第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250277

注射成型结合热等静压制备高性能细晶氧化锆增韧氧化铝陶瓷

熊新锐[1]，应纪昀[1]，刘子玉[1]，刘 鹏[1]，杨现锋[1]，谢志鹏[2]

(1. 长沙理工大学材料科学与工程学院，长沙 410114；2. 清华大学，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100083)

摘 要：采用注射成型结合热等静压烧结(HIP)工艺制备了细晶氧化锆增韧氧化铝(ZTA)陶瓷，研究了骨架黏结剂及固相含量对喂料流变性能的影响；使用热重–红外联用技术分析喂料中黏结剂的热分解行为；研究了 ZTA 陶瓷经过不同温度空气预烧及 HIP 处理后的微观形貌和力学性能。结果表明：以聚丙烯为骨架黏结剂的喂料呈现典型的剪切稀化流变行为，固相含量为 56% (体积分数)时，喂料具有最低非牛顿指数；黏结剂混合未改变其降解顺序及产物，说明黏结剂之间具有良好的工艺兼容性；经过 1500 ℃空气预烧结合 1450 ℃ HIP 处理获得的 ZTA 陶瓷综合力学性能最优：其相对密度为 98.81% (4.15 g/cm^3)；硬度为(21.73±0.42) GPa；抗弯强度为(656±24) MPa。采用该工艺制备的陶瓷劈刀具有良好的精度及表面光洁度。

关键词：氧化锆增韧氧化铝陶瓷；注射成型；热等静压；陶瓷劈刀

中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1032–10

网络出版时间：2026–02–10

注射成型技术在精密陶瓷部件制备领域展现出显著优势，其成型的高复杂度、微尺度(特征尺寸<1 mm)及近净成形特性，使其成为制造陶瓷劈刀[1–3]、正畸托槽[4]及光纤插芯[5]等关键器件的核心工艺。以芯片键合用陶瓷劈刀为例，其服役环境要求材料兼具微米级晶粒尺寸(0.2~1.2 μm)与近理论密度(>99%)，这需采用亚微米级(200~500 nm)甚至纳米级(<100 nm)陶瓷粉体作为原料[6]。然而，微纳粉体的高比表面积与强范德华力易引发粉体团聚，导致喂料固相含量难以突破 55% (体积分数)临界值，且体系黏度呈指数级增长[7]，严重制约成型精度与生坯强度。当前研究多聚焦于硬脂酸[8]、硅烷偶联剂[9–10]等表面活性剂的粉体改性，虽可使固相含量提升 5%~8%，但对黏结剂体系的关键参数调控机制仍缺乏系统研究。此外，传统黏结剂体系(如石蜡–聚乙烯–硬脂酸)在脱脂过程中存在显著技术瓶颈：其热分解温度窗口狭窄[11]，且不同组分分解动力学差异易引发脱脂裂纹等缺陷[12]。尤其是采用微纳粉体进行陶瓷注射成型时，由于粉体比表面积高，制备的喂料黏度更高，易产生团聚，制备的生坯易产生微裂纹、气孔等缺陷，使生坯在脱脂过程中更易开裂，从而劣化陶瓷制品的质量。因此，通过优化多组分黏结剂体系来提高喂料性能尤为重要[13]。在多组分黏结剂体系中，乙烯–醋酸乙烯酯共聚物(EVA)具有良好的热塑性和流动性，且热分解起始温度高，有利于在低温脱脂阶段维持坯体结构[14]；邻苯二甲酸二丁酯(DBP)中由于直链与其他黏结剂组分形成缠绕结构，能够扩大滑移体积，强化增塑作用，降低喂料黏度[15]，故在黏结剂体系引入 EVA 和 DBP 有望提高喂料的流动性，从而实现更高固相含量喂料的制备。

氧化锆增韧氧化铝陶瓷(ZTA)的烧结工艺对其显微结构与力学性能具有决定性影响[16]。传统烧结技术如常压烧结、热压烧结(HP)及放电等离子烧结(SPS)在实现材料致密化与晶粒尺寸控制方面均存在显著局限性。常压烧结需依赖高温(通常>1450 ℃)驱动扩散致密化[17]，但晶粒在高温下易发生异常生长，导致材料韧性下降；同时，开放孔隙的闭合驱动力不足，致使最终制品的相对密度大多低于 95%[18]。热压烧结虽可通过轴向压力(20~50 MPa)促进致密化，但单轴加压易引发显微结构各向异性，且对复杂形状制品的适用性受限。SPS 技术通过脉

收稿日期：2025–04–14。　修订日期：2025–05–15。
基金项目：国家自然科学基金(52172063)。
第一作者：熊新锐(2000—)，男，硕士研究生。
通信作者：杨现锋(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–04–14.　**Revised date:** 2025–05–15.
First author: XIONG Xinrui (2000–), male, Master candidate.
E-mail: 15616222768@163.com
Correspondent author: YANG Xianfeng (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yangxfcsust@csust.edu.cn

