

國立交通大學

機械工程研究所
碩士論文

具有銷孔的扁平狀陶瓷射出成形元件的
收縮特性研究



The Study of Shrinkage Characteristics of
Ceramic Injection Molded Flat Specimens with a pin hole

研究 生：陳聰連

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十八年一月

具有銷孔的扁平狀陶瓷射出成形元件的收縮特性研究

The Study of Shrinkage Characteristics of Ceramic Injection Molded Flat Specimens with a pin hole

研 究 生：陳聰連

指 導 教 授：陳仁浩

Student : Cong-Lian Chen

Advisor : Ren-Haw Chen

國 立 交 通 大 學
機 械 工 程 學 系



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Mechanical Engineering

January 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八年 一月

具有銷孔的扁平狀陶瓷射出成形元件的收縮特性研究

研究生：陳聰連

指導教授：陳仁浩 教授

國立交通大學機械工程研究所碩士班

摘要

製品的幾何精度與強度是陶瓷射出成形元件之兩個首要的基本要求。在幾何形狀複雜的陶瓷元件射出成形製程中，收縮率是左右製品的尺寸與形狀精度的主要因素，甚至由於不良的收縮率分佈而會導致產生斷裂等缺陷，而陶瓷製品的收縮量亦與脫脂、燒結過程後的機械強度有密切的關係。造成收縮率的差異，其原因與陶瓷粉末的性質、混合物材料的流變特性等因素有關。

本研究利用具有銷孔及 90° 彎角幾何形狀的模具來進行陶瓷粉末射出成形實驗，探討氧化鋯粉末與不同的黏結劑混合後，在不同的射速及射壓的成形條件下的結果，並觀測各個階段的外觀缺陷、收縮率與機械強度上的影響。方法上，藉由 CCD 顯微鏡及數位游標尺分別來量測生胚及燒結體各方向的尺寸並計算出收縮率，且觀察成形至燒結過程中產生的缺陷，最後亦測量燒結完成品的硬度、密度及三點彎曲強度以得知收縮率與機械強度的關係。

研究結果顯示，在射出成形中，具有銷孔及 90° 彎角幾何形狀的模具所產生的擾流及剪切作用，改變了陶瓷混合物內的粉粒配向，導致燒結後的銷孔及 90° 彎角處之收縮量改變，以及後續測試的抗彎強度變小。此外，收縮率與緻密度的關係直接反應於製品的抗彎強度。

The Study of Shrinkage Characteristics of Ceramic Injection Molded Flat Specimens with a pin hole

Student : Cong-Lian Chen

Advisor : Dr. Ren-Haw Chen

Institute of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Geometric precision and strength are two primary requirements for ceramic injection molded components. In the process of geometrically complex ceramic injection molding, shrinkage is one of the most important factors which affects dimensional precision and loss of shape. Non-uniform shrinkage will lead to defects such as fracture. In addition, shrinkage also has a closely relationship with mechanical strength of ceramics after debinding and sintering processes. The variation of shrinkage was related to the character of ceramic powder and the rheological properties of ceramic mixtures.

In this study, we used the geometrically L-type mold with a pin hole to conduct the ceramic injection molding experiment, investigating the phenomenon of the zirconic powder mixed with different binder systems under different injection speed and injection pressure. At the same time, we observed the defects of shape and shrinkage on the various molding stages, which impacts on mechanical strength. We measured dimensions of the green body and sintered specimens in three orthogonal directions by CCD microscope and digital vernier caliper respectively and then calculated the shrinkage rate. Furthermore, we observed defects during injection molding, debinding, and sintering processes, and finally measured the hardness, the density, and the flexural strength of

sintered specimens. Through this, we obtained the relationship between shrinkage and mechanical strength.

Experimental results indicated that there were turbulent flow and shear effect resulted from the L-type mold with a pin hole during ceramic injection molding. They not only changed particle orientation of the ceramic mixtures, but also brought about changes of sintered shrinkage in a pin hole and L-type position. As the following test, we found flexural strength become smaller. Besides, the relationship of shrinkage and densification directly affected flexural strength of ceramic products.



誌謝

時光飛逝，就讀研究所的時光也已即將邁入尾聲，在這兩年間，接觸了許多之前未曾碰觸過的領域與知識。從剛開始對研究事物的生疏到獨自學習尋求解決問題的過程中，有許多的貴人從旁協助我，使得自我能力提升了許多。在這段期間要感謝不斷地指導、陪伴和關懷我的師長，以及經常鼓勵、支持我的實驗室伙伴們、家人及朋友。

首先要感謝指導教授 陳仁浩教授在研究上耐心的指導、指點我正確的方向，當碰到瓶頸時，老師不吝付出地提供許多建議與方法，讓我學習到研究上相關的知識，也體認到解決問題該有的積極態度，以能順利完成此碩士論文，在此對老師獻上最誠摯的敬意。

同時，要特別感謝安誠學長提供了許多寶貴的研究知識與實務經驗，幫助我克服許多研究上的問題；也要感謝明初、坤宏學長、機械工廠的師傅們在儀器操作、裝備組裝上的幫助，以及材料系國倫學長在量測數據上的協助；另外，也感謝佰龍機械廠股份有限公司提供在研究上所需的一些資訊及材料。還要感謝實驗室的春貴、振家、悅慈、智翔、子敬、正剛、亞平學長姐，以及偉銘、立偉、琳瑋、國銓、嘉展、彥緯、富明學弟妹的指導與關懷，在我研究所這兩年期間，獲得許多協助與陪伴，使我在這些日子以來，擁有各種回憶與多采多姿的生活，在此向你們致上由衷感謝。

最後，感謝我最敬愛的雙親 陳昆山先生與 陳林惠足女士，感謝他們多年來的養育與栽培之恩；還有感謝三位姊姊的即時關懷與鼓勵，使我能專注於學業而無後顧之憂；也感謝女朋友育萱的體諒、包容並背後默默支持，更是我前進的動力；還要感謝好友家成、國翔、柏至、裕奇、明聖、東育的鼓勵與肯定，使我不畏艱苦地完成人生的另一個旅程。再次感謝所有於生活上與學業上曾幫助過我的家人與朋友們，謝謝他們的付出與支持。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機與目的	2
1-3 文獻探討	3
1-4 研究方法	6
第二章 陶瓷粉末射出成形製程及其理論基礎	9
2-1 陶瓷粉末射出成形製程概述	9
2-2 混練(Mixing)與黏結劑系統(Binder Systems)	9
2-2-1 黏結劑各組成的功能	9
2-2-2 黏結劑的選擇	10
2-2-3 混練的影響	11
2-3 射出成形(Injection Molding)	12
2-4 脫脂(Debinding)	12
2-5 燒結(Sintering)	13
第三章 扁平狀陶瓷件射出成形的收縮特性實驗	15
3-1 實驗目的與規劃	15
3-1-1 實驗目的	15
3-1-2 實驗規劃	15
3-2 實驗材料與實驗裝置	16
3-2-1 實驗材料	16
3-2-2 實驗設備	17

3-3 實驗方法	18
3-3-1 配製陶瓷粉末與黏結劑	18
3-3-2 基本流路充填實驗參數的選定	19
3-3-3 脫脂條件的決定	19
3-3-4 燒結條件的決定	20
3-4 收縮量測與收縮百分比計算	20
3-4-1 收縮量測方法	20
3-4-2 收縮百分比的計算方法	21
3-5 熱重分析	21
3-6 流變特性之量測	22
3-7 密度分析	22
3-8 硬度量測	22
3-9 三點彎曲試驗	23
第四章 實驗結果與討論	47
4-1 各階段製程之結果	47
4-1-1 各階段製程之成品及其缺陷	47
4-1-2 收縮率的結果與分析	49
4-2 密度的量測結果	51
4-3 硬度的量測結果	51
4-4 三點彎曲測試結果	51
第五章 結論與未來展望	85
5-1 結論	85
5-2 未來展望	88
參考文獻	89
附錄A	93
附錄B	115

表目錄

表 1.1 精密陶瓷應用範疇.....	7
表 1.2 陶瓷材料性質比較.....	8
表 3.1 氧化鋯陶瓷粉末特性.....	42
表 3.2 主黏結劑之各成份的特性.....	42
表 3.3 次黏結劑、潤滑劑與可塑劑.....	42
表 3.4 實驗裝置規格總覽.....	43
表 3.5 維克氏硬度機規格.....	44
表 3.6 陶瓷粉末與黏結劑之比例配方.....	45
表 4.1 各形狀生胚之成形參數情形.....	53
表 4.2 各配方射出成形後之生胚.....	54
表 4.3 射出成形之缺陷與改善方法.....	57
表 4.4 各配方脫脂後之半成品.....	59
表 4.5 脫脂之缺陷與改善方法.....	62
表 4.6 各配方燒結後之成品.....	63
表 4.7 燒結之缺陷與改善方法.....	66
表 4.8 射出成形及燒結後之製品的線收縮率.....	68
表 4.9 體積收縮率分析.....	79
表 4.10 硬度與密度之量測結果.....	80
表 4.11 三點彎曲測試結果.....	82

圖目錄

圖 1.1 陶瓷射出成形製程流程圖	6
圖 3.1 實驗程序圖	24
圖 3.2 混練裝置	25
圖 3.3 射出成形機台	25
圖 3.4 模具模板之設計圖	26
圖 3.5 模仁之設計圖	27
圖 3.6 脫脂實驗使用的熱風循環電氣高溫爐	27
圖 3.7 烧結實驗使用的落地式超高溫電氣高溫爐	28
圖 3.8 流變儀	28
圖 3.9 精密天平	29
圖 3.10 維氏硬度機	29
圖 3.11 CCD 顯微鏡	30
圖 3.12 收縮量測方法示意圖	30
圖 3.13 數位游標尺	30
圖 3.14 三點彎曲測試圖	31
圖 3.15 電腦伺服控制材料試驗機	31
圖 3.16 本研究所用的不同脫脂條件	32
圖 3.17 本研究所用的不同燒結條件	33
圖 3.18 各黏結劑成分的TGA分析圖	34
圖 3.19 各配方的TGA分析圖	34
圖 3.20 各黏結劑之 Shear Rate vs Shear Stress	38
圖 3.21 各黏結劑之 Shear Rate vs Shear Viscosity	41
圖 4.1 粉粒配向示意圖	52
圖 A-1 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 315mm/s 之銷孔型成形參數	95
圖 A-2 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 280mm/s 之銷孔型成形參數	97
圖 A-3 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 215mm/s 之銷孔型成形參數	99
圖 A-4 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 310mm/s 之 L 型成形參數	101

圖A-5 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 280mm/s 之L型成形參數	103
圖A-6 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 215mm/s 之L型成形參數	106
圖A-7 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 310mm/s 之L+銷孔型成形參數	108
圖A-8 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 280mm/s 之L+銷孔型成形參數	110
圖A-9 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 215mm/s 之L+銷孔型成形參數	113
圖A-10 射壓為 40kgf/cm^2 & 射速為 310mm/s 之L+銷孔型成形參數	113
圖A-11 射壓為 40kgf/cm^2 & 射速為 280mm/s 之L+銷孔型成形參數	114
圖A-12 射壓為 40kgf/cm^2 & 射速為 250mm/s 之L+銷孔型成形參數	114
圖B-1 平板型之三點彎曲測試圖(位移量VS最大應力值)	115
圖B-2 L型之三點彎曲測試圖(位移量VS最大應力值)	115
圖B-3 銷孔型之三點彎曲測試圖(位移量VS最大應力值)	117
圖B-4 L+銷孔型之三點彎曲測試圖(位移量VS最大應力值)	118



第一章 緒論

1-1 前言

近年來由於國內產業升級壓力日增，能夠大量生產形狀複雜、附加價值高的精密零組件，便是現在企業生存的必要條件，而射出成形製程有此特性，其具有近淨原形(near net shape)的優勢且避免大量額外加工所需的成本。然而，粉末射出成形法(Powder Injection Molding)，是結合傳統粉末冶金及塑膠射出成形之技術，而陶瓷射出成形屬於粉末射出成形法中的一環，並且能改變成品特性，達到我們所期待的功能用途，像是高分子材料摻入一些陶瓷材料，能提高或改變成品的耐熱性、耐腐蝕性、耐磨耗性等特性，其優越的特性更是金屬材料所不及，因此廣受到相關各界的重視，目前此技術成功並快速地應用於熱交換器、引擎零件、機械軸封、紡織業零件等[1]，並嘗試應用於更多領域。

此外，陶瓷一般定義為非金屬的無機固態化合物，經高溫處理後而生成[2]，它和金屬、高分子、複合材料同為現代材料應用上的主要核心。其型態包括燒結多晶體、玻璃、單晶、薄膜、纖維、粉末等，從早期的傳統陶瓷(Traditional ceramics)到現今的精密陶瓷(Fine ceramics)，其發展已經具備相當的基礎。精密陶瓷又稱高科技陶瓷或新陶瓷，係以人工合成的微細粉末作為原料，經過粉體處理、成形、燒結、加工、設計及性能測試等製程，獲得具有微細結構及卓越性能的陶瓷材料或製品。工程上常用的有金屬氧化物、氮化物、碳化物、硼化物及鹵化物等，其產品具有高附加價值。精密陶瓷具有以下幾項特色：一、耐熱性佳(融點或分解溫度高)，二、硬度高(耐磨耗性佳)，三、耐腐蝕性佳(化性安定)，四、優異的光、電、磁及生物機能。在應用上可分為下述幾個領域：一、工程陶瓷或結構陶瓷—著重於機械及熱性質，二、電子陶瓷—著重於電子、光電、磁導等性能，三、生醫陶瓷—著重於生物機能。表 1.1 為精密陶瓷的應用範疇 [3][4][5]。一般陶瓷製品的成形法依原料及用途的不同而異，如加壓成形(單軸加壓、均壓成形)、鑄造成形(泥漿鑄造、固形鑄造、脫臘鑄造)、刮刀成形及可塑成形(擠製成形、射出成形)[2][4]。其中射出成形(injection molding)主要特點是可以

製造三維複雜形狀的零件，突破了傳統粉末成形在產品形狀上的限制，故成為目前陶瓷成形製程的主要發展方向。

回溯至 1980 年代，射出成形技術應用於金屬粉末冶金上得到相當大的迴響，並成功地工業化量產各種精密零件，這主要是由於射出成形具有淨形原形的成形特質，可節省加工成本，並快速且大量地生產精密度高且形狀複雜的產品 [6][7]。另一方面，以射出成形法製成的陶瓷體，其性質不穩定，造成陶瓷粉末射出成形難以廣泛推廣，其原因除了射出成形機本身操作的複雜性之外 [5][8][9]，粉末的特性 [5][10]、黏結劑的選擇 [5][11] 與脫脂、燒結過程 [5][11-15] 有密切關係，每個環節都攸關整個製程成敗的重要因素。其中陶瓷粉末與黏結劑之結合關係為整個製程的首要其衝，而黏結劑之功能在於提供載體，以降低粉末間之摩擦力，使之具有流動性；而在黏結劑的選擇上，雖然有很多黏結劑系統可使用，但須考慮在胚體成形之後，黏結劑系統必須被去除且維持生胚形狀。在脫脂過程的升溫速率亦必須緩慢漸進，而且大部分黏結劑都含有三到四種成分，因此，找出適當的升溫脫脂條件，以利後續燒結，進而達到均勻的結構及較高的陶瓷體密度 [16]。



1-2 研究動機與目的

陶瓷射出成形製程包括了混練(Mixing)、造粒(Granulation)、射出成形(Injection Molding)、脫脂(Debinding)、燒結(Sintering)等程序，圖 1.1 所示為整個製程的流程圖。上述中，任一步驟的加工品質，都會影響到整個製程的成功與否及產品的品質，其中尤以射出成形步驟最具有關鍵性的影響。經上述陶瓷射出成形製程後，其製品精度的主要影響因素為收縮及翹曲，收縮會造成製品的尺寸誤差，而翹曲則會對製品外形產生扭曲變形，所以欲獲得品質良好的陶瓷射出成品就必須對此兩種主要誤差控制得宜。

由各種文獻統計上可得知影響收縮的因素有很多，一般區分為成形材料性質、模具本身材料性質與幾何形狀及製程參數三大影響因素。而成形材料性質的影響主要有壓力、溫度間的關係(P-V-T 圖)、熱傳性質、彈性係數及黏度與剪應變率等影響；模具與製品的影響主要有澆口大小、製品厚

度、射料流動的方向及展開外形等；製程參數的影響主要有射料溫度、模具溫度、充填速度、保壓壓力、保壓時間、冷卻時間等。

而形成翹曲的因素多半是粉末顆粒定向及收縮率不一致造成。而粉末顆粒定向的產生主要有兩個階段：1.充填及保壓階段，因射料流動所誘生的高剪應力或過高保壓壓力形成局部流動應力，在射料固化前無法釋放，就會在成品內部殘留應力；2.冷卻固化階段，因不均勻的冷卻會導致收縮及密度變化不均而誘生熱應力，形成粉粒定向的效應，導致射出成品翹曲。然而，在脫脂、燒結時，射出成品在密閉容器內，可能會受到不平均的溫度，造成有機高分子脫離速率不一樣，使長、寬、高三方向收縮率不一樣，亦會造成成品翹曲現象 [17]。

本研究動機與目的是根據上述各種對製品精度的影響因素，期望能發展氧化鋯陶瓷粉末應用於射出成形的技術，從不同幾何形狀的陶瓷元件探討製品收縮率的方向性，並選擇不同比例的配方，找尋適用的黏結劑配方、射出條件、脫脂及燒結條件，進而改善在製程中可能產生的不良現象或缺陷，以及測試其機械強度，並探討與收縮率的關係來建立製程參數對陶瓷製品的幾何精度與機械強度間的資訊與技術，將有助於在陶瓷粉末射出成形技術、成品品質與粉末射出應用的發展，且可作為未來模具設計和選擇最佳成形條件的參考。

1-3 文獻探討

陶瓷射出成形的發展源於 1930~1937 年間，當時只應用在引擎火星塞絕緣器的製作上，到了 1960 年以高強度的結構陶瓷 Si_3N_4 及 SiC 所做出的陶瓷汽缸引擎出現後，陶瓷射出成形的技術才獲得重視。而整個陶瓷粉末射出成形的製程，包括了混練、成形、脫脂及燒結等程序，在每個製程階段都存在一些行為及特性，這些都會影響最終製品的好壞。因此，從此粉末射出成形的製程改良到微結構製作的發展，其研究主要在找出各種缺陷產生的原因並加以消除，以提昇製品的品質。還有氧化鋯陶瓷則在 1975 年被澳洲陶瓷學家所發現，不僅具有陶瓷所擁有的高硬度、耐腐蝕、耐高溫、高化學穩定性，而且它的強度、韌性比一般陶瓷來得高，如表 1.2[18]，而

其優越的特性也常被應用於陶瓷粉末射出成形上。

混練方面而言，在陶瓷粉末射出成形中，黏結劑與粉體的選定是影響混練後陶瓷混合物流變行為的主要原因。而高分子材料與硬脂酸(Stearic acid)的添加有助於改善混練效果，且選擇粒徑小、粒徑分佈廣的粉體則有助於減少生胚的孔隙並避免凝聚現象的產生，在研究上也發現適當的硬脂酸可降低陶瓷混合物表面得降服應力及黏度，緩和黏結劑受熱分解的速率，並減少粉末與射出料管因摩擦所產生的鐵屑污染 [20][21]。S. M. Wofrum 等人也提出有潤滑劑及介面活性劑的摻入，可潤濕粉體並減少黏膜，以改善粉末與黏結劑間的結合力及顆粒間之滑移 [34]。而混練期間的參數，亦會影響粉末與黏結劑是否混合均勻，如：混練機的形式、混練時間、混練溫度及是否有不純物或混合粉混入其中等影響因素，須有系統地研究其適切的對策以進行混合處理 [37]。

脫脂方面，由於脫脂不良的結果會造成成品破裂、失重、冒泡等缺陷，因此Woodthorpe等人提出利用氧化及熱消除的方法來移除黏結劑，再經由熱重力的方式來控制失重問題[23]。M. Youseffi and I. A. Menzies開發了新的黏結劑系統與傳統黏結劑在脫脂過程中比較，顯示出升溫速率對黏結劑所造成的影响 [24]。因此，熱脫脂採用緩慢升溫方式，可避免黏結劑因重力所產生的剪應力及溫度所產生的熱梯度效應，以液態或氣態急劇揮發而對生胚造成缺陷產生 [35]。在溶劑脫脂上，Nakajima、Nishio等人提出一種介於液體和氣體之間的溶劑(如CO₂或四氯化碳CCl₄)來移除黏結劑[25]。吳榮源等人利用正庚烷作為溶劑脫脂，藉由量測溶劑脫脂量與時間關係，求得其脫脂速率，亦了解製品在溶劑脫脂之尺寸膨脹量變化，來選定溶劑脫脂的溫度，並利用量測之擴散係數值，估計溶劑脫脂適當的時間，進而求得最佳的溶劑脫脂條件 [12]。

燒結方面，A. Akash等人對燒結初期生胚內孔隙成長做探討，發現在燒結初始階段，生胚內孔隙大小約增大 1.27 倍 [26]。而D. M. Lin針對不同的陶瓷粉末與黏結劑體積比來探討其對燒結特性的影響 [27]。還有可利用活化燒結使燒結溫度降低、燒結過程加快，並使燒結體的密度及其它性質提高。活化燒結可分為兩種：一是在氣氛中添加活化劑(如氮氣或氫化物)

或施加壓力，使燒結過程循環地發生氧化—還原或其它反應；二是在粉末或生胚的表面做預氧化，提高粉末的活性，使燒結過程活化，通常較微小的粉末顆粒在高壓的環境下燒結會得到較均勻的燒結體 [16]。

流變行為的研究，因陶瓷混合物由陶瓷粉末及黏結劑所組成，其複雜的流變行為並無法直接歸類於某一種流體，且不同成分的黏結劑、成形剪應變特性及壓力變化，均使得陶瓷混合物的流變行為變得更加複雜 [21][22]。R. M. German有提到在高剪應變率區的陶瓷混合物呈現膨脹流體的特性，而在低剪應變率區域的陶瓷混合物則呈現擬塑性流體的行為，對於陶瓷射出成形澆口及狹小截面則擁有高剪應變區域 [35]。

成形方面，Thomas和Evans發現燒結過後所形成的缺陷是由成形後所產生的微小缺陷所延伸出來，成形中可能的缺陷在後續的製程中才被突顯出來，因此缺陷的起因與成形息息相關 [28]。而在模具溫度及冷卻溫度對成形品翹曲變形的影響上，W. J. Tseng等也做了相關性的研究 [29]。而過高的料溫將導致肉眼可見的缺陷出現，而成形時不均勻的收縮則會造成空孔及卵型裂痕的產生，不過，射速的降低及較長的保壓時間均有助於減少裂痕的形成 [35]。White & Dee及Zhang等人則指出成形時的缺陷形成主要是在固化階段(solidification stage)[19][30]。此外，S. Krug等人提出在各種製程條件中以料溫、射速及保壓壓力時間對粉粒配向影響較大，使得收縮率有所改變，研究更顯示出流動方向比橫斷流動方向有較小的收縮率 [17]。另外，B. Kostic等人在探討成形條件對於粉末射出成形中殘留應力的影響，且傳統成形易使內部殘留拉應力和表面殘留壓應力，而保壓力及澆道固化時間長短將決定應力最終的分佈狀況 [31]。另一方面，在陶瓷射出成形時容易發生滑動現象(slip phenomenon)包含滑動層與滑動速度模式的建立也是成形實驗中所應考慮的 [32]。

綜合上述，陶瓷射出成形製程中從混練一直到燒結的過程，不論是混練的配方或比例、模具幾何形狀及各階段製程條件仍尚存著許多的問題要解決，尤其是有關射出充填過程中材料的變形流動行為更是付之闕如。

1-4 研究方法

首先利用攪練機混練比例不同的粉末與黏結劑之配方，再依序以具有平板型、銷孔型、L型(90° 彎角形狀)及L+銷孔型之形狀模具來進行射出成形實驗，而後對於成形、脫脂及燒結後各階段的製品收縮量進行量測並做外觀缺陷的觀察，進而調查模具設計、成形條件和材料條件等因素對於收縮特性的影響及在最終製品上所造成的效果。其次，亦將量測成品的一些機械性質，尋找出最適用的配方，使最後製品有較好的收縮特性及機械性質。最後，將對於這些幾何形狀模具內的流動特性所造成的问题提出解決或改善方法。

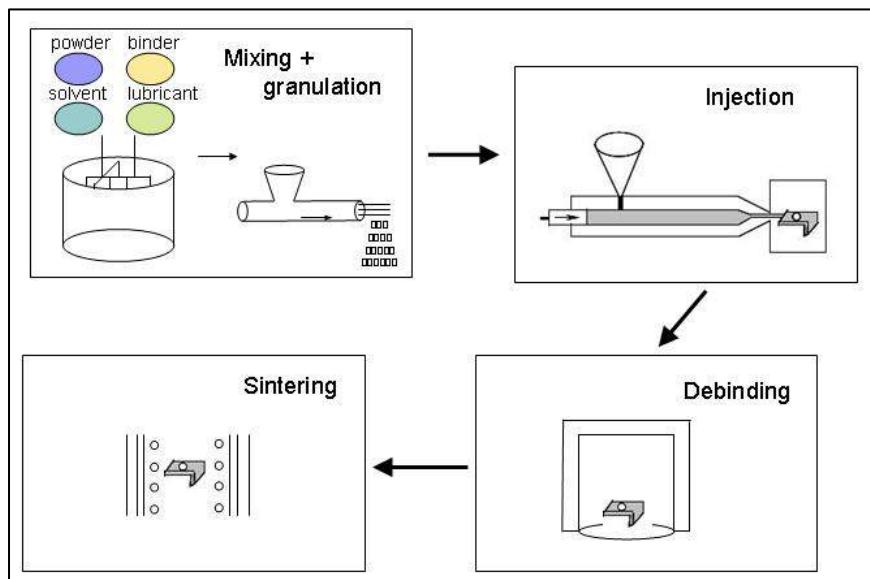


圖 1.1 陶瓷射出成形製程流程圖

表 1.1 精密陶瓷應用範疇

功能	性質	應用	材料
光學	螢光性	發光二極體	GaP, GaAs
	透光性	鈉燈管	Al ₂ O ₃ , MgO
	偏光性	化學偏光元件	(Pb · La)(Zr · Ti)O ₃
	導光性	光纖維	SiO ₂
熱學	耐熱性	耐熱材料	ThO ₂ , ZrO ₂
	隔熱性	陶瓷纖維	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ · SiO ₂
	集熱性	集熱棒	LaB ₅ , NbC
	加熱棒	加熱棒	SiC, LaCrO ₃
電磁	絕緣性	火星塞	Al ₂ O ₃
	介電性	電路基板電容器	BaTiO ₃
	壓電性	蜂鳴器	Pb(Zr · Ti)O ₃ , TiO ₂
	磁性	磁心	(Mn · Zn) · Fe ₂ O ₄
	半導體性	偵測器	SiO ₂ , ZrO ₂ B · Al ₂ O ₃ , ZnO · BiO ₂
機械	高強度性	渦輪葉片	Si ₃ N ₄ , SiC
	耐磨性	切削工具	Al ₂ O ₃ , B ₄ C, TiC, TiN
	潤滑性	固體潤滑劑	B ₄ C, MoSiO ₂ , SiC
生化	生物適應性	齒骨材料	Al ₂ O ₃ , Ca ₅ (F · Cl) · P ₃ O ₁₂
	觸媒性	觸媒載體	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ , LaCeO ₅
	防腐蝕性	耐蝕器材	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
原子能	原子爐 有關性質	核子燃料	UO ₂ , UC
		減速材料	C, BeO
		控制材料	C
		被覆材料	SiC

表 1.2 陶瓷材料性質比較

	氧化鋯	氧化鋁	碳化矽	氮化矽	碳化鈦
抗彎折強度 (MPa)	600~1200	300~400	300~450	300~550	800~3000
破裂韌性 (MPa · m ^{1/2})	6~15	3~4	2.5~3.5	4.5~5.5	7~15
密度(g/c.c.)	5.9	3.9	3.2	3.2	11~15
硬度(Hv)	1200	1000~2000	2100	1600	1200~1700
熱膨脹($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 係數	10	7.7	4.4	2.9	6
鋼與陶瓷之 (20°C)摩擦係數	0.17	0.44	—	—	0.6

資料來源:氧化鋯陶瓷與氧化鋯—氧化釔之製程技術與應用 陳三元 [18]



第二章 陶瓷粉末射出成形製程及其理論基礎

2-1 陶瓷粉末射出成形製程概述

陶瓷粉末射出成形的製程可分為混練、射出成形、脫脂及燒結等步驟。其基本原理是將適當的高分子或有機物與陶瓷粉末混合，經混練而成為具有擬塑性行為的混合物，在適當的溫度下，將此混合物以塑膠射出成形的方法製程生胚，再經脫脂、燒結而得到成品。其各步驟之目的與理論基礎分別為下述之章節。

2-2 混練(Mixing)與黏結劑系統(Binder Systems)

混練的目的在使陶瓷粉末與黏結劑之間達成一定均勻的組成比例，避免粉末間的凝聚現象(agglomeration)及減少氣體進入產生氣孔。而均勻的陶瓷混體具有足夠的成形流動性，可降低脫脂及燒結之後產生缺陷的機會。

黏結劑在陶瓷射出成形過程中扮演著媒介的角色，其主要的功能在提供載體，以降低粉末間的摩擦力，使之具有流動性，且脫脂後仍可維持生胚形狀。選定適當的黏結劑系統有助於成形一低孔隙、低應力且均勻緻密的生胚體(green body)，並穩定成形品的尺寸和形狀精度。

2-2-1 黏結劑各組成的功能

黏結劑包括主黏結劑(primary binder)、次黏結劑(second binder)、可塑劑(plasticizing aid)、潤滑劑及介面活性劑(wetting agent)，其功能分述如下：

1. 主黏結劑—其主要功能在黏結粉末、提供塑性及維持生胚強度，又可稱為骨架黏結劑(backbone binder)。在其結構性質可分為分子鏈聚集力較弱的熱塑性黏結劑(如聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚甲苯)及結合力強的熱固性黏結劑(如酚甲醛樹脂)。

2. 次黏結劑—用以改變黏結劑系統的黏性，使塑料易於射出。通常為低分子量的熱塑性聚合物(如石蠟、蜜蠟)。它能在脫脂初期輕易地被去除，以產生初期的孔道，以利高分子燃燒過程中產生的氣體擴散至生胚體外，避免生胚體氣體產生而發生膨脹破裂現象。

3. 可塑劑—必須是低揮發性，且能與其它成份均勻混合，以增加塑料之流動性。

4. 潤滑劑及界面活性劑—以潤濕粉體、減少黏模、改善粉末與黏結劑間之結合力及顆粒間之滑移。例如：硬脂酸，其C=C鍵與粉末表面可形成鍵結而改善粉末表面性質 [33][34]。

2-2-2 黏結劑的選擇

混練期間，選擇適當的黏結劑可為粉末材料提供適當的潤濕性(wetting)、分散性(dispersion)、吸附性(adhesion)和流動性(fluidity)，且須考慮到經濟性、普遍性與環保問題等。黏結劑過多或過少均會使混練效果變差，圖 2.1 所示為陶瓷粉末與黏結劑間混合情形 [35]。理想的主要黏結劑包含下列幾項特性 [21][35][36]：

1. 材料及流動特性

- (1) 吸濕性及揮發性低(less-hygrosopic & less-volatile)。
- (2) 分子鏈短，不易造成粉粒配向(orientation)的問題。
- (3) 低降服值(low yield point)。
- (4) 低熱膨脹係數及高熱傳導係數。
- (5) 冷卻後可賦予生胚一定強度。
- (6) 黏度低及流動性佳，通常在玻璃轉移點 T_g 以上便能產生適當的成形黏度，且黏度不隨溫度劇烈變化而改變。

2. 與粉體的交互作用

- (1) 與粉體具有低接觸角，且潤濕作用佳，吸附性良好。
- (2) 混練及成形時，能維持穩定的品質。
- (3) 與其他混合物相容性佳。

3. 脫脂特性

- (1) 由多種不同成份的聚合物來組成，以增加融點的範圍。
- (2) 脫脂分解不具腐蝕及毒性。
- (3) 脫脂後的殘留應力小。

(4) 脫脂溫度高於混練及成形溫度(熱脫脂適用)。

而黏結劑的種類可分為(a)熱塑性聚合物(thermoplastic polymer)——如聚烯烴(聚乙烯,聚丙烯)、丙烯酸樹脂(聚酯樹脂)、蠟(石蠟)等；(b)熱固性聚合物(thermosetting polymer)——如丙烯酸單體、異丁烯酸樹脂等；(c)水溶性聚合物(water soluble polymer)——如 PVA、PEG、甲基纖維素等；(d)成膠物(Gels)——如瓊脂等不同物性結構之高分子。

2-2-3 混練的影響

混練機分為 V 型混料機、錐形混料機、酒桶式混料機、螺旋水平旋轉混料機等不同形式的機種。根據混料的性質，混料方式也分為乾混和濕混，而濕混使用的介質條件：不與物料發生化學反應、沸點低易揮發、無毒性，如酒精、汽油或丙酮等。

混練期間，粉末與黏結劑是否混合均勻，有以下的因素有關：

- (1) 混練機的形式。
- (2) 混練機的內部容積、材質、內層表面狀況。
- (3) 粉末與混練機內部容積間之比。
- (4) 混練機的迴轉數。
- (5) 混練時間。
- (6) 混練氣體及溼度、溫度。
- (7) 是否有不純物或混合粉混入其中。

有關這些影響因素，須有系統地研究其適切的對策以進行混合處理 [37]。

2-3 射出成形(Injection Molding)

粉末射出成形機的種類大致上可分為柱塞式及螺桿式。而陶瓷混合物的射出成形與高分子的射出成形原理相同，可藉由改變成形參數(如：料溫、模溫、射壓及射速等)以得到最佳成形條件，則一般的射出成形步驟如下：

1. 完成閉模動作並將造粒後的物料置於料管並加熱至軟化。
2. 驅動油壓系統帶動螺桿或柱塞，以擠壓軟化的材料。
3. 充填，物料經流道、澆道及澆口而注入模穴中。
4. 保壓及冷卻動作的執行。
5. 退出擠桿及開模、脫模。
6. 以頂出裝置將生胚取出。

2-4 脫脂(Debinding)

成形過後將進行生胚的脫脂，其目的在於去除生胚裡的黏結劑成分，主要有熱脫脂(Thermal debinding)和溶劑脫脂(Solvent debinding)兩種方法。熱脫脂的原理是利用加熱方式讓材料中的黏結劑到達軟化溫度(依選用的高分子材料為其融點或玻璃轉移點)，而使得黏結劑因重力所產生的剪應力及溫度所產生的熱梯度效應，以液態或氣態的方式從陶瓷生胚中釋出。通常採用緩慢升溫方式，以避免黏結劑因急劇揮發而對生胚造成缺陷產生，如圖 2.2 所示 [29]，但也相對的延長整個製程所花的時間。而溶劑脫脂的原理是利用化學溶劑在室溫或高溫之下，將主要的黏結劑萃出並溶解，為了讓胚體強度保持一定而不致使生胚塌陷，在選用溶劑必須不能與次黏結劑起反應。溶劑脫脂的優點在於提供一較有效率的脫脂方法，但溶劑與高分子黏結劑初期的反應劇烈，也易造成缺陷的存在 [38]，因此本研究使用熱脫脂來減少缺陷的產生。

2-5 燒結(Sintering)

燒結是在高溫環境中，促使脫脂後胚體內部的陶瓷分子能做緊密的結合(bonding)，以得到緻密的燒結體，使其強度及密度提高。燒結過程是一系列的物理化學變化，先是水分或有機物的蒸發和揮發，吸附氣體的排除，應力的消除，粉體分子表面氧化物的還原，隨之是顆粒間發生原子擴散，黏性流動和塑性流動，顆粒間的接觸面積大，使得孔隙變小、胚體收縮及密度變大，而後造成晶粒成長，直到緻密化的過程到達一個極限 [16]。圖 2.3(a)所示為燒結過程中粉體分子間的變化情形，其中可以發現分子之間接觸的地方會出現如圖 2.3(b)所示的頸狀結構 [35]。燒結過後的成形品的品質會受到粉體本身特性(粒徑大小、粒徑分布等)、脫脂過程是否將黏結劑去除完全及燒結時的環境(溫度、時間、大氣、壓力因素)所影響。一般來說，較微小的粉末顆粒在較高壓的環境下燒結會得到較均勻的燒結體。

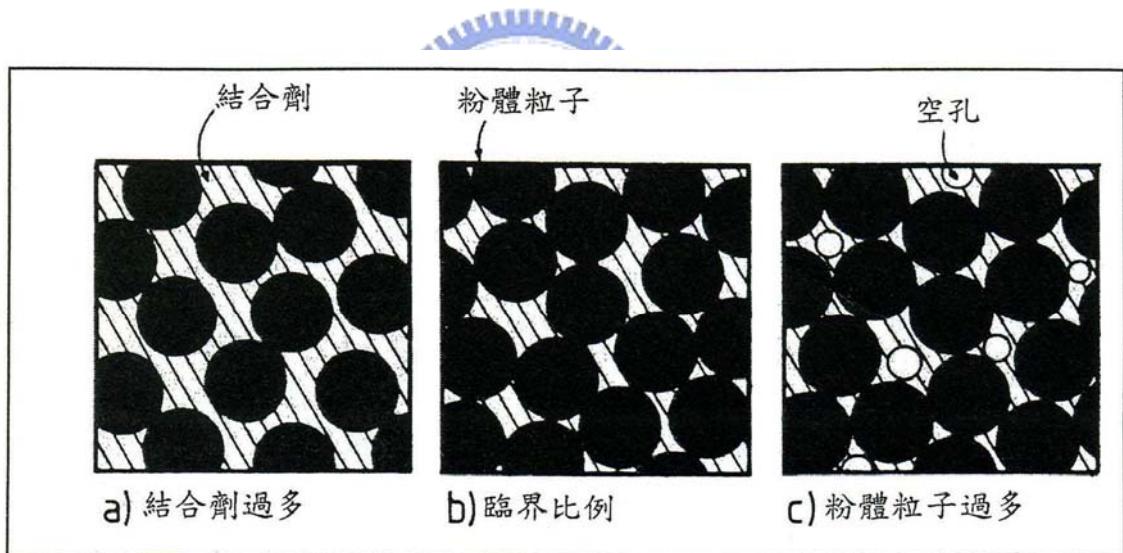


圖 2.1 陶瓷粉末與黏結劑之混合[29]

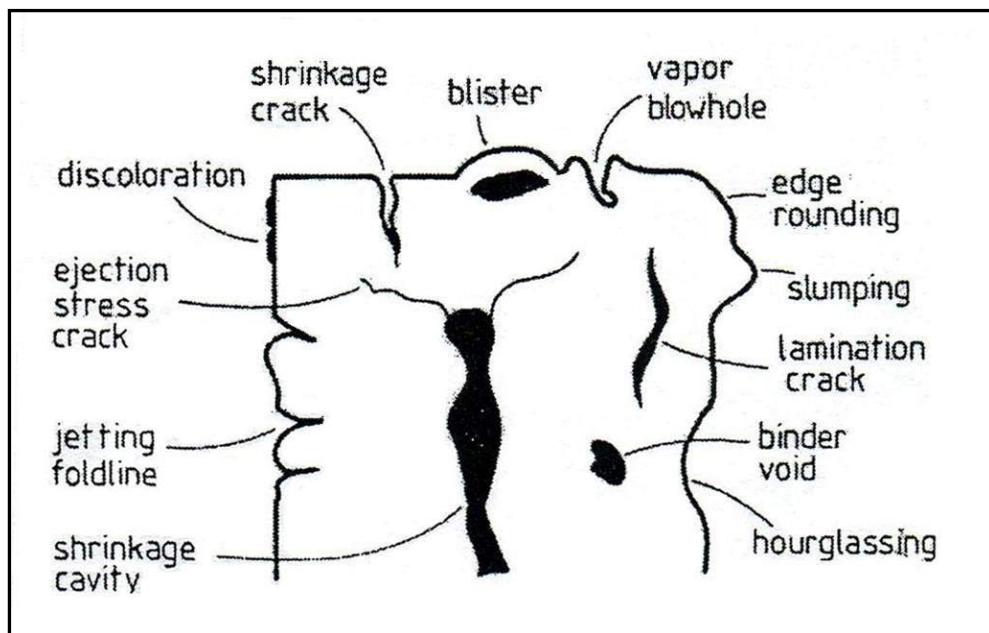


圖 2.2 脫脂過程可能產生的缺陷[29]

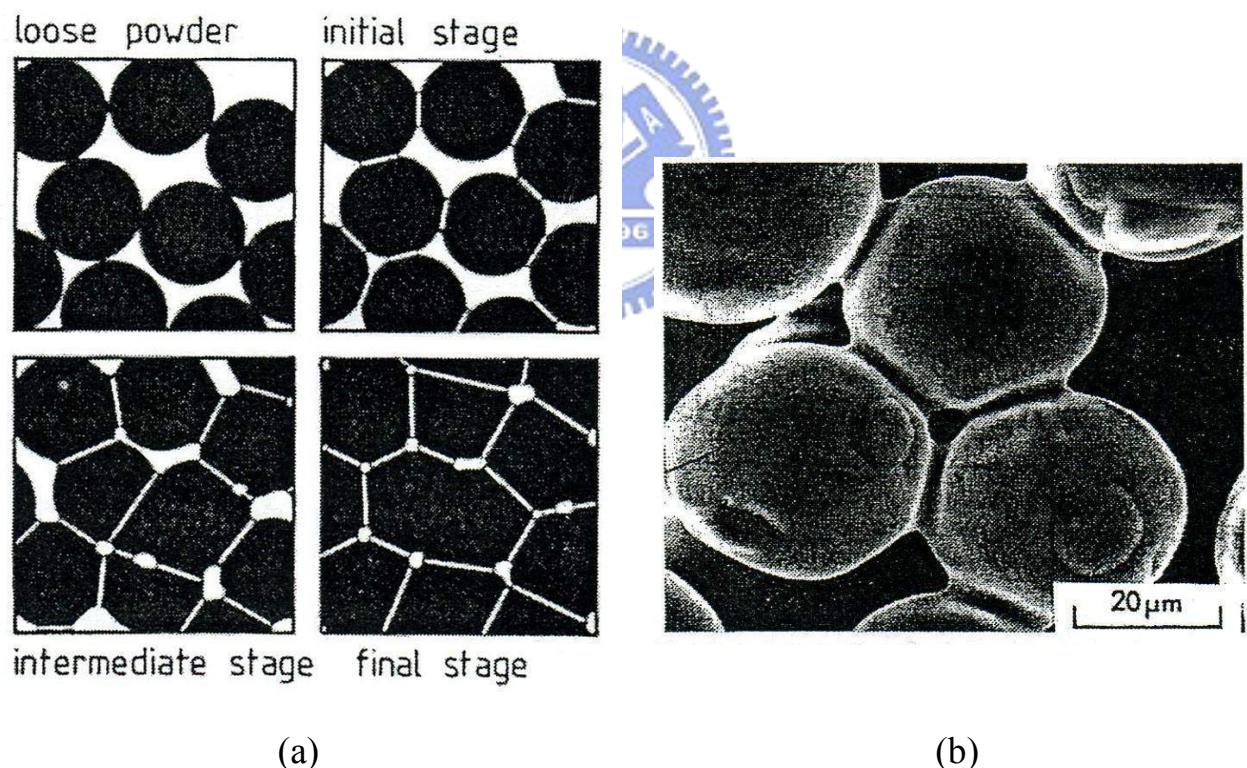


圖 2.3 (a)燒結過程中粉體分子間的變化 (b)頸狀結構[29]

