊，作為射出成型的射料。

流變行為測試使用Kayeness公司毛細管流變儀(型號為Galaxy III-9052)，毛細管的規格為：1mm(φ) \times 30mm(L)。改變活塞速度以獲得不同的剪應變速率($\dot{\gamma}$)及作用力(F)，並計算黏度及剪應力。粉末含量50Vol%射料之測試溫度範圍為100°C至130°C，含55Vol%、57.5Vol%者為120°C至160°C。

三、結果與討論

陶瓷射出成型乃是將黏結劑與陶瓷粉末均勻混和形成懸浮體，利用黏結劑的熔融，使得懸浮體具有適當的流動性，而可以類似塑膠射出的方法製成具有複雜形狀的成品。由於黏結劑與陶瓷粉末間的相互作用不同，因此不同系統黏結劑的流體行為往往呈現相當的差距。

從射料流變行為的研究中，可以瞭解射料在剪變速率變化區時黏度的變化，射料黏度受溫度、粉末含量及黏結劑之影響；經由流變行為的探討，可評判射料之適性，並得到最佳之射出條件。

3.1 剪應變速率之影響

圖2為氧化鋁射料於130°C下剪應力與剪應變速率之關係圖，可看出三種射料都屬於擬塑性流體，且都具有降服應力。降服應力是指欲使射料開始流動所需之力，乃是由於氧化鋁顆粒間形成凝結結構而造成的，與顆粒形狀與堆積

密度有關。射料的降服應力如果太高，在射入模穴時，可能會成螺紋狀的盤繞，空氣容易陷入而造成應力集中。由圖中可知降服應力隨粉末含量增加而增大，顯示高粉末含量試樣較易於成型時發生缺陷，這是由於在高粉末含量中，顆粒堆積較密，顆粒間的摩擦力較大所造成。

圖3到5為不同粉末含量之射料在不同溫度範圍內所測得之流變結果，顯示射料視黏度隨剪應變速率的增加而降低，這乃是由於隨著剪應變速率的增大，顆粒間的凝聚逐漸被打散，降低了顆粒間的凡得瓦爾力，使黏結劑能完全分散於顆粒間，減少了顆粒間的摩擦，使得黏度降低。

相反的，當粉末含量增加時，由於被覆於粉末上的黏結劑減少，粉末充填度較高，表面之液相(mobile liquid)潤滑減少，往往造成黏度增加。圖6顯示在130°C不同粉末含量射料與黏度變化關係，由圖中即知射料之相對黏度隨粉末含量增加而增高，顯示高粉末含量之試樣較不易射出。另外由圖中發現，低剪應變速率時不同粉末含量之射料黏度有極大的差距，但在高剪應變速率時其差距較小。據推測應是剪應變速率的增大，使得因粉末含量不同所造成顆粒凝聚之差異減小之故。

在陶瓷射出成型製程中，一般認為在 $100-1000\text{sec}^{-1}$ 的剪變速率範圍內，黏度小於 $1000\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 之射料較適合射出，因為此時射料有較佳的流動性利於充填模穴，而避免了短射(short shot)現象的發生。由結果顯示，本實驗所用三種粉末含量之射料的流變條件均可滿足上述要求。

3.2 溫度之影響

當溫度改變時，射料中的顆粒和高分子黏結劑間有熱膨脹的差異，因此在不同的溫度下造成不同的容積差，導致流體黏度的改變，流體活活化能亦發生變化，可以Arrhenins關係式表示之：

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_a/RT)$$

由上式可知黏度隨溫度的升高而減小，圖3到5亦顯示了此一情形。此外，將上式兩端各取對數，將其繪成 $\ln \eta$ 與 $1/T$ 之關係圖，則斜率即為 E_a/R ，可藉

此求得流體之活化能 E_a 值。圖7為射料之 $\ln \eta$ 與 $1/T$ 關係圖，可看出在實驗溫度範圍內具有兩段明顯的斜率變化，這可能是由於黏結劑成份間不同熔點所造成之效應，低溫時之斜率較高溫時大，顯示此兩種系統當溫度超過轉折溫度時，由於活化能較低，僅需較小的剪應力就能使射料流動。

另一方面我們可做 $\log \eta$ 與溫度 T 之關係圖，以其斜率表示射料對溫度之敏感度，斜率越大表示射料黏度受溫度影響越大。由圖8中可發現所有射料均具有兩段斜率，低溫時射料對溫度的敏感度較高溫時大，這可能是因為高密度聚乙烯（HDPE；m.p.130-140°C）與低密度聚乙烯（LDPE；m.p.100-110°C）溶解所造成之效應。當溫度高於所有黏結劑之熔點時，黏結劑組成會較均勻，且全部聚合物以單一相（液相）存在，聚合物間之差異亦較小，因此對溫度的敏感度較低。相對而言，溫度在較低溫度範圍時，黏結劑間有的為固態、有的為液態，所以對溫度較敏感。