冲电流活化可在较低温度(1350~1450 ℃)实现快速致密化，晶粒尺寸可控制在 0.6~1.2 μm[19]，但其设备成本高昂且难以实现大尺寸构件制备。上述单一烧结模式均面临“致密化–晶粒生长”的动力学矛盾：致密化过程需要较高的温度与较长的保温时间，而晶粒生长速率随温度呈指数级增长[20]，这使得传统工艺难以协同实现近全致密化(>99%)与亚微米级细晶结构(<1.0 μm)。

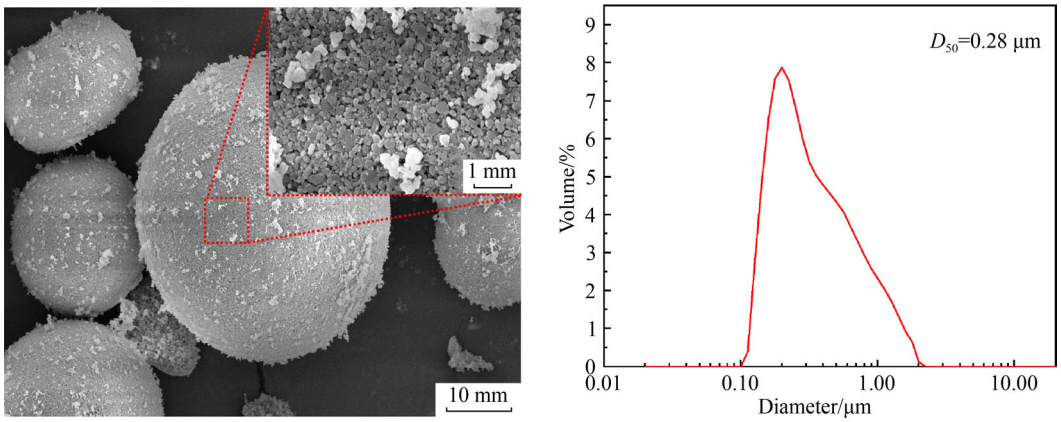
为突破这一技术瓶颈，研究者提出分步烧结策略：先通过空气预烧形成具有闭孔结构的基体，再结合热等静压烧结(HIP)实现最终致密化。空气预烧阶段在较低温度(1200~1350 ℃)构建半致密化结构(相对密度 92%~95%)，同时抑制晶粒过度生长；HIP 阶段通过高温(1400~1500 ℃)与等静压(100~200 MPa)耦合作用，促使残余孔隙在三维应力场中高效消除。研究表明，HIP 处理可使 ZTA 相对密度提升至 99.2%或更高，且晶粒尺寸增幅控制在 15%以内，这种分步烧结机制为制备兼具纳米级细晶与近理论密度的 ZTA 陶瓷提供了有效途径。

本工作提出注射成型–热等静压协同制备工艺：首先通过黏结剂体系优化，实现 56%高固相含量喂料制备；结合热重–红外联用(TG–FTIR)与动力学分析，揭示多组分黏结剂体系脱脂机制；采用空气预烧结合 HIP 两步烧结，在晶粒尺寸控制(<1.0 μm)前提下实现 ZTA 陶瓷近全致密化(>99%)。该研究为突破精密陶瓷“致密化–细晶化”协同调控难题提供了新的技术路径，为实现高精度、高性能 ZTA 陶瓷的产业化制造提供理论依据。

1　实验

1.1　原料及制备过程

以商用高纯度亚微米 ZTA 造粒粉体为原料，氧化铝与氧化锆比例为 88∶12，粉体的微观形貌与粒径分布如图 1 所示。由图 1a 可见，该粉体为造粒粉，球形度高，氧化铝和氧化锆分布均匀；由图 1b 可见，该粉体粒度分布集中，D_{50}=0.28 μm。



(a) SEM image of ZTA powder　　(b) Particle size distribution of ZTA powder

图 1　ZTA 粉体微观形貌与粒径分布

Fig. 1　Microstructure and particle size distribution of ZTA powder

黏结剂体系包含聚丙烯(PP，纯度为 99%，下同)、聚乙烯(PE, 99%)、聚苯乙烯(PS, 99%)、乙烯–醋酸乙烯(EVA, 98%)、硬脂酸(SA, 99%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 99.5%)、石蜡(PW, 99%)。喂料中黏结剂的质量比 m(PP/PE/PS)∶m(EVA)∶m(PW)∶m(SA)∶m(DBP)=30∶30∶30∶5∶5。根据该质量比，分别将 PP、PE、PS、EVA 加入 CF-1L 型密炼机，将密炼室升温至 180 ℃，缓慢加入 ZTA 粉体的同时再加入 SA、PW，使其均匀混合。待其混合均匀后，缓慢加入 DBP，再次密炼 20 min。完整密炼过程持续 80~90 min，密炼机转速为 20 r/min。使用 QHPE-60×100 型颚式破碎机破碎喂料。使用 VE600Ⅲ-80hs 型塑料注射成型机注射成型。使用 RPJ-16-6 型热风循环炉热脱脂。使用 1800 ℃高温实验室用马弗炉空气预烧。使用 AIP10-30H 型高温热等静压炉热等静压烧结。