第三章 扁平狀陶瓷件射出成形的收縮特性實驗

3-1 實驗目的與規劃

3-1-1 實驗目的

本實驗目的在於了解不同幾何形狀(如平板型、具有銷孔及 L 型)成形後所獲得的陶瓷胚體在成形、脫脂及燒結各階段的尺寸收縮特性，並觀察各階段所形成的缺陷。從不同的黏結劑配方與粉末混合體積比及不同的成形條件進行收縮的量測，來探討易產生殘留應力的銷孔型及 L 型(90° 彎角形狀)的扁平板狀的陶瓷元件之收縮特性，尋找出對此收縮特性影響較小且機械強度足夠的適當配方。最後，並試圖找出可以解決收縮及一些缺陷問題的方針。

3-1-2 實驗規劃

本實驗依照陶瓷材料的混練、成形、脫脂及燒結等步驟進行。在混練方面，根據各黏結劑材料的性質並量測其黏度性質，攪練多種黏結劑配方及其與粉末不同比例的組合，並進行流變特性比較。續而以一定的成形條件探討在不同幾何形狀模具的收縮特性，其次在針對不同成形條件下成形，來歸納出成形參數的影響。最後，根據各種材料的 TGA 分析與文獻，試圖找出最佳的脫脂及燒結條件。實驗結果中，將分別列出成形階段、脫脂階段與燒結階段的收縮分布情形及缺陷形成的觀察結果，以及量測燒結體之體密度，並測試一些機械強度，如硬度、三點彎曲試驗，而圖 3.1 所示為實驗程序圖。

3-2 實驗材料與實驗裝置

3-2-1 實驗材料

實驗材料包括陶瓷粉末及黏結劑。陶瓷粉末為氧化鋯 ZrO_2 ，燒結密度為 6.06，粉末平均粒度為 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ ，詳細的規格說明請見表 3.1。在黏結劑方面，包括石蠟(paraffin wax)、硬脂酸(stearic acid)、低密度聚乙烯(LDPE)、低分子量聚乙烯(LMPE)、低分子量聚丙烯(LMPP)、聚苯乙烯(PS)、苯二甲酸二乙酯(DEP)，其各別特性如下所述。

1. 石蠟：其功能當作次黏結劑。由石油提煉出的一種聚合物，分子大小分佈範圍廣，實驗用的石蠟的熔點溫度介於 $68\text{--}70^\circ\text{C}$ ，具有低融點、分子鏈短、良好潤濕性及低黏滯度等特點，其功能為次黏結劑。在作為黏結劑的考量上，因其密度低會使得成形時不能均勻分佈以及塑性能力差，且其融點分佈範圍狹小造成加熱、冷卻過程不易控制，容易造成應力分佈不均及脫脂時成形品的塌陷、凹陷和扭曲等缺陷發生，因此，通常會再選用其他的高分子聚合物和硬脂酸等添加劑來改善，其詳細規格如表 3.3。
2. 硬脂酸：其功能為潤滑及界面活化作用。實驗用的硬脂酸的融點溫度介於 $68\text{--}71^\circ\text{C}$ 。在黏結劑中，扮演著輔助潤滑的角色，且有助於攪拌(dispersion)及搓合高分子聚合物、石蠟與粉體在混練過程中彼此之間的凝聚作用(cohesion)。在成形過程中，具有降低陶瓷混體表面的降服應力及黏滯度，改善粉體的流動特性，並減少粉體與射出料管所產生的鐵屑污染、幫助成形品脫模等特性。在熱脫脂過程中，則可緩和黏結劑收熱分解的速率，以減少脫脂後成形品的缺陷，其詳細規格如表 3.3。
3. 低密度聚乙烯、低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、聚苯乙烯：其功能當作主黏結劑。補石蠟特性上的不足，增加混料的熔點範圍，且黏結粉末、提供塑性及維持生胚強度，其詳細的相關特性請見表 3.2。
4. 苯二甲酸二乙酯：其功能當作可塑劑。實驗用的苯二甲酸二乙酯的沸點溫度為 296°C ，其為低揮發性，且能與其它成份均勻混合，以增加塑料之流動性，其詳細規格如表 3.3。

3-2-2 實驗設備

- 1.混練裝置(如圖 3.2)：本實驗室所採用的混練裝置本體主要是委託巨剛企業股份有限公司製作，為螺桿式的攪拌裝置。料管外圍套有四片加熱環(heater)，並以日本 OMRON 公司所生產的 E5CK 和 E5AX 型溫度控制器自我組裝來做四段式的溫度控制，驅動裝置為油壓馬達，詳細規格見表 3.4。
- 2.射出成形機台(如圖 3.3)：本實驗所用的成形機為日製桌上型手動射出成形機，型號 HS-06，功率 200W，具有 20 噸的鎖模力，最大射出容量可達 7c.c.，可適合低速、低壓的成形要求。另外，利用射出機本身附隨的溫度控制器及自製溫度控制器，可作料溫及模溫的控制，以及加裝油壓系統、壓力傳送器與電子式位移計(需外加訊號轉換器)，再經由數據擷取盒的擷取數據，進而得知控制壓力及推桿速度，其詳細規格見表 3.4。
- 3.模具設計：成形實驗中所用的射出模具其澆口、澆道為藍志隆學長所設計[38]，而流道、模穴的形狀和尺寸則是依據本研究的需求所設計，如圖 3.4 所示。模仁方面則是設計為平板型、銷孔型適用的模仁，以及 L 型適用的模仁，其各設計分別如圖 3.5(a)、(b)所示。
- 4.脫脂爐及燒結爐：脫脂實驗使用德國 Nabertherm 製的熱風循環電氣高溫爐(C40 溫度控制器)，型號 N30/85HA，使用瓦特數 5.5KW，溫度上限為 850°C(如圖 3.6)。燒結實驗使用德國 Nabertherm 製的落地式超高溫電氣高溫爐(C42 溫度控制器)，型號 NHT16/17，使用瓦特數 12KW，溫度上限為 1750°C(如圖 3.7)。
- 5.流變儀(如圖 3.8)：本實驗量測各材料的流變特性的流變儀是美國 Dynisco 的子公司 KAYENESS 所製造，型號 D6052M-115，使用電壓 115Volts，可量測各材料的剪黏度對剪應變率及剪應力對剪應變率等關係。
- 6.精密天平(如圖 3.9)：本實驗所使用的是系上材料物性與形成實驗室的瑞士 Mettler Toledo 製的精密天平，型號 PB303，其量測範圍為 0.02g~310g，可讀數 0.001g，精密度 0.01g，可準確地量測出待測物的重量。
- 7.維克氏硬度機(如圖 3.10)：本實驗所使用的維氏硬度機為台灣中澤股份有

限公司製造，型號 FM-700，其壓痕器為金剛石正方形椎(夾角為 136°)，以固定的試驗荷重(例如：300gf)並保持荷重時間(例如：15秒)，在計測硬度上則利用顯微鏡來量測待測物上壓痕之對角線，並自動量測出的硬度 H_v ，且可自動轉換為想表示的硬度值(例如：HRC)，其詳細規格為表 3.5。

8.TGA 熱重分析儀：本實驗委託本校材料系分析，所使用的機台為 TA Instruments 所製造，型號 TGA Q500。其能準確地測量物質的變化及變化的速率，用來確定材料的分解溫度、分解速率和熱穩定性，進而決定最理想的脫脂升溫速率，以確保生胚產生缺陷的機率降至最低。

9.量測儀器(如圖 3.11&圖 3.13)：具有精確度為 0.01mm 螺旋刻度計之 X、Y 兩方向定位的 CCD 顯微鏡來量測生胚的尺寸，且使用精確度亦為 0.01mm 數位游標尺來量測燒結體的尺寸，進而算出各方向的收縮率和體積收縮率。

10.三點彎曲測試機(如圖 3.14&圖 3.15)：本實驗所使用機台是系上複合材料結構實驗室的電腦伺服控制材料試驗機(弘達儀器股份有限公司)，再由電腦記錄下壓的位移量與負荷量所回饋的資料，可得知破斷時的最大荷重。



3-3 實驗方法

在實驗方法中主要分為二個部份。第一部份為預備實驗，包括了黏結劑各成份的黏度測試與熱重分析、材料的混練、成形實驗參數的初步掌握及熱脫脂、燒結的測試，初步了解各配方對每階段是否有缺陷與收縮率大小，並與日本某公司所調配的配方作比較，以利後續實驗的進行。第二部份為平板型、有銷孔型及 L 型成品收縮特性的研究，且進一步探討成形條件(陶瓷粉末體積比、射速與射壓、料溫及模具溫度等)對收縮分佈的影響。

3-3-1 配製陶瓷粉末與黏結劑

為了提高成形後的生胚強度及密度，並考慮在燒結過後的收縮率，必須提高陶瓷粉末在整個混練過程中的比例，但需要了解粉末特性在混練設備中是否容易混練，所以本實驗以陶瓷粉末與各種黏結劑配方系統體積比

為 52:48 及 50:50 分別進行混練，其配方為表 3.6。混練過程中的溫度設定依配方不同分別為 140-140-140-160°C 和 140-175-200-200°C，材料都重複混練 2 次，使其中的陶瓷粉末與黏結劑混合均勻，置於研鉢中，經人工以刀切及搗杵方式造粒。

3-3-2 基本流路充填實驗參數的選定

在進行基本流路充填實驗中，將探討陶瓷成形材料在四種不同成形形狀中的流動特性，並觀察材料對不同流路的充填情形，尤其是對於應力集中處作觀察，且必須掌握適當頂出程序與參數。在預備實驗中，利用模具溫度控制系統調查料溫、模溫與陶瓷結構成形性的關係，依材料配方不同與成形結構的不同，試找出最佳的成形溫度條件及脫模效果，並觀察是否能夠成形完整。

針對預備實驗的測試，找出最佳成形模溫為 40°C，料溫則依各配方分別為 170、180、185 及 190°C。進一步探討射速及射壓的成形參數對不同流路的填充情形，在後續的射出成形時，利用油壓缸推桿速度與缸內壓力的設定分別藉著油壓系統中的流量閥及洩壓閥來作調整，而以數據擷取的方式來取得數據，並據此換算為成形時的射出速度及射出壓力。實驗中以油壓缸推桿進給至 40~90mm 為最穩定時並擷取此段斜率當設定速度，以油壓缸推桿結束進給時的最大壓力當設定壓力。

本實驗中油壓缸推桿的穩定速度設定條件為 310、280、215mm/s，而油壓缸內的壓力設定條件為 40 及 30kgf/cm²。

3-3-3 脫脂條件的決定

將不同材料所成形的各種流路形狀生胚利用熱脫脂進行脫脂條件。根據工業界使用的脫脂條件，再加上 TGA 所分析出來的結果，進一步推算脫脂中其中幾段升溫速率需緩慢增加，避免生胚中的黏結劑分解出的小分子因升溫速率太快導致氣化快速產生內壓，進而造成裂痕。然後依據每次脫脂後的缺陷，將脫脂條件改進，其最後決定的升溫曲線分別以 30°C/hr、5°C/hr

的升溫速率到達 450°C 並持溫 2hr，然後以 $66.7^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的降溫速率降至 50°C ，總共歷經約 88hr，如圖 3.16。

3-3-4 燒結條件的決定

脫脂完成後所進行的燒結實驗主要是去除陶瓷生胚內殘留的黏結劑成分並完成陶瓷胚體的緻密化。實驗中所用的高溫燒結爐是由網上購置的，其最高溫度可達 1750°C 。本研究的燒結條件先是預設一個升溫曲線，再根據工業界使用的燒結條件設定一個升溫曲線，如圖 3.17(a)，觀察成品表面缺陷及量測收縮率比較，進而決定出燒結條件為後者。其升溫曲線分別以 $267^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 、 $75^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的升溫速率到達 1450°C 並持溫 2hr，然後以 $140^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的降溫速率降至 50°C ，總共歷經約 24.5hr，整個燒結過程的溫度控制曲線圖如圖 3.17(b)中的曲線圖。

3-4 收縮量測與收縮百分比計算

3-4-1 收縮量測方法



將成形的生胚置於具有 X、Y 兩方向定位的 CCD 顯微鏡平台上，再調整好所需之放大倍數及焦距後，藉由調整 X、Y 方向的刻度計來移動平台，使待測物上的某一個角點與螢幕上的定位點切齊並盡量讓待測物的長度方向與平台上的 X 方向平行、寬度方向與平台上的 Y 方向平行。以成品之底端為量測原點，沿著長度方向以 0.01mm 為單位移動刻度計，量出待測物各方向的尺寸變化，圖 3.12 為收縮量測方法示意圖。而燒結後的燒結體尺寸則以數位游標尺量測，且成品必須固定於桌面上，使數位游標尺能平行成品的量測線，確保量測精確度。

此後依下述計算公式(3-1)求出長度、寬度及高度方向的線收縮百分比，進而比較成形及燒結各階段長、寬、高之方向線收縮分布的收縮差異。
線收縮百分比 = $(\Delta L/L) \times 100\%$ (3-1)

上式中 L 為模穴的尺寸， ΔL 為模穴尺寸與成品之差值。

3-4-2 收縮百分比的計算方法

1. 體積收縮與線收縮之理論公式：

如(3-2)~(3-4)式所示。GD 為燒結前生胚密度，TD 為材料理論密度，SD 為燒結後密度，V 為體積，L 為長度、寬度或高度，S 為燒結後體積收縮比， $\triangle L/L$ 為線收縮比。

$$(V - \triangle V)/V = [(L - \triangle L)/L]^3 \quad (3-2)$$

$$\begin{aligned} \triangle V/V &= (\triangle L/L)^3 - 3(\triangle L/L)^2 + 3(\triangle L/L) \\ &= (GD/TD) - (SD/TD) \end{aligned} \quad (3-3)$$

$$S = \triangle V/V = 1 - [(L - \triangle L)/L]^3 \quad (3-4)$$

2. 實際線收縮比的計算公式：

如(3-5)式所示。 W_n 為模穴之長度(或寬度、高度)方向尺寸， W_s 為燒結後長度(或寬度、高度)方向尺寸，S 為燒結後成品與模穴尺寸的線收縮比。

$$S = (W_n - W_s)/W_n = 1 - (W_s/W_n) \quad (3-5)$$

/公式來源/參考學長何啟弘的碩士論文 [36]



3-5 熱重分析

委託本校材料所幫忙進行各黏結劑成分的熱重分析(TGA)。TGA 全名是 Thermogravimetric Analysis，用來分析對溫度上升會產生重量變化之物質或反應的一種熱分析法。其作法是將幾毫克的樣本放在白金作的小皿裡，置於儀器裡的微量天平上，然後慢慢加熱並紀錄重量對溫度的變化(本實驗以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 450°C 左右)，再根據重量變化時的溫度和重量差來推想和定量化學反應，再進一步，將擷取到的資料換算成溫度對重量損失百分比的關係圖，其各黏結劑的 TGA 分析如圖 3.18 及各配方的 TGA 分析如圖 3.19。

3-6 流變特性之量測

利用實驗室的毛細管流變儀量測高分子材料在熔體狀態的流變特性，其工作原理為先將材料適量地添加至料筒並加熱，在料筒下方安裝一個定規格的毛細管口模(本實驗是用直徑 0.762mm 及長度 25.4mm 的規格)，溫度穩定後，料筒上方的料桿在驅動馬達的帶動下，以一定速度或以一規律變化的速度把材料從毛細孔口模擠製出來，在擠出的過程中，可以量測出下壓的壓力，並結合已知的速度參數、口模規格、溫度參數，以及流變學模型，進而計算出在不同剪應變率下熔體的剪切黏度及剪應力。而圖 3.20 及圖 3.21 分別為主黏結劑之剪應變率對剪切黏度與剪應變率對剪應力的關係圖。

3-7 密度分析

本實驗以阿基米德原理量測燒結體之體密度(Bulk Density)，先量測樣品在空氣中的重量 W_1 ，因燒結體表面孔洞很小，測量時必須小心清除樣品表面吸附的氣泡，再浸泡少量除泡劑(如酒精等)作為防水處理，量測防水後空氣中的重量 W_2 ，然後，直接置入自製的網鉤中並於水中測得其重量 W_3 ，假設水的密度為 1.00g/ml，由下列式子可計算得到燒結體之體密度：

$$\text{燒結體之體密度} = (W_1 \times 1) \div (W_2 - W_3)。$$

3-8 硬度量測

維克氏硬度機原理是藉助槓桿方式，將一定之荷重，以金剛石正方形錐(其對面夾角為 136°)為壓痕器，壓入試片表面，使之產生正方形之壓痕，然後將所施加之荷重 P 除以壓痕之表面積 A ，即可得維克氏硬度值 H_v ，即 $H_v = P/A(\text{kg/mm}^2)$ 。亦可經推導可得 $H_v = P/A = 2P\sin 68^\circ/d^2 = 1.8544P/d^2$ ，而 d 為壓痕對角線之平均長度(mm)。

而實驗步驟則是先把試片固定於平行試驗台上，將顯微鏡焦點對準試驗面並聚焦，使試片表面在接目鏡中清晰可見，然後決定荷重之大小(本實驗為 300gf)，使壓痕器接近試驗面後，按下負荷鈕，經由油壓徐徐將荷重施加於試片上，保持負荷時間(本實驗為 15sec)，負荷時間結束自動將壓痕

器上升，用計測顯微鏡以 0.001mm 單位測定壓痕兩對角線之長度，自動求兩對角線之平均長度，並換算成維克氏硬度值，亦可自動選取轉換其他硬度值(本實驗換算為 HRC)。

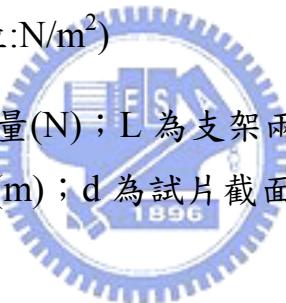
3-9 三點彎曲試驗

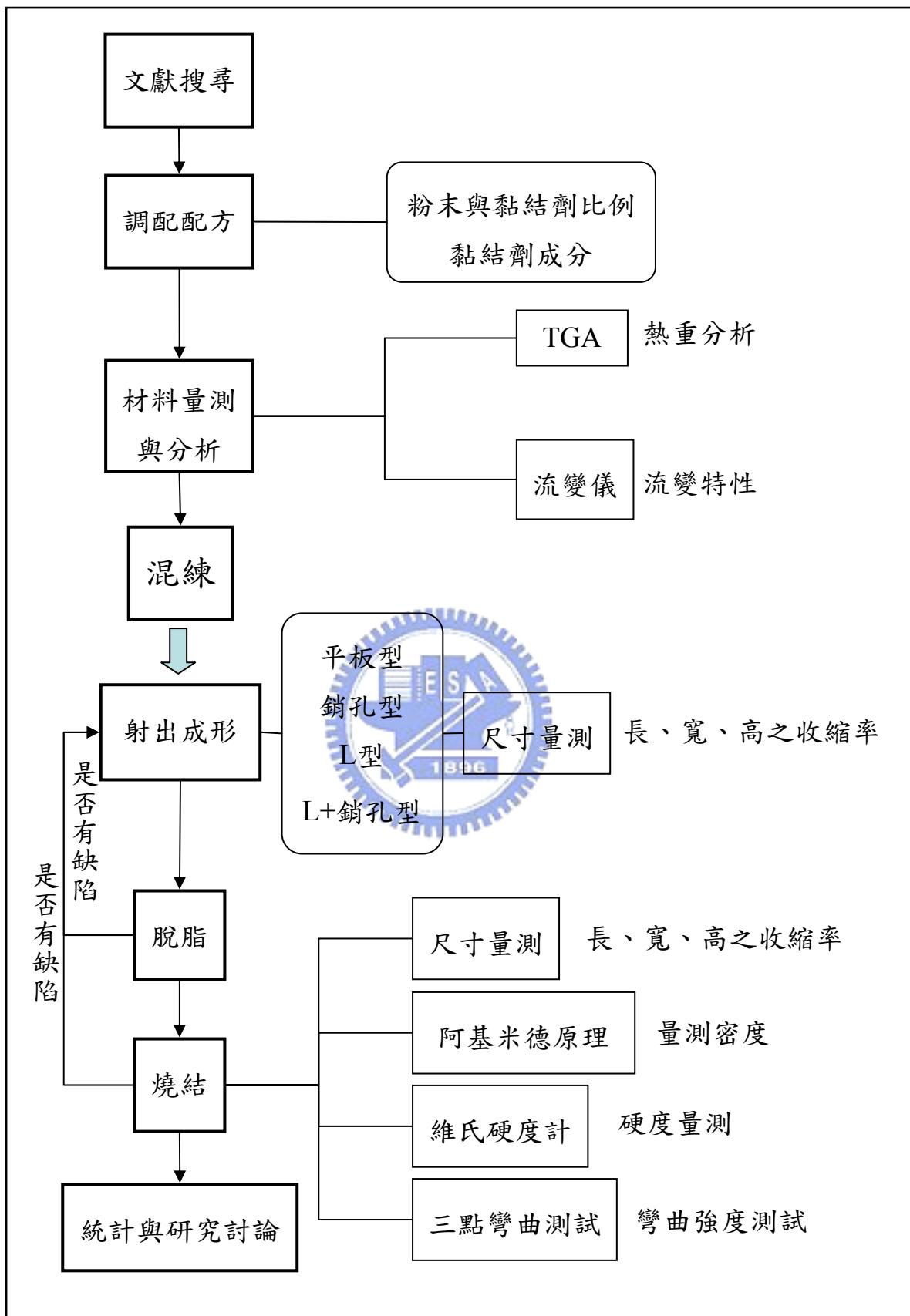
根據 ASTM 之 D790 規範的抗折測試方法的三點彎曲試驗，將試片置於電腦伺服控制材料試驗機，其上方的負荷壓頭是直徑是 16mm(規範規定其半徑須為試片高度的 4 倍)，下方的兩個支撐體則是直徑為 6mm 且相距 32mm(規範規定其半徑須為試片高度的 1.5 倍，而相距距離須為試片高度的 6 倍)，以荷重變換器(load cell)量測其最大承受荷重，再由電腦記錄下壓的位移量與負荷量所回饋的資料，可得知破斷時的最大荷重，再經由下列公式換算成能承受的應力值(單位由 N/m² 再轉換為 MPa)。

$$\text{應力值 } S = \frac{3PL}{2bd^2} \text{ (單位:N/m}^2\text{)}$$

P 為最大的承受負荷量(N)；L 為支架兩點跨距(m)；

b 為試片截面之寬度(m)；d 為試片截面之高度(m)。





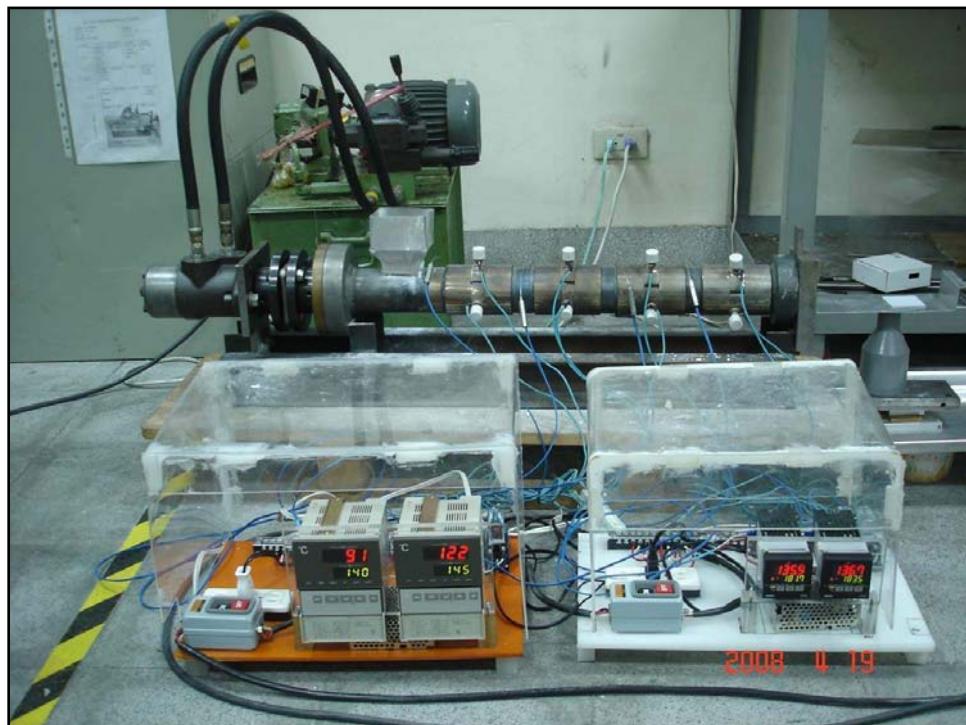


圖 3.2 混練裝置



圖 3.3 射出成形機台

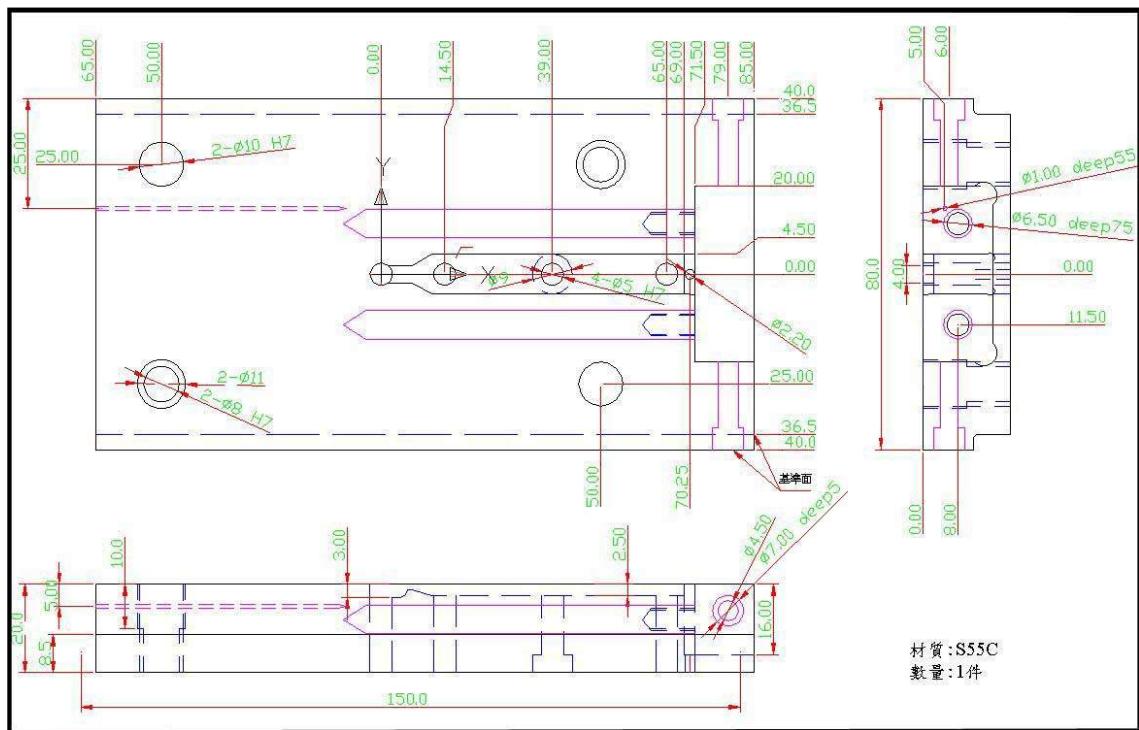
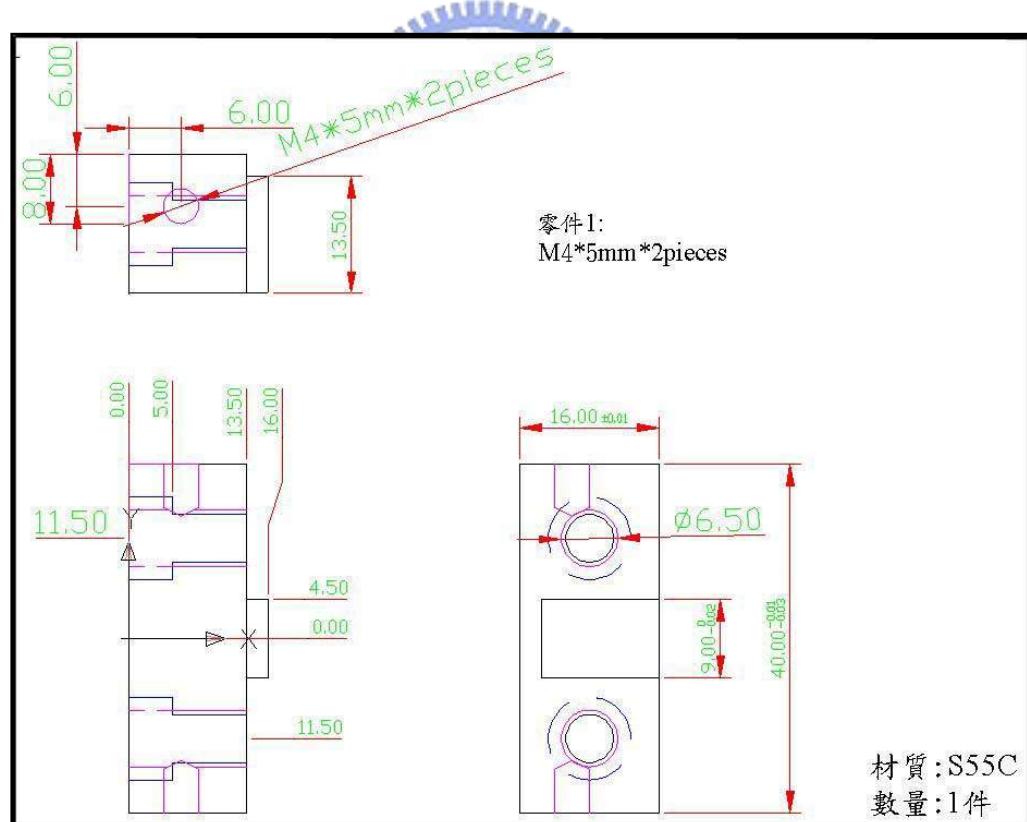
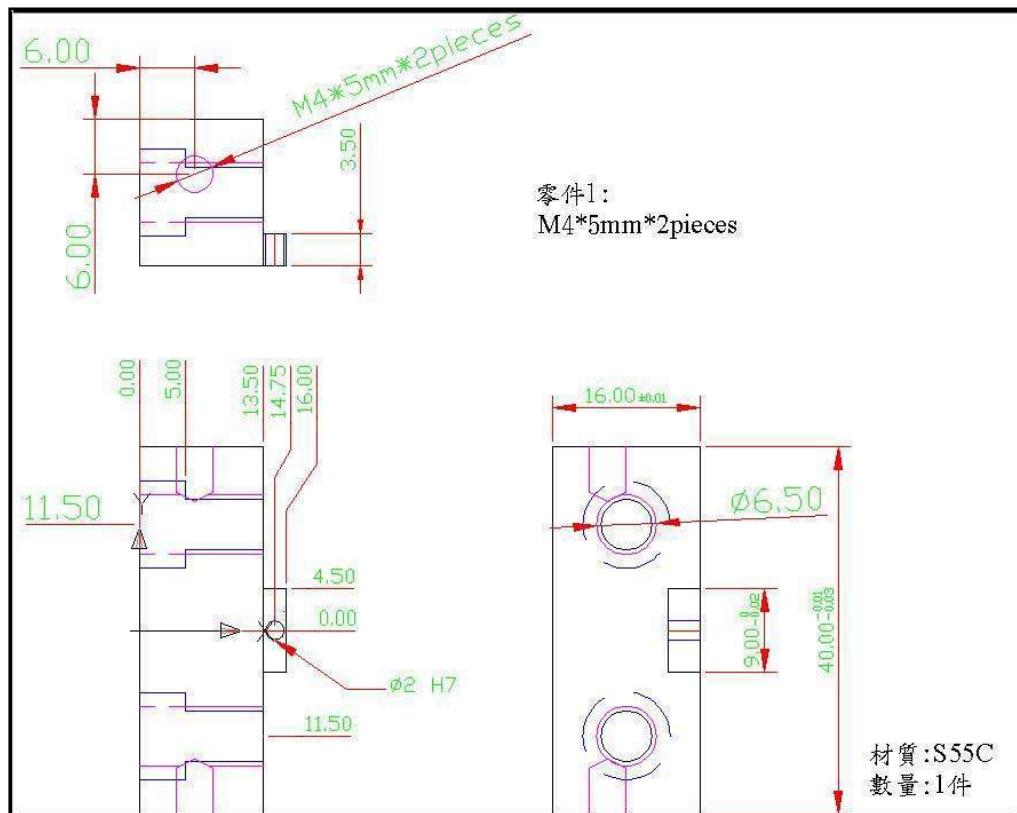


圖 3.4 模具模板之設計圖



(a)組裝平板型及銷孔型的模仁設計



(b)組裝L型的模仁設計

圖 3.5 模仁之設計圖



圖 3.6 脫脂實驗使用的熱風循環電氣高溫爐



圖 3.7 燒結實驗使用的落地式超高溫電氣高溫爐



圖 3.8 流變儀



圖 3.9 精密天平



圖 3.10 維氏硬度機



圖 3.11 CCD 顯微鏡

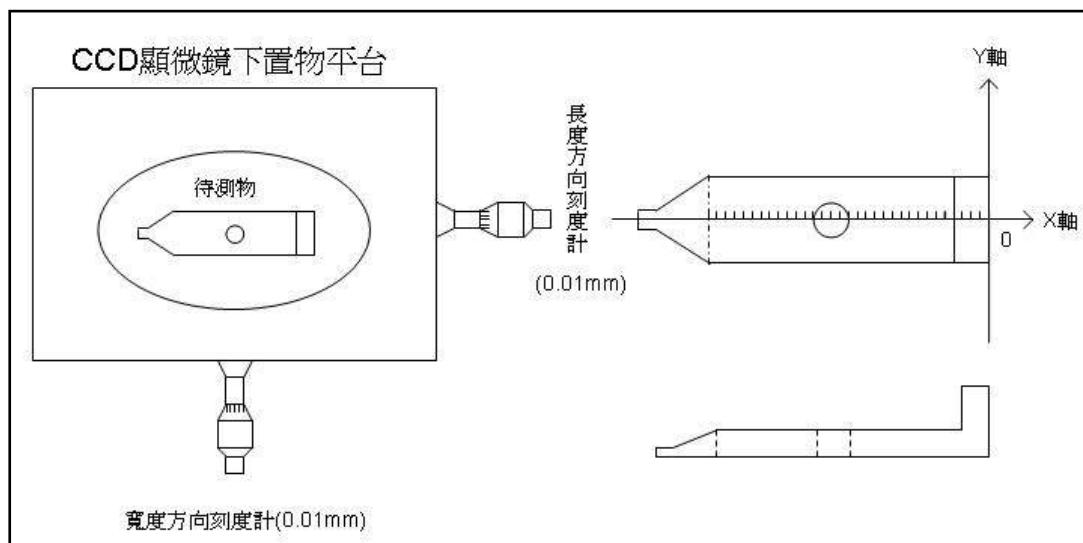


圖 3.12 收縮量測方法示意圖



圖 3.13 數位游標尺

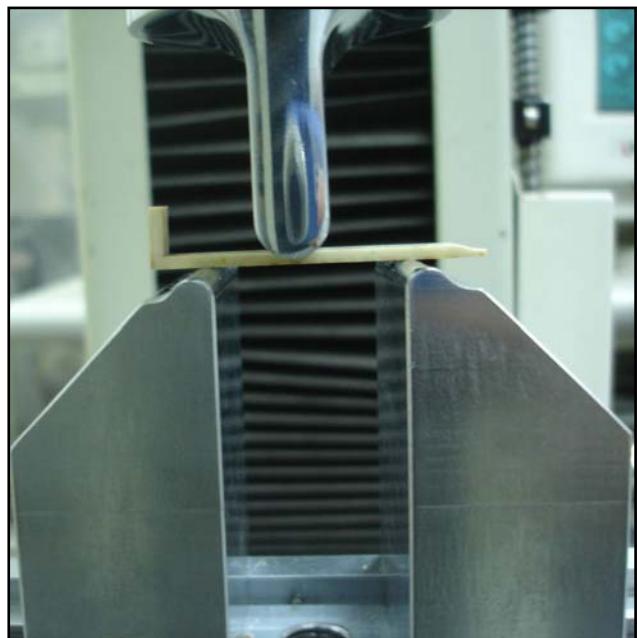
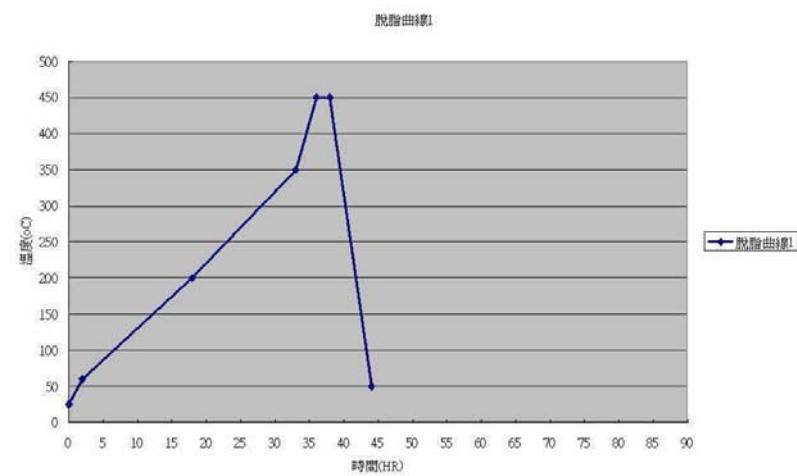