由於射料受溫度的影響越大，於成形冷卻時，越易因黏度突然改變，引起不均勻的收縮，而導致不適當的應力集中，使得成品破裂、變形的機會增加；因此，射出溫度應選擇高溫部份，然而溫度過高，易發生相分離的現象，所以射出溫度亦不能太高。就本實驗而言，57.5Vol%粉末含量試樣之射出溫度為140°C，50Vol%及55Vol%粉末含量試樣之射出溫度則為130°C。

表2所列為各種射料之活化能及 $d \log \eta / dT$ 值，可發現隨著粉末含量的增加，兩段斜率間的差距增大，顯示粉末含量增大時，溫度對射料黏度的影響更顯著，成型時產生缺陷之機會亦較大。

一般適合的射料需為擬塑性，即 n 需小於1 ($n-1 < 0$)。表3為不同粉末含量射料的流變參數，由表中可知雖然 n 值隨溫度而變，但均在0.42到0.83的範圍內，各組成之 n 值均小於1，仍為擬塑性，可滿足射出之要求。

此外我們可用黏度的倒數（即： $1/\eta$ ）表示射料之流動性，其值越大越易流動。由表3中可知不同粉末含量之射料皆隨溫度的升高、粉末含量的降低而越易流動。

四、結論

5. 流變性質分析發現本實驗所用射料均具有擬塑性，且在 $100-1000\text{sec}^{-1}$ 的剪應變速率範圍內，黏度均小於 $1000\text{Pa}\cdot\text{sec}$ ，適合射出成型之用。
2. 粉末含量增加時，由於被覆於粉末上的黏結劑減少，表面之液相潤滑減少，因此會造成黏度增加；此外較低的溫度及剪應變速率亦會增大射料的黏度，
3. 各種射料之活化能均為兩段式，就55Vol%粉末含量而言，活化能為 131.64KJ/mole ($120^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$)及 17.88KJ/mole ($130^\circ\text{C}-160^\circ\text{C}$)，顯示高溫時較易流動，這可能是因為高密度聚乙烯 (m.p. $130-140^\circ\text{C}$) 與低密度聚乙烯 (m.p. $100-110^\circ\text{C}$) 熔解所造成之效應。
4. 射料之 $d\log \eta / dT$ 值可表示對溫度之敏感度，實驗結果發現所有射料均有兩段分佈，低溫時射料對溫度的敏感度較高溫時大，由此可決定各種射料之射出溫度。

五、參考資料

1. K. Schwaytzwaldner, "Injection Molding of Ceramic Materials", Am. Ceramic Society Bull., Vol. 28, No. 11, 1949, pp. 459-461.
2. M. J. Edirisinghe, "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding", Ceramic Bulletin, Vol. 70, No. 5, 1991, pp. 824-831.
3. J. A. Mangels and W. Trela, "Ceramic Components by Injection Molding", in Advances in Ceramics, Vol. 9, Edited by J. A. Manaels & G. L. Messing, 1984, pp. 220-223.
4. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, "Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding I, Material Selection", Int. J. High Technology Ceramic, Vol. 2, 1986,

pp. 1-31.

5. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, "Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding II Techniques", Int. J. High Technology Ceramic, Vol. 2, 1986, pp. 249-278.
 6. R. G. German, "Powder Injection Molding", MPIF, Princeton, N. J. 1990.
 7. M. R. Wegmann, E. Olson and W. Z. Misiolek, "Dimensional Control in Powder Injection Molded Fe₂Ni", Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Vol. 5, P. I. M. , 1993, pp. 133-142.
 8. G. R. White and R. M. German, "Dimensional Control of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel Using in-situ Molding Correction. " , Advanced in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Vol. 5, P. I. M. , 1993, pp. 121-132.
 9. M. C. Dropmann, D. Stover, H. P. Buchkremer, W. Diehl and R. Vaben, "Injection Molding with Ultra High Solids Loading", Powder Injection Molding Symposium, 1992, pp. 287-293.
 10. M. Takahashi, H. Kihira, T. ota and S. Suzuki, J. Ceram, Sci. Vol. 28 1993, pp. 681-686.
 11. S. J. Stedman, J. R. G. Evans and J. Woodthorpe, "Rheology of Composite Ceramic Injection Moulding Suspensions", J. Mat. Sci. Vol. , 1990, PP. 1833-1841.
-