1.2　样品表征

使用 Rosand RH2000 型毛细管流变仪测试不同喂料的流变学性能。使用 STA449C 型综合热分析仪和 TENSOR Ⅱ FT-IR 型热重–红外同步分析仪测试黏结剂和生坯的热分解行为。采用 JSM-7900F 型扫描电子显微镜(SEM)观察喂料和 ZTA 陶瓷的微观形貌。通过 Archimedes 排水法测量样品的密度和气孔率，相对密度为测量密度与该 ZTA 陶瓷的理论密度(4.20 g/cm^3)之比。样品抛光表面后，使用 Instron

Wilson VH1150 型维氏硬度计测量硬度。使用 PT-1176 型万能测试机通过三点抗弯实验测量样品抗弯强度。

2 结果和讨论

2.1 喂料的流变性能及微观形貌

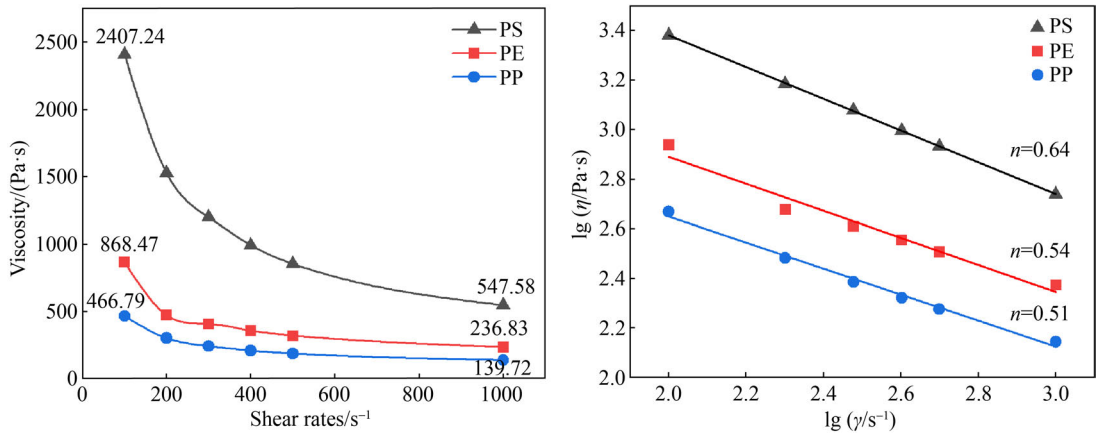
图 2 为不同高分子骨架的喂料黏度与剪切速率的关系及 lgη 与 lgγ 关系曲线。注射成型过程中，为实现喂料的顺利挤出和充模，在 100~1000 s^{-1} 的剪切速率下，喂料黏度应小于 1000 Pa·s。由图 2a 可以看出，使用 PS 作为骨架黏结剂时，喂料黏度较大，在剪切速率为 100 s^{-1} 时，黏度为 2407.24 Pa·s，这是因为 PS 中存在刚性链结构，剪切过程中阻力较大，导致喂料黏度显著增加。使用 PE 和 PP 作为骨架黏结剂的喂料黏度均小于 1000 Pa·s，适合用于注射成型。但由于该实验中选取的 PP 分子量(5×10^5~8×10^5)显著小于 PE 分子量(1×10^6~1.5×10^6)，低分子量的高分子在剪切过程中阻力更小，喂料具有更低的黏度和 n 值。另外，所有喂料均呈现剪切变稀的现象，黏度随剪切速率增大而降低，符合假塑性流变行为，对于假塑性流体，黏度与剪切速率存在公式：

$$\eta = k\gamma^{n-1} \tag{1}$$

式中：η 为黏度；k 为常数；γ 为剪切速率；n 为非牛顿指数，n 值反映了喂料的剪切敏感性，n 值越大，喂料剪切稀化效应越弱，流动过程中黏度分布更均匀，有利于维持成型坯体稳定，n 值越小，剪切稀化效应越强，充模阶段的黏度更低，有利于提高成型效率[21]。一般认为，注射成型的喂料 n 值＞0.2 时，其值越小流变性越好。将式(1)取对数，见式(2)。

$$\lg\eta = \lg k + (n-1)\lg\gamma \tag{2}$$

lg$k$ 为定值，lgη 与 lgγ 呈线性相关，lgη 与 lgγ 关系曲线如图 2b 所示。通过线性拟合，算出使用 PS、PE 以及 PP 为骨架黏结剂的喂料 n 值分别为 0.64、0.54、0.51。其中，PP 作为骨架黏结剂时喂料的 n 值最小，表明 PP 作为骨架黏结剂时喂料的流变学性能最好。



(a) Relationship between viscosity and shear rate (b) Relationship between lgη and lgγ

图 2 不同高分子骨架的喂料黏度与剪切速率的关系及 lgη 与 lgγ 关系曲线

Fig. 2 Relationship between viscosity of feedstocks with different polymer frameworks and shear rate and relationship between lgη and lgγ