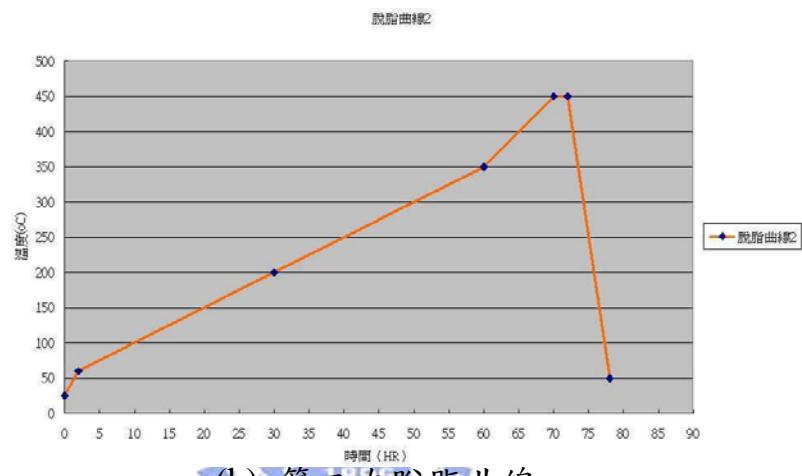
圖 3.14 三點彎曲測試圖



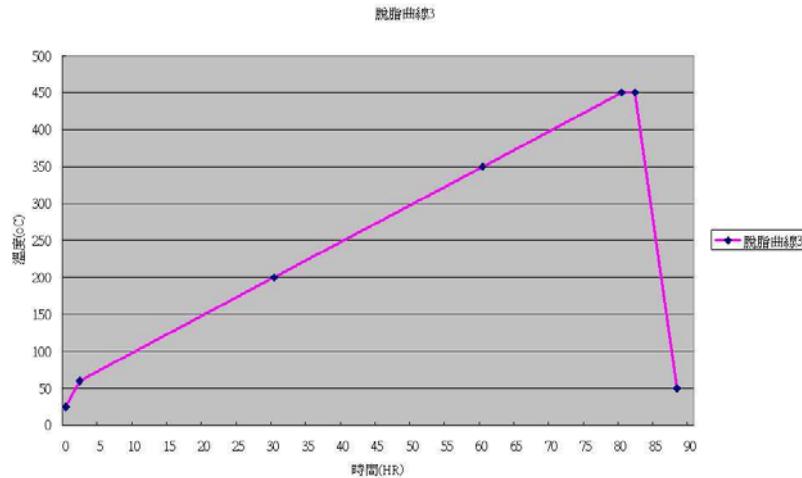
圖 3.15 電腦伺服控制材料試驗機



(a) 第一次脫脂曲線



(b) 第二次脫脂曲線

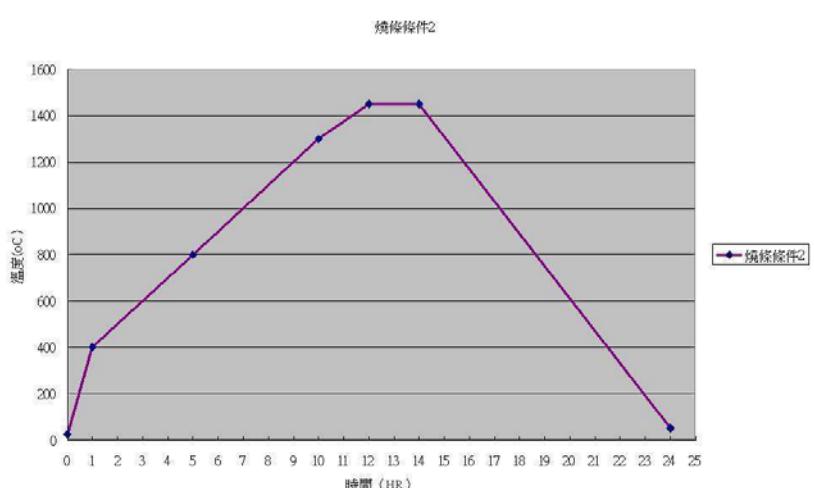


(c) 第三次脫脂曲線

圖 3.16 本研究所用的不同脫脂條件



(a) 第一次燒結曲線



(b) 第二次燒結曲線

圖 3.17 本研究所用的不同燒結條件

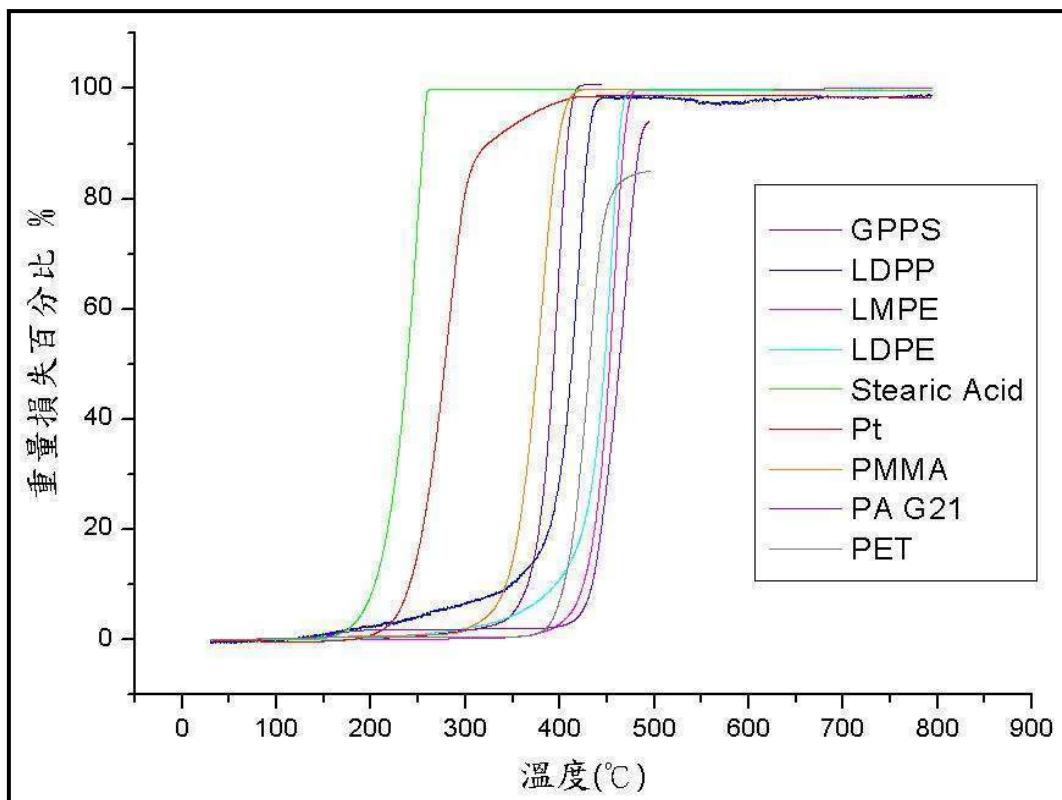


圖 3.18 各黏結劑成分的 TGA 分析圖

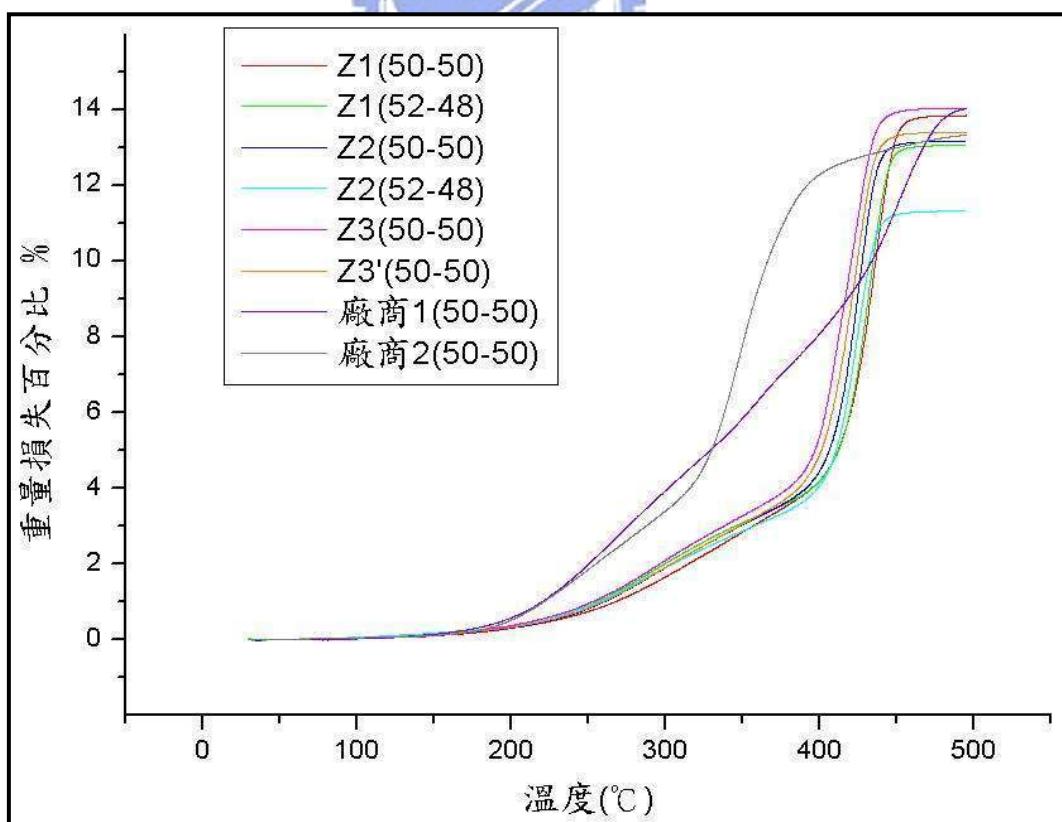
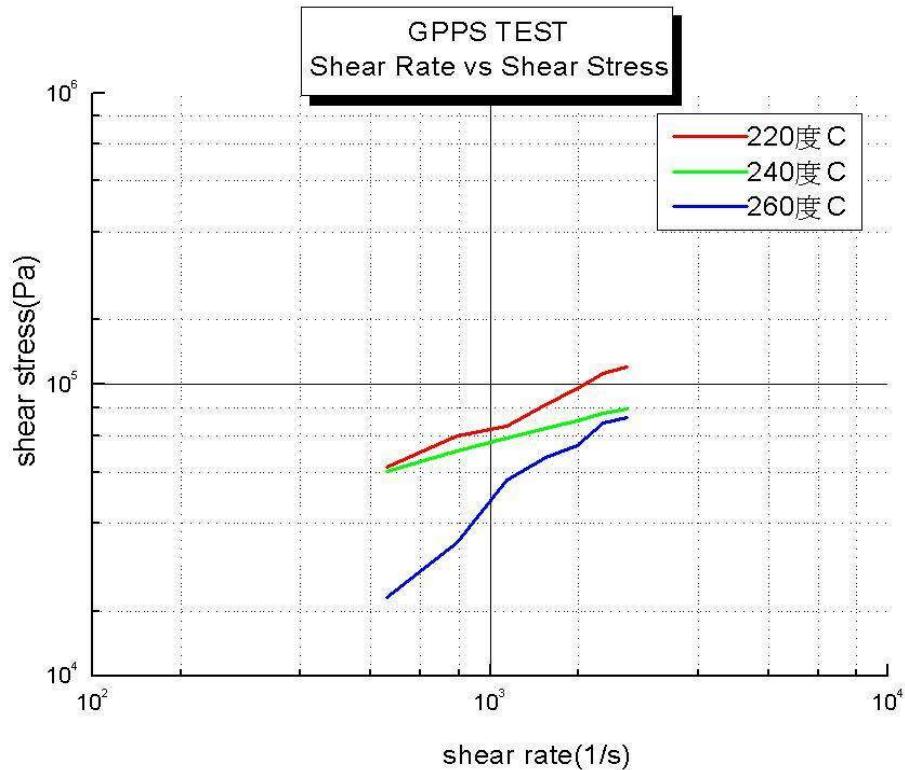
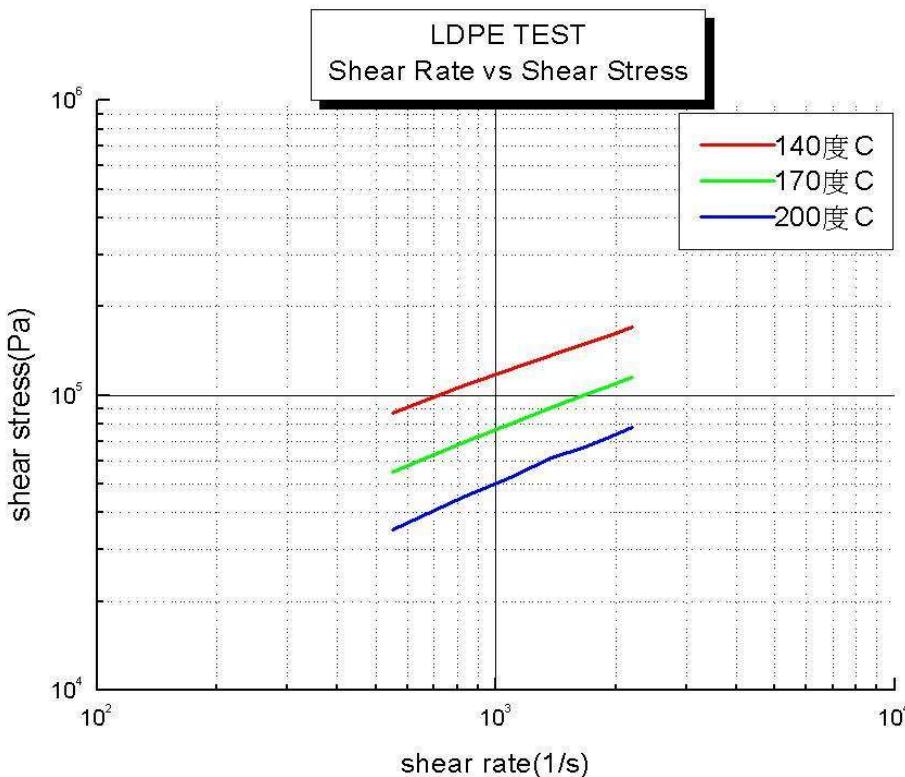


圖 3.19 各配方的 TGA 分析圖

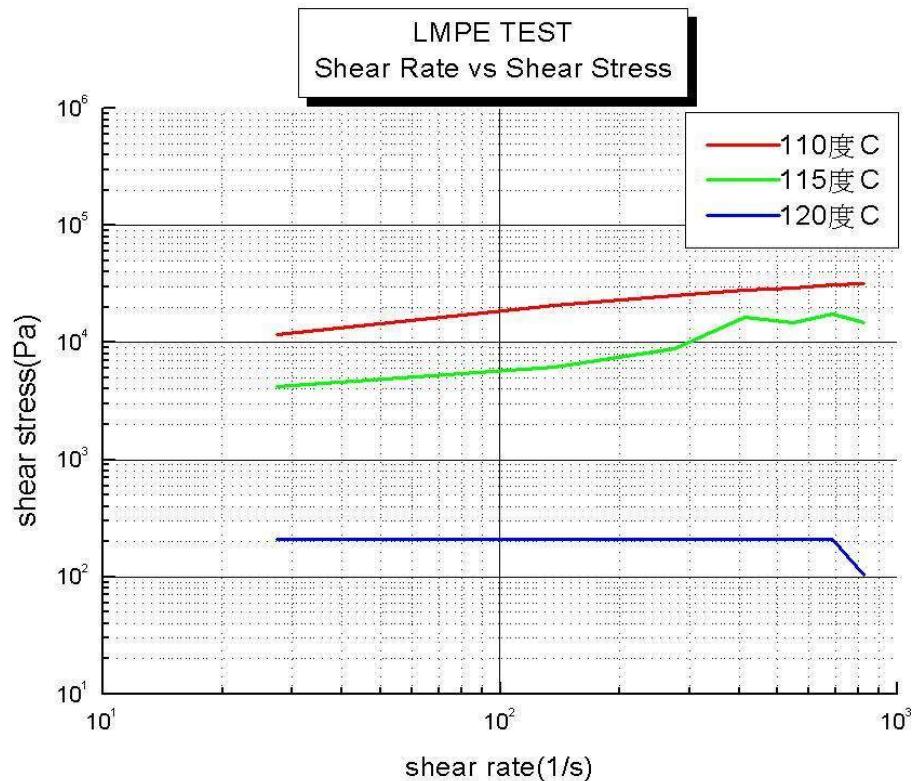
GPPS 之 shear rate vs shear stress



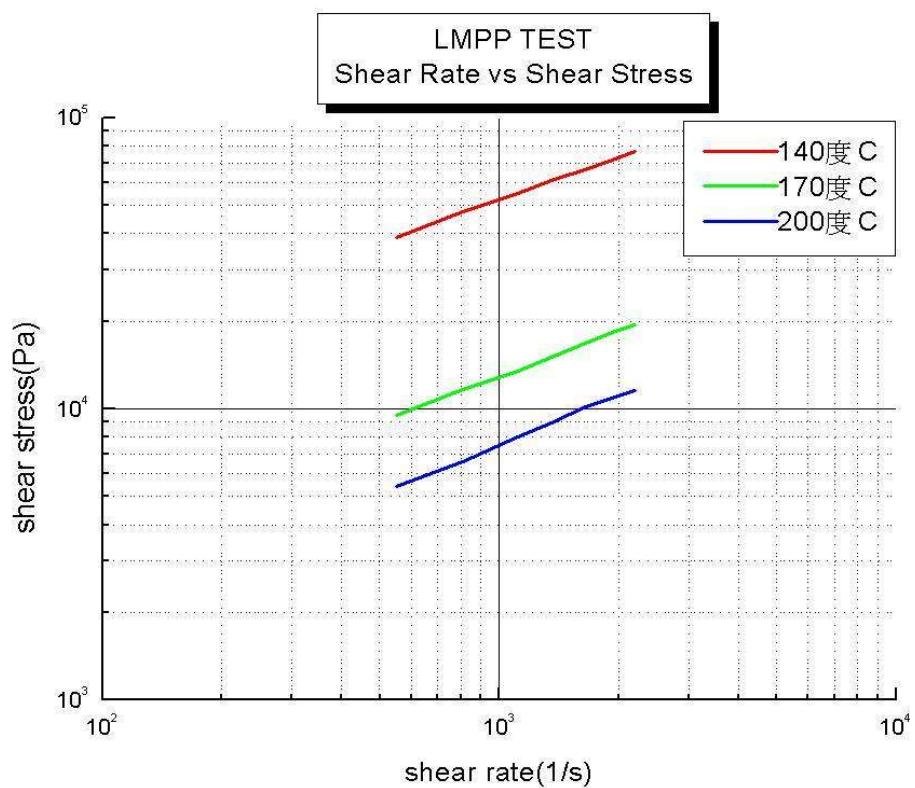
LDPE 之 shear rate vs shear stress



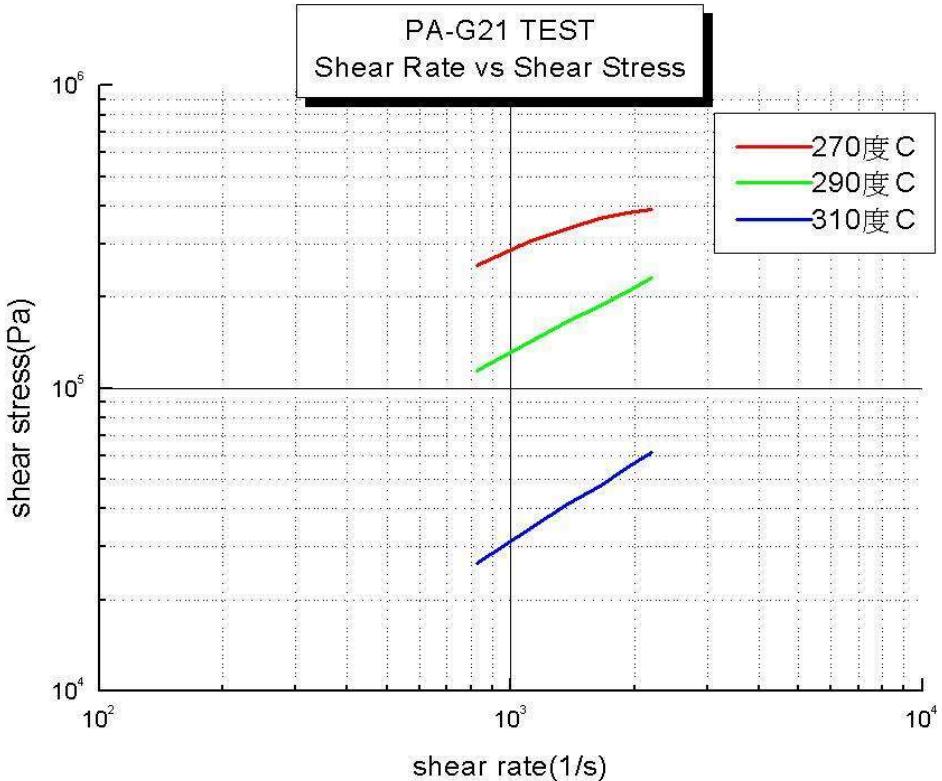
LMPE 之 shear rate vs shear stress



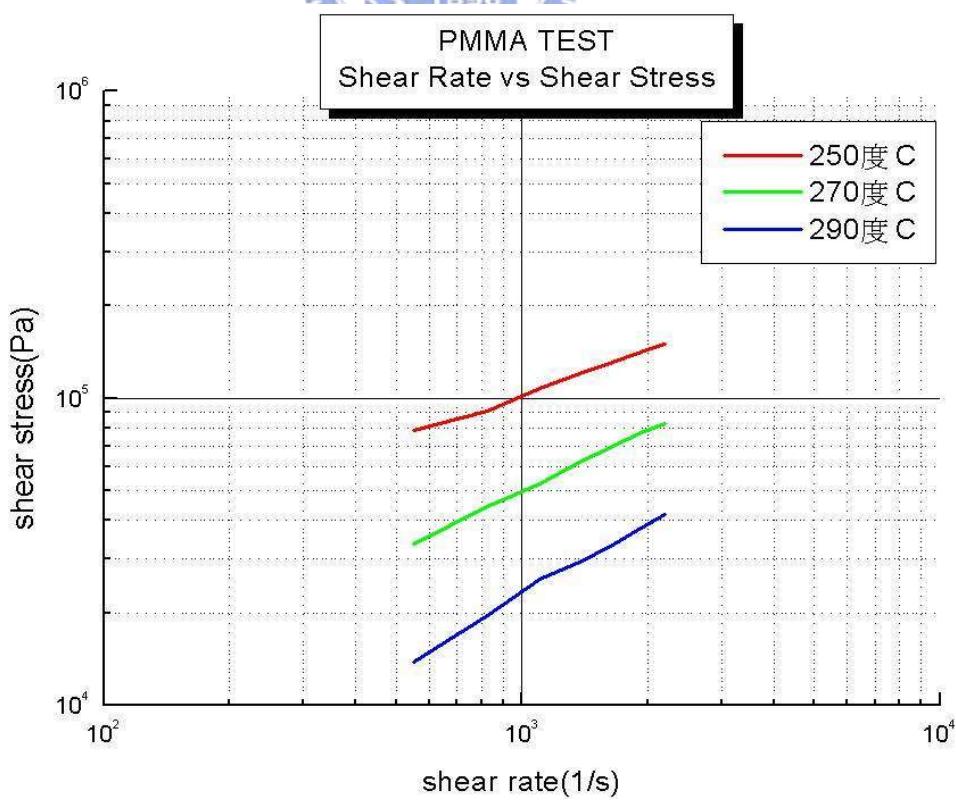
LMPP 之 Shear Rate vs Shear Stress



PA-G21 之 Shear Rate vs Shear Stress



PMMA 之 Shear Rate vs Shear Stress



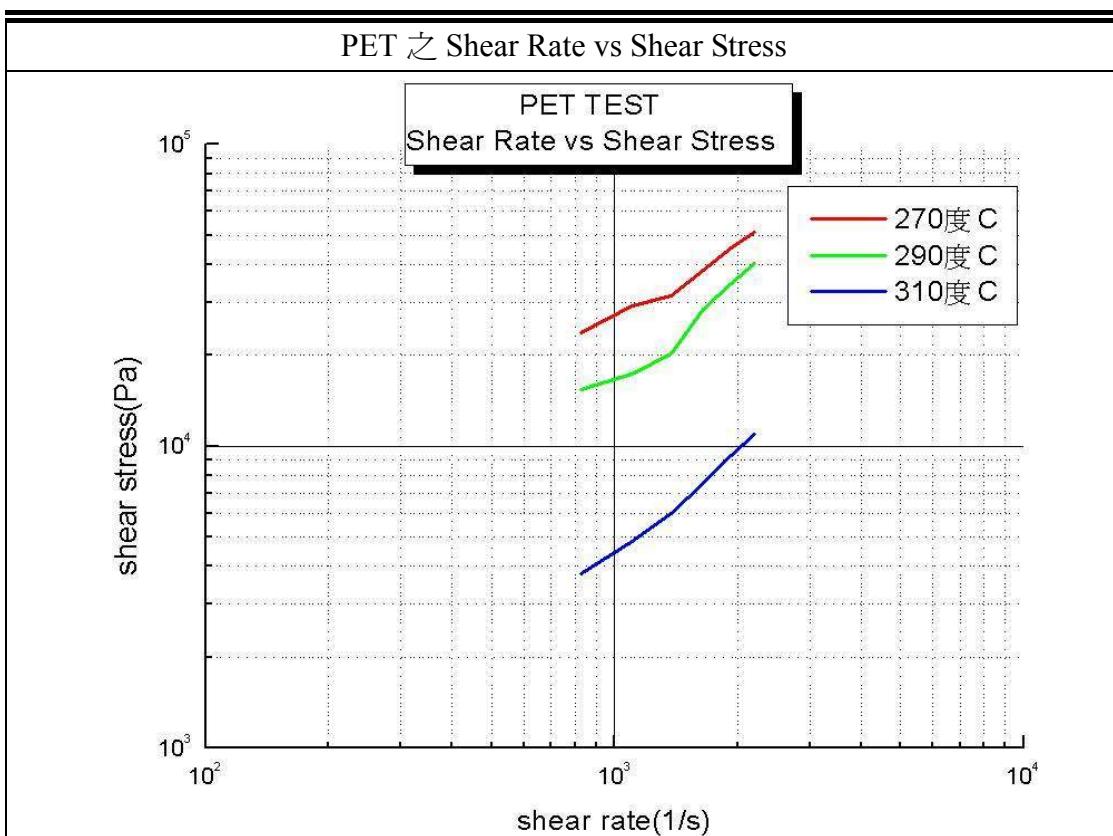
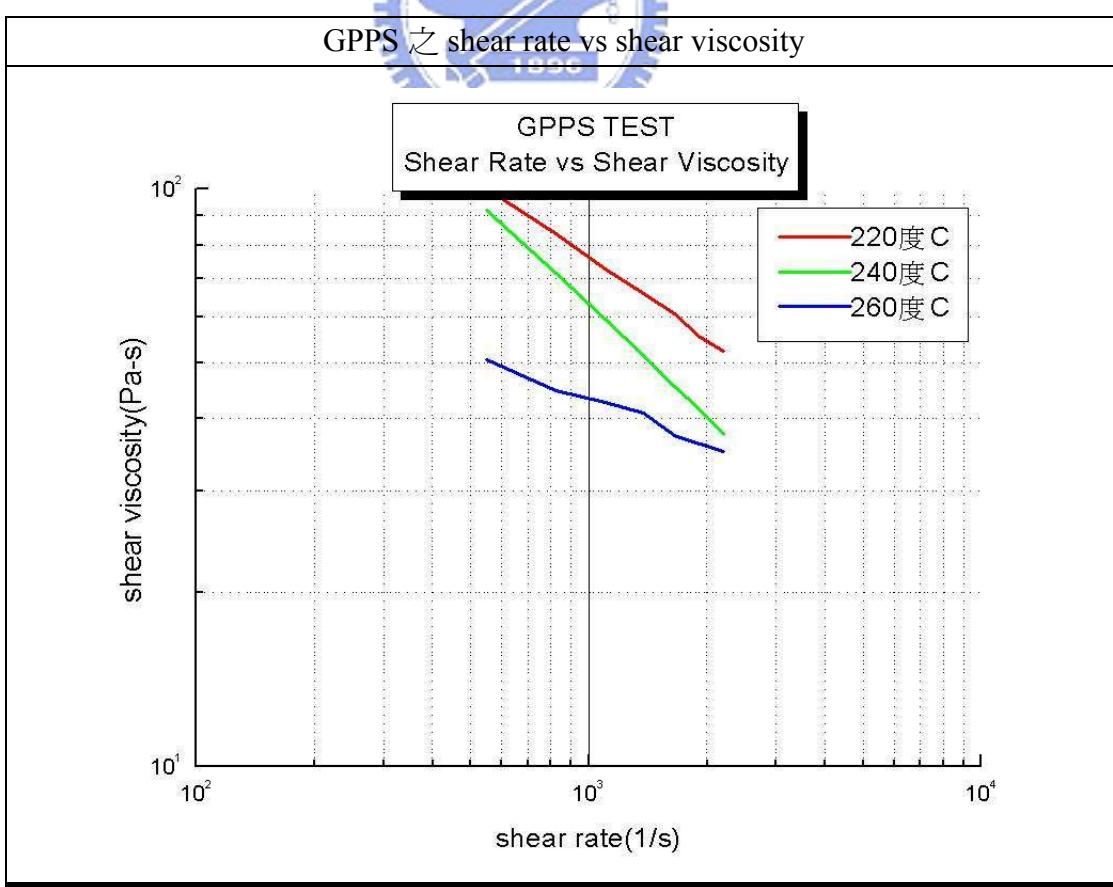
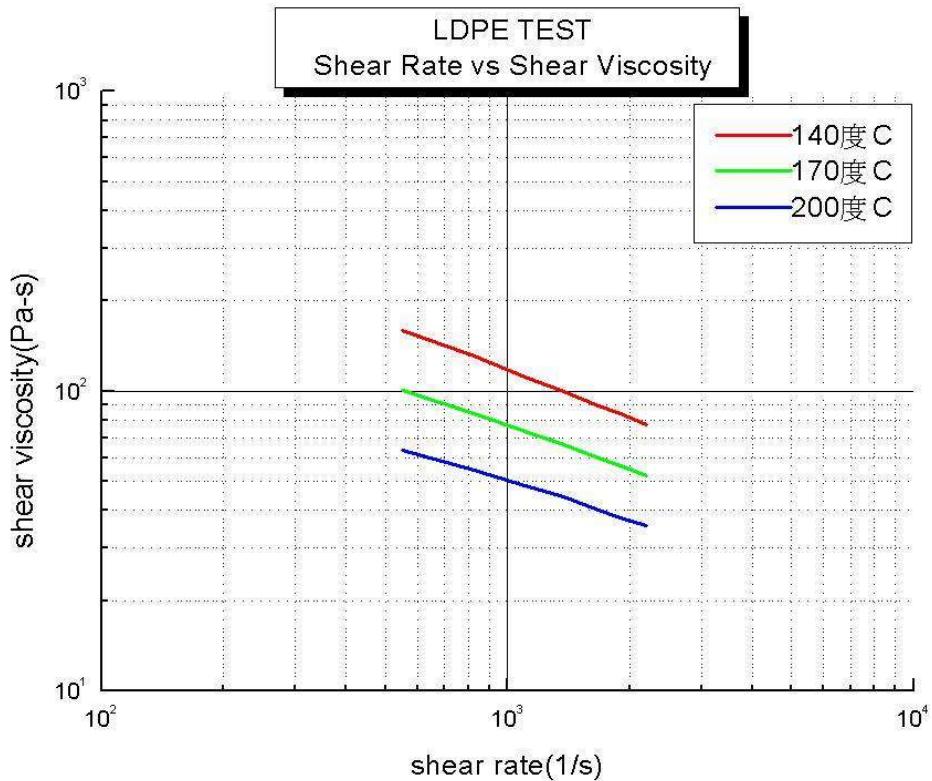


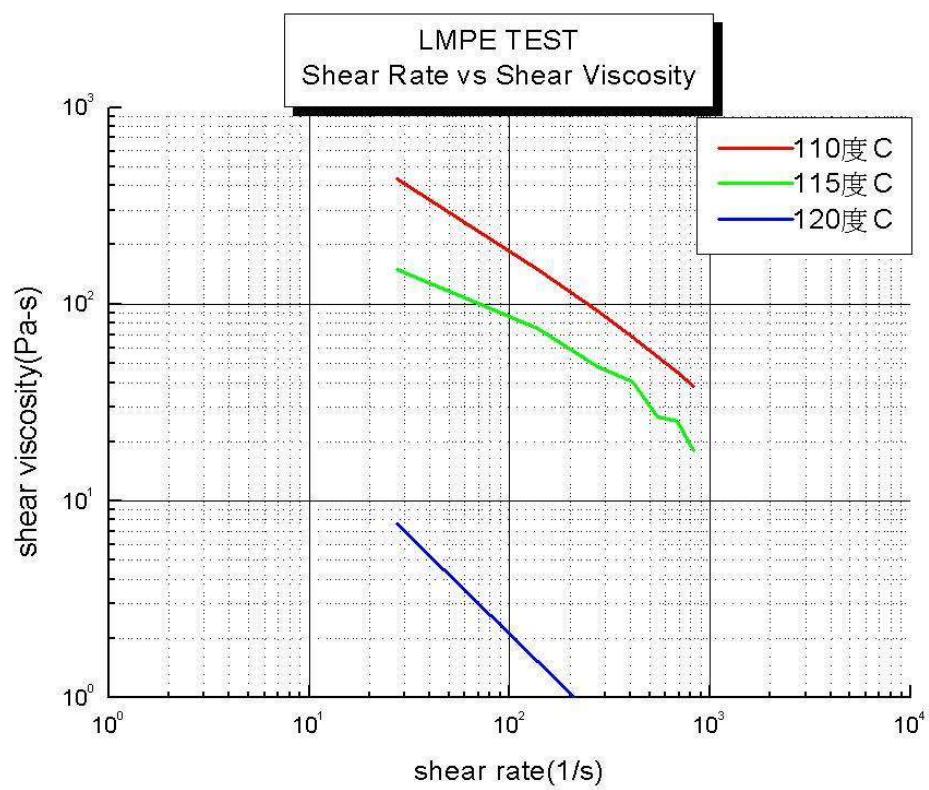
圖 3.20 各黏結劑之 Shear Rate vs Shear Stress



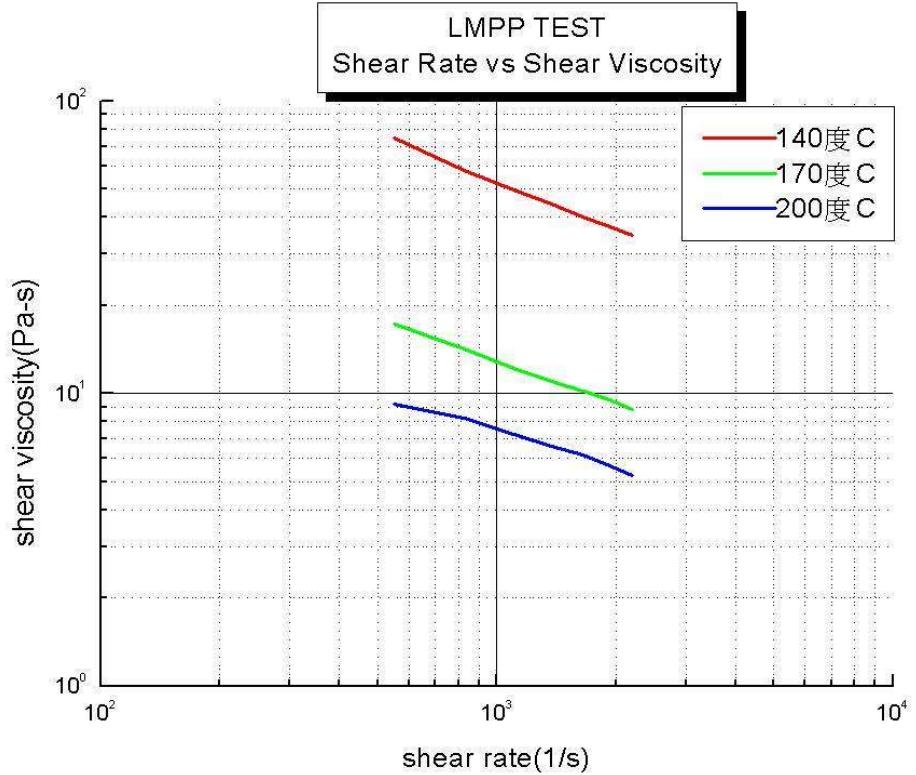
LDPE 之 shear rate vs shear viscosity



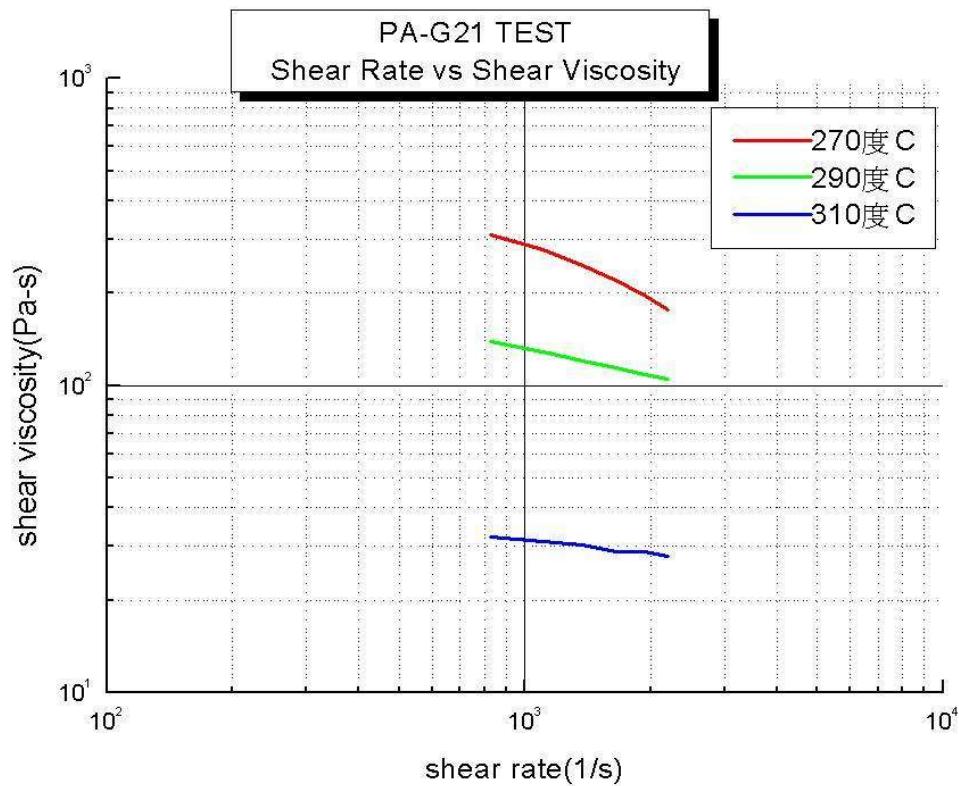
LMPE 之 shear rate vs shear viscosity



LMPP 之 Shear Rate vs Shear Viscosity



PA-G21 之 Shear Rate vs Shear Viscosity



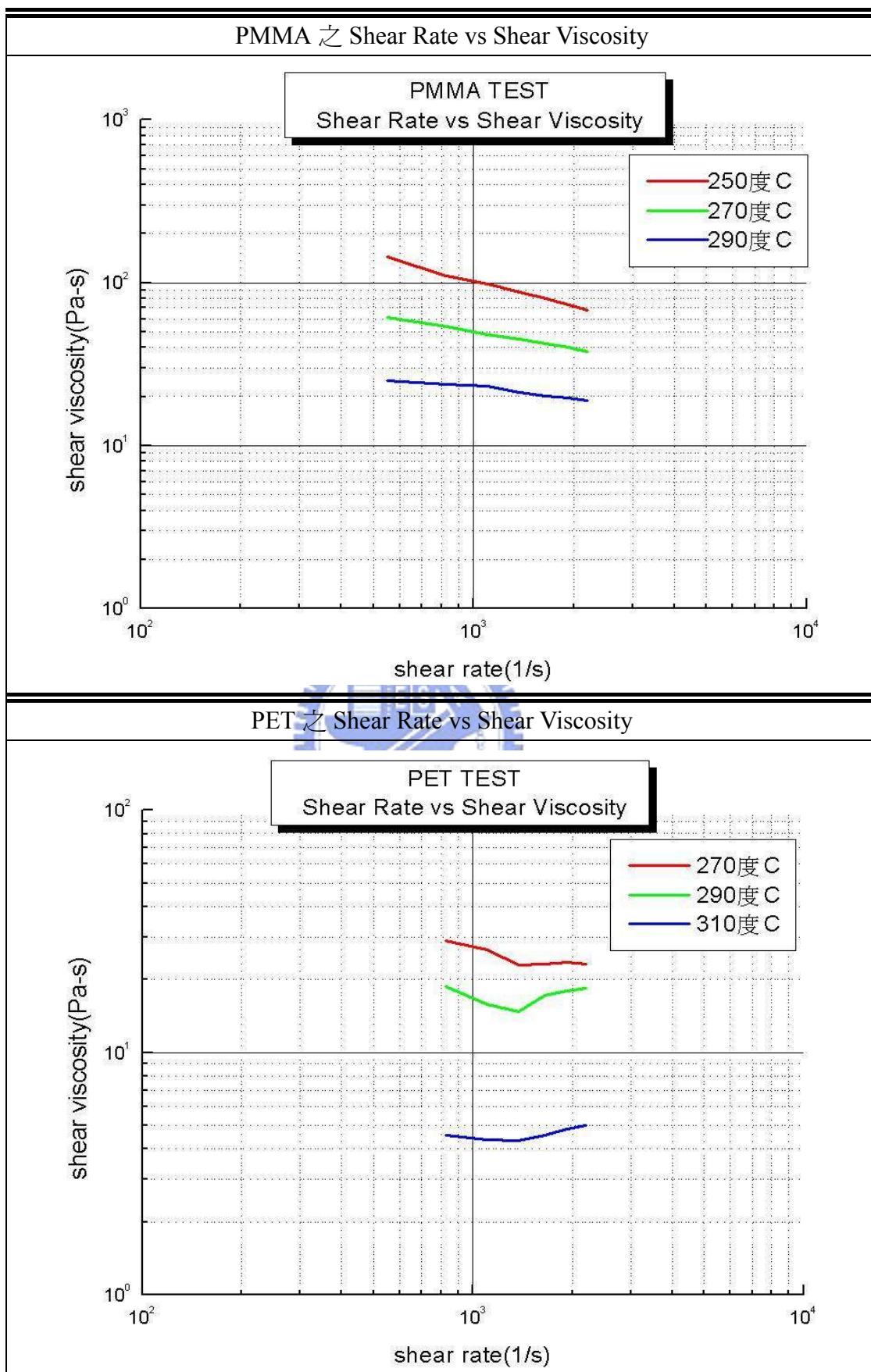


圖 3.21 各黏結劑之 Shear Rate vs Shear Viscosity

表 3.1 氧化鋯陶瓷粉末特性

Properties	data
Sintered density (g/cm ³)	6.06
Average Particle diameter(μ m)*1	0.35
Average Particle diameter(μ m)*2	0.56
BET specific surface area(m ² /g)	9.2
Bending strength(MPa)	1100
Fracture toughness(MN/m)	6
Hardness(GPa)	12.5

*1. Sedigraph 5100 *2. Microtrac 3000

表 3.2 主黏結劑之各成份的特性

材料名稱 特性項目	LDPE	LMPE	LMPP	PS
重覆單體	CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =CH ₂	CH ₈ =CH ₈	C ₆ H ₅ CH=CH ₂
融化溫度 T _m (°C)	104	109~118	164~170	131~165
製造商	台塑烯 TAISOX	三井化學 HI-WAX	Eastman Chemical	高福化學

表 3.3 次黏結劑、潤滑劑與可塑劑

材料名稱 特性項目	石蠟 (Paraffin)	硬脂酸 (Stearic Acid)	苯二甲酸二乙酯 (DEP)
化學式	C _n H _{2n+2}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
融化溫度 T _m (°C)	68~70°C	68~71°C	沸點 296°C
製造商	和光純藥工業株 式會社	和光純藥工業株 式會社	東京化成工業株 式會社

表 3.4 實驗裝置規格總覽

裝置 項目	混練裝置	射出成形機台	數據擷取系統
機體型號 & 規格	無 (巨鋼企業)	Hs-06,200W, 鎖模力 20 噸, 射出量 7c.c./shot	GW insruNet 100 #iNet-100 (三聯科技)
作動方式	螺桿推進	推桿推進	 <ul style="list-style-type: none"> ● 壓力傳送器 1. 型號 PVL-200KD (KYOWA) 2. 容量 200kgf/cm² 3. 定格出力 4.998V 4. 電源供應 DC12V/30mA
驅動裝置	油壓馬達 12rpm OMP315(Danfoss)	之前為手動 目前以油壓缸 d30mm×s100mm Pmax : 70kgf/cm ² (ASHUN)	
動力來源	油壓幫浦 PA2RD66 No 604 (NIHON SPINDLE MFC.CO,LTD-made in Japan)	之前為手動 目前以可變式輪葉 油壓幫浦 HVP-F-30-A3 (ASHUN)	<ul style="list-style-type: none"> ● 電子式位移計須 外加訊號轉換器 1. 型號 LTM200s (GEFRAN) 2. 規格 LIN ± 0.05% R5KΩ
溫控方式	四組式溫控器 (自製)	兩組式溫控器 (SHINKO SELLBIC CO.,LTD) & 兩組 式溫控器(自製)	
加熱裝置	加熱環四片 220V/700W Φ68×L100mm	加熱棒四支 110V/200W Φ6 & Φ8×L80mm	

表 3.5 維克氏硬度機規格

規格項目		FM-700
實驗荷重	A type	gf: 10 25 50 100 200 500 1000
荷重機構		自動負荷—保持—解除 方式
荷重負荷		速度 50 $\mu\text{m/sec}$
荷重保持時間		5~99sec
壓子→鏡頭切換機構		自動
鑽石壓子		標準:維克氏(HV)壓子
物鏡		標準: $\times 50$ & $\times 10$ 各一只
接眼目鏡		$\times 10$ 一只
計測 顯微鏡	型式	電子式
	最大計測長	$\times 100$ 的場合: 850 μm / $\times 500$ 的場合: 170 μm
	最小刻度	數字顯示: 0.1 μm ($\times 500$ 場合)
X-Y 載物台	型式	手動
	尺寸	100×100mm
	最大移動量	(X)25×(Y)25mm
	最小刻度	1/100mm
精密夾鉗	最大長度	50mm
CPU 搭載測定參數		HV.HK.HBS.HBW 及 Kc(破壞韌性值)
硬度換算機能		SAE(J-417b).ASTM(E-140)規定換算值

/資料來源/台灣中澤股份有限公司(Taiwan Nakazawa co., Ltd.)