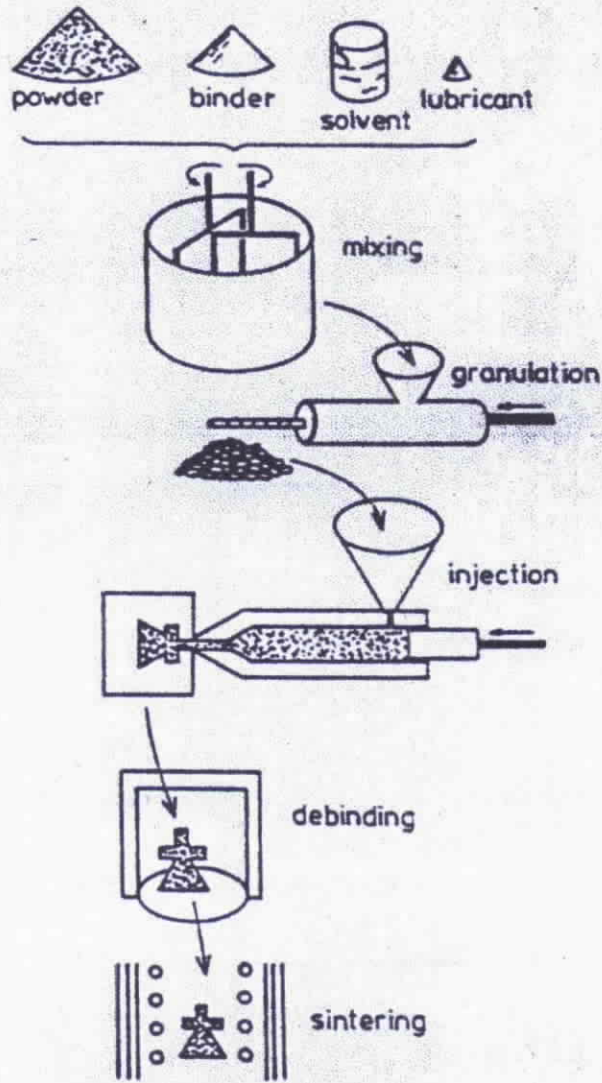


圖1 陶瓷射出成型製程示意圖。

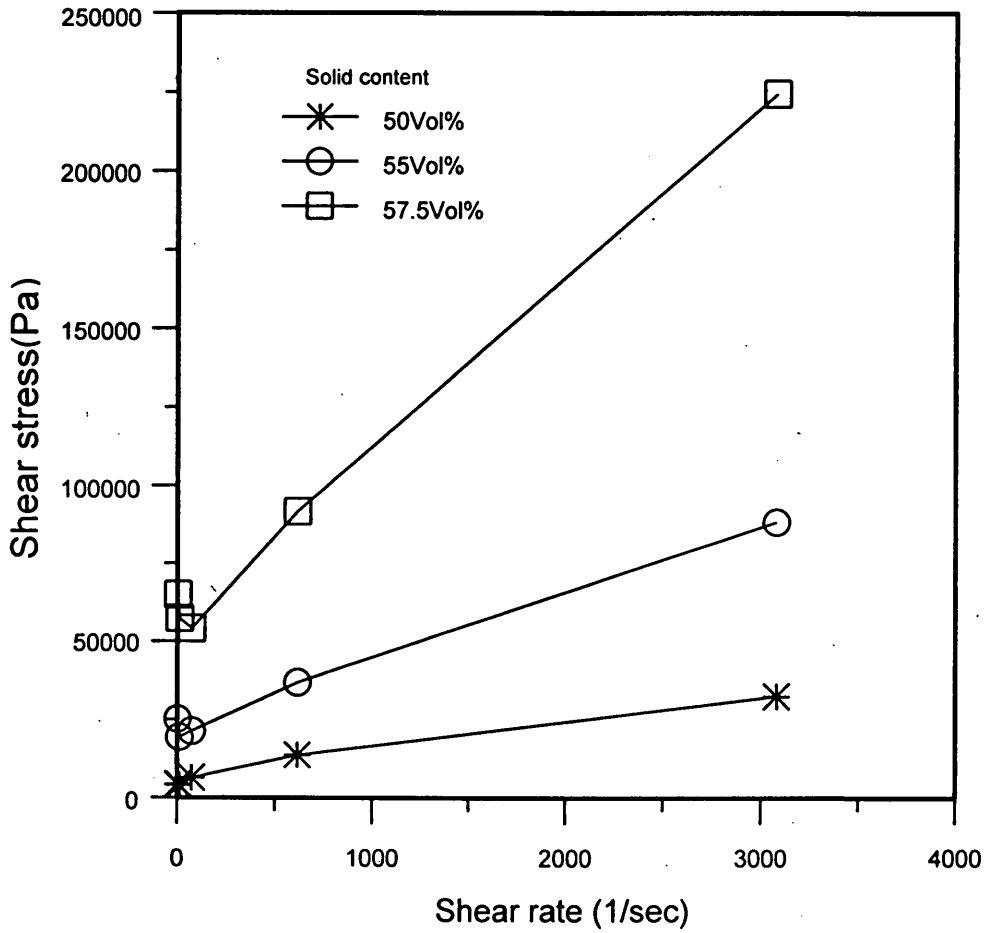


圖2 不同粉末含量射料於130°C時剪應力隨剪應變速率變化之情形。

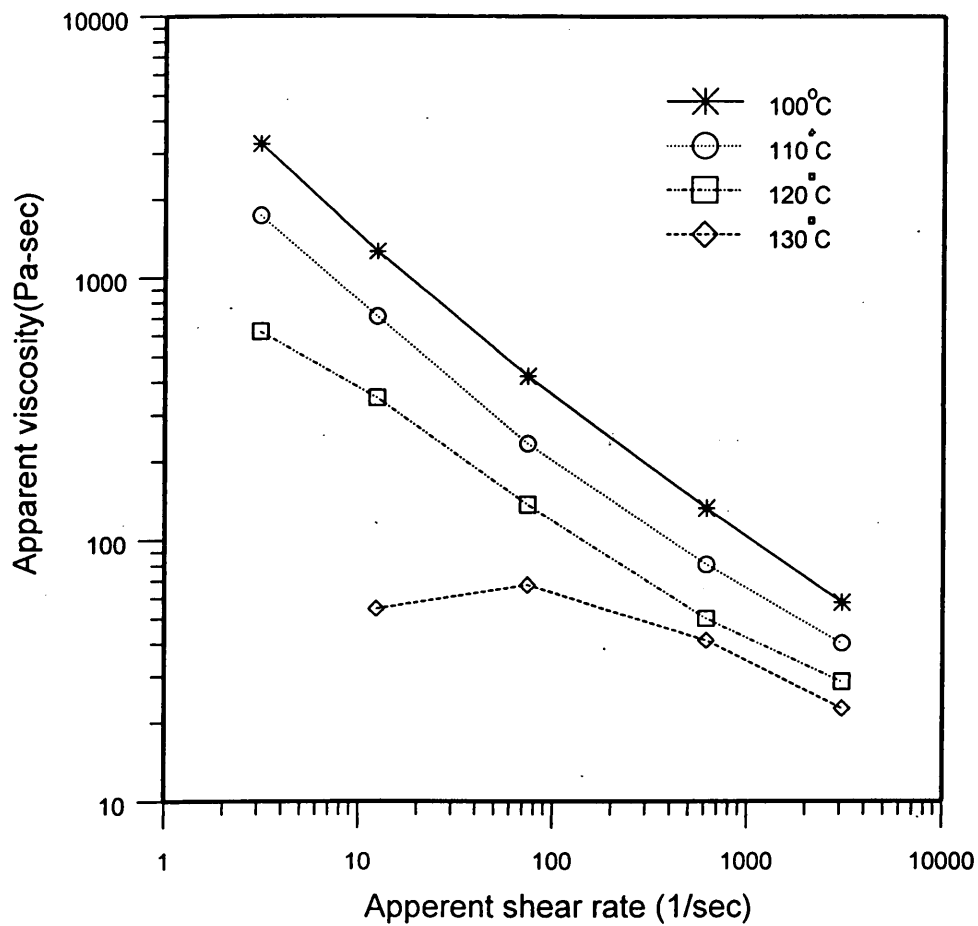


圖3 溫度與剪應變速率對50Vol%Al₂O₃射料流體行為的影響。

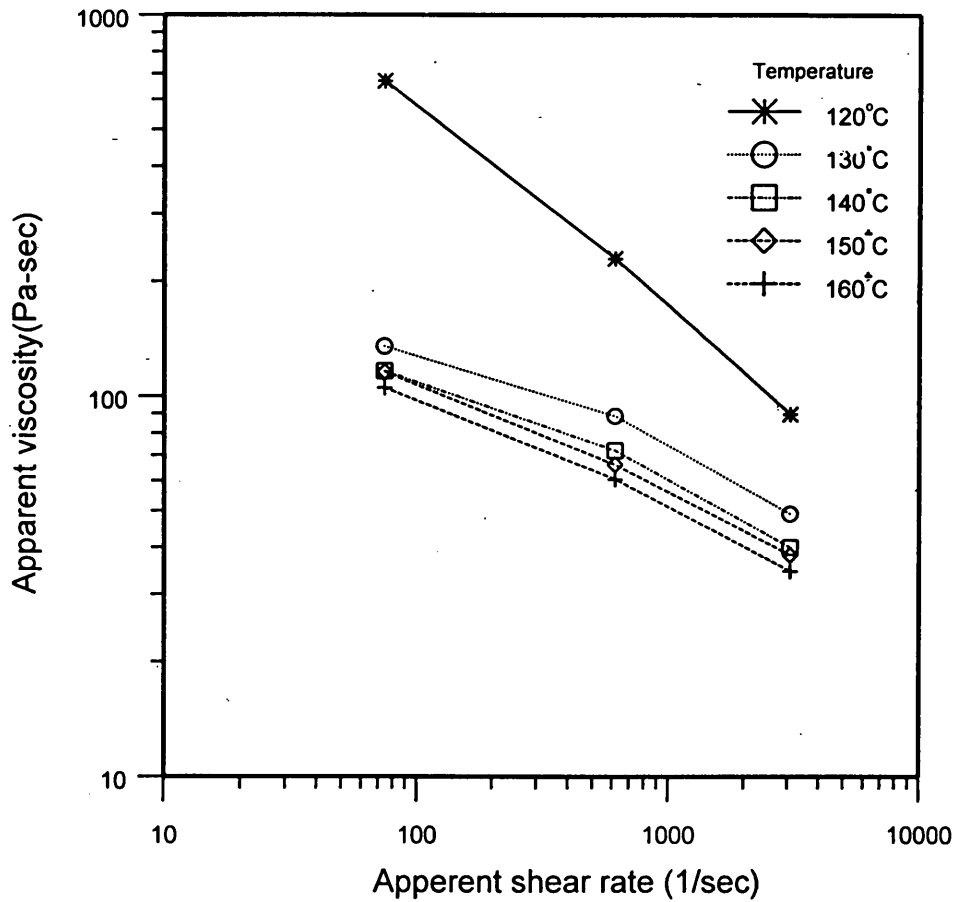


圖4 溫度與剪應變速率對55Vol%Al₂O₃射料流體行為的影響。

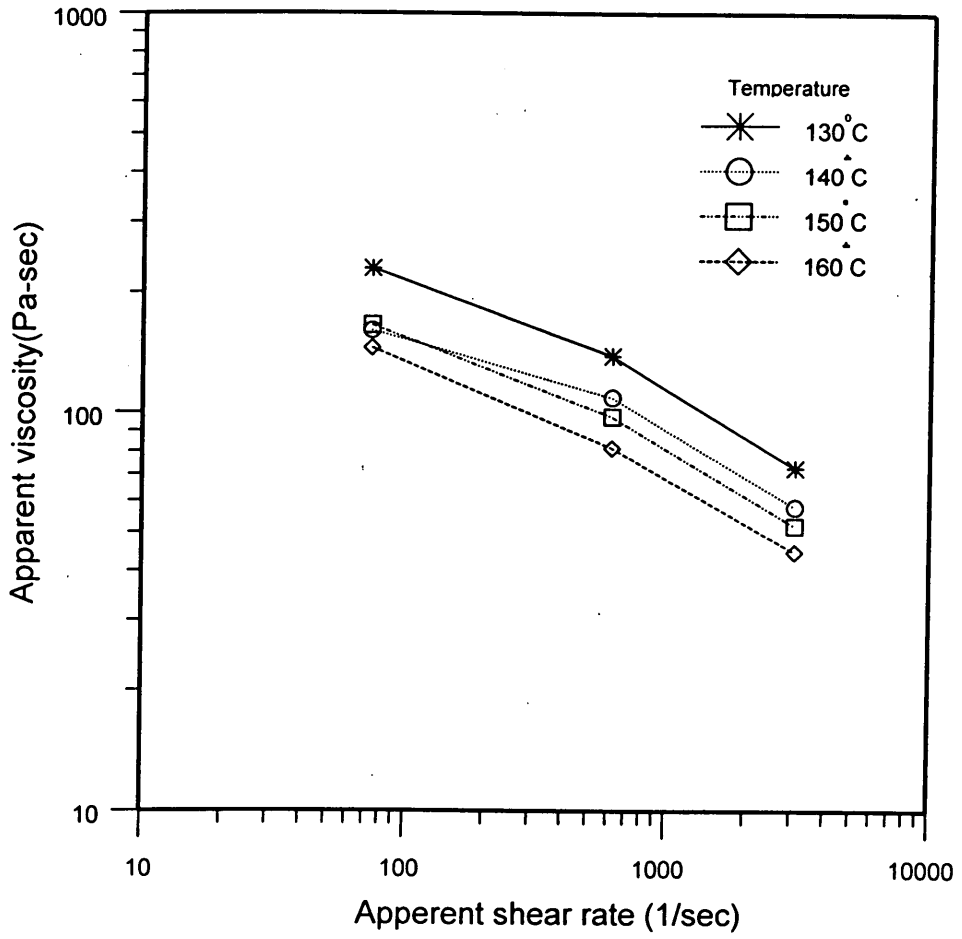


圖5 溫度與剪應變速率對57.5Vol%Al₂O₃射料流體行為的影響。

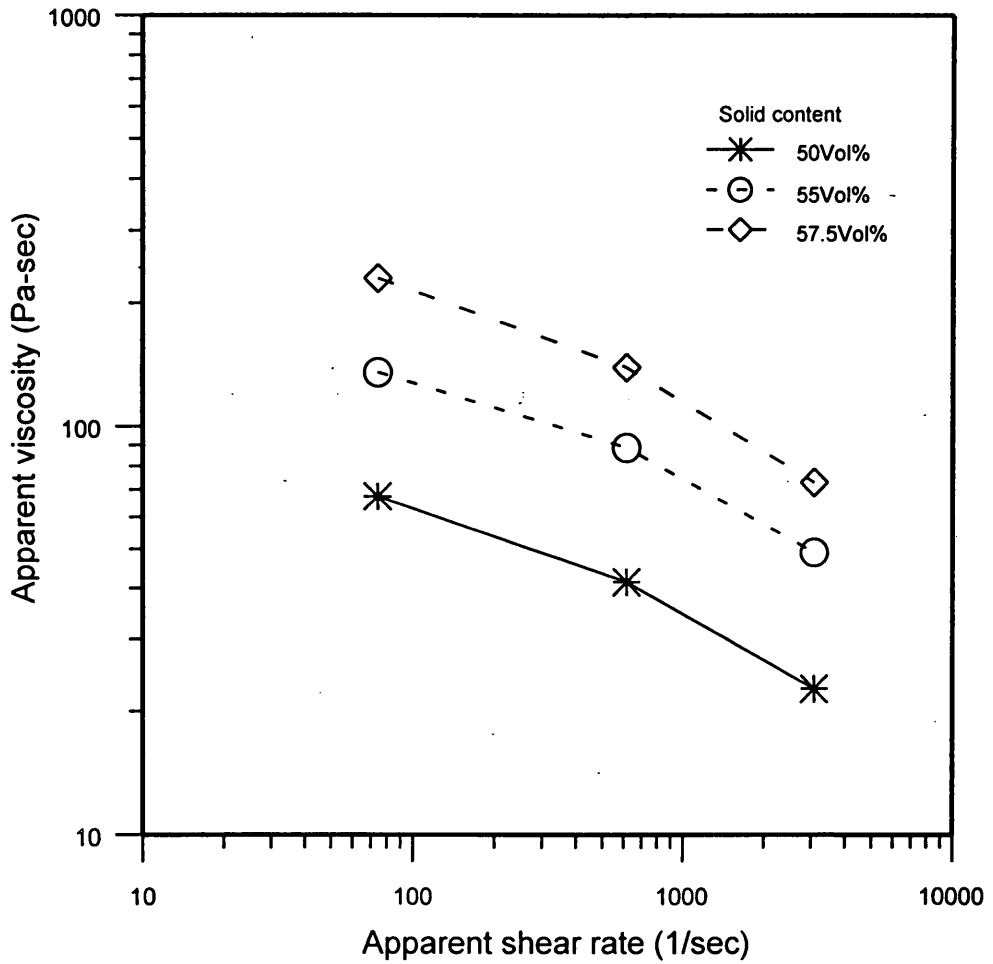


圖6 130°C時不同粉末含量射料黏度與剪應變速率之關係圖。