图 3 为不同骨架黏结剂喂料的 SEM 照片。由图 3 可见，使用 PS 为骨架黏结剂时，喂料中出现明显的团聚和鼓泡缺陷；使用 PE 和 PP 作为骨架黏结剂时，微观形貌较为均匀，仅存在少量黏结剂团聚。综合考虑 n 值与喂料微观形貌，确定 PP 为骨架黏结剂，喂料不仅具有优异的流变学性能，且粉体和黏结剂分布均匀，内部无明显缺陷。

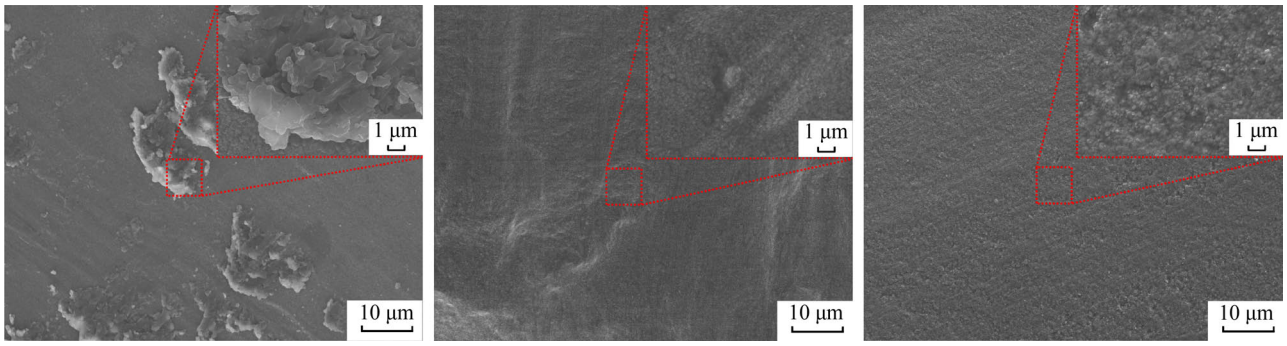
固相含量是陶瓷注射成型喂料的关键指标，其对陶瓷产品的致密度和机械性能具有显著影响[22]。图 4 为不同固相含量下喂料黏度与剪切速率的关系及 lgη 与 lgγ 关系曲线。由图 4a 可见，所有喂料均呈现剪切变稀的特性，且随着固相含量增加，喂料黏度逐渐增加。剪切速率为 100 s^{-1} 时，固相含量为 54% (体积分数)、56%的喂料黏度小于 1000 Pa·s，固相含量为 58%的喂料黏度显著提升，为 2352.54 Pa·s。由于 58%的喂料未能顺利充模，结合流变学曲线，认为 58%喂料的固相含量达到或超过了该喂料的理论临界固相含量。此时，ZTA 粉体颗粒的堆积密度显著提高，黏结剂界面层厚度减薄，粉体颗粒间距缩小，颗粒间摩擦增加，造成喂料黏度显著提升。

在注射成型工艺中，喂料的最佳固相含量与临界固相含量存在经验公式：

$$\phi_0 = 0.95 \sim 0.98\phi_D \tag{3}$$

式中：ϕ_0 为最佳固相含量；ϕ_D 为临界固相含量。综合式(3)和流变学曲线，可认为最佳固相含量为56%。喂料的 lgη 与 lgγ 关系曲线表明在图 4b 中，54%、56%、58%喂料的 n 值分别为 0.51、0.47、0.61。其中固相含量为 56%时喂料的 n 值最小，表明固相含量为 56%时喂料的流变学性能最好。

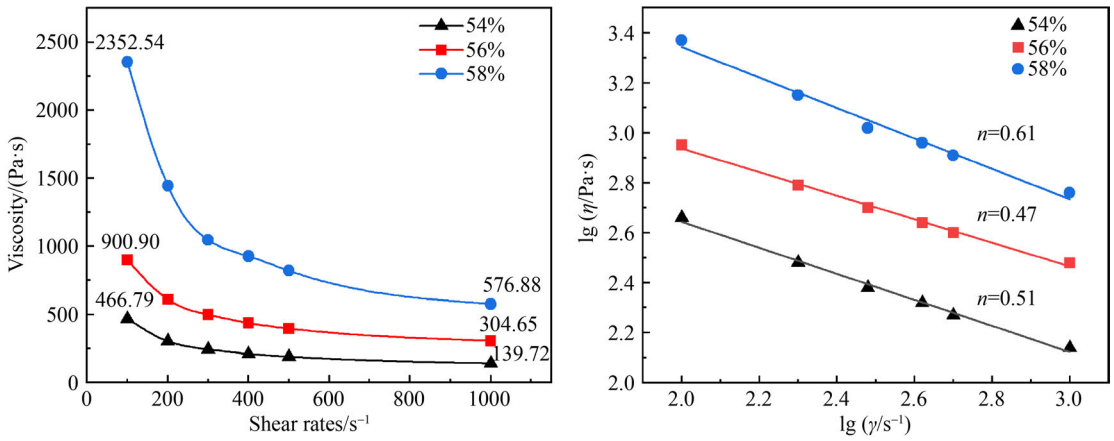
图 5 为不同固相含量下喂料 SEM 照片。由图 5 可以看出，固相含量为 54%和 56%的喂料中粉体与黏结剂分布均匀，内部无明显缺陷；固相含量为 58%的喂料中存在黏结剂团聚和孔隙缺陷。综合来看，固相含量为 56%的喂料更适合注射成型，兼顾高固相含量和优异流动性的同时，黏结剂团聚和气孔等缺陷也较少。