表 3.6 陶瓷粉末與黏結劑之比例配方

陶瓷粉末與黏結劑		配方 Z1 (50-50)		配方 Z1 (52-48)		配方 Z2 (50-50)		配方 Z2 (52-48)		配方 Z3 (50-50)		配方 Z3' (50-50)		配方 Z5 (50-50)		配方 Z6 (50-50)	
		比例配方 比(%)	體積 (g)	體積 比(%)	重量 (g)	體積 比(%)	重量 (g)	體積 比(%)	重量 (g)	體積 比(%)	重量 (g)	體積 比(%)	重量 (g)	體積 比(%)	重量 (g)	體積 比(%)	重量 (g)
氧化鋯粉	50	909	52	985	50	606	52	657	50	909	50	606	50	606	50	50	758
黏 結 劑	LDPE	50	34.7	48	34.7	50	23.1	48	23.1	50	-	50	-	50	-	50	-
	LMPE		36.6		36.6		-		-		35.9		23.1		23.1		14.6
	LMPP		33.6		33.6		44.8		44.8		34.8		22.4		22.4		14.2
	PS		-		-		-		-		37.0		23.9		-		-
	石蠟		20.5		20.5		13.7		13.7		20.5		13.7		13.7		17.1
	硬脂酸		13.7		13.7		9.13		9.13		13.7		9.13		9.13		11.4
	DEP		-		-		-		-		2.8		-		2.8		6.5
	PA-G21		-		-		-		-		-		-		-		33.2
	PMMA		-		-		-		-		-		-		-		33.5
	PET		-		-		-		-		-		-		30.6		-
備註	混練成功	混練成功	混練成功	混練成功	混練成功	混練成功	混練成功	混練成功	混練失敗	混練失敗							

/試藥之熔化溫度/

LDPE:熔化溫度 104°C

LMPE:熔化溫度 109~118°C

LMPP:熔化溫度 164~170°C

PS:熔化溫度 131~165°C

石蠟:熔化溫度 68~70°C

硬脂酸:熔化溫度 68~70°C

DEP:沸點溫度 296°C

PA-G21：玻璃轉化溫度 125°C，加工溫度 245~265°C

PMMA：熔化溫度 240~250°C

PET：熔化溫度 255~256°C



第四章 實驗結果與討論

4-1 各階段製程之結果

本研究探討平板型、銷孔型、L型(90° 彎角形狀)及銷孔與L型之綜合體的陶瓷元件的收縮特性，包括射出、脫脂及燒結過程的操控參數的影響。先以平板型之成品嘗試找出最佳的成形溫度參數、脫脂及燒結條件，再以銷孔型、L型及L+銷孔型的成形參數上，控制油壓系統來改變射速及射壓，試找出最佳的成形條件；同時以日本某公司的材料配方作為對照組，分別調查各種材料配方的成形可能性與各階段之缺陷發生狀況，並以CCD顯微鏡及數位游標尺進行收縮率量測，進一步探討各配方的收縮特性，以及分別量測出密度、硬度和三點彎曲強度，試找出成形中的關鍵特性，並期找出最佳的配方。

4-1-1 各階段製程之成品及其缺陷

(1)射出成形階段：

針對自行混練的六種配方及對照組配方，依各自最佳的料溫及模溫條件，分別進行四種不同成形狀的成形，並觀察是否有缺陷。以下為結果的統整：

配方\形狀	平板型	銷孔型	L型	L+銷孔型
廠商(50-50)	○	○	○	○
Z1(50-50)	○	○	X	X
Z1(52-48)	○	○	X	X
Z2(50-50)	○	○	○	○
Z2(52-48)	○	○	X	X
Z3'(50-50)	○	○	X	X
Z3(50-50)	X	X	X	X

註：配方(粉末體積比例-黏結劑體積比例)；○表成功，X表失敗\斷裂

在第一階段則先以手動操作射出平板型生胚，試找出最適當的料溫與模溫，以確保所調配的混料足以成形，第二階段再控制射壓、射速及料溫(如表 4.1 各形狀生胚之成形參數情形)，而最佳模溫皆控制在 40°C，來改善第一階段生胚產生的缺陷，並了解各配方成形收縮率之情況，而表 4.2 為各配方進行射出成形後的生胚。

此階段以手動射出的平板型生胚，缺陷多半為斷裂與短射且生胚表面有些許裂痕的情況，其原因可能為模溫太低、射壓不穩定所導致；而銷孔型生胚在成形中的頂出步驟因模溫較低使生胚不易脫離模具而導致斷裂；L 型及 L+銷孔型因模具的幾何形狀(應力集中的影響)、模溫過低及配方本身的特性(不一致收縮率的影響)所造成斷裂，而表 4.3 為射出階段產生的缺陷並提出解決方法。

(2)脫脂階段：

將射出成形的生胚置於熱風循環電氣高溫爐進行脫脂，再從脫脂後產生的缺陷及燒結後可能的缺陷，並根據 TGA 分析過後的溫度曲線，來改變脫脂過程的升溫速率來調整升溫速率，使成品的裂痕及翹曲之缺陷減至最低，而表 4.4 為配方之脫脂後的半成品。

此階段的缺陷多半因半成品上方有風的流通，溫度較低使收縮率較小，下方則面積完全接觸托盤，溫度較高使收縮率較大，導致收縮率不同而產生翹曲現象，有時也會出現裂痕；此外，因脫脂爐為熱風循環式的高溫爐，其排氣速率比吹風口之進氣速率慢，而無法快速帶走殘餘焦碳(char)，而附著在背風口表面上，會呈現一些黑黑的斑點，而表 4.5 為脫脂階段產生的缺陷並提出解決方法。

(3)燒結階段：

將脫脂後的半成品另置於落地式超高溫電氣高溫爐進行燒結，再從燒結後產生的缺陷來調整升溫條件，嘗試使成品缺陷減至最低，而表 4.6 為各配方之燒結後的成品。

此階段的缺陷多半各種配方會有特殊的顏色，且有些含有金屬的小白斑點及脫脂後留下來的黃褐色斑點的殘餘焦碳；而含有銷孔的成品，由於銷棒阻礙混料流動行進方向，而產生一些不規則流動，造成粉粒配向在

此處有所改變，在銷孔處之寬度方向呈現收縮率些微變大，以及有些成品有細微的流痕且其中間略為凹陷的現象，有些則是在成品端部附近有小裂痕的情形，有些則有翹曲的現象；L型 90°彎角處也略往內彎，由於粉末顆粒定向及收縮率不一樣的影響而導致此情況，且由於脫脂爐排氣速率比吹風口之進氣速率慢，而無法快速帶走殘餘焦碳，在 90°彎角內側有殘留焦炭集中；L+銷孔型之成品，皆有銷孔型及 L型成品的缺陷存在，而表 4.7 為燒結階段產生的缺陷和可能的解決方法。但由於儀器的有限功能而無法完全改善燒結完的成品顏色差異及表面上的斑點。

4-1-2 收縮率的結果與分析

本實驗將射出成形的生胚及燒結後的成品於 CCD 顯微鏡及數位游標尺量測各方向的尺寸，並與模穴尺寸比較，其中寬度與高度方向的收縮率是從澆口到端部分三或六個位置量測，將量測結果利用公式(3.1)求出線收縮率，並進行統計與結果分析如表 4.8，再將燒結後成品的三方向線收縮率利用下述公式(4.1)算出理論體積收縮率，分析統計於表 4.9。而由於脫脂後的半成品很容易脆裂，故不量測此階段的尺寸收縮。

$$S = \Delta V/V = 1 - [(L - \Delta L)/L]^3 \doteq 1 - S_1 S_2 S_3 \quad (4.1)$$

V 為模具總體積； ΔV 為製品實際量測體積

L 為模具長度量； ΔL 為製品實際量測長度

S 為理論體積收縮率； S_1 =長度方向之線收縮率

S_2 =寬度方向之線收縮率； S_3 =高度方向之線收縮率

其分析結果，提出以下幾點：

(1)射出階段

1. 因手動射出機的鎖模力不足，在射出成形時，模具會稍微被撐開，使生胚之高度方向的收縮率呈負值，故高度方向的收縮率參考性不高。

2.由 L 型、銷孔型及 L+銷孔型生胚的收縮率統計圖，可知射速越小，收縮率有越來越小的趨勢，且寬度方向的收縮率更平均；而在 L+銷孔型的收縮統計圖可知射壓越大，收縮率也有越來越小的趨勢。

3.由 L 型生胚之寬度方向收縮率統計圖，可知收縮率從澆口至下端部略微線性增加，表示混料受剪切作用而導致粉末流至下端部越少；但在 L+銷孔型生胚的寬度收縮統計圖可知在銷孔附近的收縮率略微平均，與 L 型的略微線性增加有點不同，因銷孔處在成形時，銷棒阻礙混料前進而造成一些擾流，而造成此現象。

(2)燒結階段

1.依粉粒配向理論而言，寬度方向的線收縮率應該比長度方向的線收縮大，但由各形狀燒結成品的線收縮率結果，得知寬度方向的平均線收縮率比長度方向的平均線收縮率略小，推測流動造成剪切作用及長度對寬度的比值約有 6.5，故剪切作用受阻礙物使得前半段粉粒配向則垂直混料前進方向，而造成燒結後與理論的差異(如圖 4.1 粉粒配向示意圖)。

2.與對照組做收縮率比較時，Z2(50-50)在射出成形後的生胚收縮率略大一些，而在燒結後的成品線收縮率及體積收縮率卻比對照組佳(小)，其原因應該是於脫脂、燒結過程中，對照組之材料成份較能均勻地使氧化鋯粉末緻密化，從 TGA 熱重分析上亦可得知。

3.由銷孔型及 L+銷孔型燒結體的寬度方向收縮率統計圖，可知射速越小，造成銷孔後半段的收縮率有趨緩的情形，因剪切力作用隨射速越小影響就越小；但在 L+銷孔型的 90° 彎角過後收縮率又因流動方向急速轉彎，造成再次的剪切作用及粉粒配向影響，導致收縮率又逐漸增加。

4.L+銷孔型燒結體的收縮率統計圖與射出生胚的收縮率統計圖一樣，皆可知射壓越大，收縮率越小，因保壓壓力較大，以較大的壓力下持續填壓，使混料於模穴中更為緊密結合。

4-2 密度的量測結果

根據阿基米德原理再自行架設一套量測系統，並假設水的密度為1.00g/ml，量測出每個形狀之各種配方的密度值，其密度量測的結果記錄於表 4.10。而數據顯示對照組的密度比自行混練的配方都還要大，故可知對照組的生胚經脫脂、燒結過程後會較為緻密，亦與體積收縮率相符合。

4-3 硬度的量測結果

本實驗利用系上的維氏硬度計將燒結後的燒結體分三個位置做硬度測試，以負荷 300gf 和時間維持 15 秒作測試，其硬度量測的結果記錄於表 4.10。而數據顯示出銷孔前、後端的硬度有些規律性，銷孔型的銷孔前端硬度大於銷孔後端，而 L+銷孔型則反之，亦可得知銷棒會阻礙混料的前進，使粉末會蓄積在銷孔前端，而 L+銷孔型則是成形充填保壓期間，仍有空間持續帶動積蓄於銷孔前端的粉末前進，故後端硬度會變大。

4-4 三點彎曲測試結果

利用系上複合材料結構實驗室電腦伺服控制材料試驗機，再根據 ASTM D790 之測試規範，量測出每個形狀之各種配方之最大承受荷重病換算成能承受的最大應力值，其量測出的結果記錄於表 5.11。而數據顯示，平板型的對照組所能承受的應力值約為配方 Z2(50-50)的燒結體 3 倍；L 型的測試結果則射速越小，能承受應力值越大；銷孔型測試結果，可知具有銷孔的測試結果能承受負荷皆小於沒有銷孔的燒結體，但此能承受的應力值卻反之，且射速為 280mm/s 會有較佳的抗彎強度；另外，L+銷孔型測試結果，可知射壓越大，能承受應力值越小。由上述亦可得知，收縮率與緻密度關係可直接反應於抗彎強度，但有銷孔形狀的燒結體則較無直接關係，而是射速適中為最佳。

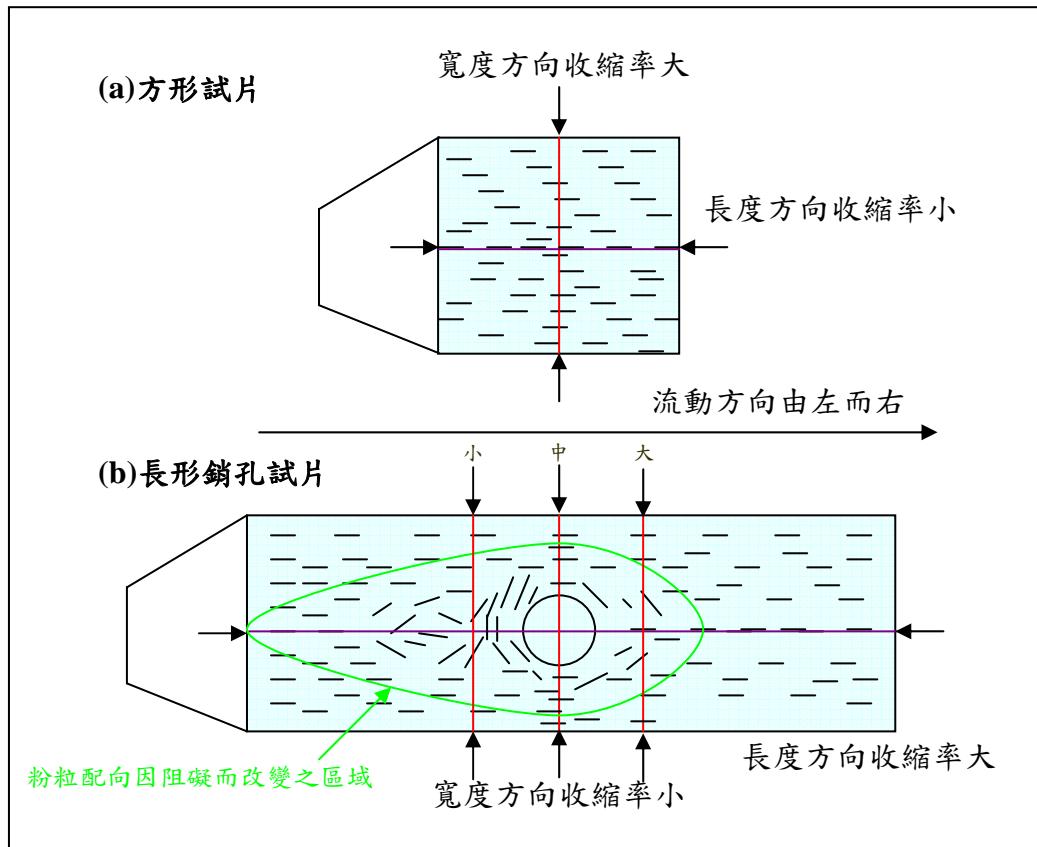


圖 4.1 粉粒配向示意圖

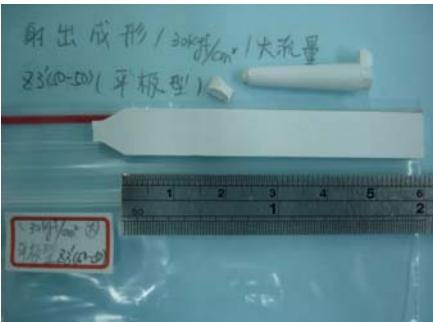
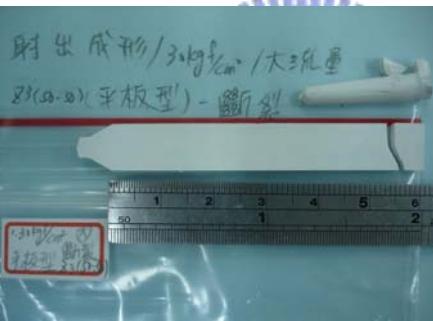
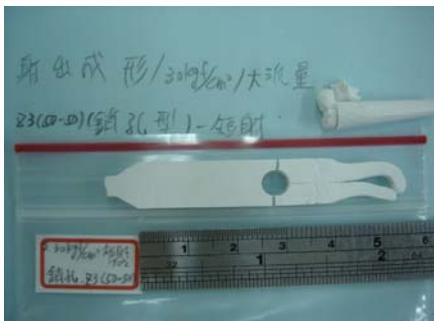
表 4.1 各形狀生胚之成形參數情形

平板型							
材料	廠商 (50-50)	Z1 (50-50)	Z1 (52-48)	Z2 (50-50)	Z2 (52-48)	Z3' (50-50)	Z3 (50-50)
壓力(流量)	料溫 170°C	料溫 170°C	料溫 170°C	料溫 180°C	料溫 185°C	料溫 190°C	料溫 190°C
	手動射出	OK	OK	OK	OK	OK	OK
銷孔型(模溫 40°C)							
30kgf (大:315mm/s)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	短射
30kgf (中:300mm/s)	OK	OK	OK	OK	OK	斷裂	斷裂
30kgf (小:215mm/s)	OK	OK	OK	OK	短射	斷裂	短射
L型(模溫 40°C)							
30kgf(大) 310mm/s	-	斷裂	斷裂	OK	斷裂	斷裂	斷裂
30kgf(中) 280mm/s	-	斷裂	斷裂	OK	斷裂	斷裂	斷裂
30kgf(小) 215mm/s	OK	斷裂	斷裂	OK	斷裂	斷裂	斷裂
L+銷孔型(模溫 40°C)							
30kgf(大) 310mm/s	OK	斷裂	斷裂	OK	斷裂	斷裂	斷裂
30kgf(中) 280mm/s	OK	斷裂	斷裂	OK	短射	斷裂	斷裂
30kgf(小) 215mm/s	OK	斷裂	斷裂	短射	斷裂& 短射	斷裂	斷裂
40kgf(大) 310mm/s	-	-	-	OK	-	-	-
40kgf(中) 280mm/s	-	-	-	OK	-	-	-
40kgf(小) 250mm/s	-	-	-	OK	-	-	-

註：-表示未成形

表 4.2 各配方射出成形後之生胚

形狀 配方	平板型	銷孔型
對照組		
Z1(50-50)		
Z1(52-48)		
Z2(50-50)		

Z2(52-48)		
Z3'(50-50)		
Z3(50-50)		

形狀 配方	L 型	銷孔+L 型
對照組		

Z1(50-50)	<p>斷裂</p>	<p>斷裂</p>
Z1(52-48)	<p>斷裂</p>	<p>斷裂</p>
Z2(50-50)	<p>斷裂</p>	<p>斷裂</p>
Z2(52-48)	<p>斷裂</p>	<p>斷裂</p>

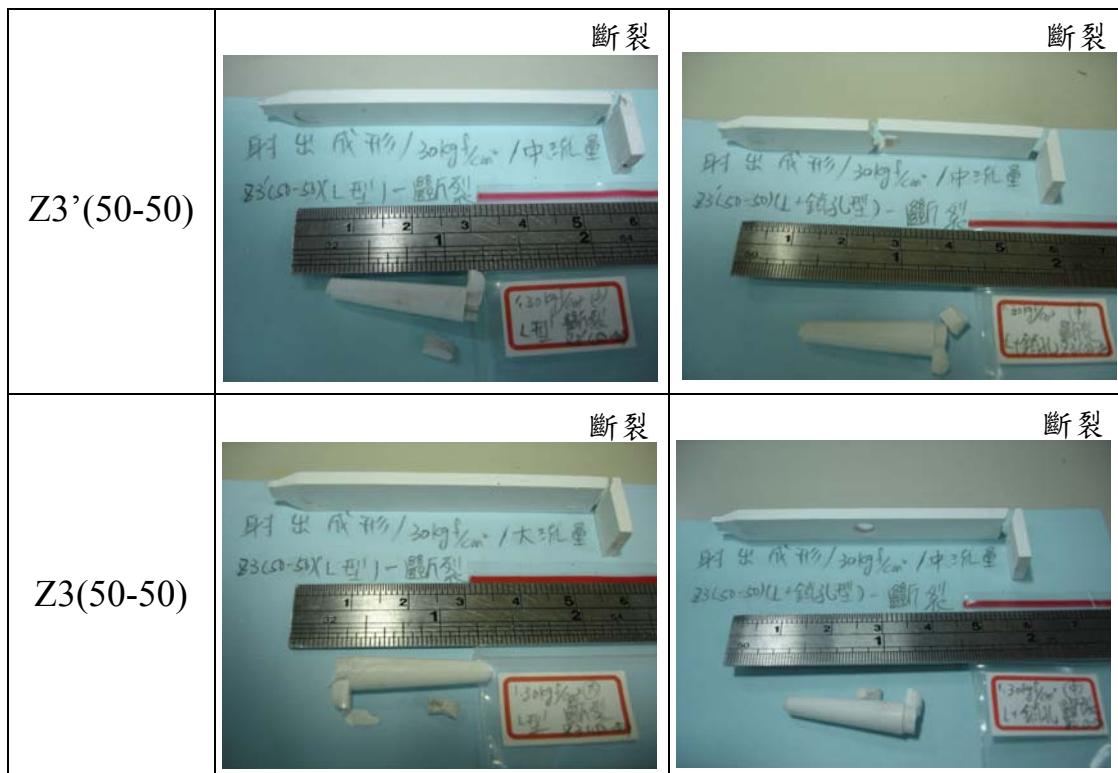
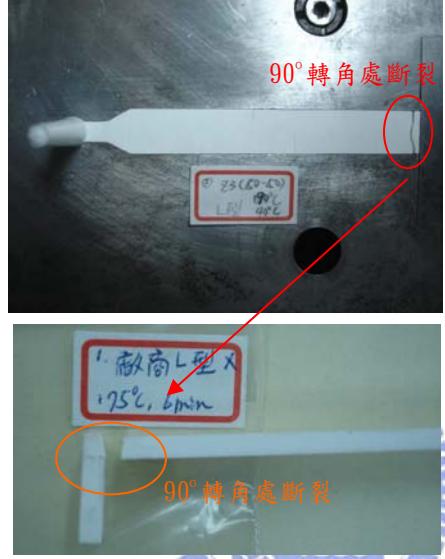


表 4.3 射出成形之缺陷與改善方法

	缺陷	解決方法
平板型		<p>如左圖，其缺陷有斷裂與短射且生胚表面有些許裂痕的情況，其原因可能為模溫太低、射壓不穩定所導致。故以提高模溫至40°C，且目前已架設油壓取代手動為主要動力來源，來穩定射壓與射速，缺陷情況已大為改善。</p>

銷孔型		<p>如左圖，其缺陷會於成形中的頂出步驟因模溫較低使生胚不易脫離模具而導致斷裂。故提高模溫且將中間的銷棒先行取出，再小心頂出生胚。</p>
L型	 	<p>如左圖，其斷裂缺陷因模具的幾何形狀(應力集中的影響)、模溫過低及配方本身的特性(收縮率的影響)所造成。以提高模溫至40°C為最佳成形溫度，以及調配較易成形的配方，來降低收縮率的影響。</p>
銷孔+L型		<p>如左圖，其斷裂與短射缺陷因模具的幾何形狀(應力集中的影響)、模溫過低及配方本身的特性(收縮率的影響)所造成。以提高模溫至40°C為最佳成形溫度，來降低收縮率的影響。</p>

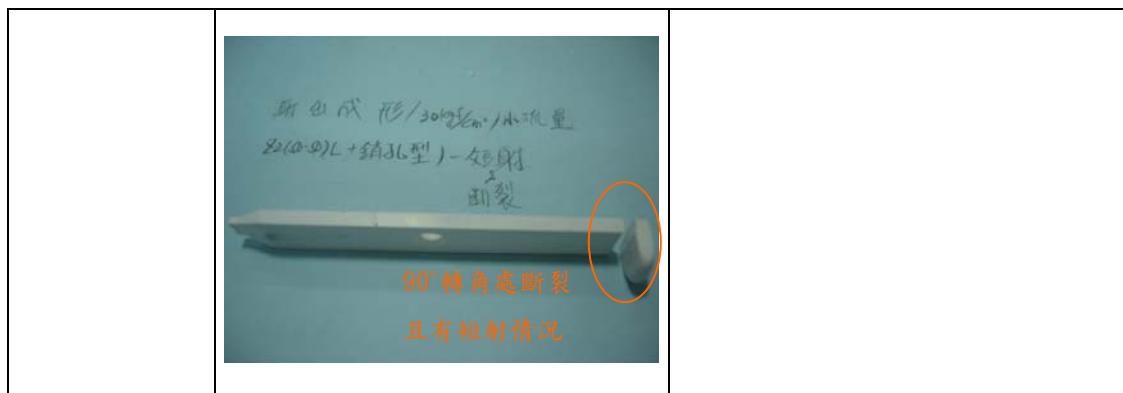


表 4.4 各配方脫脂後之半成品

配方 / 形狀	平板型	銷孔型
對照組		
Z1(50-50)		
Z1(52-48)		

Z2(50-50)		
Z2(52-48)		
Z3'(50-50)		
Z3(50-50)		因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。

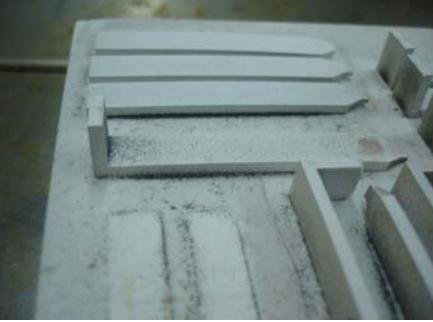
形狀 配方	L 型	銷孔+L 型
對照組		
Z1(50-50)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。
Z1(52-48)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。
Z2(50-50)		
Z2(52-48)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。
Z3'(50-50)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。
Z3(50-50)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂階段。

表 4.5 脫脂之缺陷與改善方法

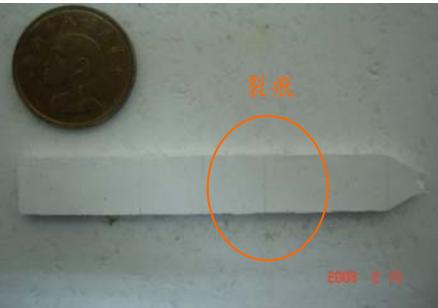
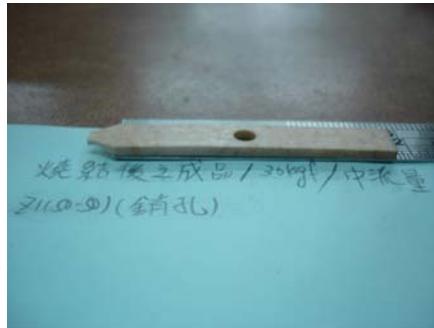
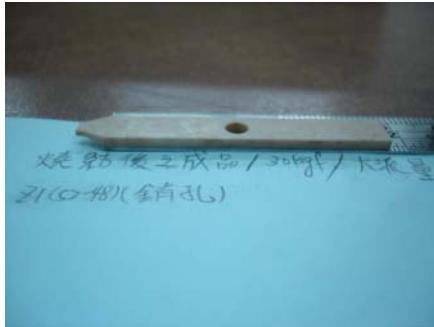
	缺陷	解決方法
平板型		<p>如左圖，經脫脂後，四種不同半成品的缺陷如下述：</p> <p>(1)因收縮率不同產生翹曲現象(因上層有風的流通，溫度較低使收縮率較小；而下層面積完全接觸托盤，溫度較高使收縮率較大)，有時會有裂痕出現。因此，根據各種材料的TGA分析，將幾段升溫速率降低，此兩者現象已改善良多。</p>
銷孔型		<p>(2)因脫脂爐為熱風循環式的高溫爐，其排氣速率比吹風口之進氣速率慢，而無法快速帶走殘餘焦碳(char)，而附著在背風口表面上，會呈現一些黑黑的斑點。故加裝抽氣裝置來加速抽風速率，但礙於設備的排氣孔太小，而無法完全改善。</p>
L型		
銷孔+L型		

表 4.6 各配方燒結後之成品

配方	形狀	平板型	銷孔型
對照組			
Z1(50-50)			
Z1(52-48)			
Z2(50-50)			

Z2(52-48)		
Z3'(50-50)		
Z3(50-50)		因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。

形狀 配方	L型	銷孔+L型
對照組		

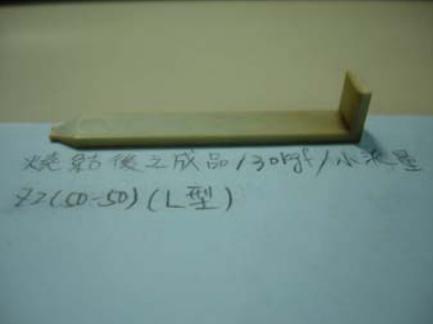
Z1(50-50)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。
Z1(52-48)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。
Z2(50-50)		
Z2(52-48)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。
Z3'(50-50)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。
Z3(50-50)	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。	因射出成形失敗，則無再繼續進行脫脂、燒結階段。

表 4.7 燒結之缺陷與改善方法

	缺陷	解決方法
平板型		<p>如左圖，將燒結後，四種不同形狀成品的缺陷如下述：</p> <p>(1)各種配方會有特殊的顏色，且有些含有金屬的小白斑點及黃褐色斑點的殘餘焦碳。故在混練及射出時，要盡量避免原料污染；而在脫脂時，嘗試改變擺設方式，儘可能使焦碳不附著於表面。</p>
銷孔型		<p>(2)含有銷孔的成品，在銷孔處之寬度方向呈現收縮率略微變大，可由燒結後之寬度收縮率統計觀察出來。以及有些成品有細微的流痕且其中間略為凹陷的現象；有些成品則在端部附近有小裂痕的現象；有些成品則有翹曲的現象，初步研判是由於銷棒阻礙混料流動行進方向，而產生一些不規則流動，造成粉粒配向在此處有所改變，而造成一些小缺陷。</p>

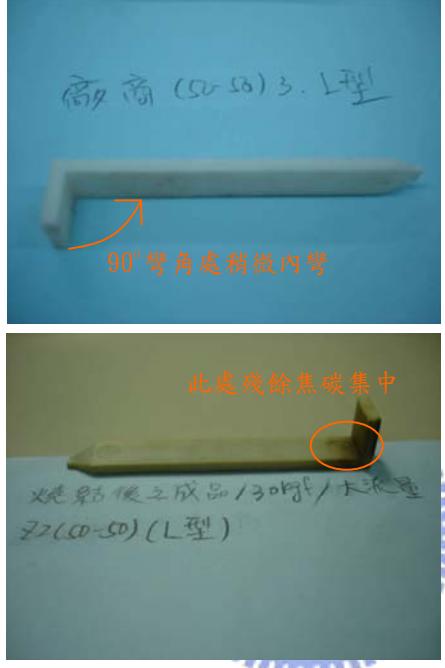
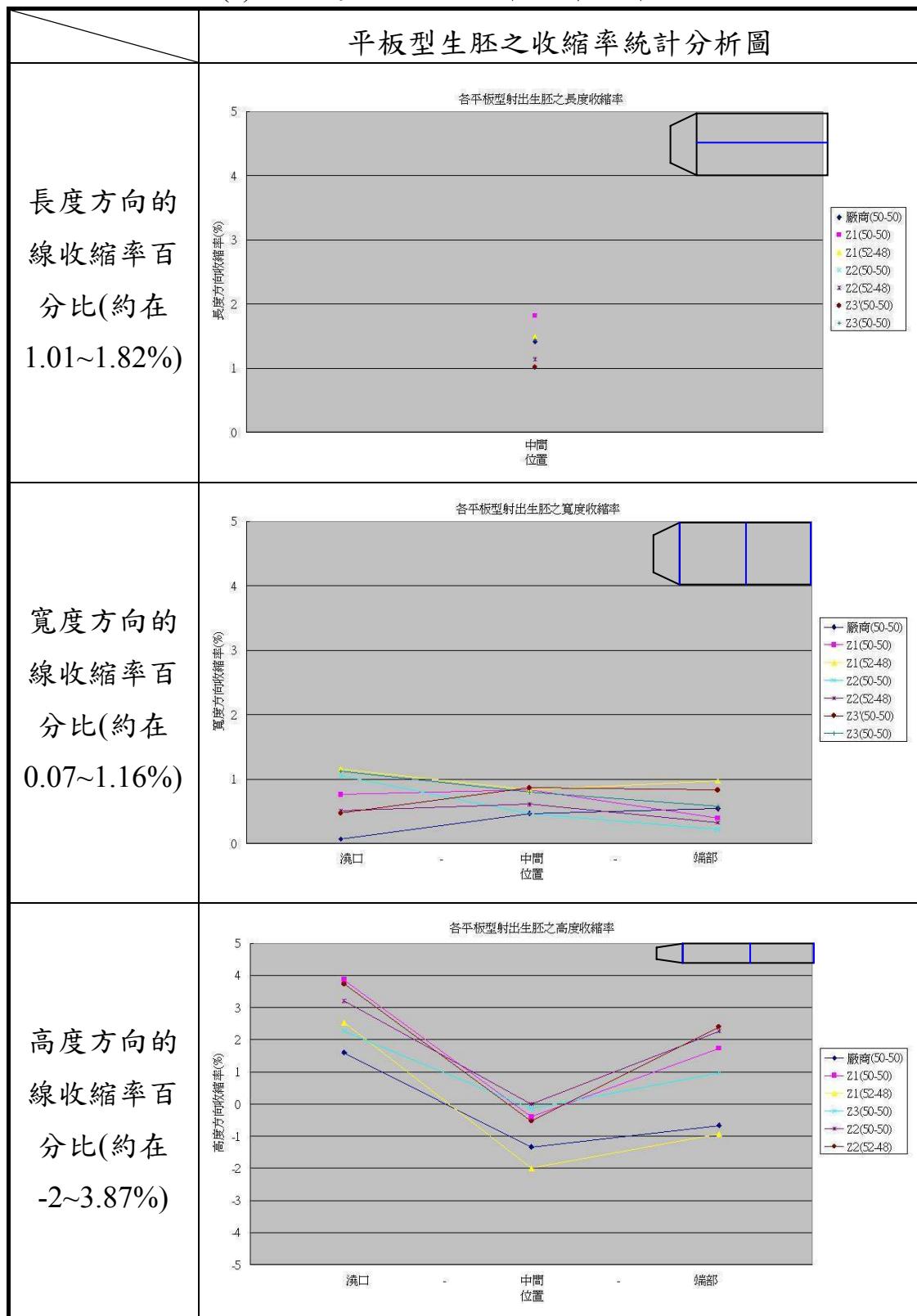
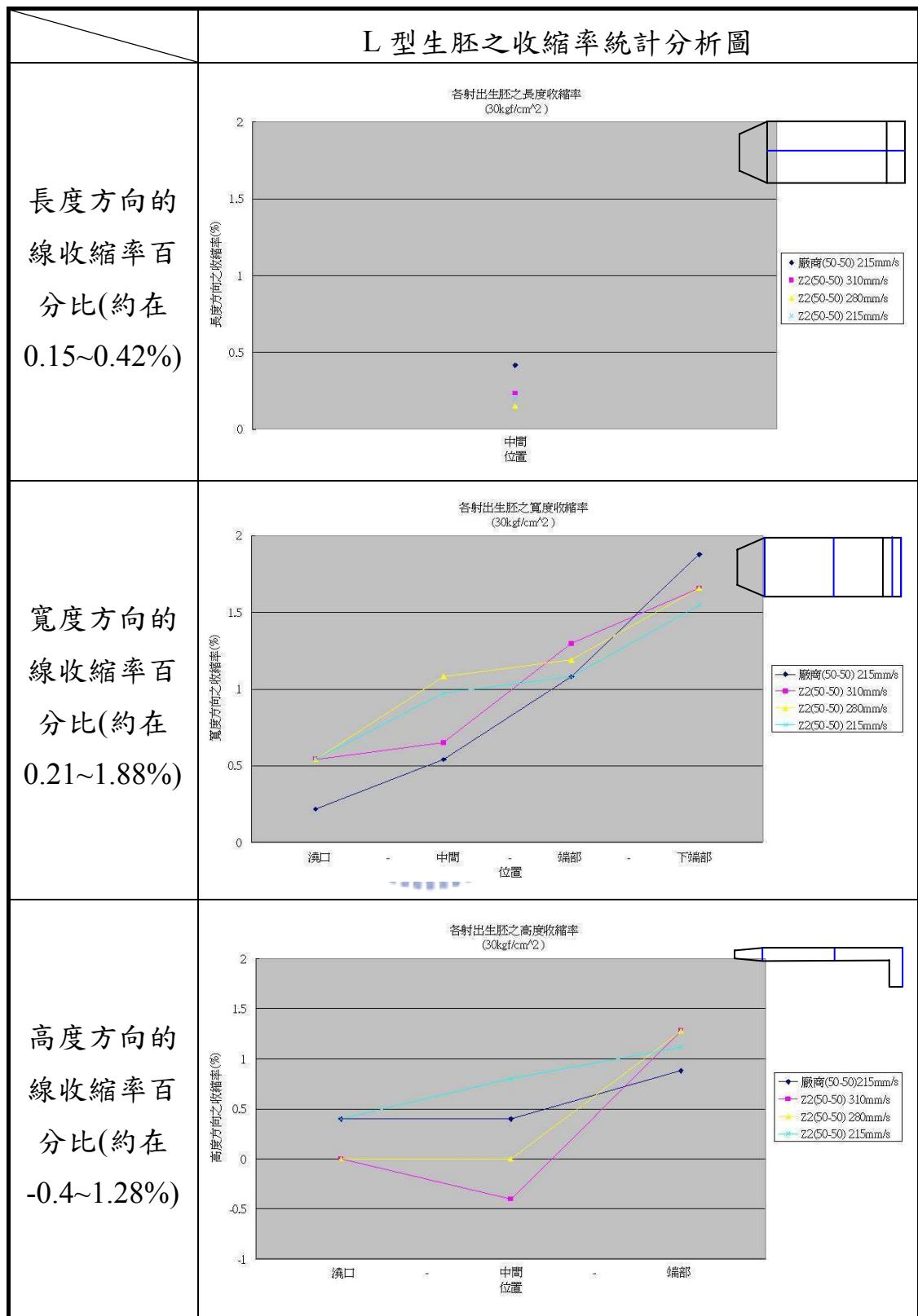
		<p>(3)L型 90°彎角處也略往內彎，由於粉末顆粒定向及收縮率不一樣的影響而導致這情況。且在 90°彎角內側有殘留焦炭集中的情形，因脫脂爐為熱風循環式的高溫爐，其排氣速率比吹風口之進氣速率慢，而無法快速帶走殘餘焦炭(char)。</p>
L型		<p>(4)L+銷孔型之成品，皆有以上銷孔型及L型成品的缺陷存在。</p>
銷孔+L型		

表 4.8 射出成形及燒結後之製品的線收縮率

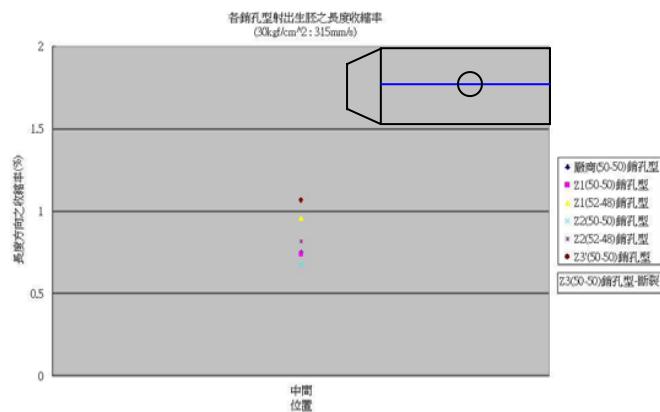
(a) 射出成形後之收縮率統計分析結果



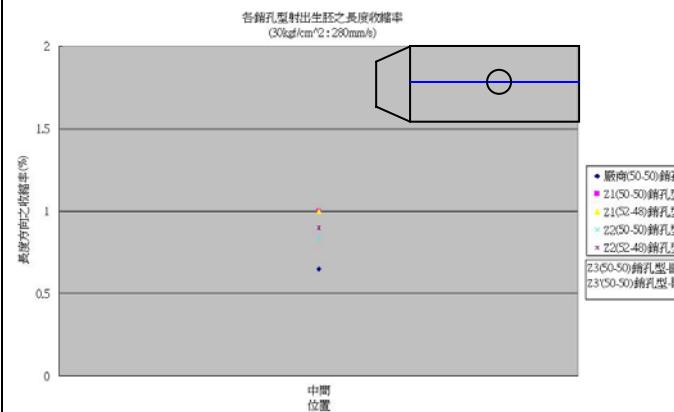


銷孔型生胚之收縮率統計分析圖

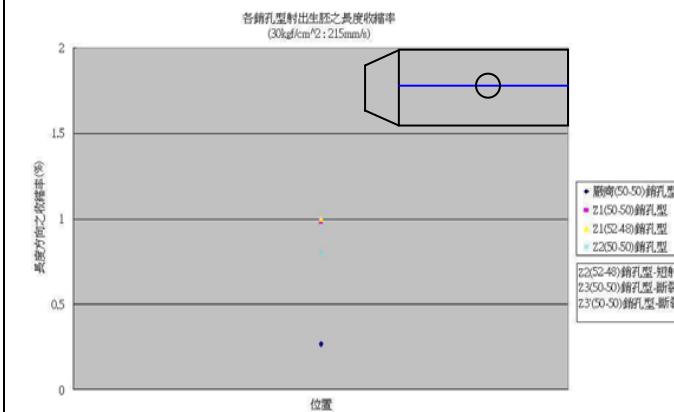
大流量(315mm/s)



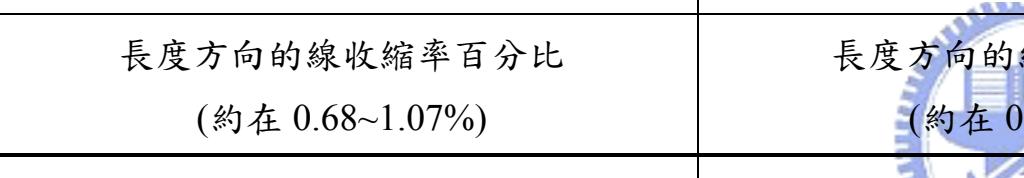
中流量(280mm/s)



小流量(215mm/s)



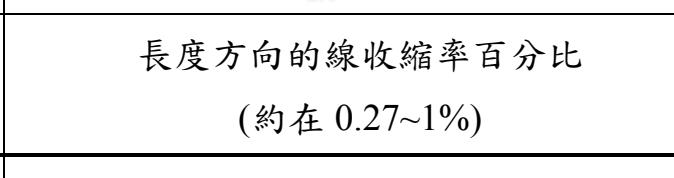
長度方向的線收縮率百分比
(約在 0.68~1.07%)



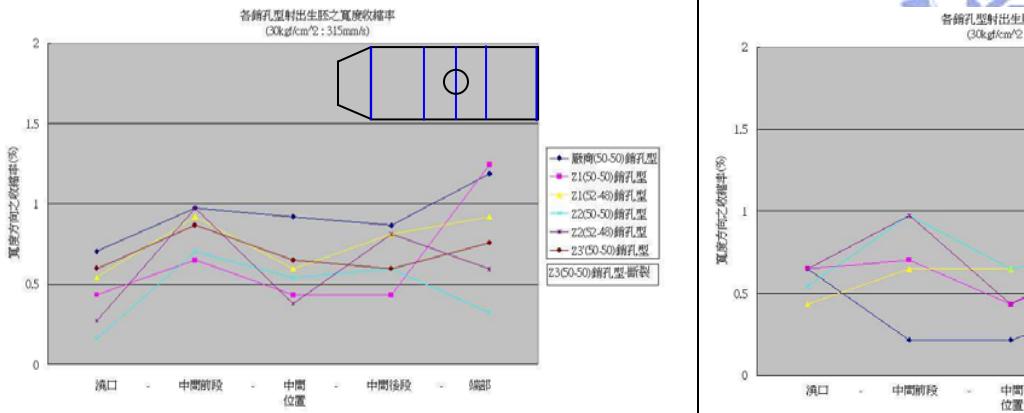
長度方向的線收縮率百分比
(約在 0.65~1.25%)



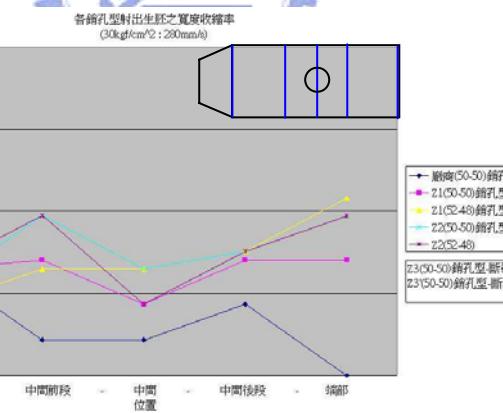
長度方向的線收縮率百分比
(約在 0.27~1%)



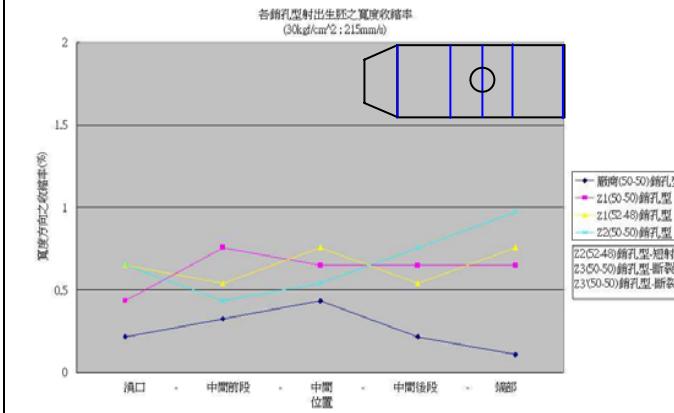
寬度方向的線收縮率百分比
(約在 0.16~1.24%)