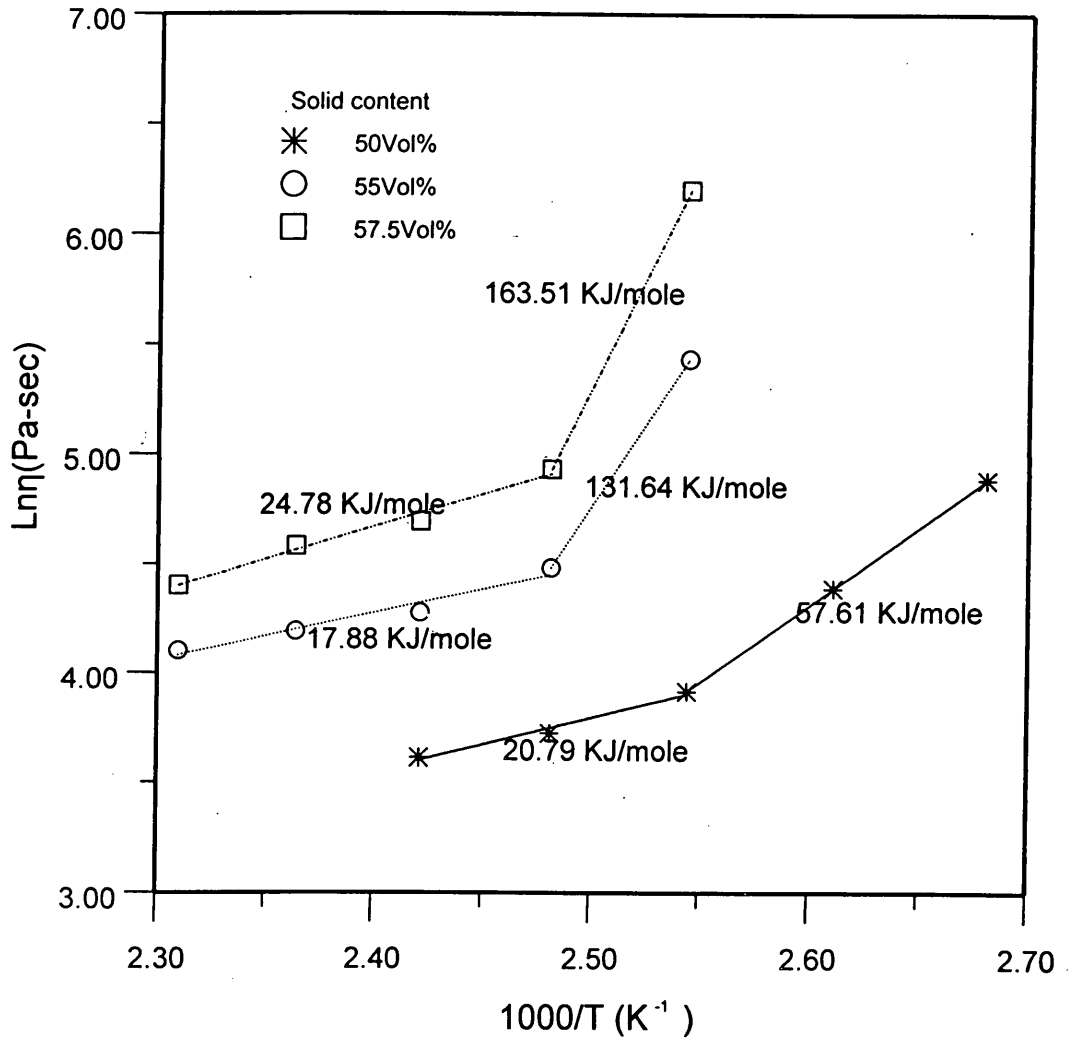


圖7 不同粉末含量射料在 616sec^{-1} 剪應變速率時， $\ln \eta$ 與 $1000/T$ 之關係圖。

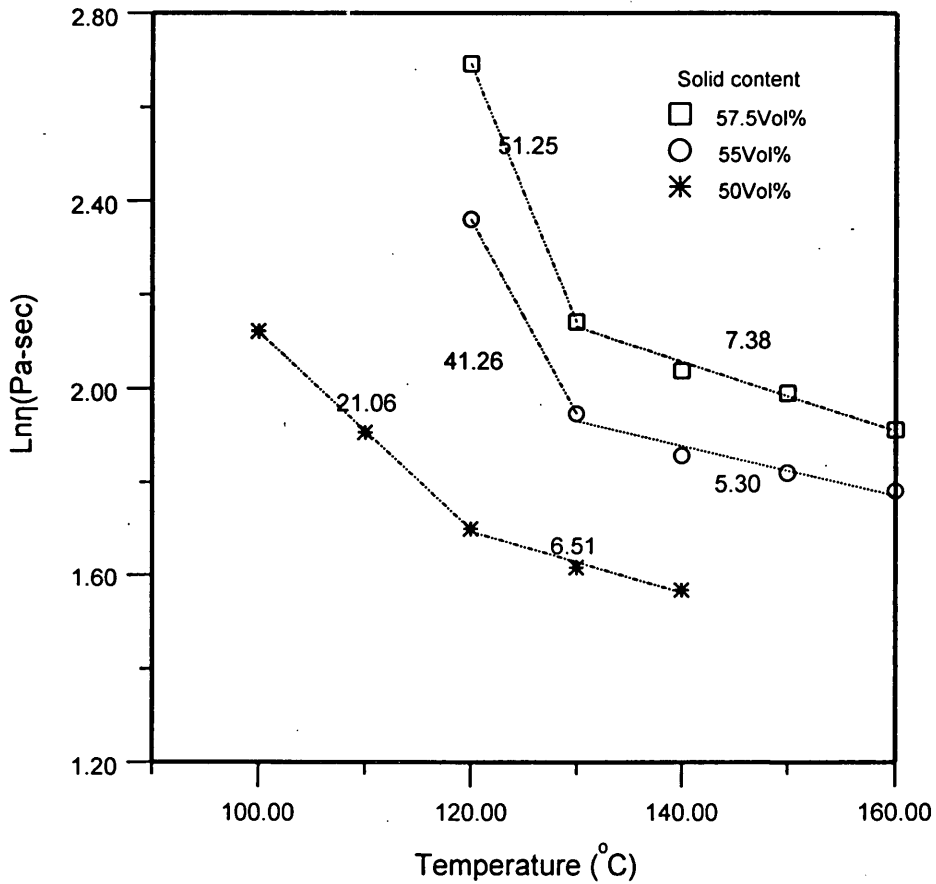


圖8 616sec⁻¹剪應變速率時，不同粉末含量射料黏度對溫度的敏感度。

表2 不同粉末含量射料之活化能及 $d\log \eta /dT$ 值。

Solid content	$d\log \eta /dT$ $10^{-3} (\text{pa} \cdot \text{sec} \cdot \text{C}^{-1})$		Activation energy for viscous flow, (KJmol^{-1}).	
	50Vol%	21.06	6.51	57.61
55Vol%	41.26	5.30	131.64	17.88
57.5Vol%	51.25	7.38	163.51	24.78