(a) PS　　(b) PE　　(c) PP

图 3　不同骨架黏结剂喂料的 SEM 照片

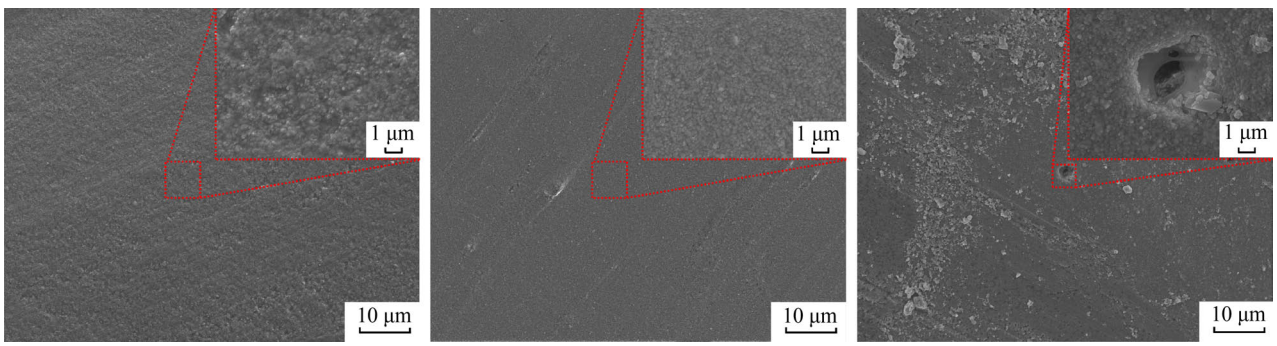
Fig. 3　SEM images of feedstocks with different polymer frameworks



(a) Relationship between viscosity and shear rate　　(b) Relationship between lgη and lgγ

图 4　不同固相含量下喂料黏度与剪切速率的关系及 lgη 与 lgγ 关系曲线

Fig. 4　Relationship between viscosity of feedstocks with different solid contents and shear rate and relationship between lgη and lgγ