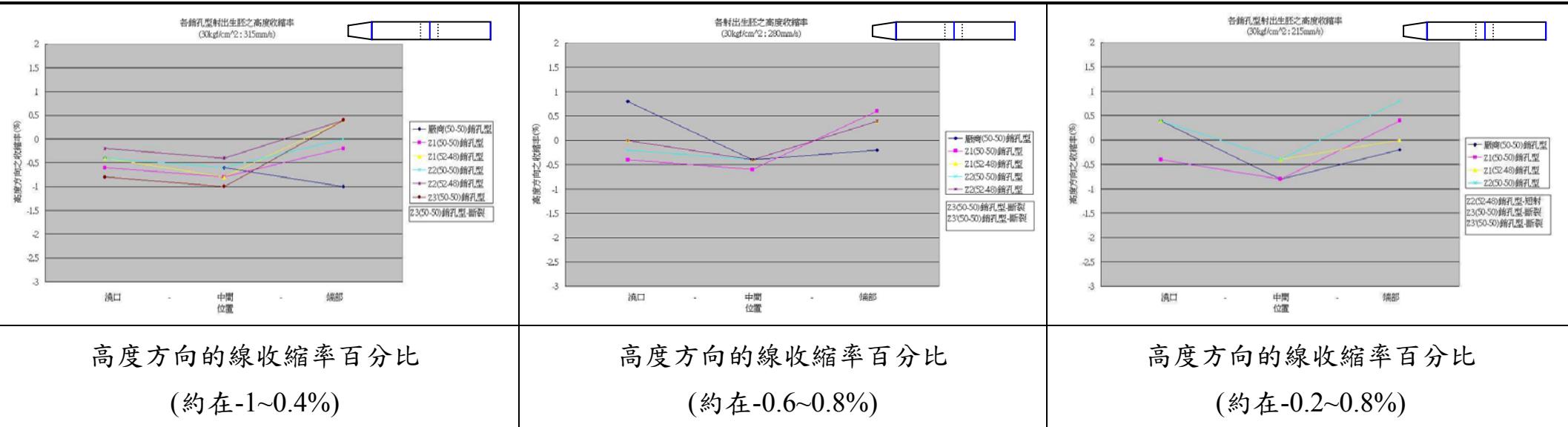


寬度方向的線收縮率百分比
(約在 0~1.08%)

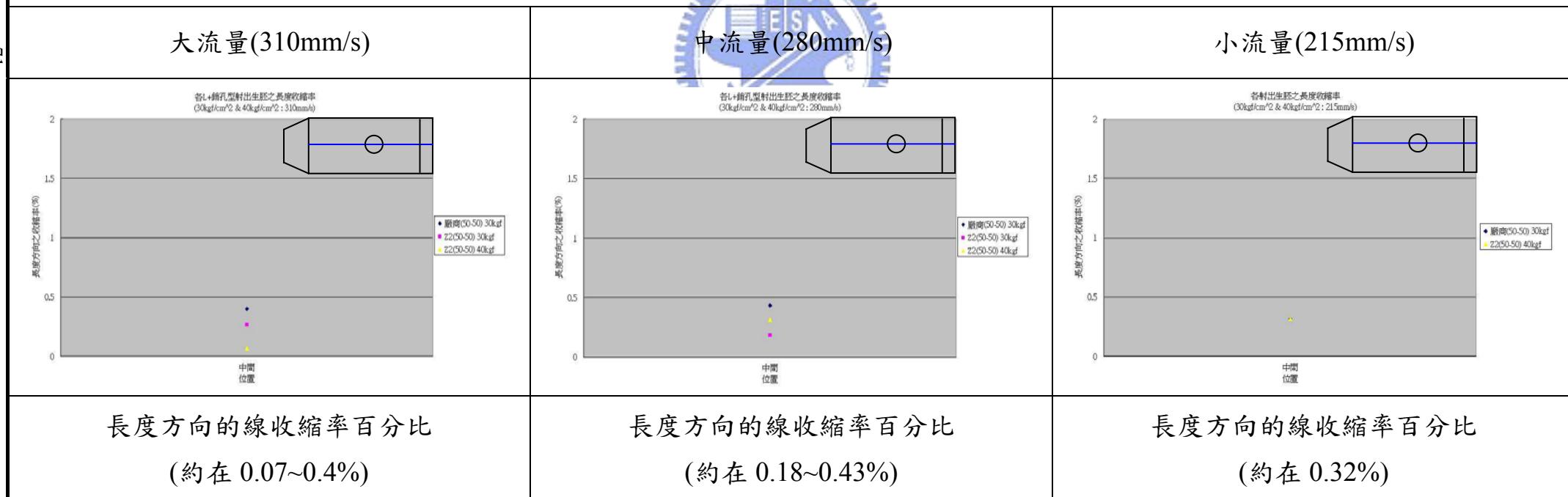


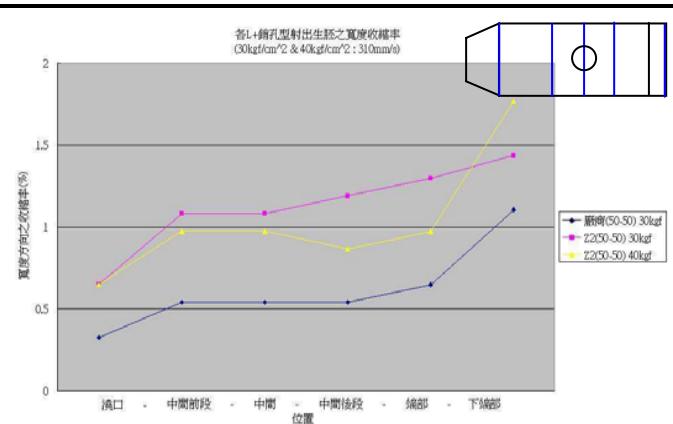
寬度方向的線收縮率百分比
(約在 0.11~0.76%)



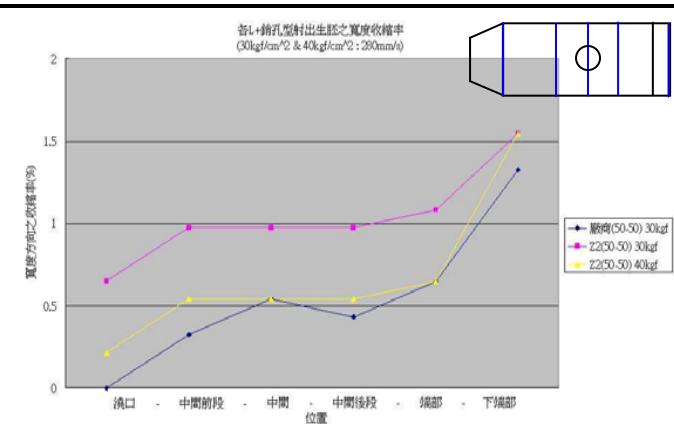


L+銷孔型生胚之收縮率統計分析圖

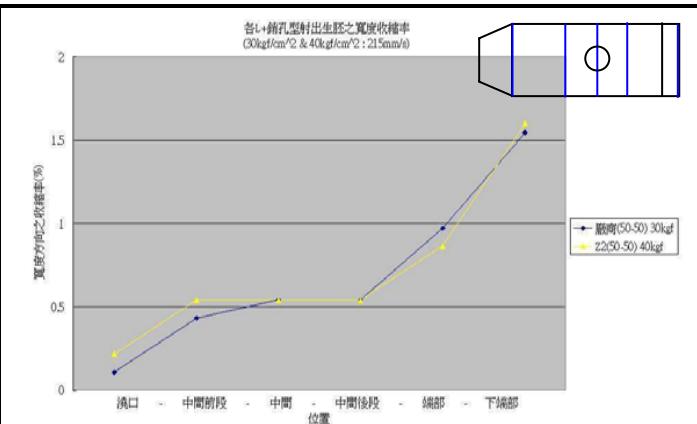




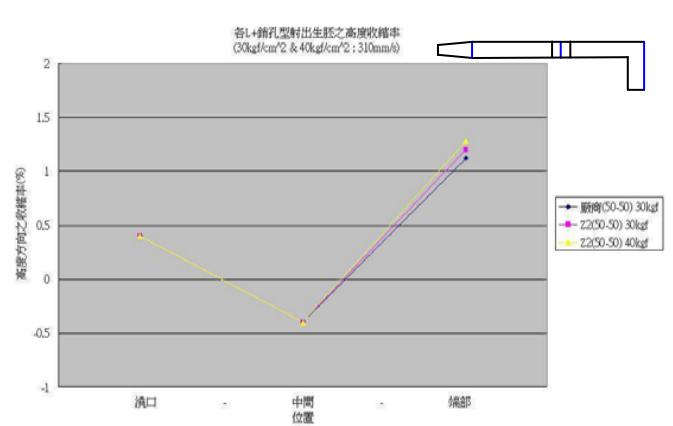
寬度方向的線收縮率百分比
(約在 0.32~1.77%)



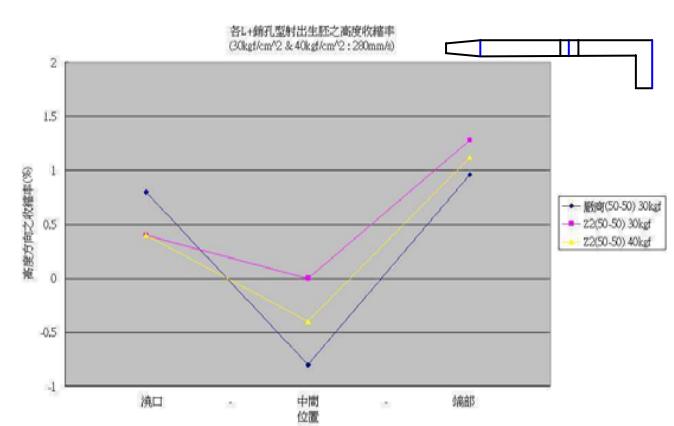
寬度方向的線收縮率百分比
(約在 0~1.55%)



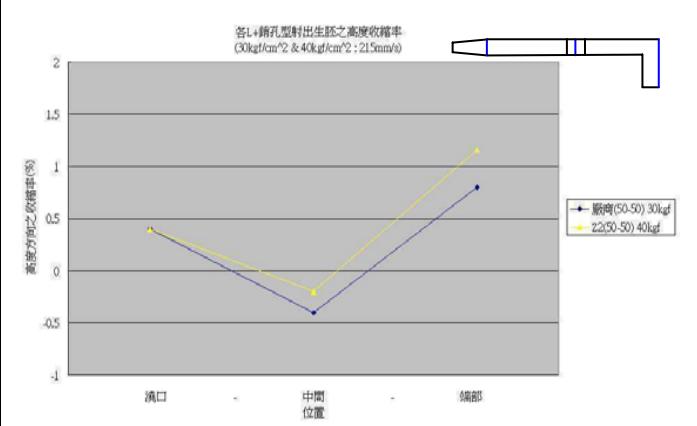
寬度方向的線收縮率百分比
(約在 0.11~1.6%)



高度方向的線收縮率百分比
(約在-0.4~1.28%)

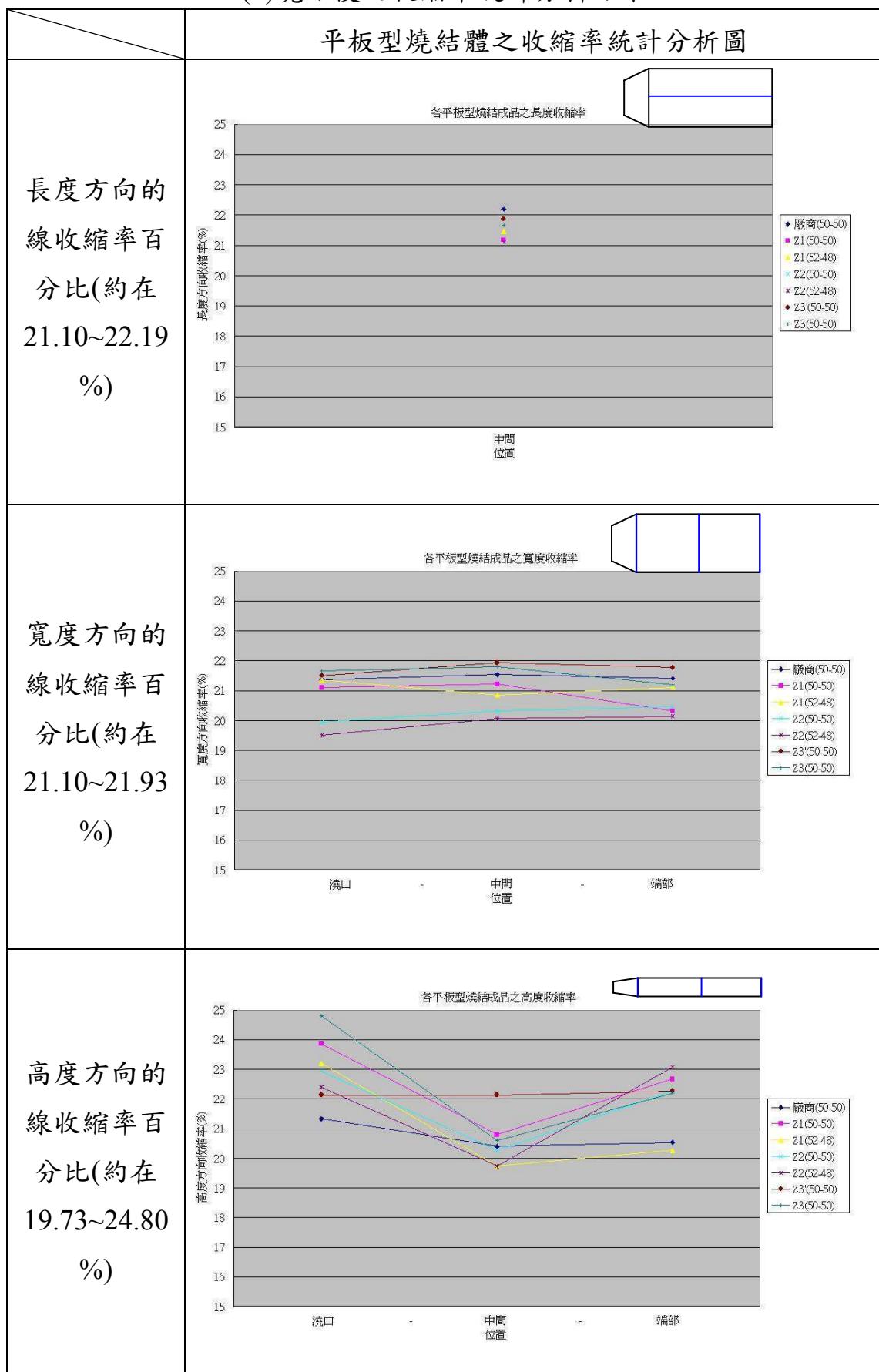


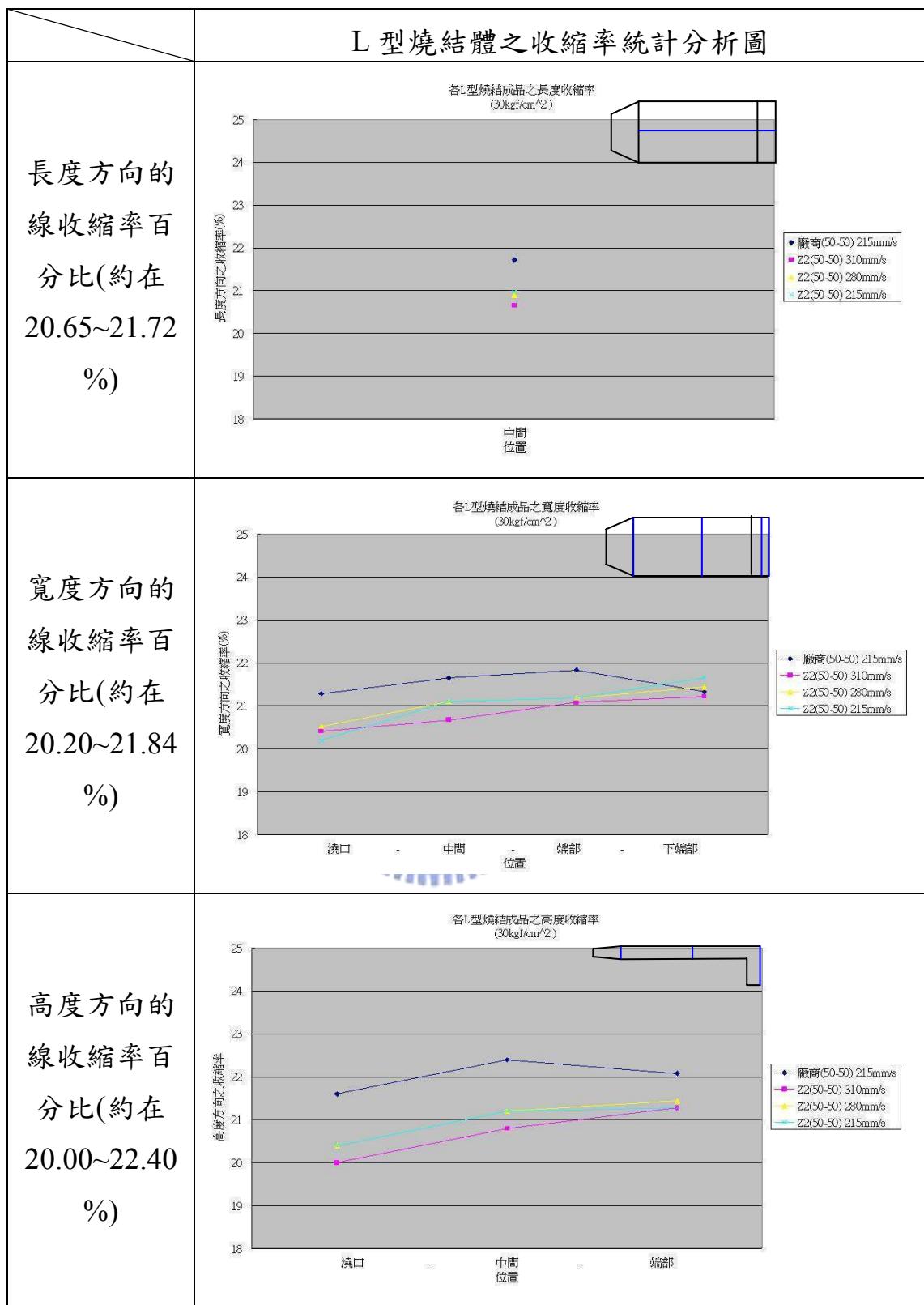
高度方向的線收縮率百分比
(約在-0.8~1.28%)



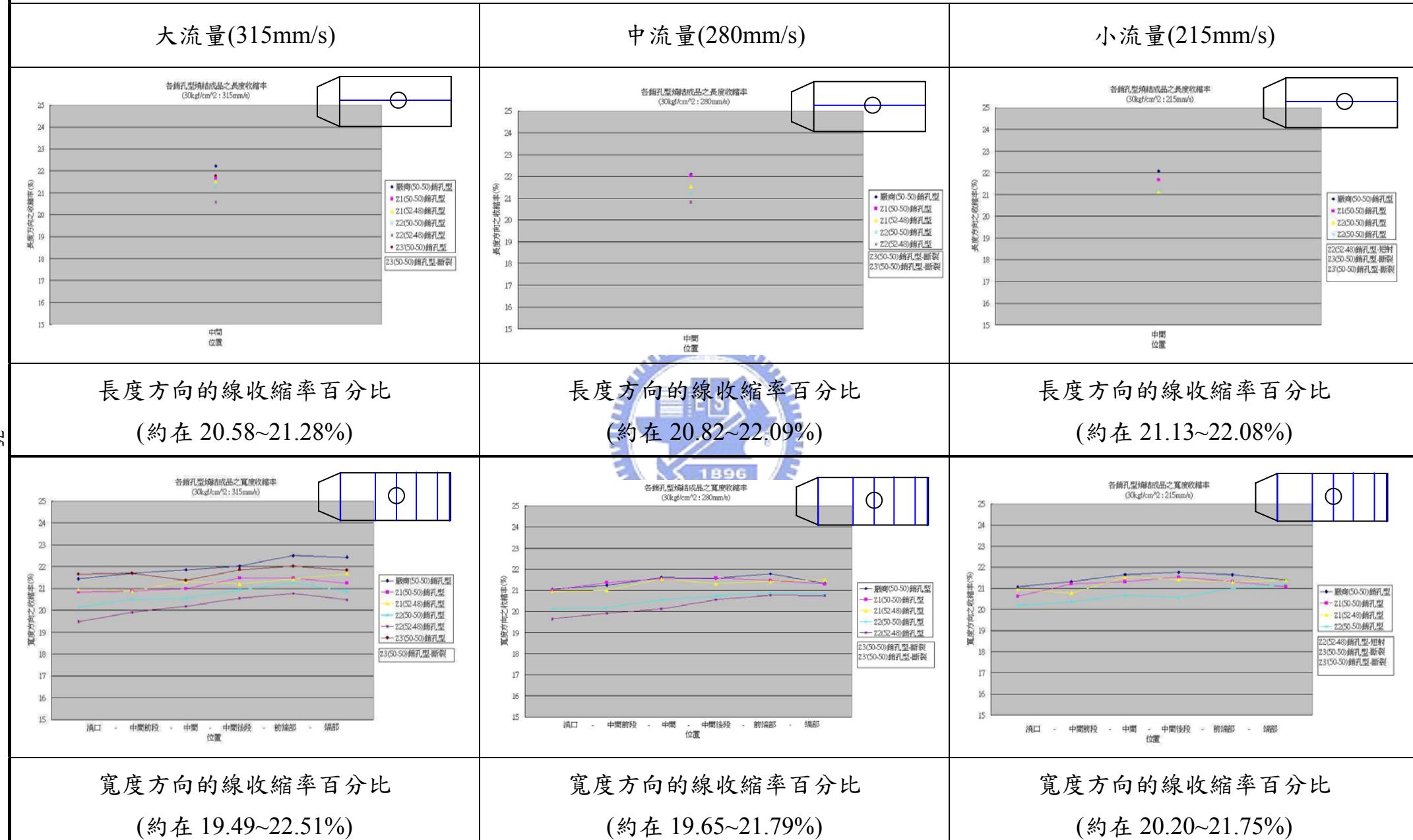
高度方向的線收縮率百分比
(約在-0.4~1.16%)

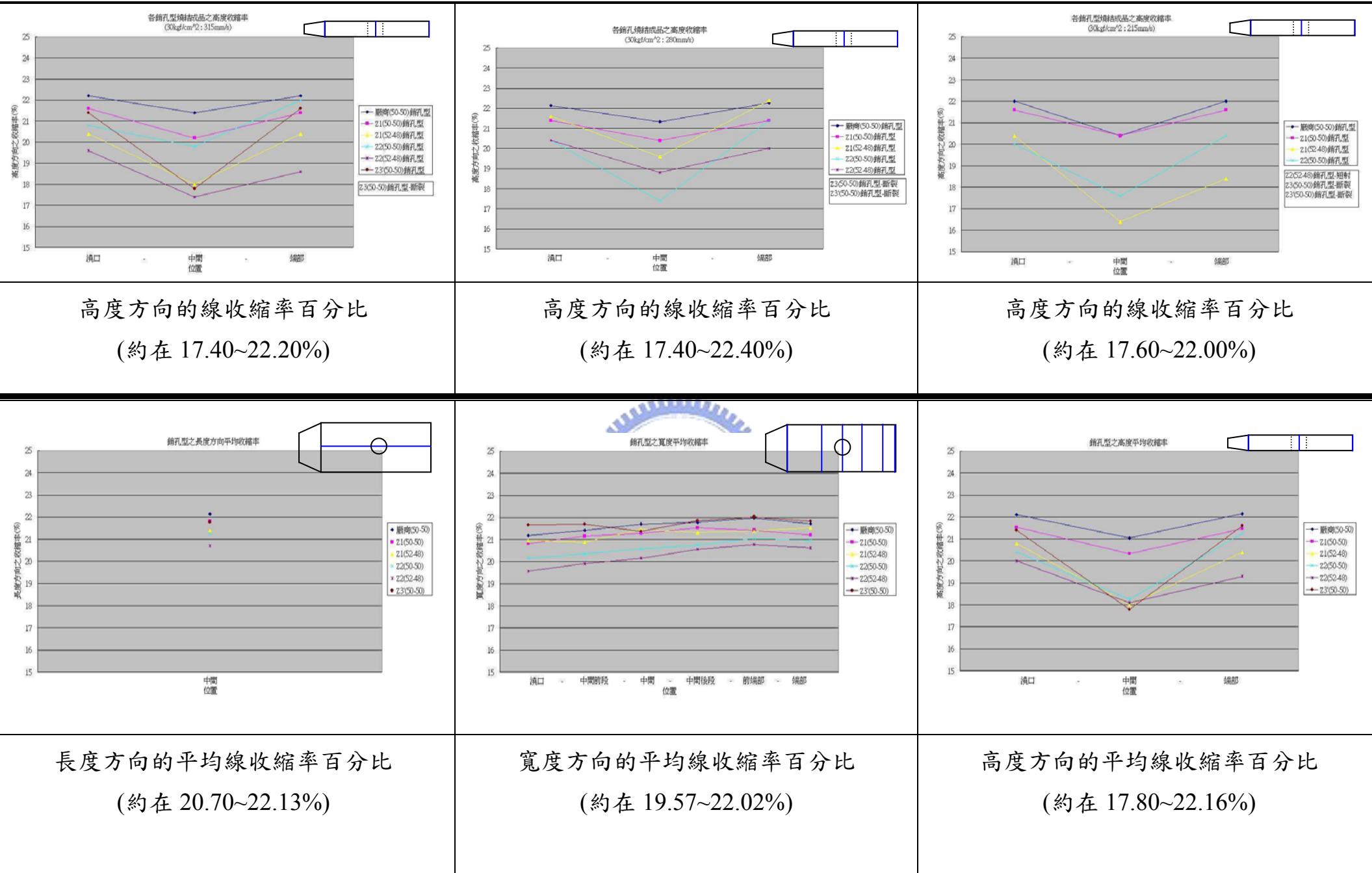
(b)燒結後之收縮率統計分析結果



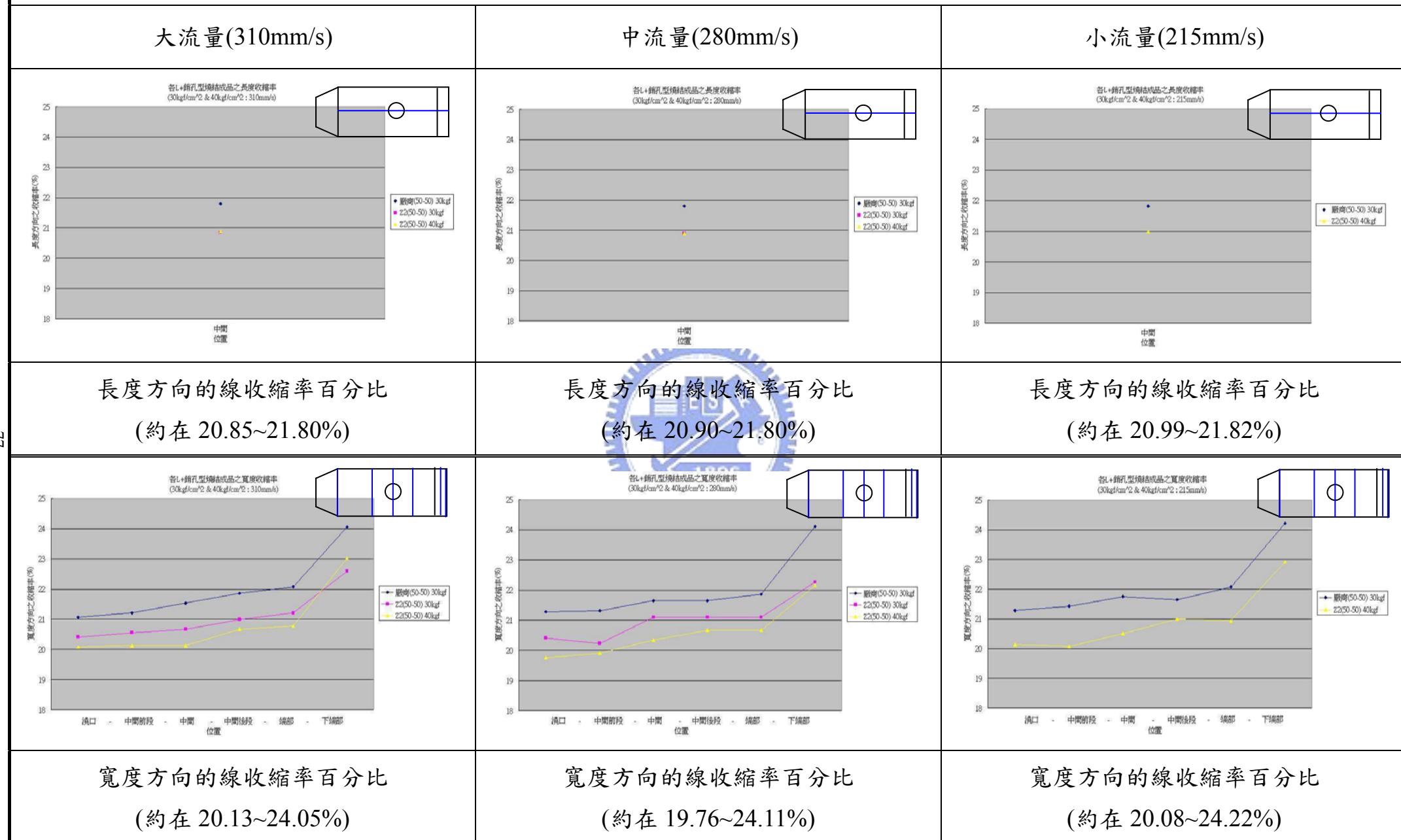


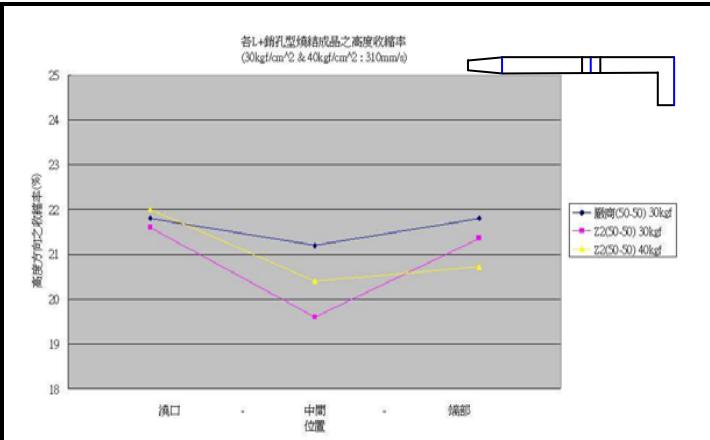
銷孔型燒結體之收縮率統計分析圖



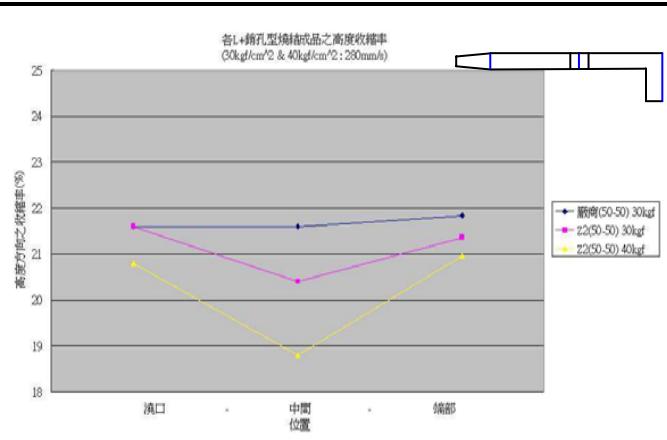


L+銷孔型燒結體之收縮率統計分析圖

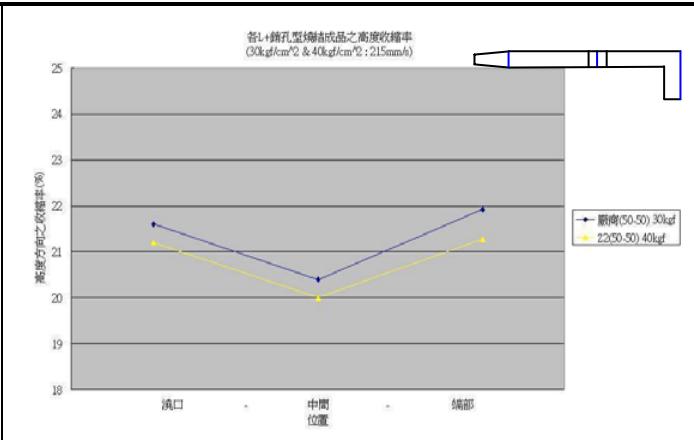




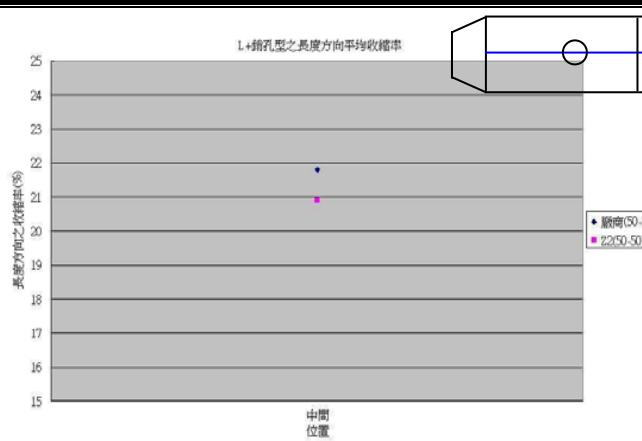
高度方向的線收縮率百分比
(約在 19.60~22.00%)



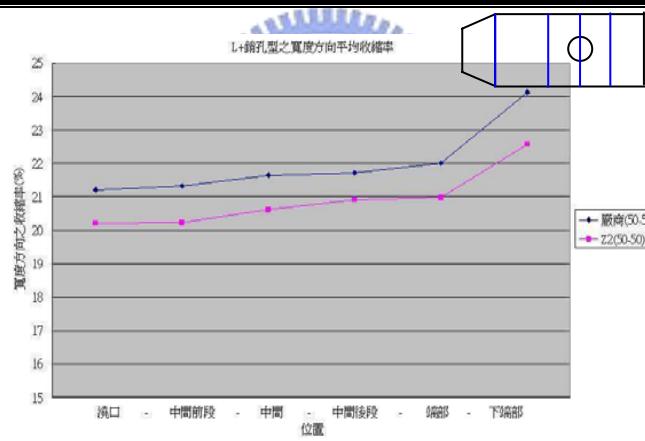
高度方向的線收縮率百分比
(約在 18.80~21.84%)



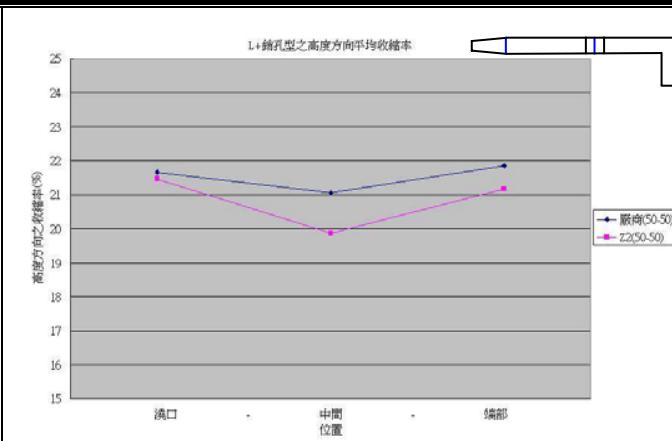
高度方向的線收縮率百分比
(約在 20.00~21.92%)



長度方向的平均線收縮率百分比
(約在 20.90~21.81%)

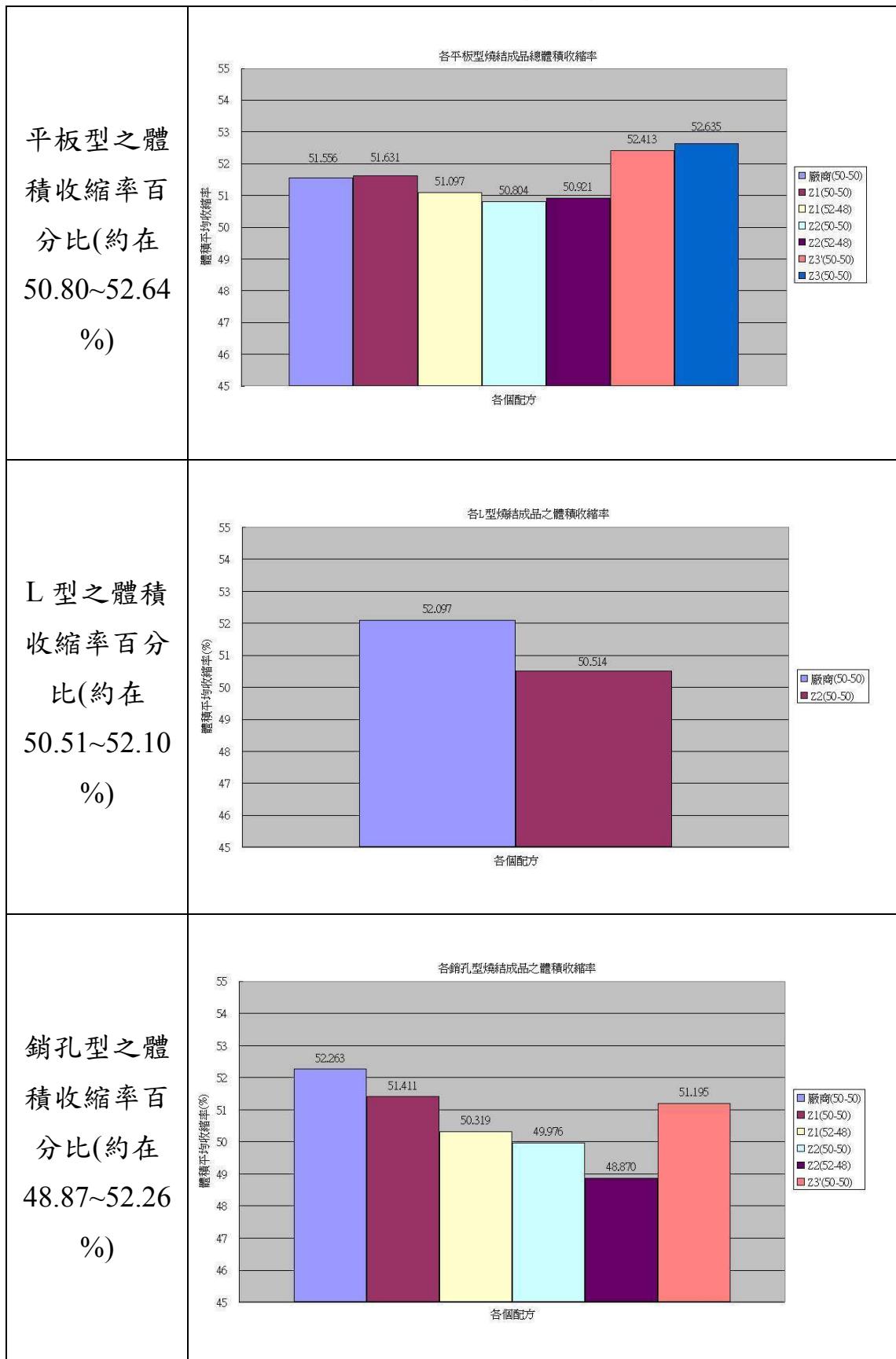


寬度方向的平均線收縮率百分比
(約在 20.20~24.13%)



高度方向的平均線收縮率百分比
(約在 19.87~21.85%)

表 4.9 體積收縮率分析



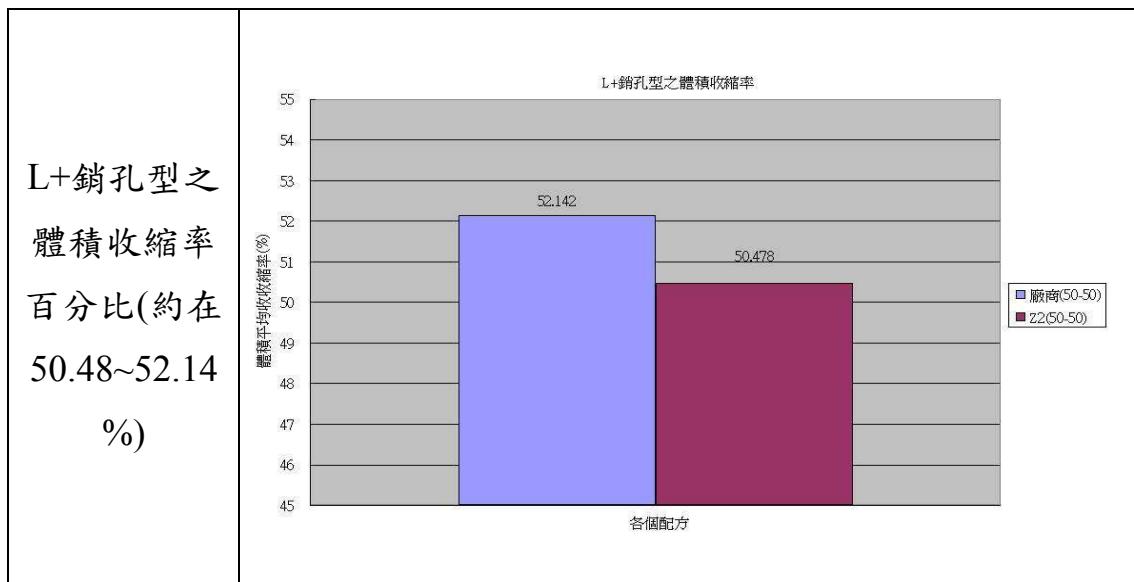


表 4.10 硬度與密度之量測結果

硬度與密度之統計表

編號	標籤說明 (平板型)	硬度 (HRC)				密度 g/cm³
		前端 (注口處)	中間	後端	平均	
1	對照組	71.10	74.43	72.03	72.52	6.0572
2	Z1(50-50)	70.65	73.30	73.65	72.53	5.9668
3	Z1(52-48)	72.70	72.35	73.40	72.82	5.9556
4	Z2(50-50)	74.65	72.70	74.30	73.88	6.0015
5	Z2(52-48)	73.35	71.85	71.40	72.20	5.9657
6	Z3'(50-50)	72.73	71.87	70.13	71.58	6.0299
7	Z3(50-50)	74.65	72.05	74.05	73.58	5.9887