表3 616sec⁻¹剪應變速率時，不同粉末含量射料在不同溫度下之流動參數。

Formulation	n (Pa-sec ²)	symbol 104 \f 1/symbol 104 \f "Symbol" \s □Symbol" \s 14 □4 (Pa-sec) (10 ⁻³ ; Pa-sec)	
100°C			
50Vol%	0.419	132	7.576
110°C			
50Vol%	0.455	80.57	12.412
120°C			
50Vol%	0.543	50.16	19.936
55Vol%	0.457	229.21	4.363
130°C			
50Vol%	0.834	41.34	24.190
55Vol%	0.731	88.473	11.303
57.5Vol%	0.696	138.63	7.213
140°C			
55Vol%	0.717	71.921	14.043
57.5Vol%	0.732	109.14	9.163
150°C			
55Vol%	0.704	66.04	15.142
57.5Vol%	0.693	97.715	10.234
160°C			
55Vol%	0.703	60.411	16.553
57.5Vol%	0.687	81.584	12.257

Effect of Ceramic Powder on Injection Molding Process

Kang Chen-Hsiung

Abstract

In injection molding process the metal or ceramic powder is blended with organic vehicles (often called binders) such as wax or polymer. A primary requirement for injection molding is that the compound must have an adequate fluidity for molding. High volume fraction of ceramic powder will increase the viscosity of ceramic-binder compound making processing more difficult. However, there have been studies on processes to increase the powder volume fraction of the compounds to achieve high green density and reduce shrinkage during sintering.

In the present study, alumina feedstocks will be prepared with different solid contents and rheometer will be applied to evaluate the effect of temperature and solid content on the viscosity. The results show that the viscosity of feedstocks decreases with the temperature and shear rate but increases with solid content. Activation energy and $d\log\eta/dT$ of feedstocks both present two stages indicating the mechanism changes in the process. The activation energy and sensitivity of feedstocks are larger at lower temperature. It may be concluded to the effect of the melting of HDPE and LDPE.

Keywords : Ceramic injection molding, Alumina, Solid content, Rheology