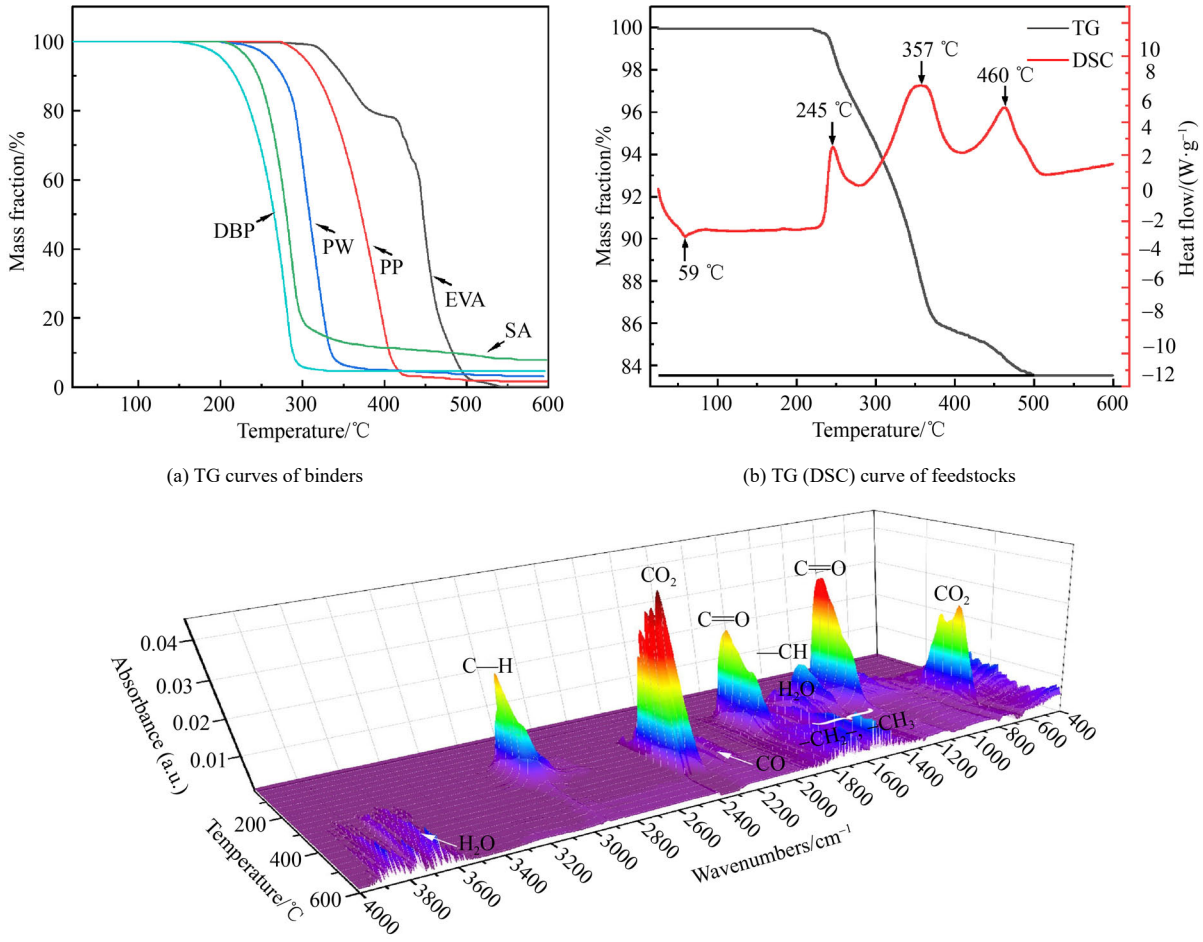
(a) 54%　　(b) 56%　　(c) 58%

图 5　不同固相含量下喂料 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of feedstocks with different solid contents

2.2 热脱脂过程分析

图 6 为黏结剂的 TG 曲线及喂料的 TG (DSC)-FTIR 图像。由图 6a 可见，DBP、SA 以及 PW 的热分解区间分别为 169~295、204~320 ℃以及 197~348 ℃；PP 以及 EVA 的热分解温度区间则分别为 272~431、302~500 ℃。由图 6b 可见，在 200 ℃之前，TG 曲线保持稳定，DSC 曲线在 59 ℃存在 1 个吸热峰，应为生坯中石蜡的熔化。223 ℃时，TG 曲线开始下降，原料开始分解，在 245 ℃附近质量损失率达到最大值，同时 DSC 曲线出现放热峰，这归因于 DBP、SA 以及 PW 的分解，其分解温度出现滞后现象，应为粉体的吸附作用或 DBP 与高分子的反应所致。245~357 ℃样品分解速率稳定，在 357 ℃时 TG 曲线下降速率放缓，同时 DSC 曲线出现放热峰，该阶段为 PP、EVA、PW 中的高分子链解聚、裂解。357~500 ℃的 TG 曲线缓慢下降且 460 ℃时的 DSC 曲线出现放热峰，对应 EVA 的残余碳分解。在 500 ℃时分解结束，与 EVA 分解结束温度类似。由图 6c 可见，在 238.9、344.9 ℃和 439.2 ℃处有 3 个不同的吸收峰，与 DSC 曲线放热峰位置基本对应。



(a) TG curves of binders

(b) TG (DSC) curve of feedstocks

(c) 3D FTIR spectra of feedstocks

图 6 黏结剂的 TG 曲线及喂料的 TG (DSC)-FTIR 图像

Fig. 6 TG curves of binders and TG (DSC)-FTIR image of feedstocks

图 7 为喂料在 238.9、344.9 ℃以及 439.2 ℃的 FTIR 光谱。由图 7a 可见，出现了 4 个吸收峰，1162 cm^{-1} 的特征吸收峰对应在—COOH 中 C═O 键伸展振动，1301 cm^{-1} 的特征吸收峰对应苯环 C—H 面内摇摆振动及苯环上的 C 与 C═O 中的 C 原子相连的 C—C 键伸缩振动，1735 cm^{-1} 的特征吸收峰对应 C═O 键，2933 cm^{-1} 的特征吸收峰对应 C—H 键，该阶段主要为 SA[23]、DBP[24]小分子黏结剂的氧化分解和 PW[23]开始裂解。结合 DBP 的 TG 曲线及喂料的 TG (DSC)曲线，表明 DBP 与高聚合物高分子链相互作用，使其热分解温度升高。由图 7b 可见，与图 7a 相比，1301 cm^{-1} 的吸收峰消失，说明 DBP 已经完全分解；1162、1735、2933 cm^{-1} 的吸收峰强度都有所减弱。新增加 669、2350 cm^{-1} 吸收峰，此为 CO_2 的特征吸收峰。5 个吸收峰均可在 EVA[23]、PW[23]、PP[25]的 FTIR 光谱中找到，表明现阶段 SA、DBP