L型成品 (load=300gf; time=15sec)	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">編號</th><th rowspan="2">標籤說明 (L型)</th><th colspan="4">硬度 (H_RC)</th><th rowspan="2">密度 g/cm³</th></tr> <tr> <th>前端 (注口處)</th><th>中間</th><th>後端</th><th>平均</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>對照組 小射速</td><td>71.20</td><td>76.20</td><td>72.10</td><td>73.17</td><td>6.0668</td></tr> <tr> <td>2</td><td>Z2(50-50)大射速</td><td>72.90</td><td>72.10</td><td>71.20</td><td>72.07</td><td>6.0302</td></tr> <tr> <td>3</td><td>Z2(50-50)中射速</td><td>72.80</td><td>72.50</td><td>70.20</td><td>71.83</td><td>5.9975</td></tr> <tr> <td>4</td><td>Z2(50-50)小射速</td><td>73.60</td><td>71.90</td><td>70.10</td><td>71.87</td><td>6.0138</td></tr> </tbody> </table>	編號	標籤說明 (L型)	硬度 (H _R C)				密度 g/cm ³	前端 (注口處)	中間	後端	平均	1	對照組 小射速	71.20	76.20	72.10	73.17	6.0668	2	Z2(50-50)大射速	72.90	72.10	71.20	72.07	6.0302	3	Z2(50-50)中射速	72.80	72.50	70.20	71.83	5.9975	4	Z2(50-50)小射速	73.60	71.90	70.10	71.87	6.0138																																																																																												
編號	標籤說明 (L型)			硬度 (H _R C)					密度 g/cm ³																																																																																																																											
		前端 (注口處)	中間	後端	平均																																																																																																																															
1	對照組 小射速	71.20	76.20	72.10	73.17	6.0668																																																																																																																														
2	Z2(50-50)大射速	72.90	72.10	71.20	72.07	6.0302																																																																																																																														
3	Z2(50-50)中射速	72.80	72.50	70.20	71.83	5.9975																																																																																																																														
4	Z2(50-50)小射速	73.60	71.90	70.10	71.87	6.0138																																																																																																																														
銷孔型成品 (load=300gf; time=15sec)	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">編號</th><th rowspan="2">標籤說明 (銷孔型)</th><th colspan="4">硬度 (H_RC)</th><th rowspan="2">密度 g/cm³</th></tr> <tr> <th>前端 (注口 處)</th><th>中間 (銷孔之前端、 後端)</th><th>後端</th><th>平均</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>對照組 大射速</td><td>71.85</td><td>75.95</td><td>71.85</td><td>71.15</td><td>72.70</td><td>6.1221</td></tr> <tr> <td>2</td><td>對照組 中射速</td><td>71.77</td><td>74.07</td><td>73.60</td><td>72.63</td><td>73.02</td><td>6.0577</td></tr> <tr> <td>3</td><td>對照組 小射速</td><td>72.00</td><td>74.70</td><td>72.70</td><td>72.00</td><td>72.85</td><td>6.0953</td></tr> <tr> <td>4</td><td>Z1(50-50)大射速</td><td>74.00</td><td>75.30</td><td>75.50</td><td>72.40</td><td>74.30</td><td>6.0643</td></tr> <tr> <td>5</td><td>Z1(50-50)中射速</td><td>72.85</td><td>73.70</td><td>72.05</td><td>72.40</td><td>72.75</td><td>6.0466</td></tr> <tr> <td>6</td><td>Z1(50-50)小射速</td><td>72.50</td><td>73.20</td><td>71.80</td><td>70.40</td><td>71.98</td><td>6.0544</td></tr> <tr> <td>7</td><td>Z1(52-48)大射速</td><td>73.00</td><td>73.10</td><td>74.05</td><td>72.60</td><td>73.19</td><td>6.0464</td></tr> <tr> <td>8</td><td>Z1(52-48)中射速</td><td>73.70</td><td>72.50</td><td>73.20</td><td>73.60</td><td>73.25</td><td>6.0000</td></tr> <tr> <td>9</td><td>Z1(52-48)小射速</td><td>71.20</td><td>72.90</td><td>74.60</td><td>72.90</td><td>72.90</td><td>6.0061</td></tr> <tr> <td>10</td><td>Z2(50-50)大射速</td><td>72.60</td><td>74.40</td><td>71.25</td><td>72.75</td><td>72.75</td><td>6.0328</td></tr> <tr> <td>11</td><td>Z2(50-50)中射速</td><td>72.55</td><td>73.50</td><td>71.80</td><td>71.70</td><td>72.39</td><td>6.0099</td></tr> <tr> <td>12</td><td>Z2(50-50)小射速</td><td>72.80</td><td>73.70</td><td>70.80</td><td>72.60</td><td>72.48</td><td>6.0152</td></tr> <tr> <td>13</td><td>Z2(52-48)大射速</td><td>72.10</td><td>73.10</td><td>71.90</td><td>70.60</td><td>71.93</td><td>6.0473</td></tr> <tr> <td>14</td><td>Z2(52-48)中射速</td><td>72.00</td><td>74.00</td><td>72.70</td><td>72.70</td><td>72.85</td><td>6.0303</td></tr> <tr> <td>15</td><td>Z3'(50-50)大射速</td><td>70.65</td><td>70.30</td><td>70.60</td><td>69.75</td><td>70.33</td><td>6.0342</td></tr> </tbody> </table>	編號	標籤說明 (銷孔型)	硬度 (H _R C)				密度 g/cm ³	前端 (注口 處)	中間 (銷孔之前端、 後端)	後端	平均	1	對照組 大射速	71.85	75.95	71.85	71.15	72.70	6.1221	2	對照組 中射速	71.77	74.07	73.60	72.63	73.02	6.0577	3	對照組 小射速	72.00	74.70	72.70	72.00	72.85	6.0953	4	Z1(50-50)大射速	74.00	75.30	75.50	72.40	74.30	6.0643	5	Z1(50-50)中射速	72.85	73.70	72.05	72.40	72.75	6.0466	6	Z1(50-50)小射速	72.50	73.20	71.80	70.40	71.98	6.0544	7	Z1(52-48)大射速	73.00	73.10	74.05	72.60	73.19	6.0464	8	Z1(52-48)中射速	73.70	72.50	73.20	73.60	73.25	6.0000	9	Z1(52-48)小射速	71.20	72.90	74.60	72.90	72.90	6.0061	10	Z2(50-50)大射速	72.60	74.40	71.25	72.75	72.75	6.0328	11	Z2(50-50)中射速	72.55	73.50	71.80	71.70	72.39	6.0099	12	Z2(50-50)小射速	72.80	73.70	70.80	72.60	72.48	6.0152	13	Z2(52-48)大射速	72.10	73.10	71.90	70.60	71.93	6.0473	14	Z2(52-48)中射速	72.00	74.00	72.70	72.70	72.85	6.0303	15	Z3'(50-50)大射速	70.65	70.30	70.60	69.75	70.33	6.0342
編號	標籤說明 (銷孔型)			硬度 (H _R C)					密度 g/cm ³																																																																																																																											
		前端 (注口 處)	中間 (銷孔之前端、 後端)	後端	平均																																																																																																																															
1	對照組 大射速	71.85	75.95	71.85	71.15	72.70	6.1221																																																																																																																													
2	對照組 中射速	71.77	74.07	73.60	72.63	73.02	6.0577																																																																																																																													
3	對照組 小射速	72.00	74.70	72.70	72.00	72.85	6.0953																																																																																																																													
4	Z1(50-50)大射速	74.00	75.30	75.50	72.40	74.30	6.0643																																																																																																																													
5	Z1(50-50)中射速	72.85	73.70	72.05	72.40	72.75	6.0466																																																																																																																													
6	Z1(50-50)小射速	72.50	73.20	71.80	70.40	71.98	6.0544																																																																																																																													
7	Z1(52-48)大射速	73.00	73.10	74.05	72.60	73.19	6.0464																																																																																																																													
8	Z1(52-48)中射速	73.70	72.50	73.20	73.60	73.25	6.0000																																																																																																																													
9	Z1(52-48)小射速	71.20	72.90	74.60	72.90	72.90	6.0061																																																																																																																													
10	Z2(50-50)大射速	72.60	74.40	71.25	72.75	72.75	6.0328																																																																																																																													
11	Z2(50-50)中射速	72.55	73.50	71.80	71.70	72.39	6.0099																																																																																																																													
12	Z2(50-50)小射速	72.80	73.70	70.80	72.60	72.48	6.0152																																																																																																																													
13	Z2(52-48)大射速	72.10	73.10	71.90	70.60	71.93	6.0473																																																																																																																													
14	Z2(52-48)中射速	72.00	74.00	72.70	72.70	72.85	6.0303																																																																																																																													
15	Z3'(50-50)大射速	70.65	70.30	70.60	69.75	70.33	6.0342																																																																																																																													

編號	標籤說明(L+銷孔型)	硬度 (H _R C)				密度 g/cm ³	
		前端 (注口處)	中間 (銷孔之前端、後端)	後端	平均		
1	對照組 大射速	72.50	71.35	71.75	70.35	71.49	6.0780
2	對照組 中射速	72.50	70.70	72.30	71.60	71.78	6.0500
3	對照組 小射速	72.10	71.10	73.30	72.10	72.15	6.0500
4	Z2(50-50)大射速	73.1	71.8	71.8	70.3	71.75	6.0182
5	Z2(50-50)中射速	75.8	70.1	74.8	72.5	73.30	6.0013
6	Z2(50-50)大射速 (40Kgf)	73.2	70.4	72.3	71.2	71.78	5.9961
7	Z2(50-50)中射速 (40Kgf)	71	72.1	73.8	71.6	72.13	6.0245
8	Z2(50-50)小射速 (40Kgf)	73.65	71.45	74	72.1	72.80	6.0136

註：氧化鋯陶瓷的理論硬度 HRC=70 (Hv=1200)

表 4.11 三點彎曲測試結果

編號	標籤說明 (平板型)	三點彎曲測試之統計表	
		最大荷重 (Kgf)	最大應力值 (MPa)
1	對照組	32.48	5.49
2	Z1(50-50)	6.21	1.05
3	Z1(52-48)	4.84	0.82
4	Z2(50-50)	10.96	1.85
5	Z2(52-48)	12.04	2.04
6	Z3'(50-50)	9.75	1.69
7	Z3(50-50)	7.28	1.23

三點彎曲測試(根據 ASTM D790)				
編號	標籤說明 (L型)	最大荷重 (Kgf)	最大應力值 (MPa)	備註
1	對照組 小射速	19.34	3.27	
2	Z2(50-50)大射速	11.72	1.92	
3	Z2(50-50)中射速	16.01	2.66	
4	Z2(50-50)小射速	18.49	3.08	

三點彎曲測試(根據 ASTM D790)				
編號	標籤說明 (銷孔型)	最大荷重 (Kgf)	最大應力值 (MPa)	備註
1	對照組 大射速	12.31	4.33	
2	對照組 中射速	17.21	6.02	
3	對照組 小射速	14.38	4.99	
4	Z1(50-50)大射速	X	X	測試前斷裂
5	Z1(50-50)中射速	6.06	2.12	
6	Z1(50-50)小射速	5.23	1.80	
7	Z1(52-48)大射速	5.84	1.98	先裂再斷
8	Z1(52-48)中射速	7.55	2.56	
9	Z1(52-48)小射速	5.64	1.88	先裂再斷
10	Z2(50-50)大射速	10.09	3.34	
11	Z2(50-50)中射速	9.16	3.02	
12	Z2(50-50)小射速	9.95	3.23	非中間斷裂
13	Z2(52-48)大射速	11.51	3.55	
14	Z2(52-48)中射速	9.97	3.19	
15	Z3'(50-50)大射速	4.56	1.45	本身就有裂痕

三點彎曲測試(根據 ASTM D790)				
編號	標籤說明 (L+銷孔型)	最大荷重 (Kgf)	最大應力值 (MPa)	備註
1	對照組 大射速	17.06	6.00	
2	對照組 中射速	17.41	6.17	
3	對照組 小射速	16.66	5.74	
4	Z2(50-50)大射速	9.48	3.14	
5	Z2(50-50)中射速	11.76	3.98	
6	Z2(50-50)大射速 (40kgf)	9.07	2.97	
7	Z2(50-50)中射速 (40kgf)	8.57	2.76	
8	Z2(50-50)小射速 (40kgf)	7.67	2.53	



第五章 結論與未來展望

5-1 結論

在陶瓷射出成形過程中存在許多影響成品品質的變數，包括陶瓷粉末、黏結劑、成形週期中的種種參數等。本研究特別利用具有銷孔及 90°彎角(L 型)之形狀結構的模具，並調配各種配方做一些成形參數的改變來進行探討。經由實驗所得到的試片的外觀觀察、收縮率量測、密度量測、硬度量測及三點抗彎測試，可根據下表的操作參數與實驗測試的關係，可得到以下幾點結論：

操作參數與實驗測試的關係表

操作參數 實驗測試	配方	模具形狀	射速	射壓
良好成形與否	○	○	X	X
收縮率	○	○	○	○
密度	○	X	X	X
硬度	X	○	X	X
抗彎強度	○	○	○	○

○：有直接關係；X：無直接關係

1. 配方、模具形狀與良好成形與否之關係：各種配方於不同模具形狀的射出成形，唯有對照組與 Z2(50-50)配方在相同的成形參數，能完全地充填模穴，且在會應力集中的 90°彎角處也不會斷裂。追溯 Z2(50-50)之黏結劑成分以 LMPP 及 LDPE 為主，在 170°C(射出成形溫度)的流變特性—剪應變率為 10^3 (1/s)時，剪應力為 10^4 (pa)左右，剪黏度為 10(pa·s)左右之條件下，在本實驗充填過程會有較佳的流動行為，且兩者流變特性較為接近，故在選擇黏結劑時，須考慮到各成份的流變特性。

2. 配方與收縮率之關係：與對照組做收縮率比較時，Z2(50-50)在射出成形後的生胚收縮率略大一些，而在燒結後的成品線收縮率及體積收縮率卻比對照組佳(小)，其原因是在射出成形中，Z2(50-50)較易受射出的剪切作用造成粉粒配向，使射出後的收縮率較明顯，而於脫脂、燒結過程中，可從TGA熱重分析上得知對照組之材料成份較能均勻地使氧化鋯粉末緻密化。
3. 配方與密度之關係：對照組的密度比自行混練的配方都還要大，故可知對照組的生胚經脫脂、燒結過程後會較為緻密，亦與體積收縮率相符合。
4. 配方與抗彎強度之關係：對照組的三點抗彎強度皆比自行混練的配方都還要大，以平板型而言，對照組所能承受的應力值約為配方Z2(50-50)的燒結體的3倍，故配方成分影響脫脂、燒結行為的緻密性，也導致抗彎強度的大小。
5. 模具形狀與收縮率之關係：在各種不同形狀燒結體的線收縮率上，具有銷孔型形狀的燒結體在銷孔前後因阻礙物而有一些擾流，而導致粉粒配向受到改變，使得長度方向收縮率會略比寬度方向大；但在L+銷孔型的90°彎角過後收縮率又因流動方向急速轉彎，造成再次的剪切作用及粉粒配向影響，導致收縮率又逐漸增加。
6. 模具形狀與硬度之關係：在量測硬度時，在銷孔前、後端的硬度有些規律性，銷孔型的銷孔前端硬度大於銷孔後端，而L+銷孔型則反之，亦可得知銷棒會阻礙混料的前進，使粉末會蓄積在銷孔前端，而L+銷孔型則是成形充填保壓期間，仍有空間持續帶動積蓄於銷孔前端的粉末前進，故後端硬度會變大。
7. 模具形狀與抗彎強度之關係：具有銷孔形狀燒結體的能承受荷重皆小於沒有銷孔形狀燒結體，但應力值卻是反之，故銷棒改變了粉粒配向，進而影響到脫脂、燒結的行為，導致抗彎強度而有所改變。
8. 射速與收縮率、抗彎強度之關係：射速越小，收縮率有越來越小的趨勢，且寬度方向的收縮率更平均，因剪切作用較小，使粉粒配向分佈較均勻，其抗彎強度因具有銷孔的阻礙使各配方之粉粒配向問題不一致，而無明顯與射速有所規則性，但多以適中的射速(280mm/s)有最佳的抗彎強度值。

9. 射壓與收縮率、抗彎強度之關係：射壓越大，收縮率越小，因保壓壓力較大，以較大的壓力下持續填壓，使混料於模穴中更為緊密結合，但亦使粉粒配向更為明顯，以致抗彎強度的可承受荷重卻越小，則低保壓壓力(30kgf/cm^2)有最佳的抗彎強度值。

由上述可歸納出收縮率與緻密度關係大多都直接反應於抗彎強度，亦可知道成品的成敗與配方息息相關，但在射出成形中，具有銷孔及 90° 彎角形狀結構的模具所產生的擾流及剪切作用，改變了陶瓷混合物內的粉粒配向，導致燒結後的收縮量與後續測試的機械強度皆有所變化，而目前以射速為 280mm/s 及保壓壓力為 30kgf/cm^2 的成形參數會有比較佳的抗彎強度。



5-2 未來展望

在陶瓷射出成形實驗過程中遭遇了不少問題，在此將關鍵之問題提出，希望能對將來欲進行陶瓷射出成形實驗者有所助益。

1. 調配陶瓷粉末與黏結劑的成分及比例，在混練、射出階段須考慮到流動性及潤濕性等，而在脫脂、燒結階段可從 TGA 熱重分析上，可知不同的配方對材料在不同溫度下的重量損失率的影響很大，因此在配方方面需再另尋其他的黏結劑，以達到更佳的成品。
2. 在模具設計上，如果能在 L 型的彎角處設計出具有適當曲率半徑的圓角，以減少應力集中情況，則可改善此處的斷裂情形；而在設計銷孔上，其直徑於模具寬度方向之比例能相對小一點，可減少此處產生的擾流對粉粒配向的影響。
3. 在成形參數中，射壓越大因保壓壓力過高使粉粒配向分佈明顯，則收縮率越小，但抗彎強度小；而射速越小因小剪切作用使粉粒配向分佈較為均勻，則收縮率亦越小，在抗彎強度方面，則視配方在銷孔前後的流動性質來決定射速大小的對抗彎強度的影響，故選擇適當射速及保壓壓力就可得到收縮特性佳且抗彎強度較高的成品。
4. 在脫脂階段，如果加裝真空系統可使脫脂過程中爐內保持低壓或真空狀態，使黏結劑能迅速揮發成為氣態，直接被真空系統帶走，加快熱脫脂速率；或是通入酸性的觸媒催化氣體加速黏結劑分解，可大幅縮短脫脂耗時的問題。
5. 在燒結階段可嘗試在氣氛中添加活化劑(如氮氣或氫化物)或施加壓力等輔助方法，使燒結體能達到完全緻密化；或是在粉末或生胚的表面做預氧化，提高粉末的活性，使燒結過程活化。不過亦會增添掌握燒結機制之困難。

參考文獻

- [1] 阿部 弘,川合 實,官野隆志,鈴木惠一郎 合著, 工程陶瓷,再版,黃忠良譯,復漢出版社,台南,民國八十七年六月。
- [2] S. Somiya, Advanced Technical Ceramics, Academic Press Japan ,Inc., 1989.
- [3] S. Saito, Fine Ceramics, Ohmsha, Elsevier., New York, 1988.
- [4] 汪建民等, 精密陶瓷的特性與發展,初版,精密陶瓷科技,工業技術研究院工業材料研究所,民國七十六年五月。
- [5] 汪建民等, 陶瓷技術手冊=Ceramic Technology Handbook(上)(下),初版,中華民國粉末冶金協會、中華民國產業科技發展協會,民國八十三年七月。
- [6] M. J. Edrizinghe , “ Injection Moulding of Ceramics ” , Powder Metallurgy, Vol. 21, pp. 215-217, 1990.
- [7] R. M. German and R. G. Cornwall , “ Worldwide marker and Technology for Powder Injection Molding ” , Int. J. Powder Metal., Vol. 23, pp. 23-27, 1997.
- [8] 干土反 淩之助 著, 射出成形技術入門, 杜光宗 編譯,建宏出版社,民國八十四年二月。
- [9] U. Haupt, F. Davies,「粉末射出成形製程之材料選擇」,李秉輿 譯, 粉末冶金會刊,民國八十五年。
- [10] 汪建民等, 粉末冶金技術手冊,中華民國粉末冶金協會、中華民國產業科技發展協會,民國八十三年七月。
- [11] 陳琰 編著, 塑膠添加劑,二版,瞿寧若 校正,高立圖書有限公司出版,民國七十三年元月十五日。
- [12] 吳榮源,韋文誠,「射出厚件陶瓷之溶劑脫脂行為」, 陶業學刊, 第一卷第二期, pp1-8,民國八十六年。
- [13] 朱永星,林舜天,「脫脂變數對於粉末射出成形鎢-鎳-鐵重合金性能之影響」, 粉末冶金會刊,民國八十三年。
- [14] 陳維文,蔡大翔,「射出成形生坯溶劑脫脂之溶劑與溫度效應」, 陶業學刊,

第十三卷第四期,民國八十三年。

- [15]V. N. Shukla and D. C. Hill, “Binder Evolution for Powder Compacts : Thermal Profile for Injection-Molder Articles” ,J. Am. Ceram. Soc. ,Vol. 72, pp. 1797-1803, 1989.
- [16]馮慶芬 主編,粉末冶金學,黃坤祥 審定,出版,新文京開發出版有限公司,台北,民國九十一年五月。
- [17]劉熙銘,「射出壓縮在粉末射出成形的應用探討」,國立台灣大學碩士論文,中華民國八十五年六月。
- [18]陳三元,「氧化鋯陶瓷製程技術與應用」,精密陶瓷製程技術與應用,工業技術研究院工業材料研究所編印,1988年三月。
- [19]J. L. White and H. B. Dee, “Flow Visualization for Injection Moulding of Polyethylene and Polystyrene Melts” ,Polym. Eng. Sci., Vol. 14, Issue3, pp. 212-222, 1974.
- [20]S. J. Stedman, J. R. G. Evans and J. W. Thorpe, “A Method for Selecting Organic Materials for Ceramic Injection Moulding” ,Ceramics International, Vol. 16, pp. 107-113, 1990.
- [21]B. C. Mutsuddy and R. G. Ford, Ceramic Injection Molding, Chapman & Hall, London, 1995.
- [22]T. Zhang, Z. zhao Jiang, J. Wu, and Z. Chen, “Influence of Rheological Behavior of Ceramic Mixes on Injection Molding of Ceramic Compacts” ,J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, Issue7, pp. 2171-2175, 1990.
- [23]J. Woodthope, M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, “Properties of Ceramic Injection Moulding Formulation Part3 Polymer Removal” , Journal of Materials Science, Vol. 24, pp. 1038-1048, 1989.
- [24]M. Youseffi, I. A. Menzies, “Injection Moulding of WC-6Co powder using two new binder systems based on montanester waxes and water soluble gelling polymer” ,Powder Metallurgy, Vol. 40, Issue1, pp. 62-65, 1997.
- [25]N. Nakajima, S. Yasuhara, and M. Ishihara, “Method of Removing Binder

- Material from a Shape Ceramic Preform by Extracting with Supercritical Fluid” , United States Patent4, Vol. 731, pp. 208, 1998.
- [26]A. Akash and M. J. Mayo, “Pore Growth Initial-Stage Sintering” , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, Issue11, pp. 2948-2952, 1999.
- [27]D. M. Lin, W. J. Tseng, “Influence of Solids loading on the green microstructure and Sintering Behavior of Ceramic Injection Moldings” ,Journal of Materials Science, Vol. 32,Issue24, pp. 6475-6481, 1997.
- [28]M. Thomas and J. R. G. Evans, “Nonuniform Shrinkage in Ceramic Injection Moulding” ,Br. Ceram. Trans.J., Vol. 87, pp. 22-26, 1988.
- [29]W. J. Tseng, D. M. Lin, “Effect of processing variable on warping behaviors of injection-moulding ceramics” ,Ceramics International, Vol. 24, Issue2, pp. 125-133, 1998.
- [30]J. G. Zhang, M. J. Edirisinghe, and J. R. G. Evans, “The Use of Modulation Pressure in Ceramic Injection Moulding” ,J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 5, pp. 63-72, 1989.
- [31]B. Kostic, T. Zhang and J. R. G. Evans, “Effect of Moulding Conditions on Residual Stresses in Powder Injection Molding” ,American Powder Metallurgy Institute, Vol. 29,Issue3, 1993.
- [32]T. H. Kwon and S. Y. Ahn, “Slip characterization of powder/binder mixtures and its significance in the filling process analysis of powder injection molding” ,Powder Technology, Vol. 85, pp. 45-55, 1995.
- [33]詹添印,林舜天,「粉體與黏結劑界面反應對於氧化鋁粉末射出成形的影響」, 陶業季刊, 第十三卷第二期,p6-26,民國八十二年四月。
- [34]S. M. Wofrum, J. J. Ponjee, “Surface modification of Powders with carboxylic acids” , Journal of Materials Science Letters, Vol. 8, pp. 667-669, 1989.
- [35]R. M. German, Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1990.

[36]何啟弘,「射出成形陶瓷結構在截面急縮處的收縮差異分析」,國立交通大學碩士論文,中華民國九十年六月。

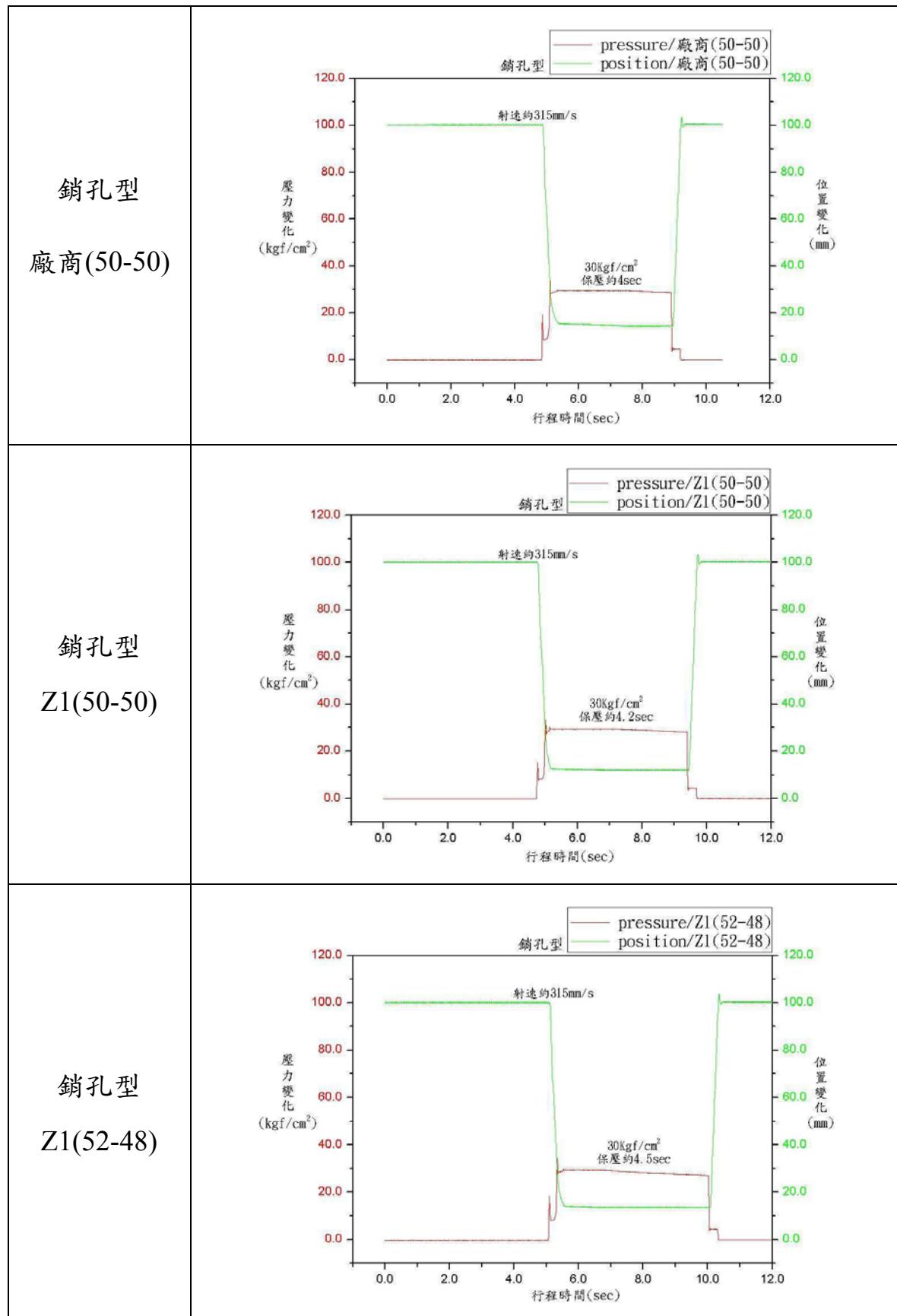
[37]徐新榮 編譯,機械元件之粉末冶金法,全華科技圖書股份有限公司,民國八十一年一月。

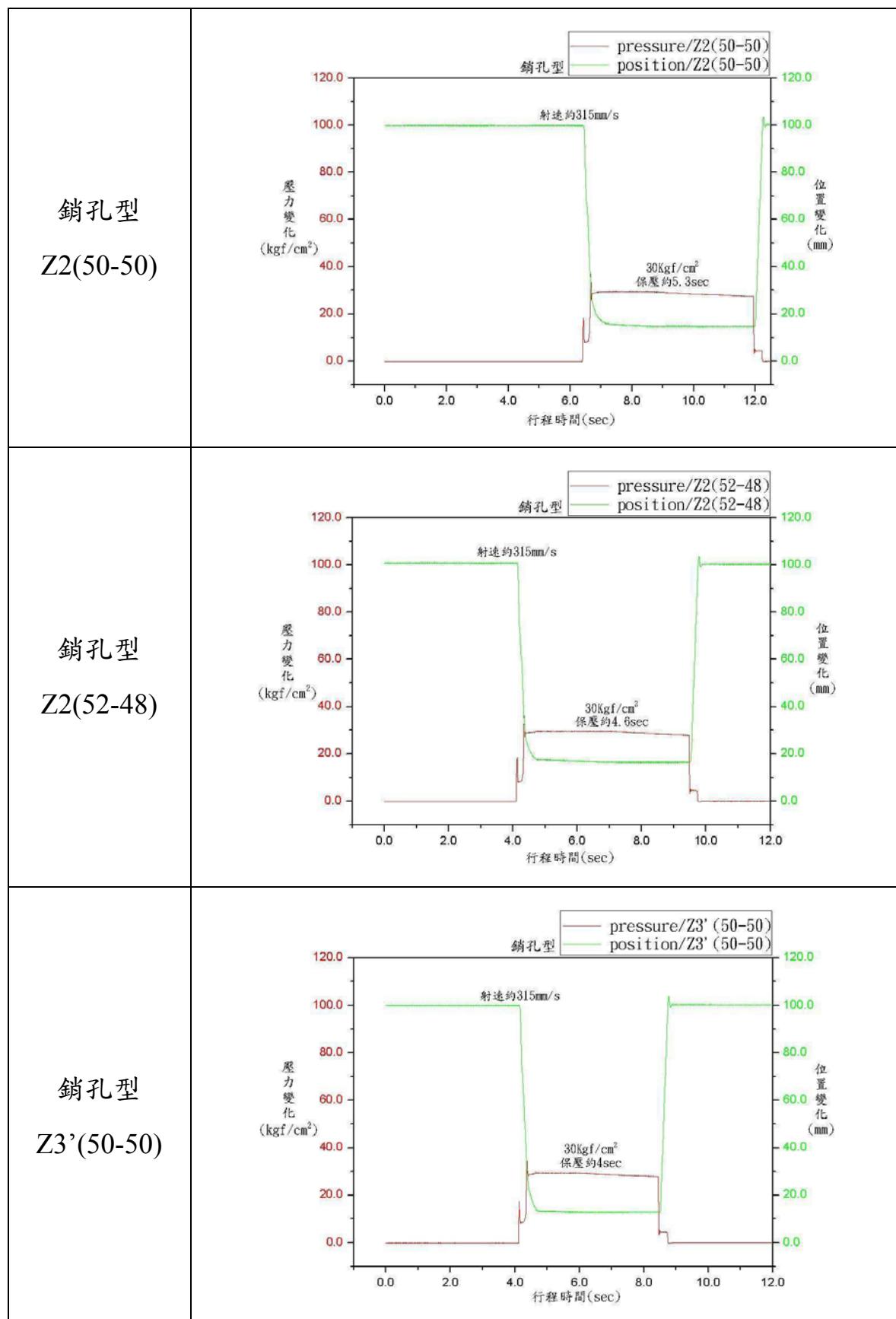
[38]藍志隆,「陶瓷微結構射出成形製程之研究」,國立交通大學碩士論文,中華民國八十八年六月。

[39]S. Krug, J. R. G. Evans, J. H. H. ter Maat, “Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects” , Journal of the European Ceramic Society, Vol 22, pp173-181, 2002



附錄 A





銷孔型
Z3(50-50)

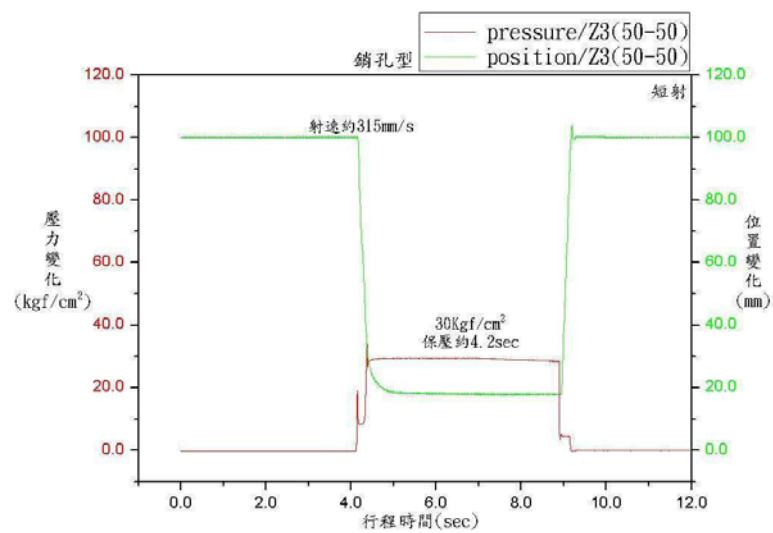
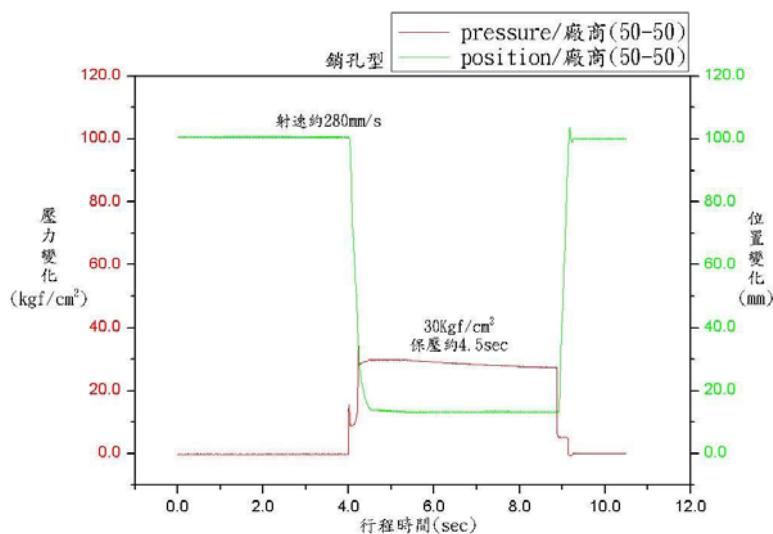
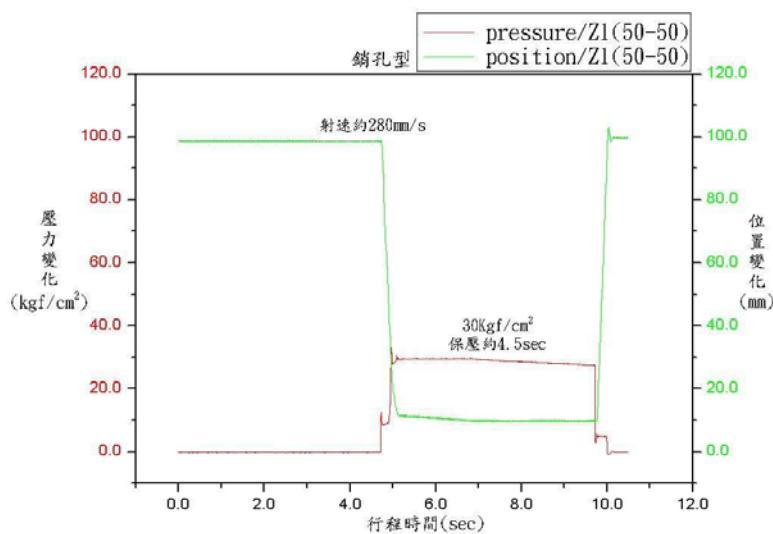


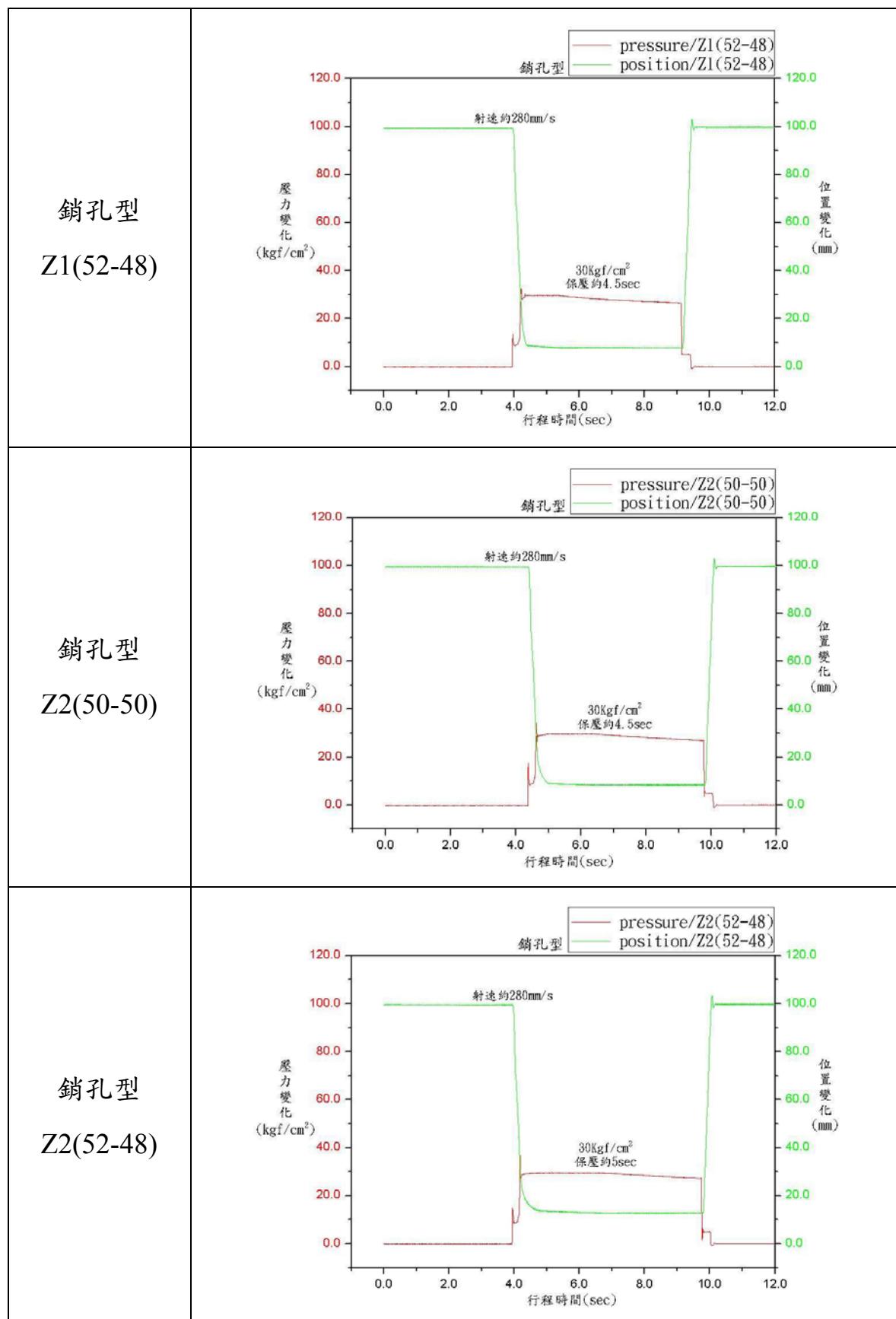
圖 A-1 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 315mm/s 之銷孔型成形參數

銷孔型
廠商(50-50)



銷孔型
Z1(50-50)