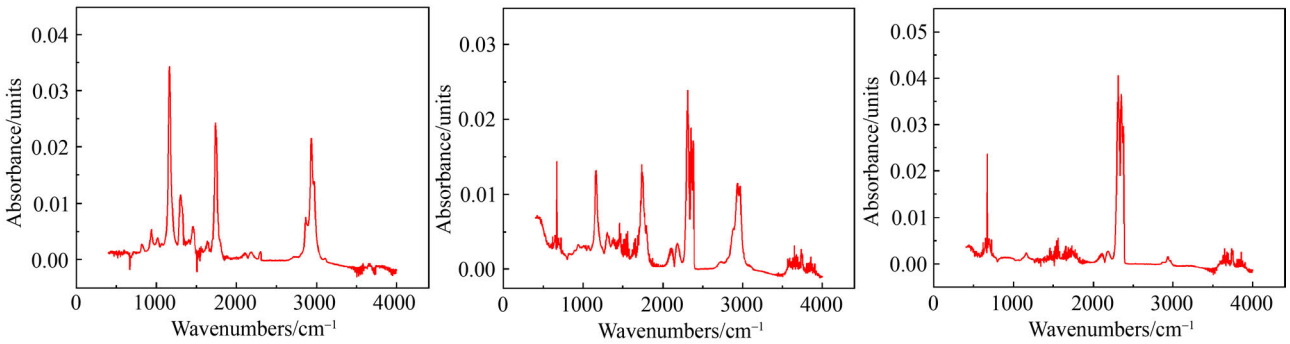
基本分解完全，主要反应为 EVA、PW、PP 受热分子链解聚、裂解为烃类物质，生成 CO_2。439.2 ℃热分解产物的 FTIR 光谱如图 7c 所示，其在 669、2350 cm^{-1} 处显示吸收峰，且吸收峰强度相较 344.9 ℃显著增加，这一现象表明，上一阶段的解聚、裂解反应基本结束，该阶段的主要反应是残余碳的氧化。结合单一黏结剂的热重和喂料的 TG-FTIR 3D 图分析，该黏结剂体系的混合并未改变黏结剂的分解产物及分解顺序，说明该体系的黏结剂之间具有良好的工艺兼容性，可实现梯度热脱脂，适用于注射成型。

2.3　ZTA 陶瓷的微观形貌与力学性能

使用马弗炉分别在 1475、1500、1525 ℃空气预烧样品，保温 2 h。随后使用热等静压烧结炉在 1450 ℃、150 MPa 条件下热等静压处理 1 h。

图 8 为 ZTA 陶瓷断面 SEM 照片。由图 8 可以看出，仅 1475 ℃空气预烧的 ZTA 陶瓷晶粒尺寸细小且均匀，但晶体间存在明显孔隙，如红色箭头所示。随着空气预烧温度升高，晶粒尺寸逐渐增加，晶体间孔隙减少。HIP 处理后，ZTA 陶瓷中氧化铝晶粒尺寸略微增加，晶体间孔隙数量显著减少，致密度提高。

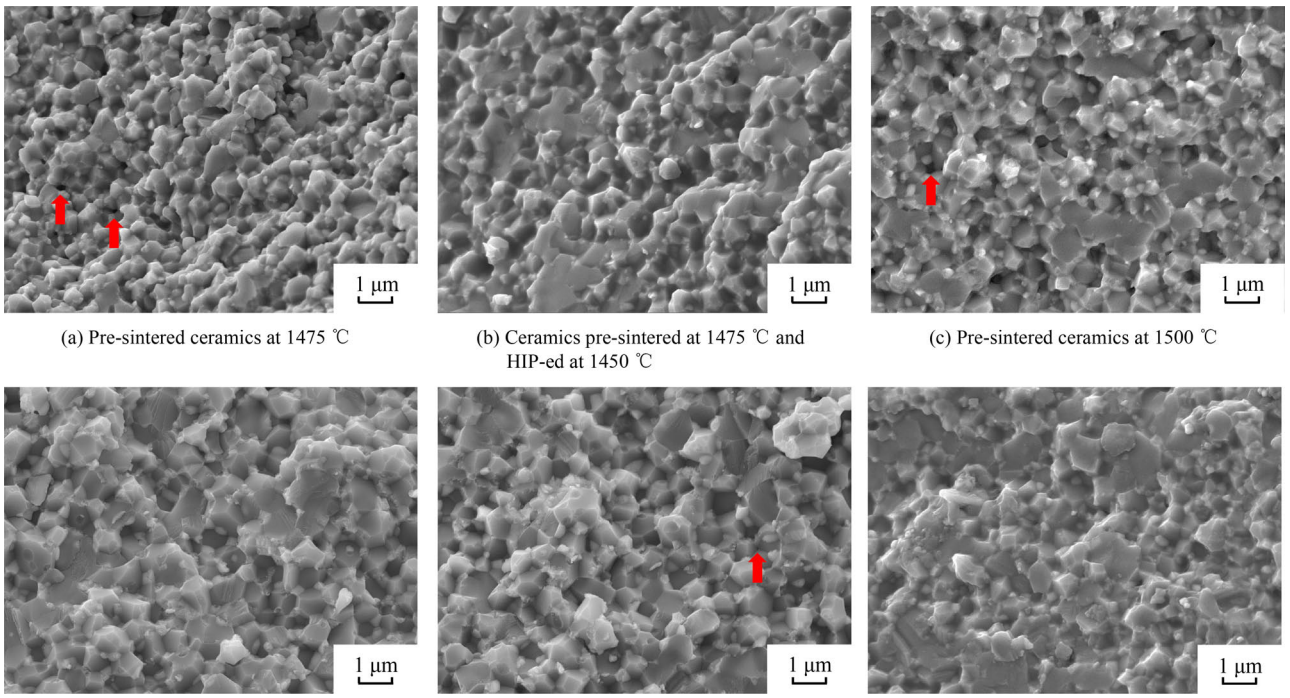
图 9 为 ZTA 陶瓷的力学性能。由图 9a 可见，1475 ℃空气预烧时相对密度仅为 96.19% (4.04 g/cm^3)，随着空气预烧温度升高，ZTA 陶瓷的相对密度呈增