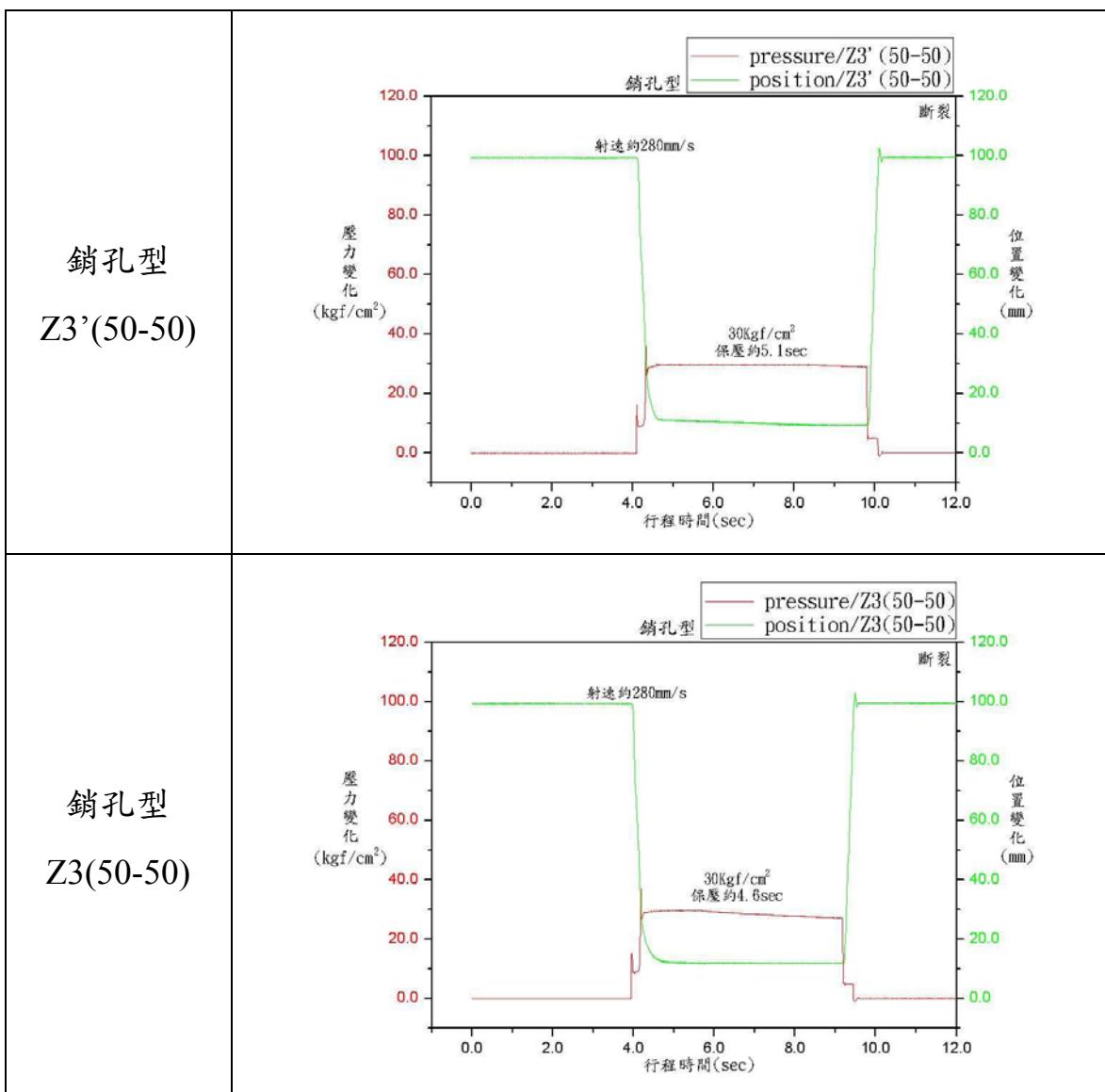
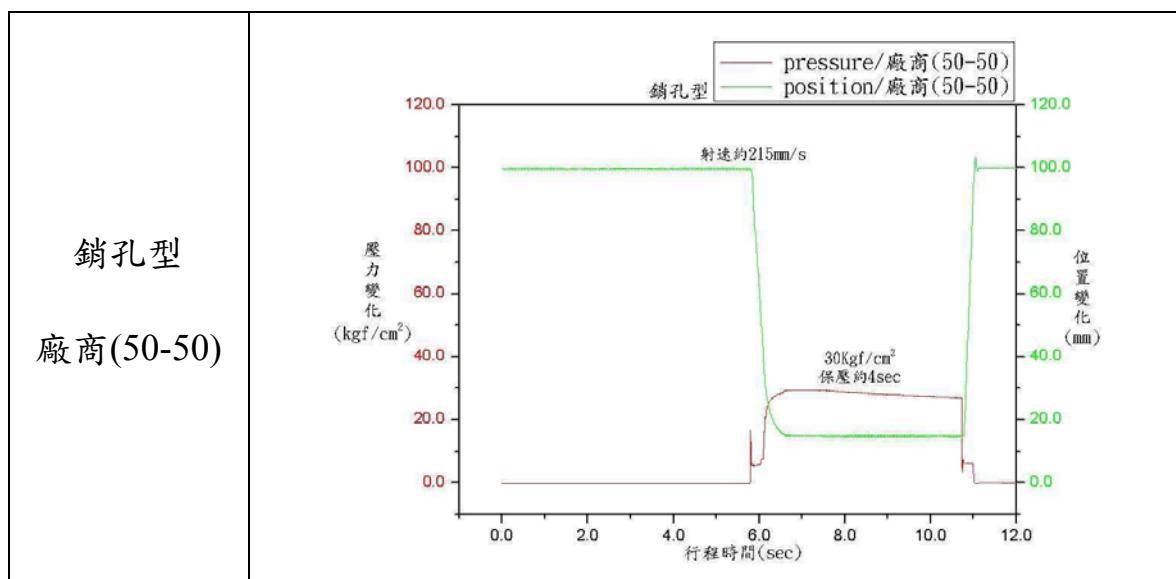
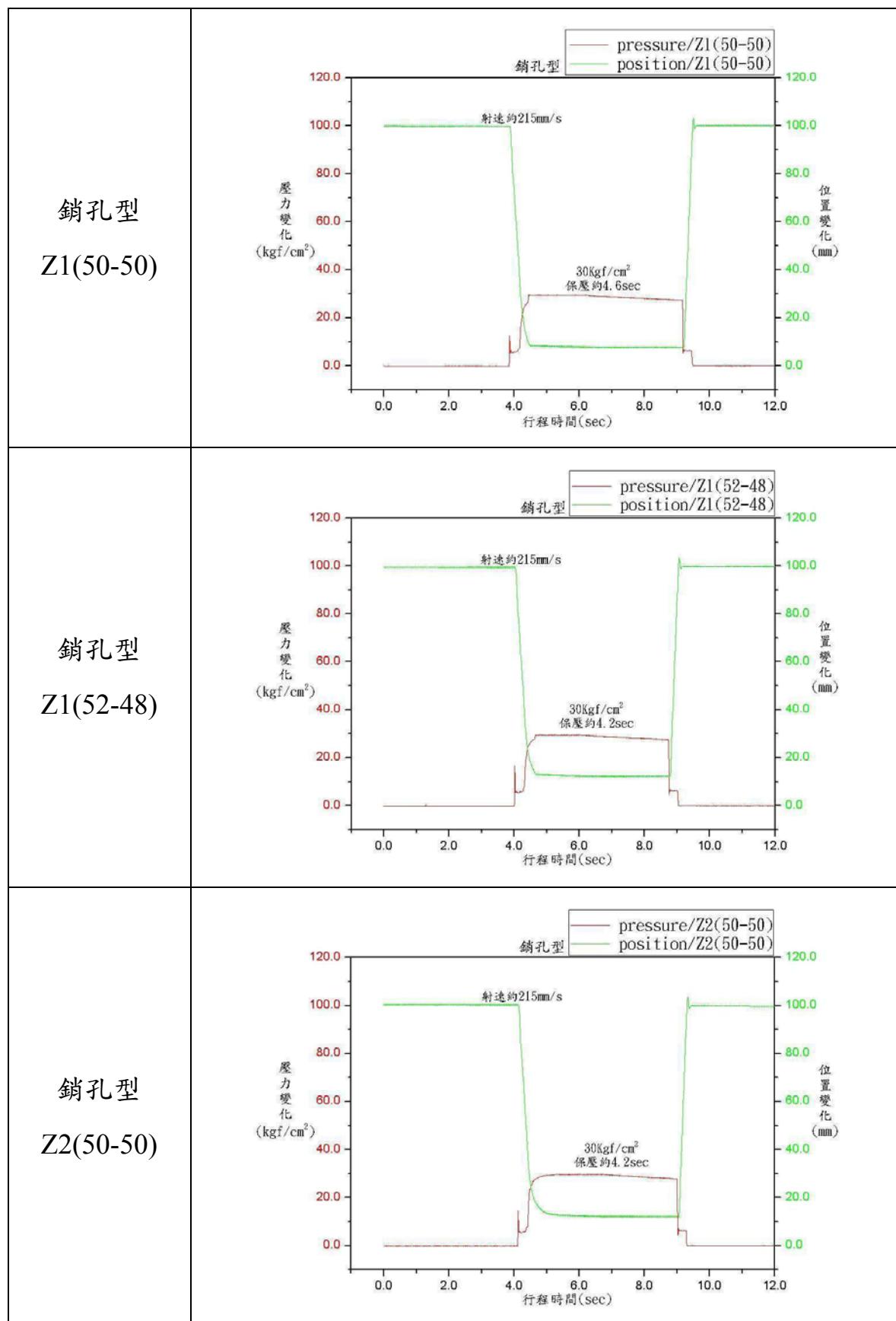


圖 A-2 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 280mm/s 之銷孔型成形參數





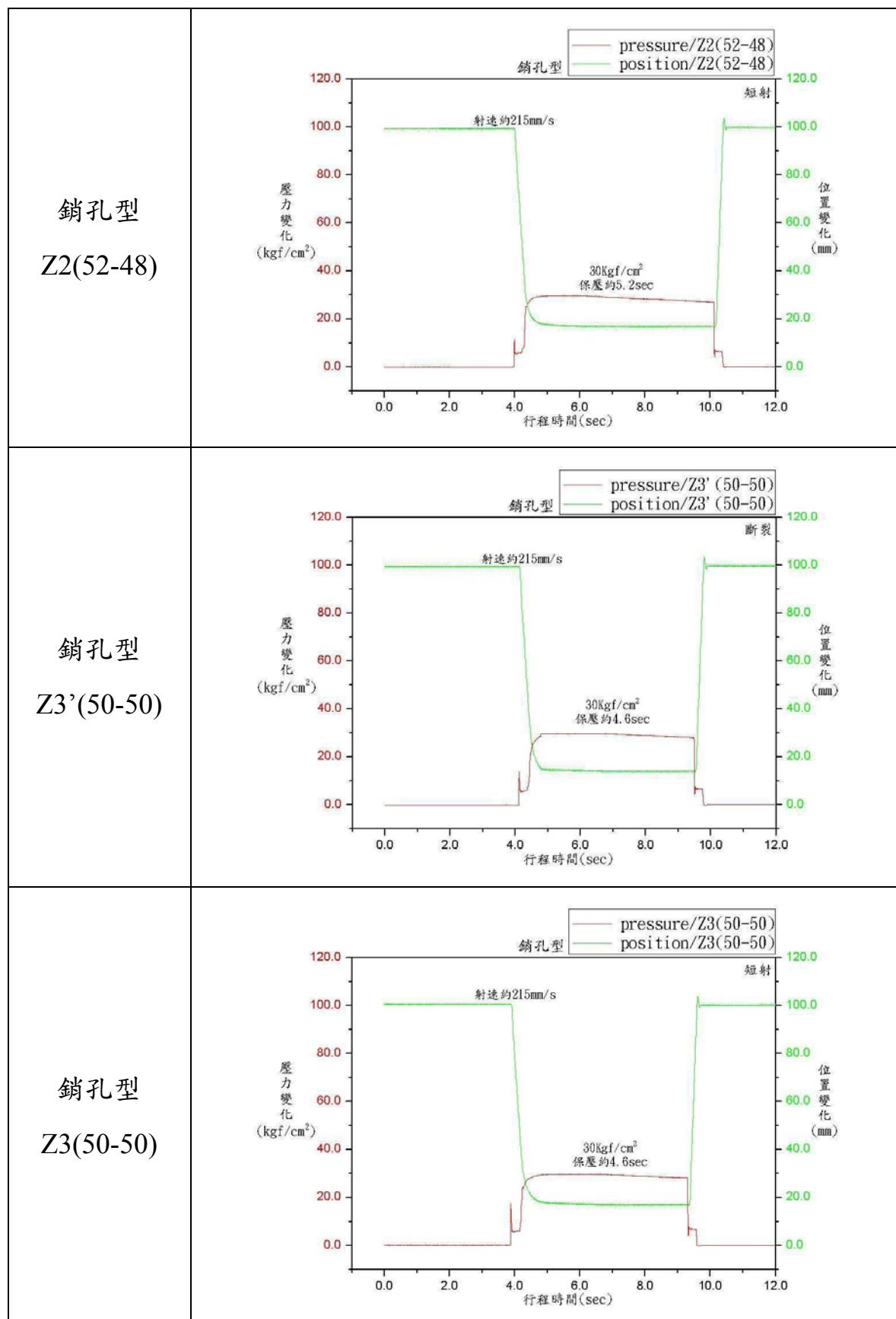
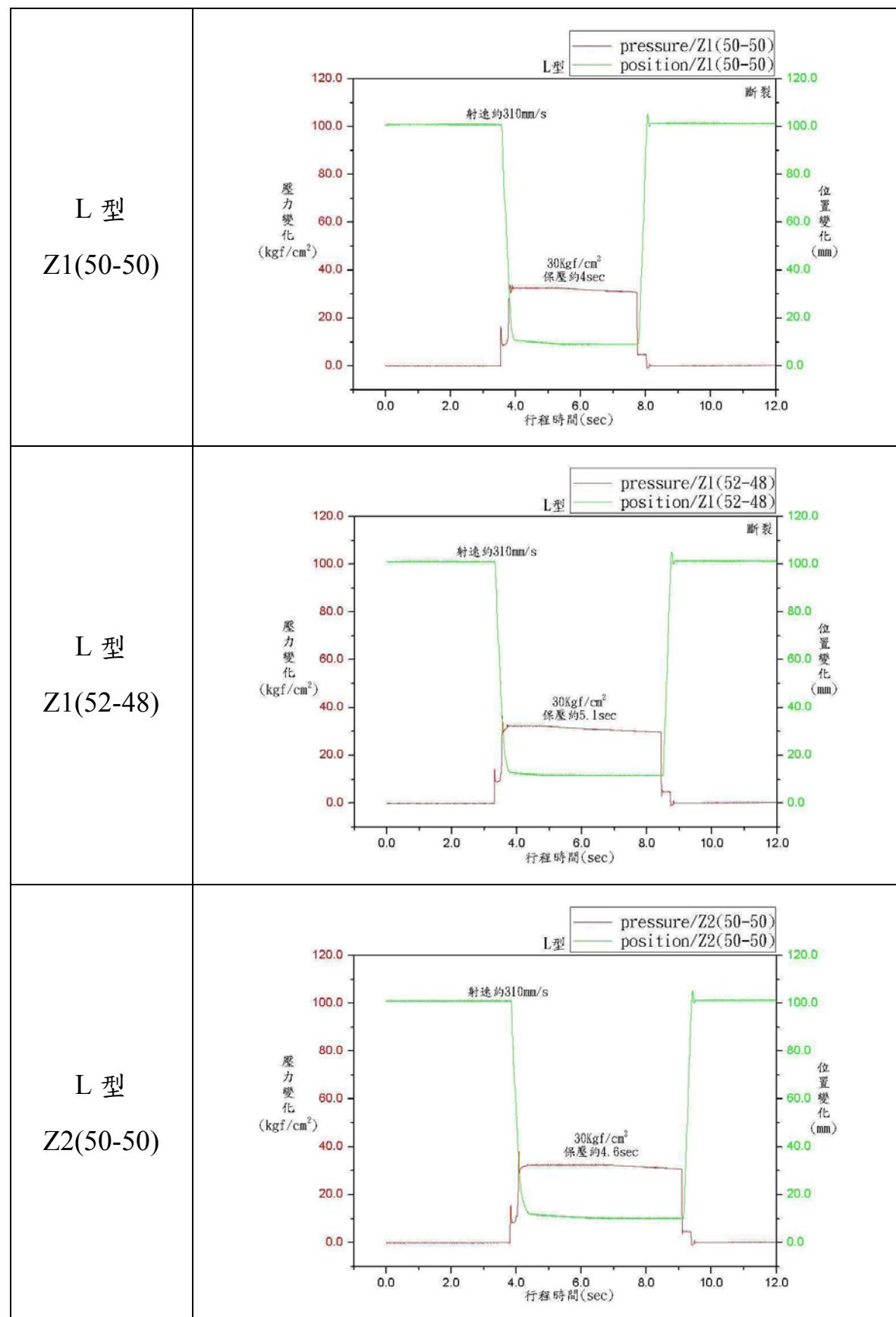


圖 A-3 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 215mm/s 之銷孔型成形參數



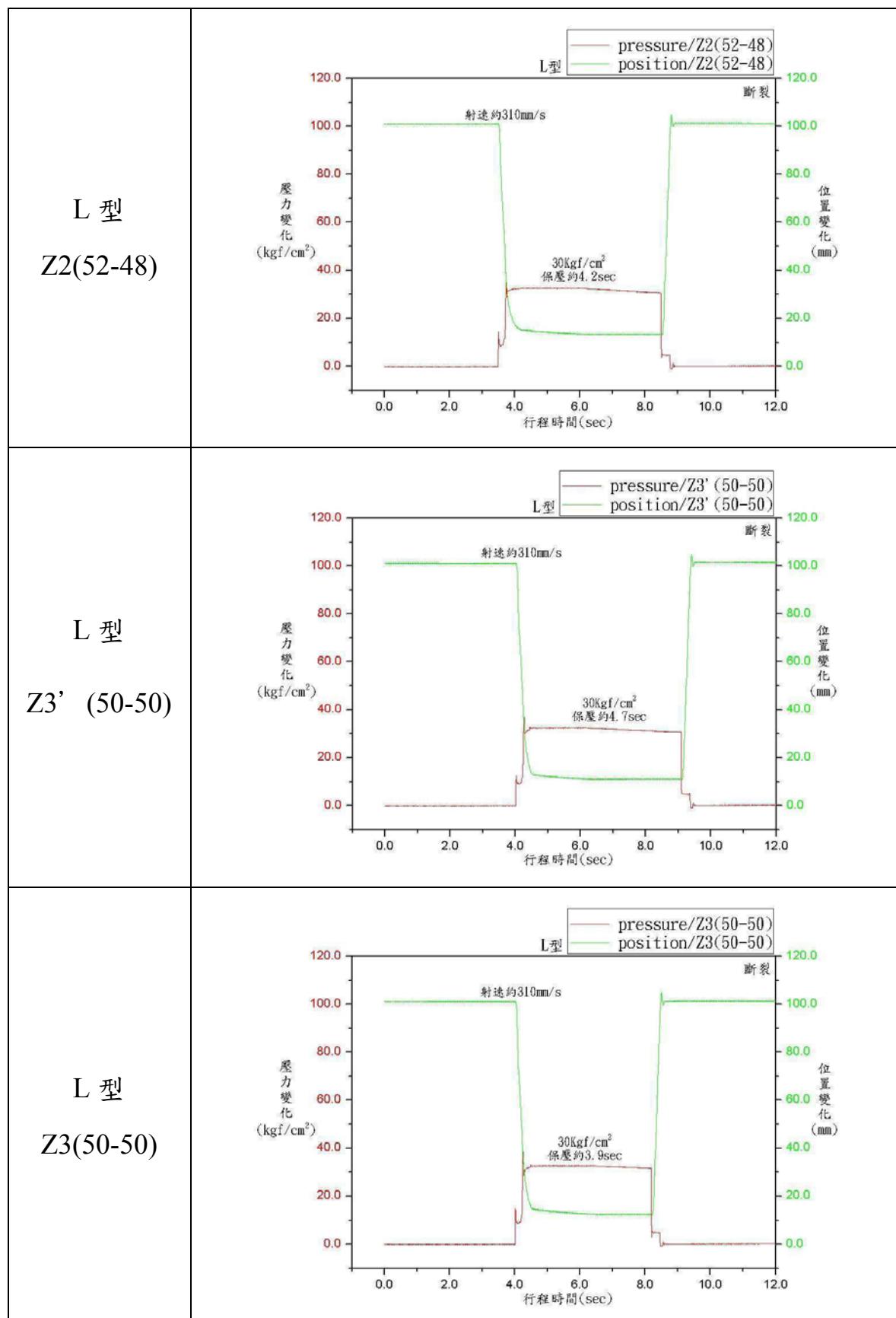
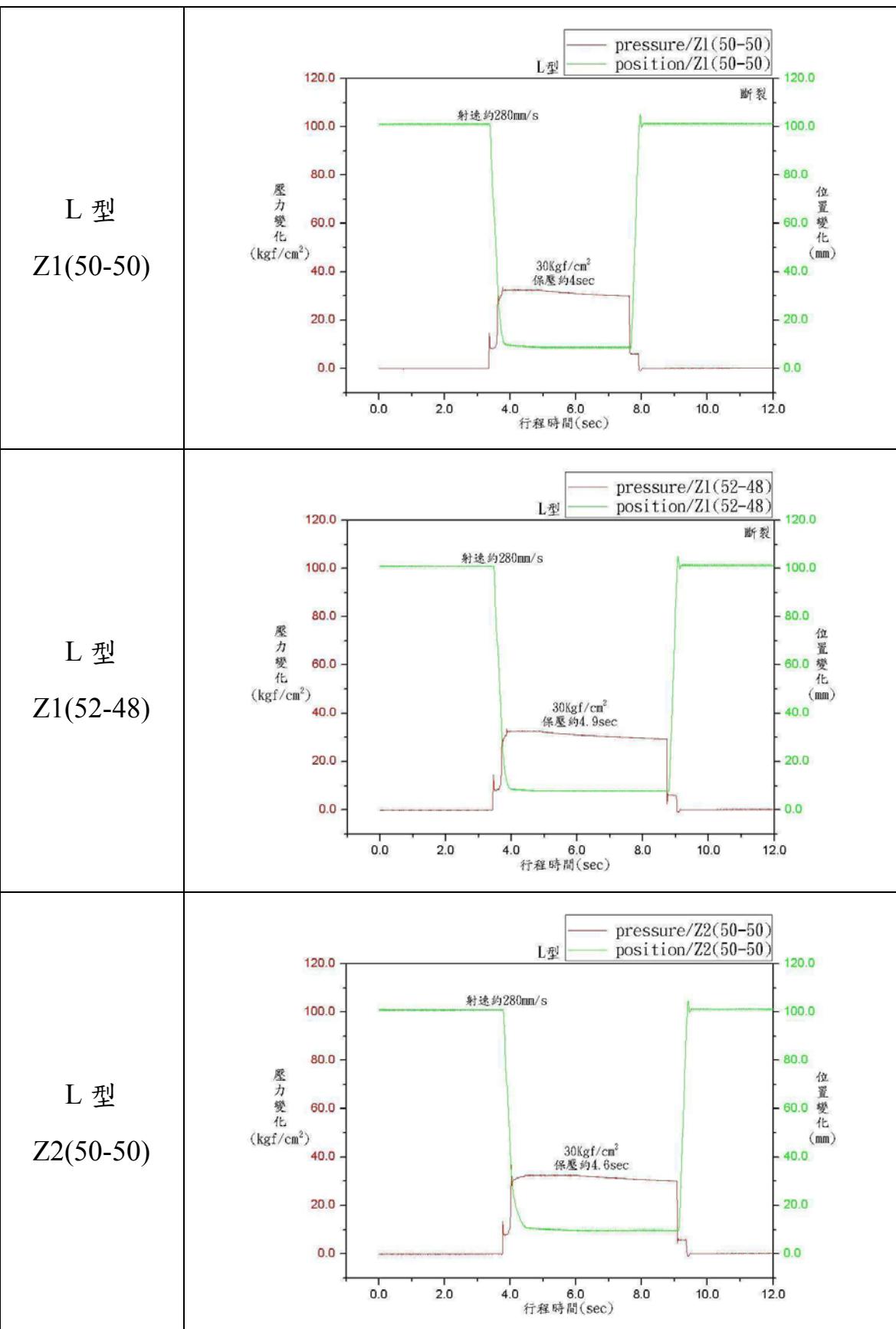


圖 A-4 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 310mm/s 之 L型成形參數



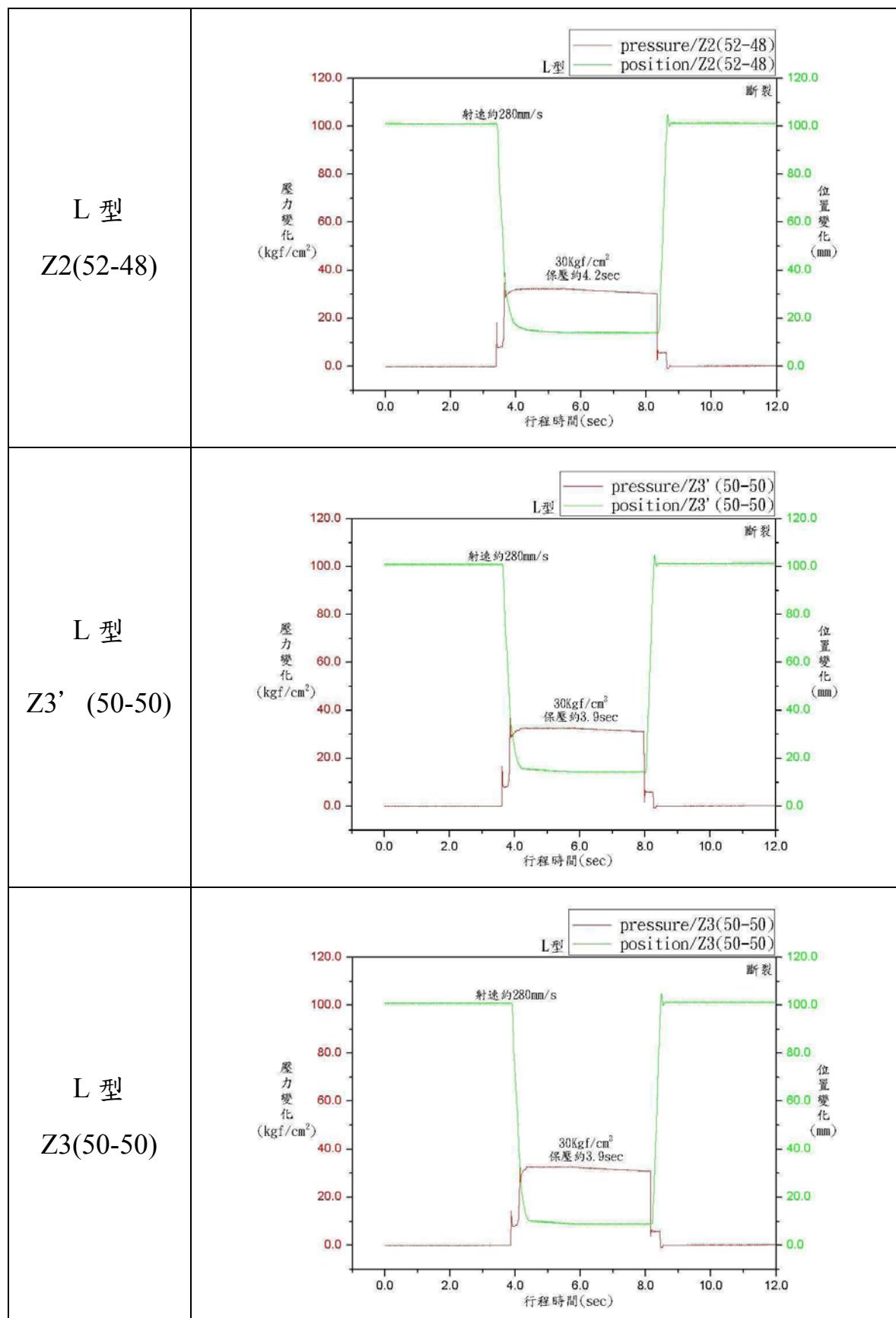
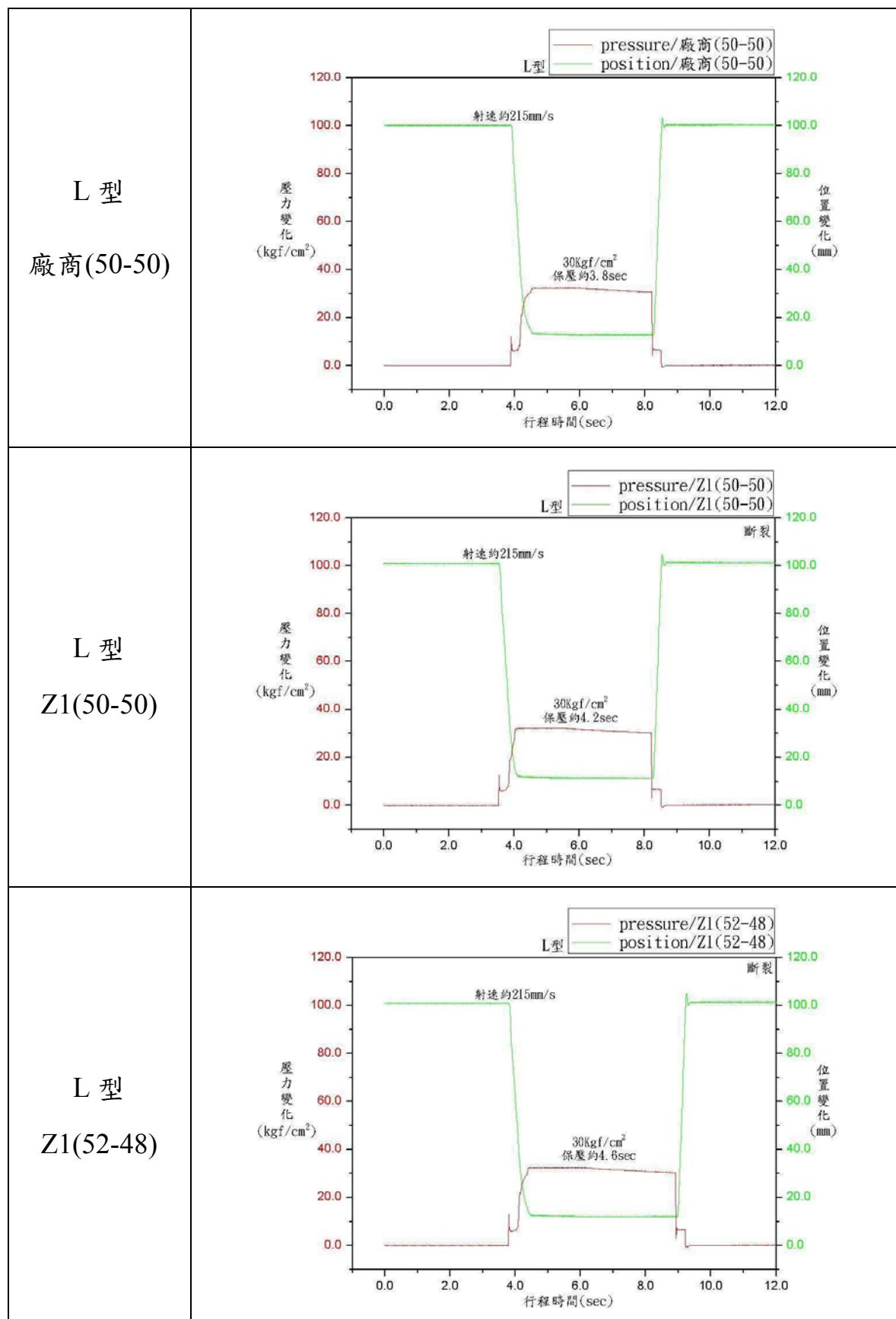
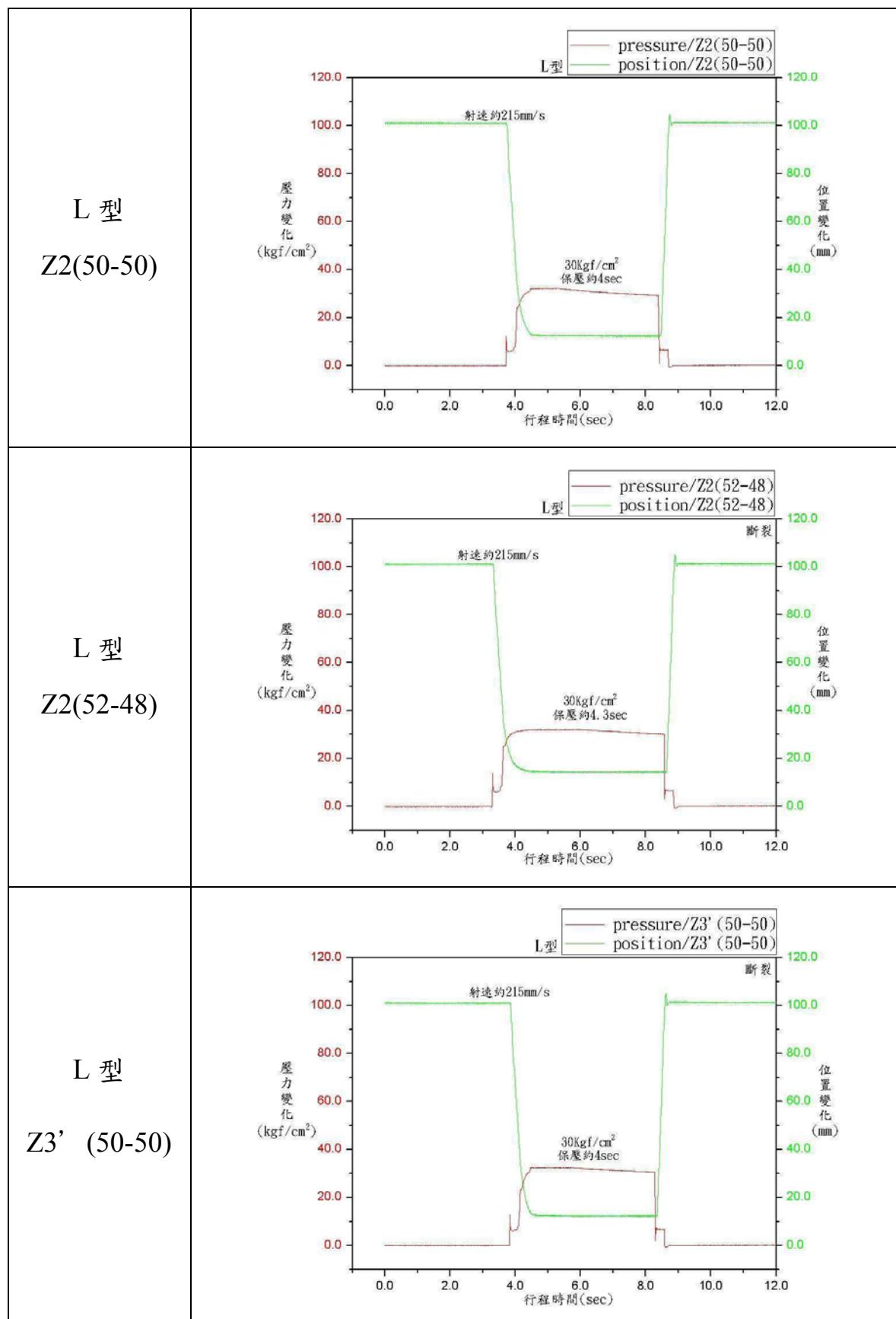


圖 A-5 射壓為 30kgf/cm² & 射速為 280mm/s 之 L 型成形參數





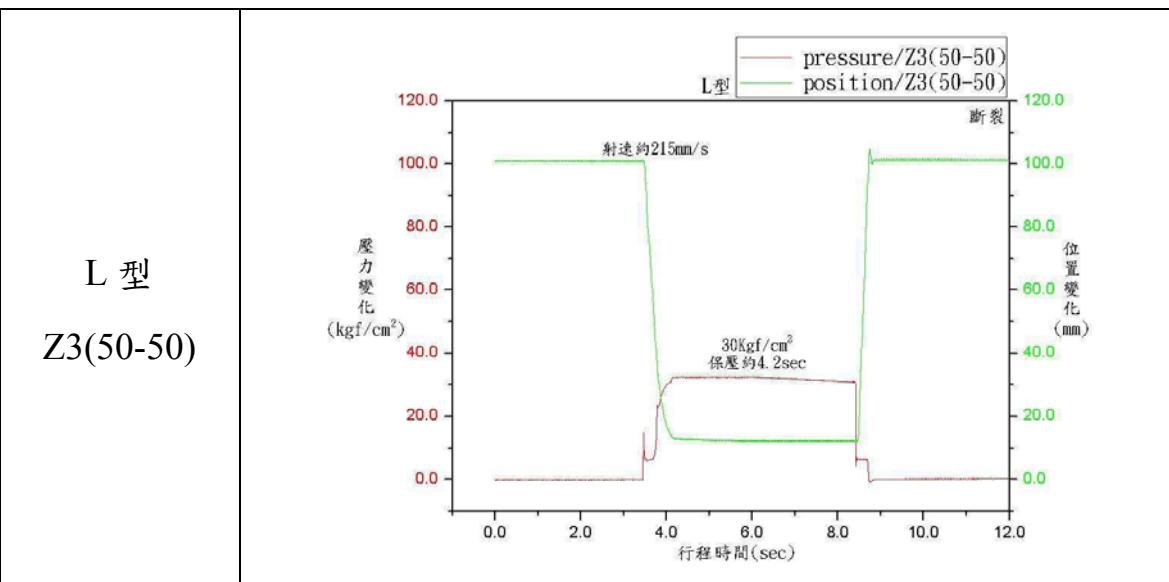
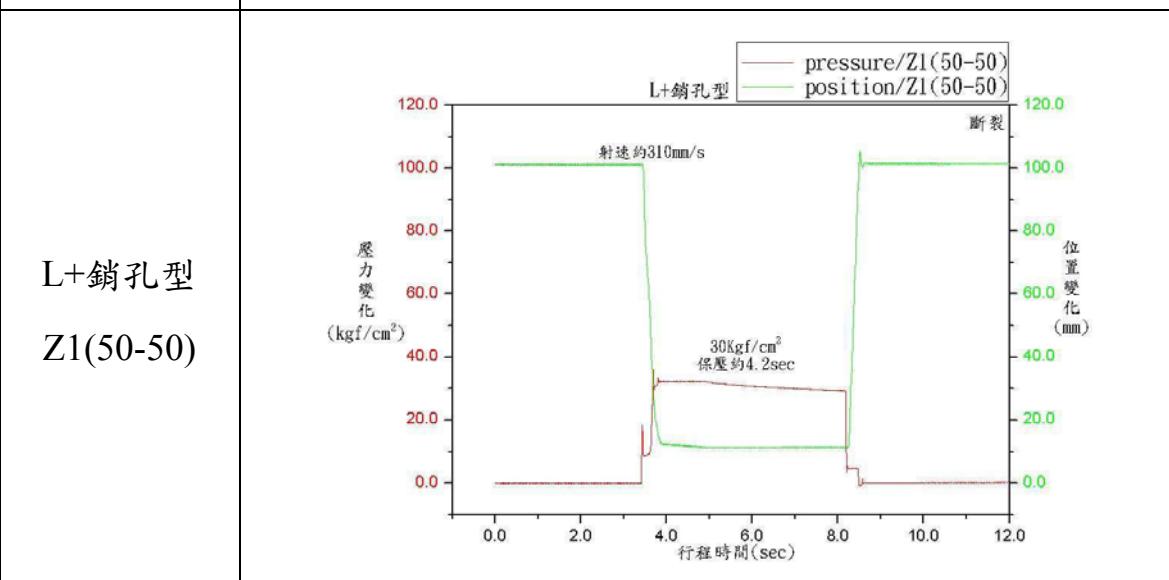
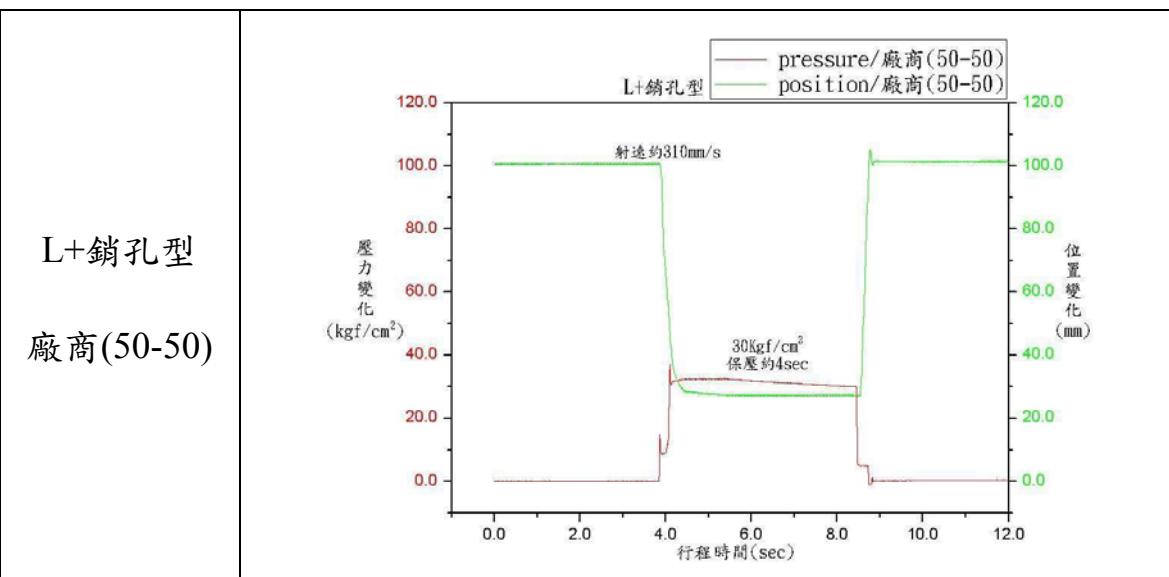
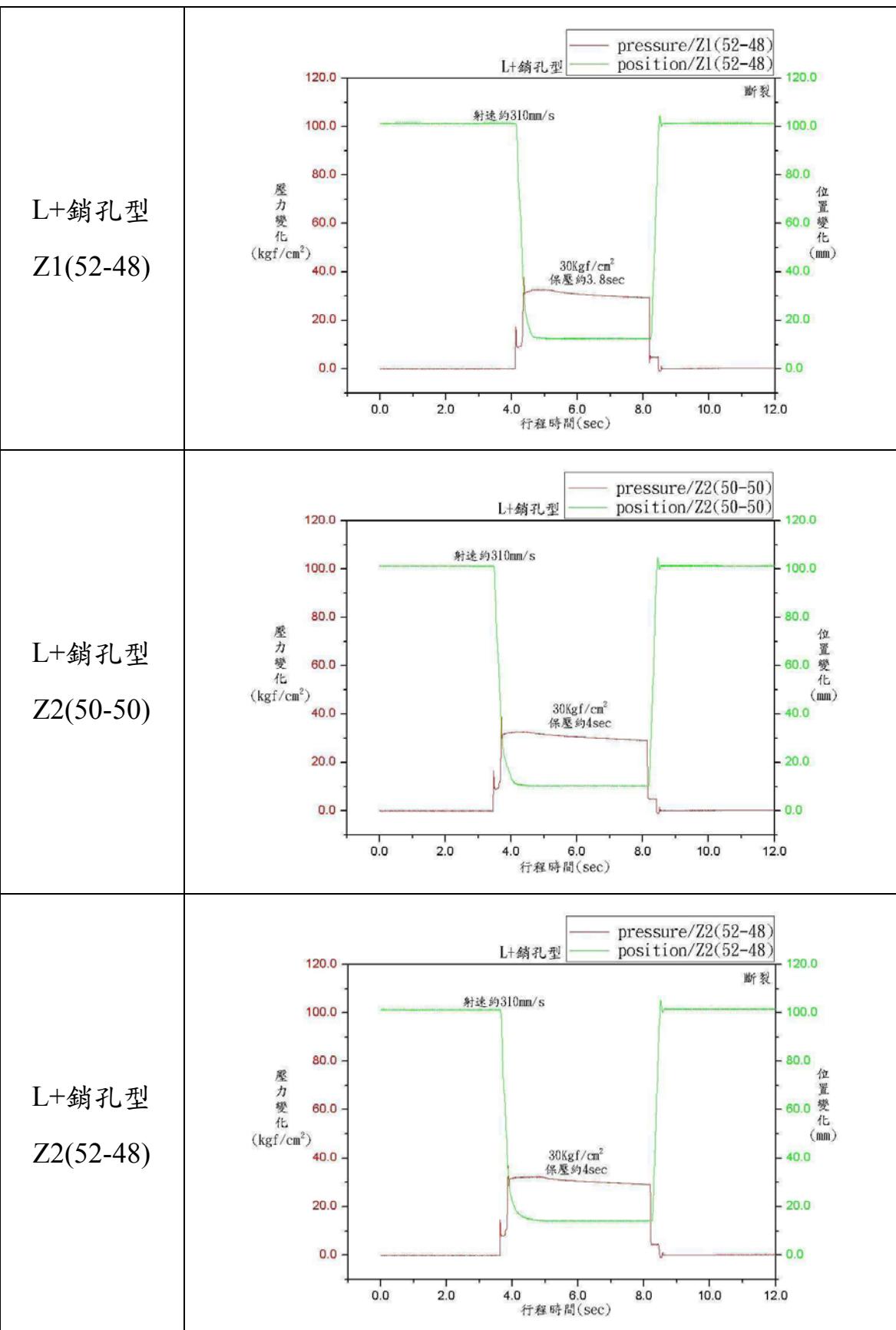


圖 A-6 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 215mm/s 之 L 型成形參數





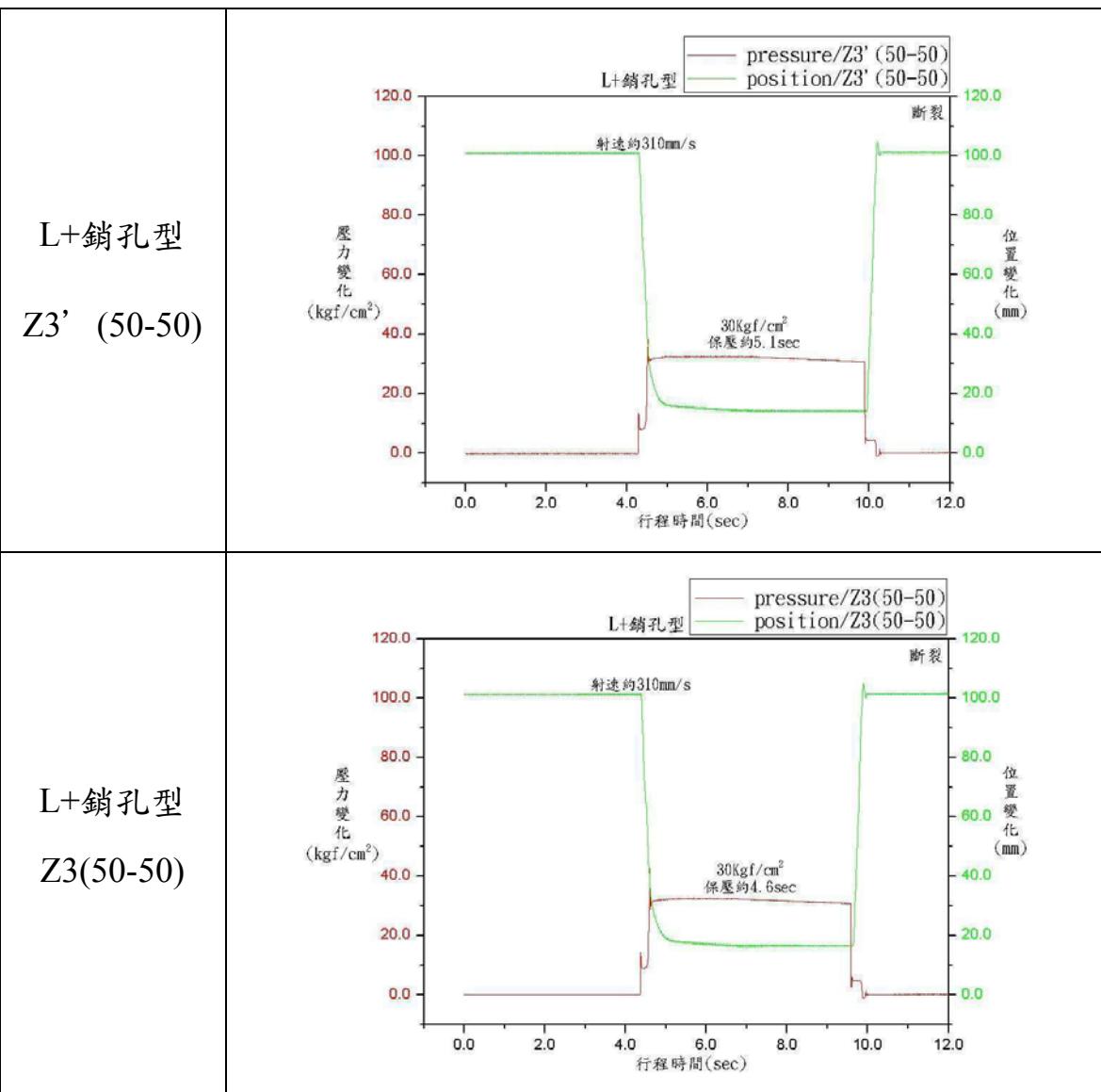
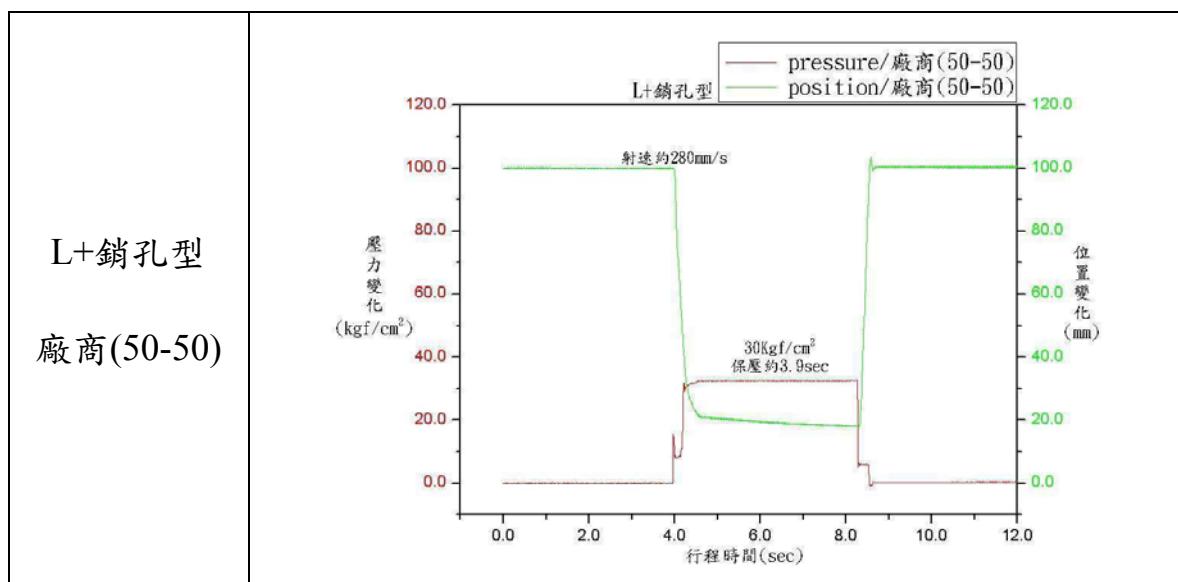
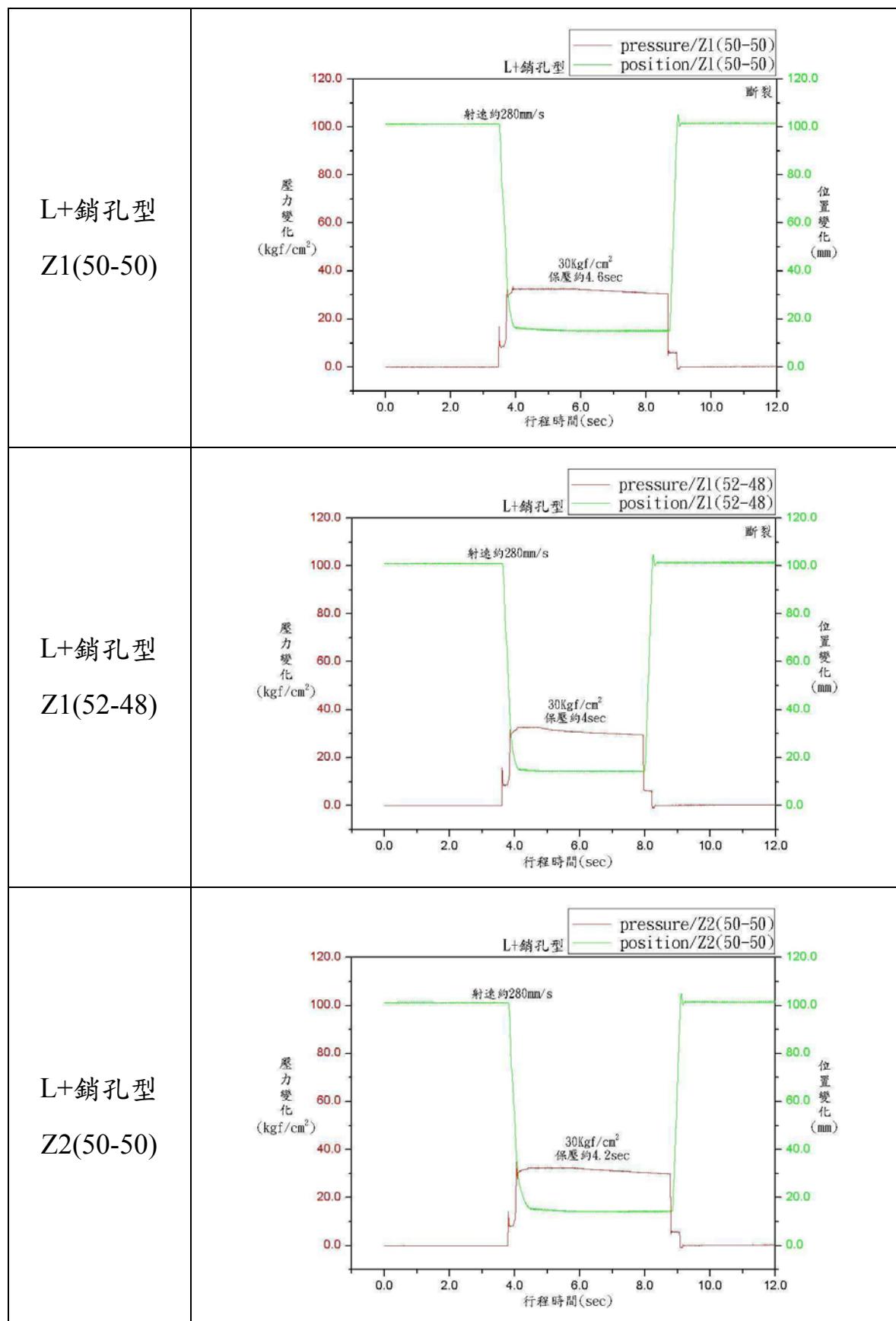


圖 A-7 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 310mm/s 之 L+銷孔型成形參數





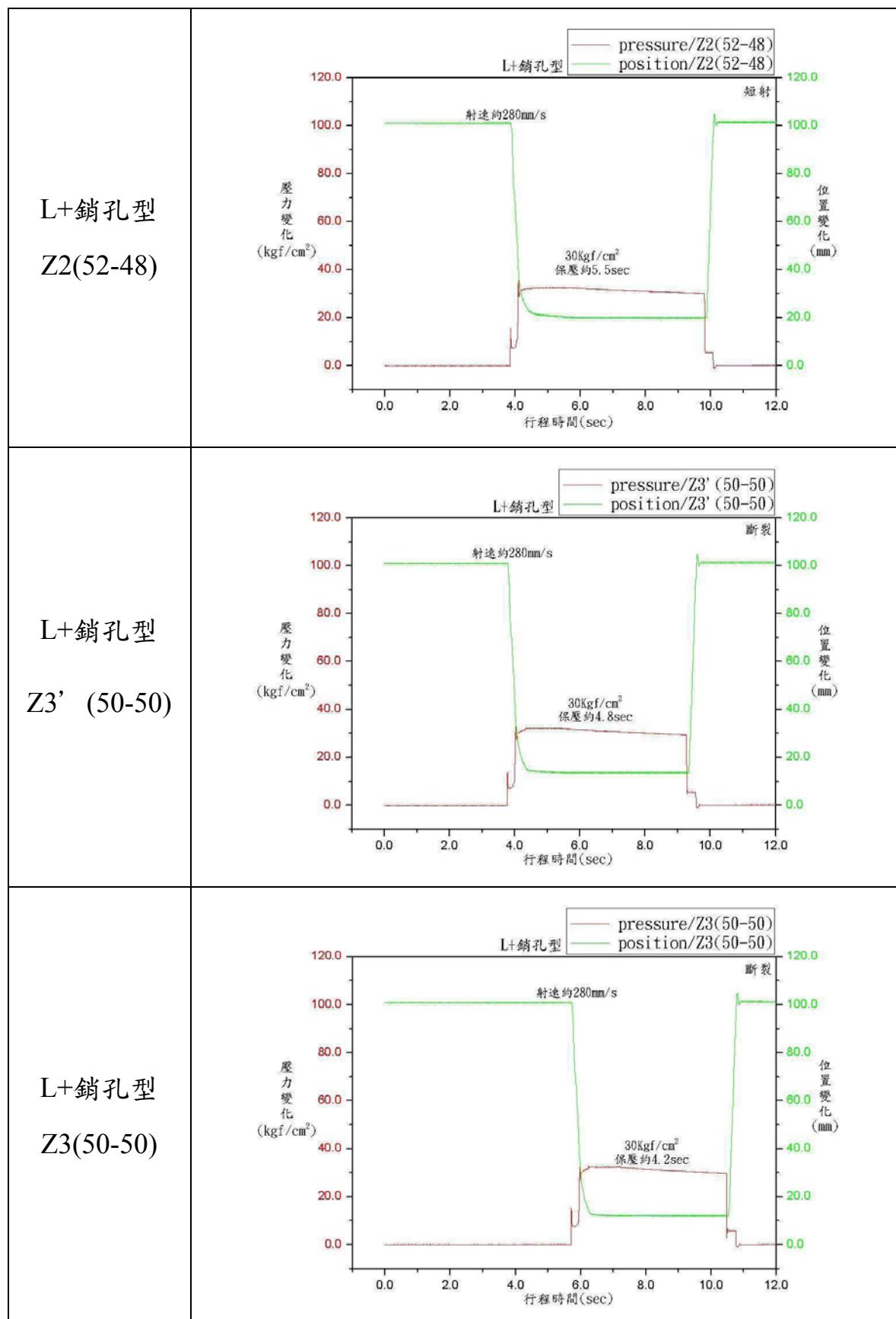
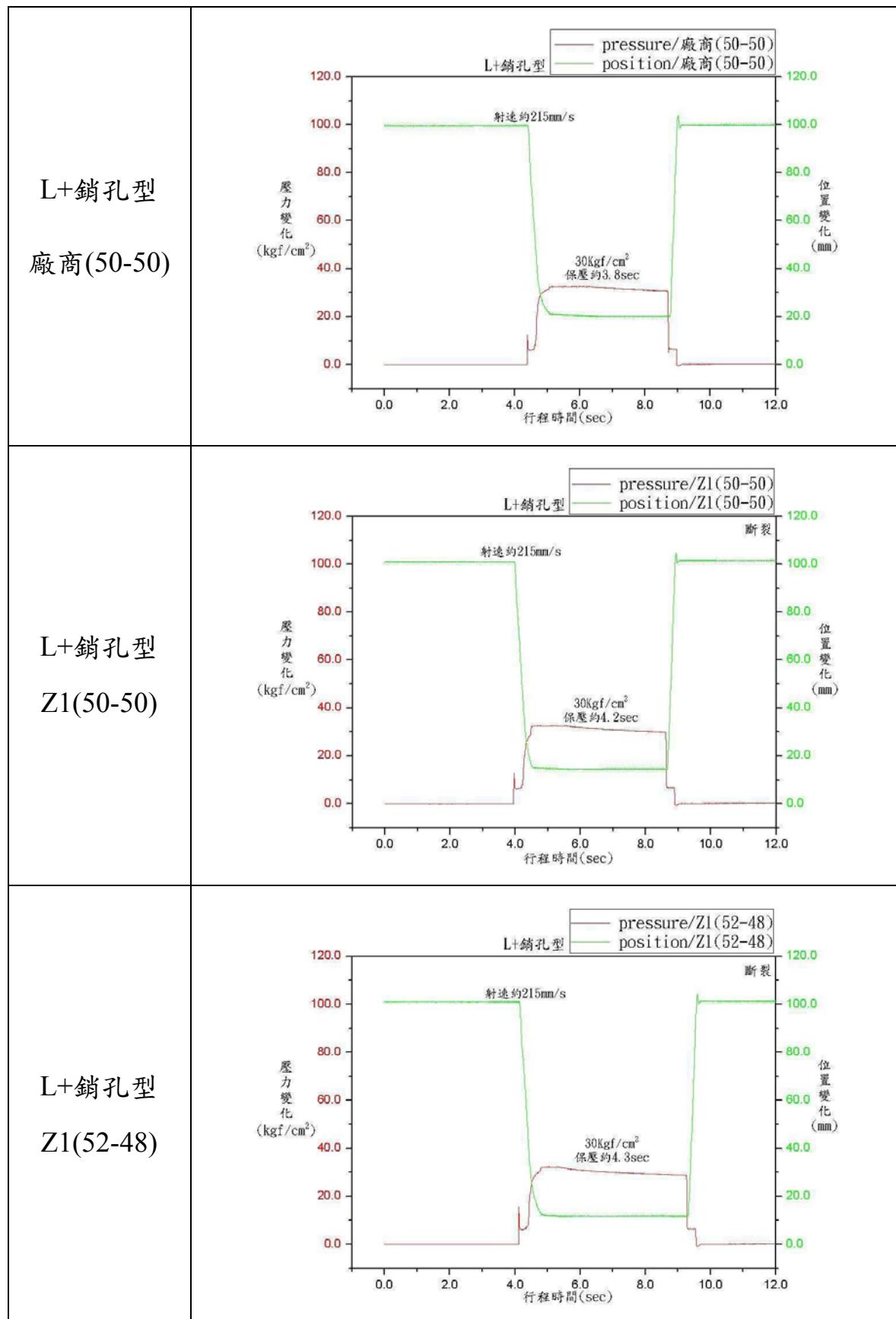
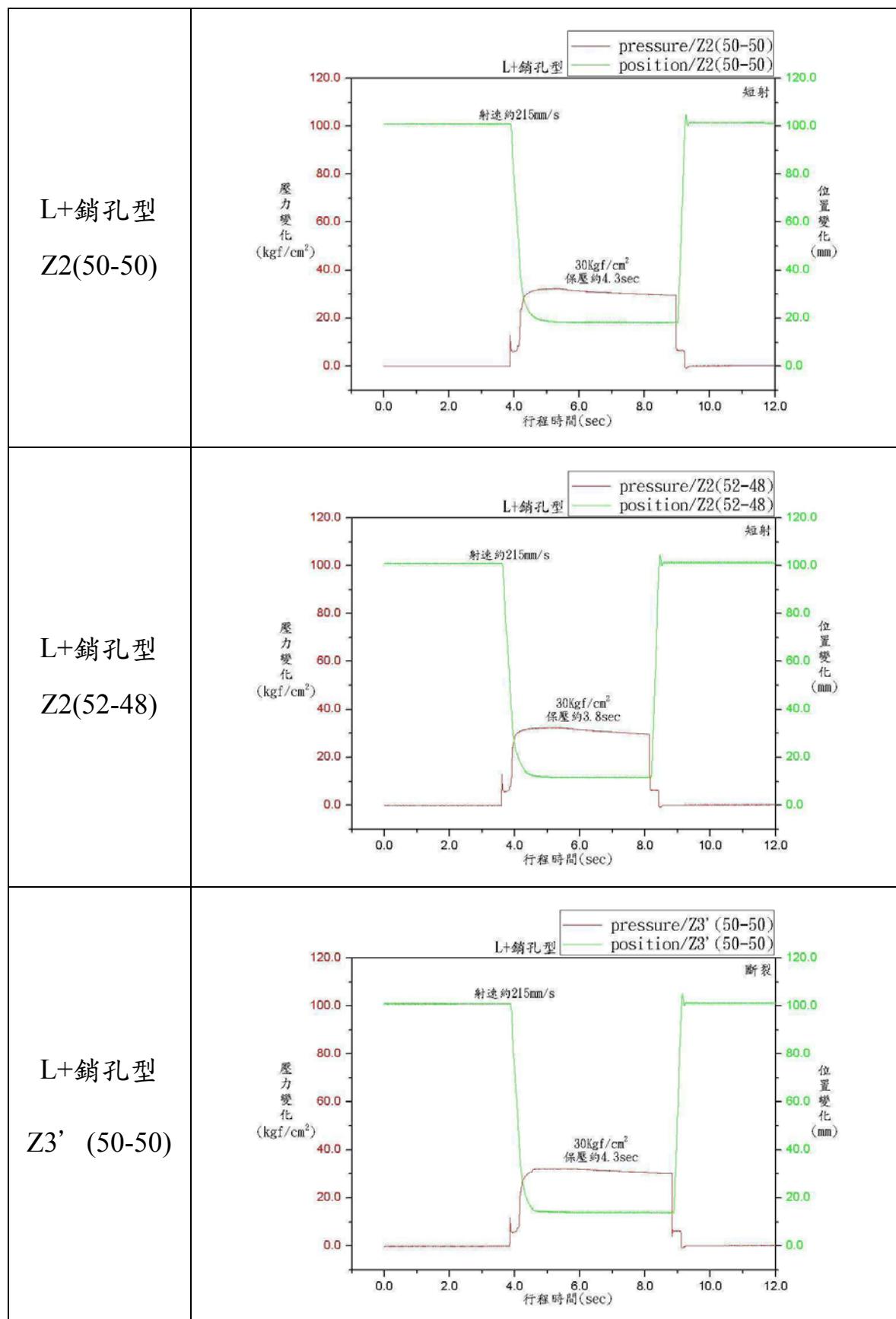


圖 A-8 射壓為 30kgf/cm^2 & 射速為 280mm/s 之 L+銷孔型成形參數





L+銷孔型
Z3(50-50)

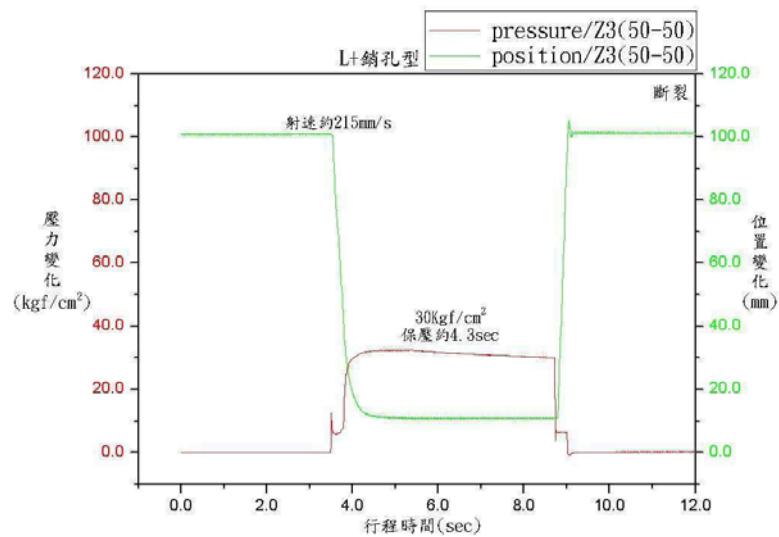


圖 A-9 射壓為 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ & 射速為 $215\text{mm}/\text{s}$ 之 L+銷孔型成形參數

L+銷孔型
Z2(50-50)

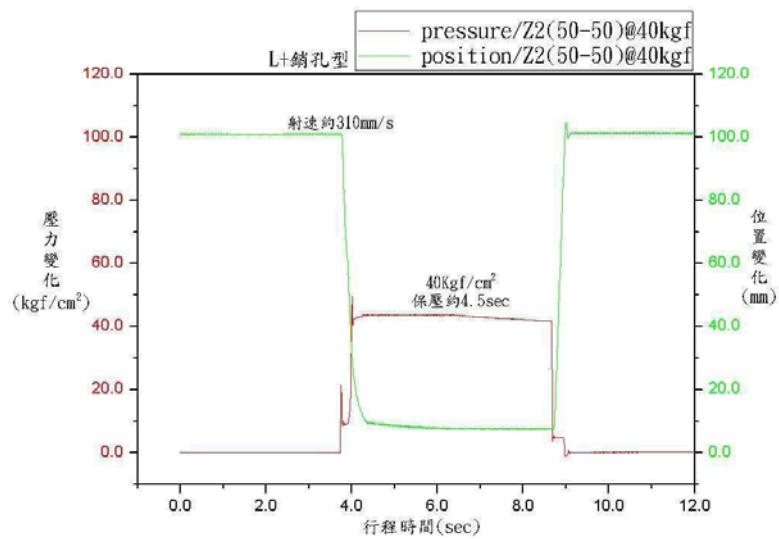


圖 A-10 射壓為 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ & 射速為 $310\text{mm}/\text{s}$ 之 L+銷孔型成形參數

L+銷孔型
Z2(50-50)

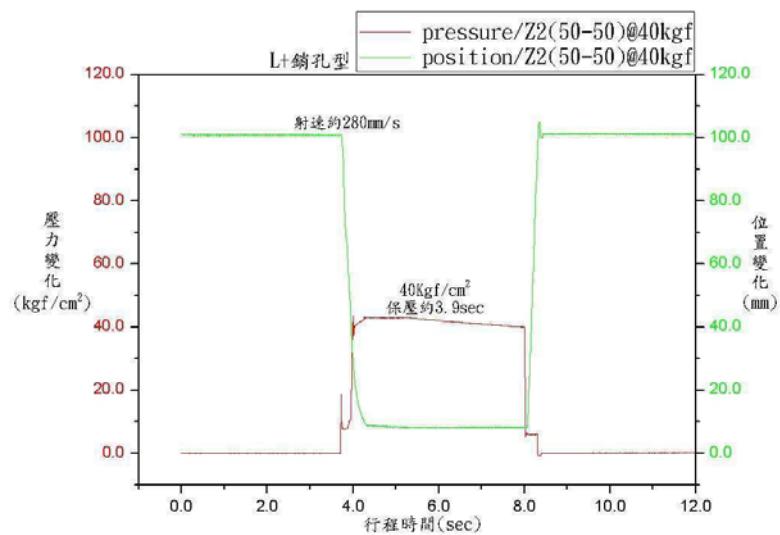


圖 A-11 射壓為 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ & 射速為 $280\text{mm}/\text{s}$ 之 L+銷孔型成形參數

L+銷孔型
Z2(50-50)

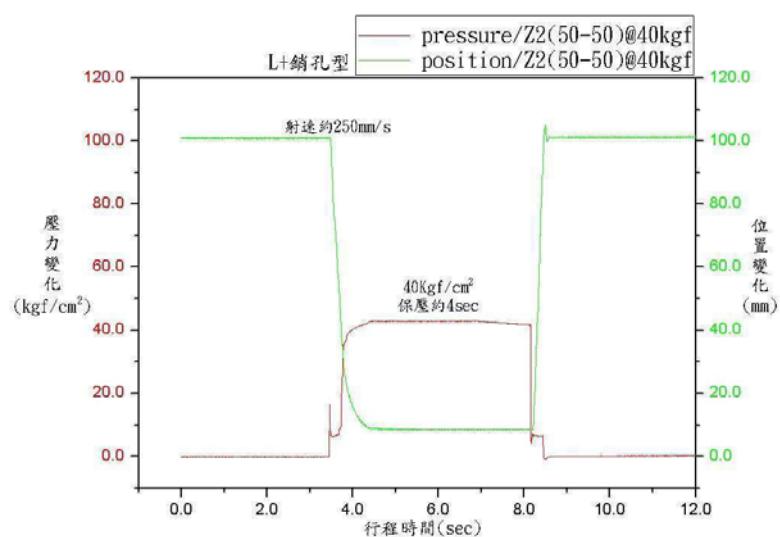


圖 A-12 射壓為 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ & 射速為 $250\text{mm}/\text{s}$ 之 L+銷孔型成形參數

附錄 B

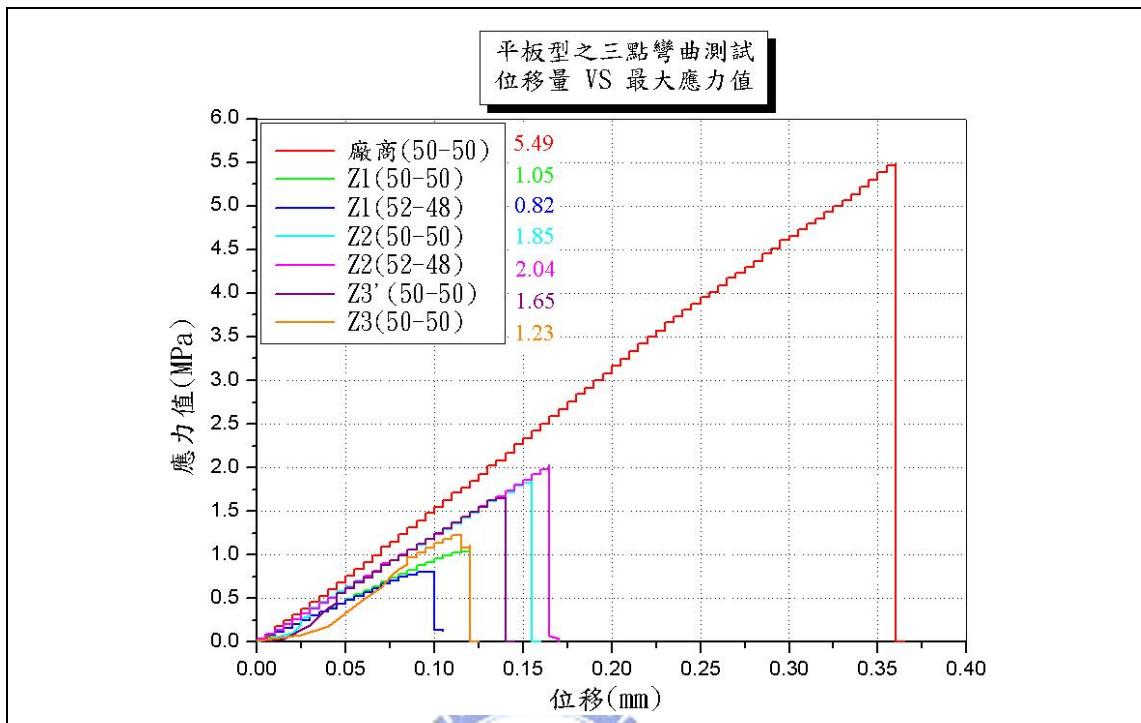


圖 B-1 平板型之三點彎曲測試圖(位移量 VS 最大應力值)

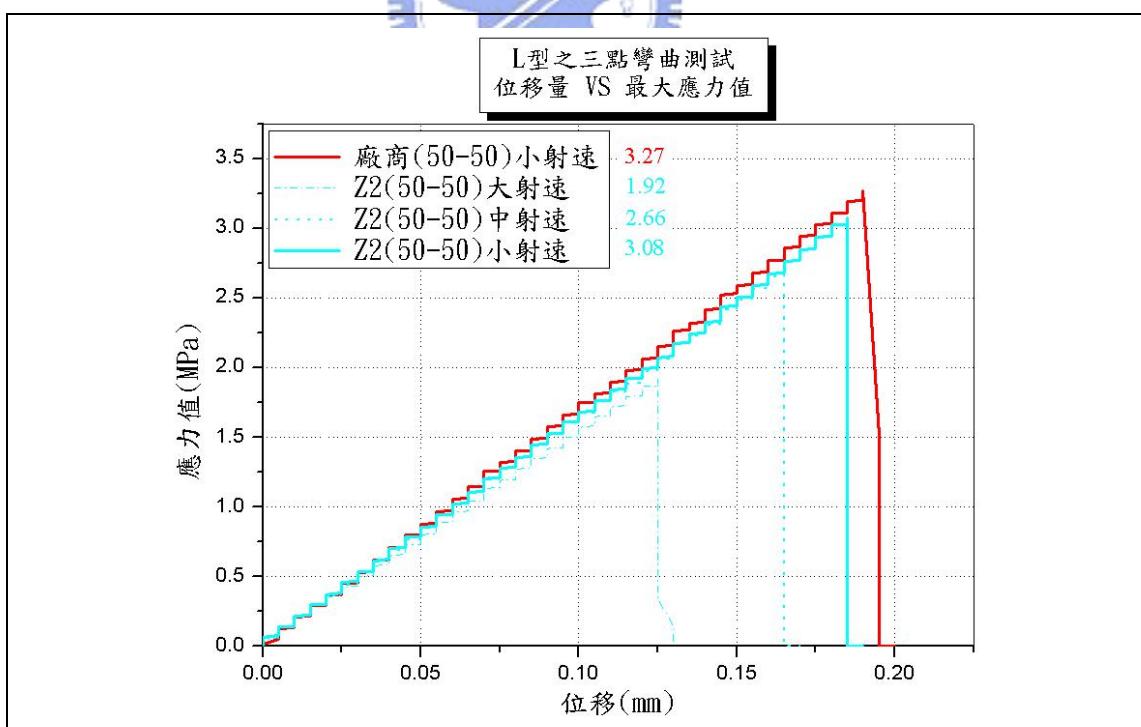
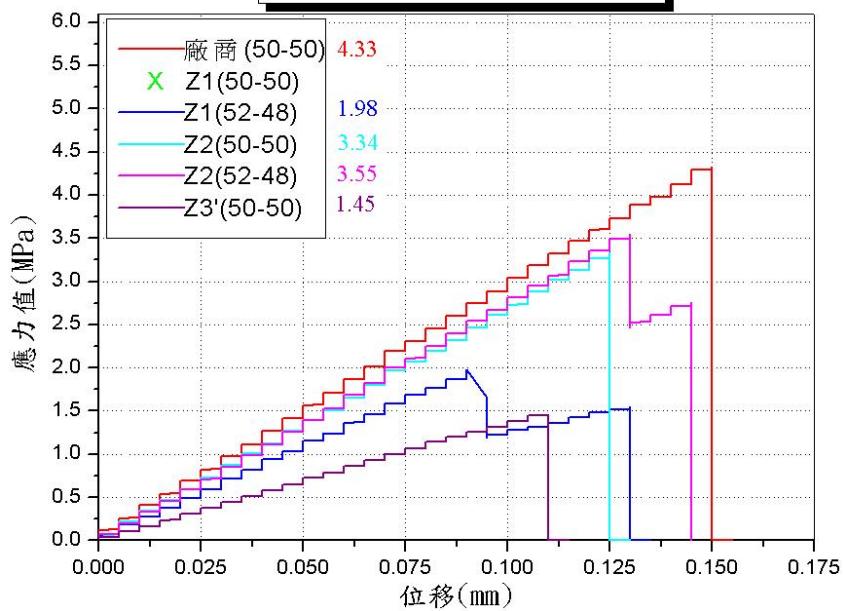


圖 B-2 L型之三點彎曲測試圖(位移量 VS 最大應力值)

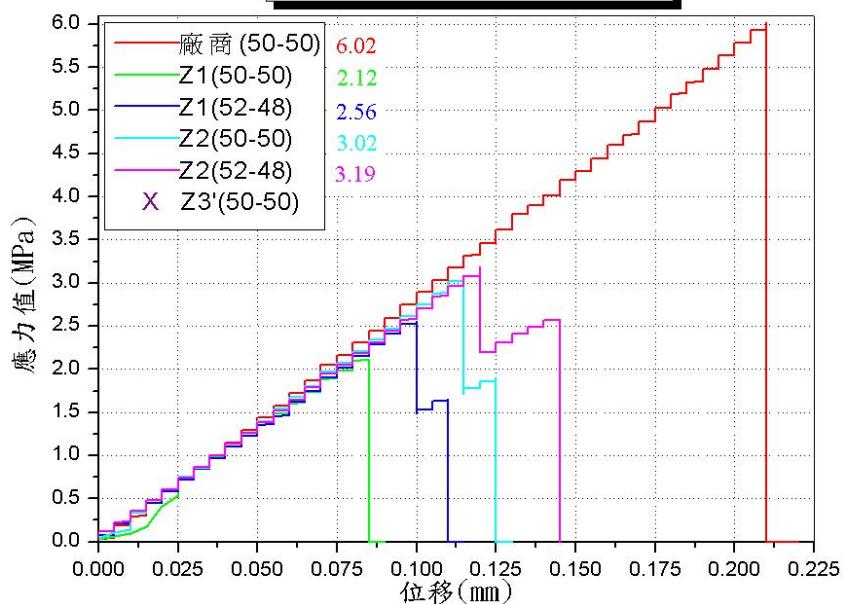
銷孔型之三點彎曲測試(大射速)
位移量 VS 最大應力值



(大射速為 315mm/s)



銷孔型之三點彎曲測試(中射速)
位移量 VS 最大應力值



(中射速為 280mm/s)

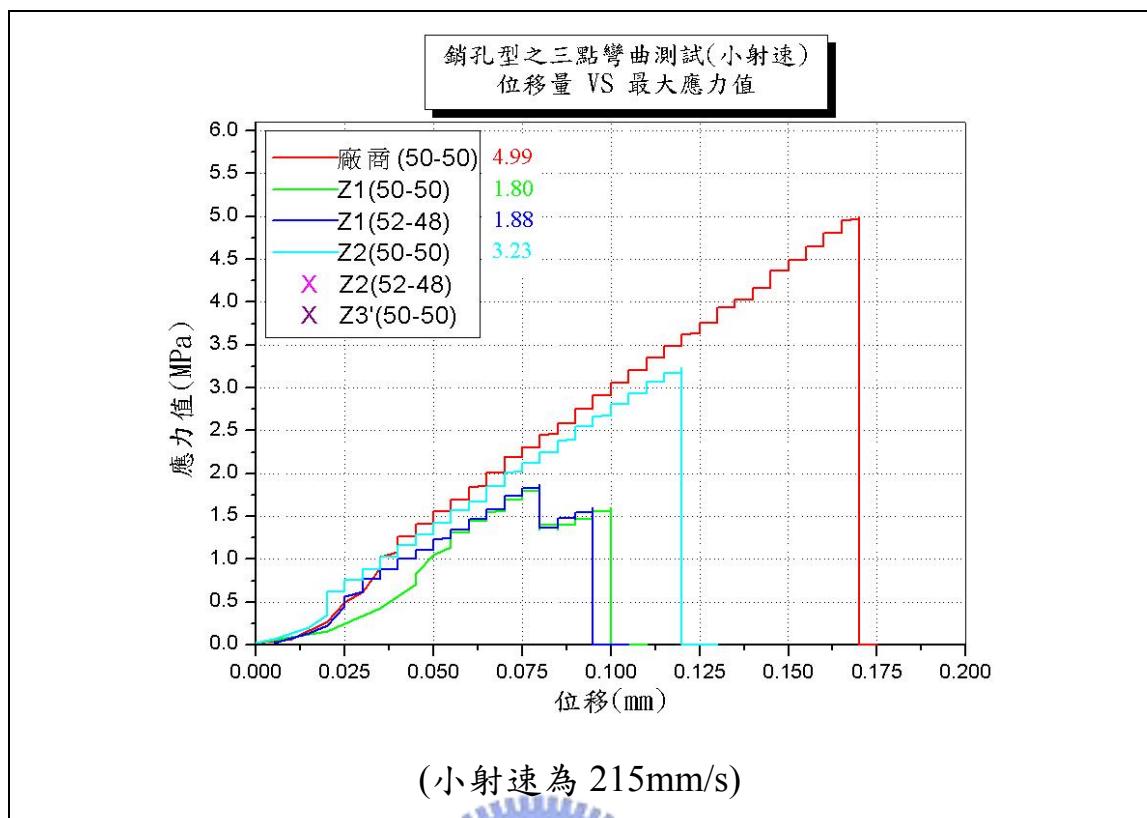
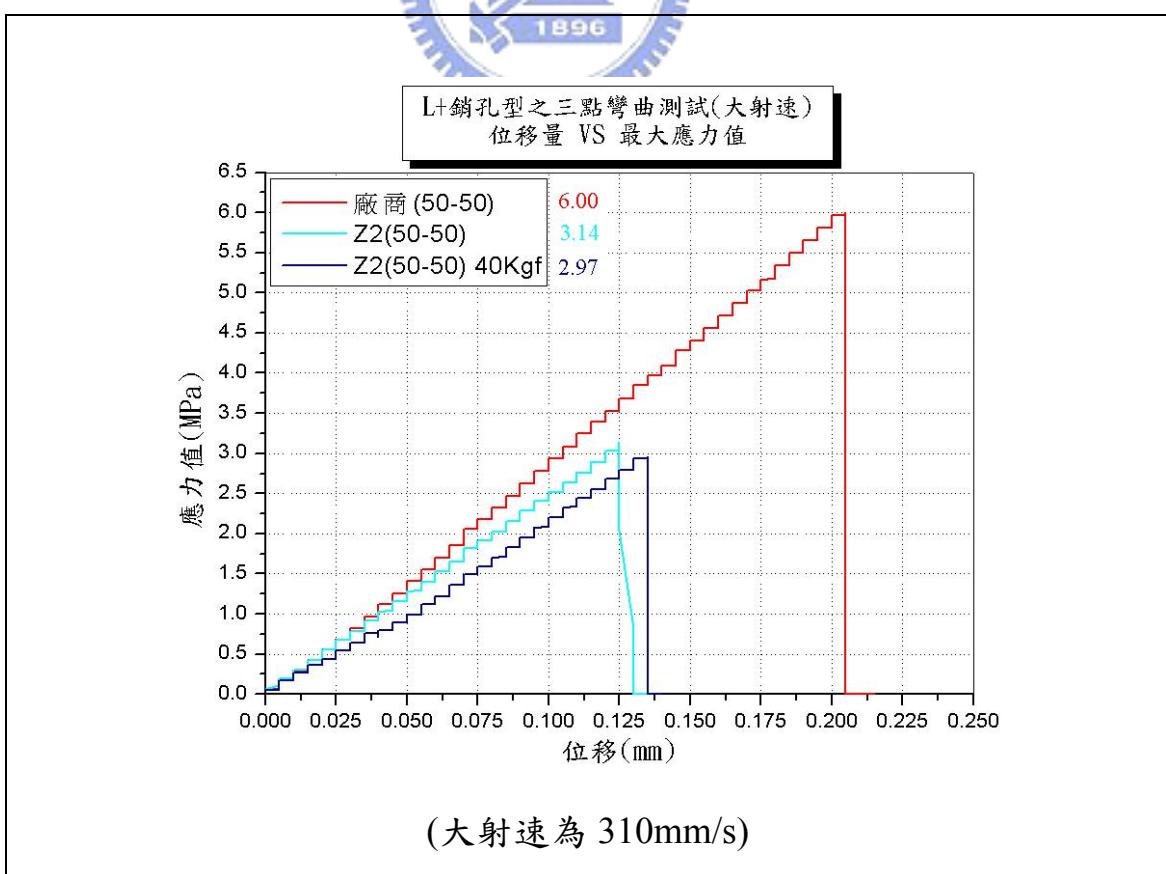


圖 B-3 銷孔型之三點彎曲測試圖(位移量 VS 最大應力值)



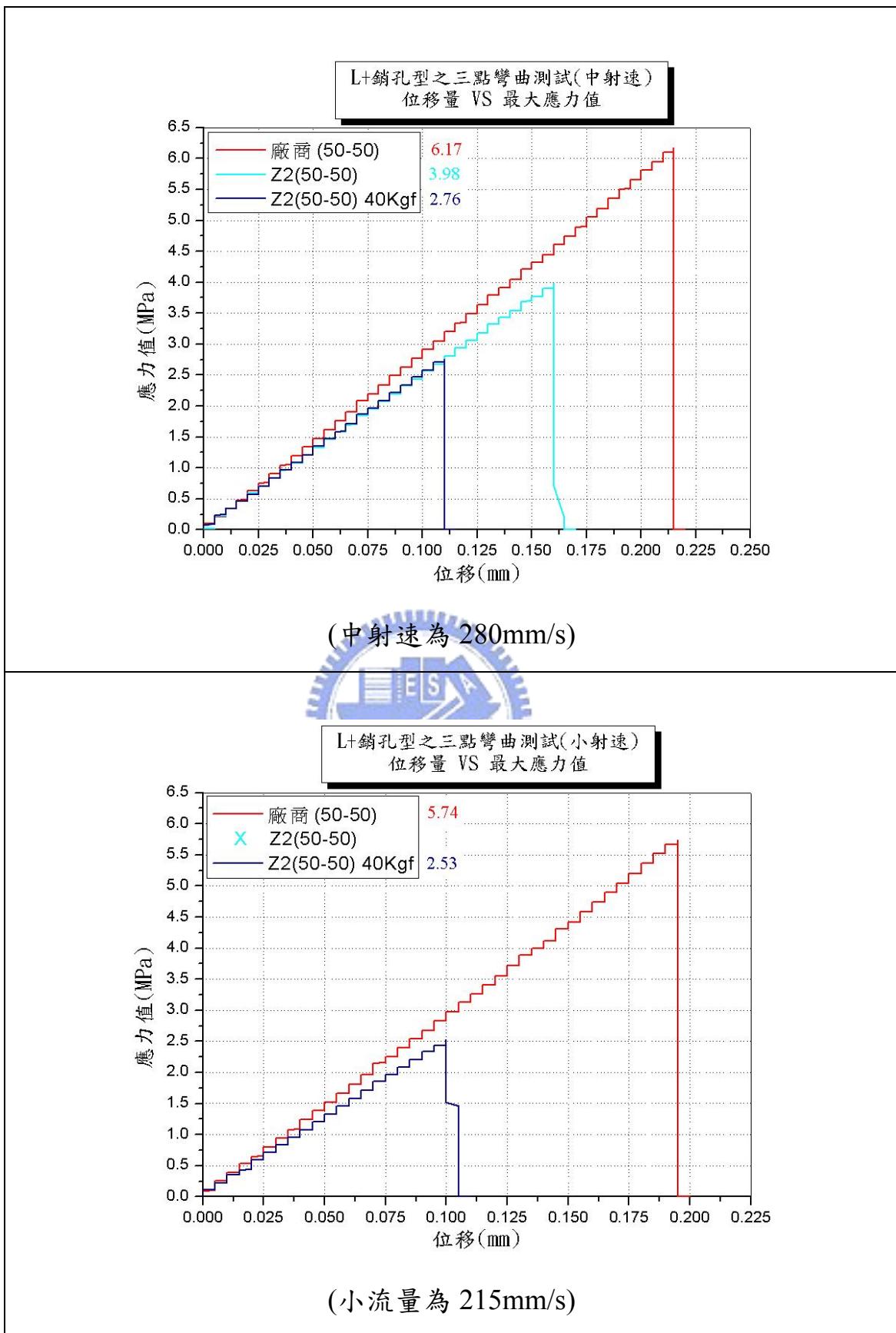


圖 B-4 L+銷孔型之三點彎曲測試圖(位移量 VS 最大荷重)