(a) 238.9 ℃　　(b) 344.9 ℃　　(c) 439.2 ℃

图 7　喂料在 238.9、344.9 ℃以及 439.2 ℃的 FTIR 光谱

Fig. 7　FTIR spectra of feedstock at 238.9, 344.9 ℃ and 439.2 ℃



(a) Pre-sintered ceramics at 1475 ℃

(b) Ceramics pre-sintered at 1475 ℃ and HIP-ed at 1450 ℃

(c) Pre-sintered ceramics at 1500 ℃

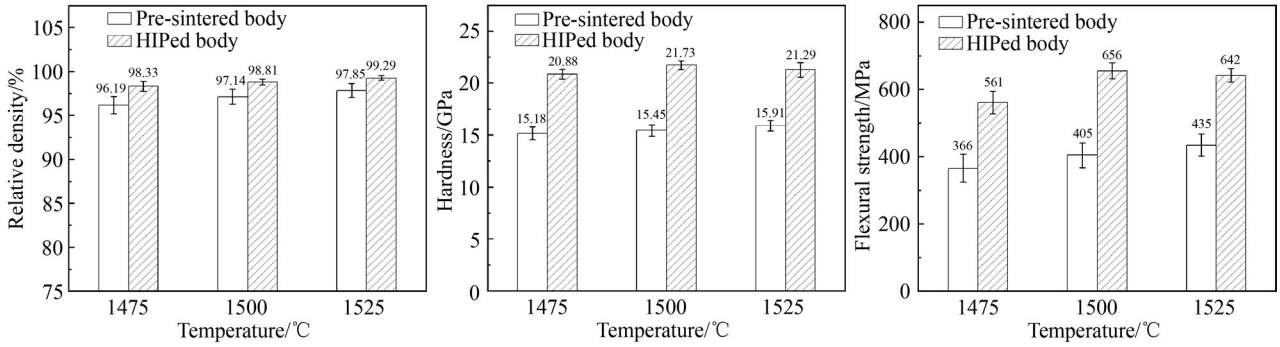
(d) Ceramics pre-sintered at 1500 ℃ and HIP-ed at 1450 ℃

(e) Pre-sintered ceramics at 1525 ℃

(f) Ceramics pre-sintered at 1525 ℃ and HIP-ed at 1450 ℃

图 8　ZTA 陶瓷断面 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of cross section of ZTA ceramics



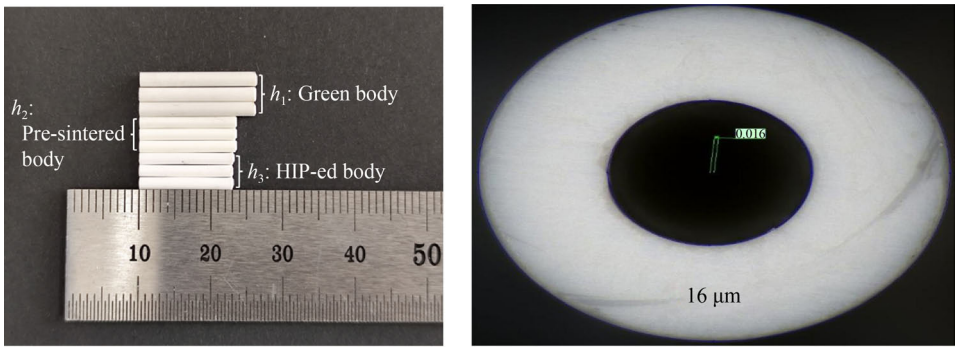
(a) Relative density (b) Hardness (c) Flexural strength

图 9 ZTA 陶瓷的力学性能

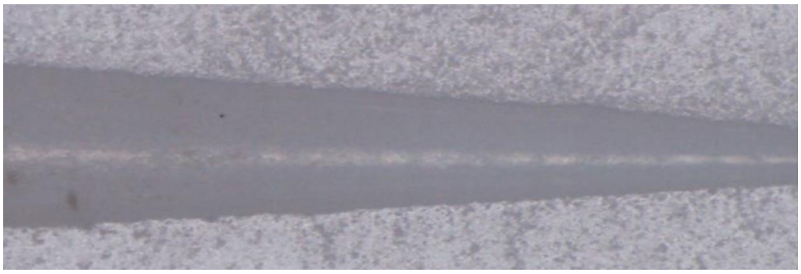
Fig. 9 Mechanical properties of ZTA ceramics

大趋势。1525 ℃空气预烧时相对密度为 97.85% (4.12 g/cm^3)。经过 1450 ℃ HIP 处理后，所有陶瓷的相对密度进一步提升，其中，1525 ℃对应的陶瓷相对密度最高，达到 99.29% (4.17 g/cm^3)，与图 8 显微结构所示一致。由图 9b 可见，随着预烧温度升高，ZTA 陶瓷的硬度从(15.18±0.60) GPa 提升至(15.91±0.52) GPa，说明随着预烧温度升高，陶瓷密度提高，气孔率降低，陶瓷硬度增大。经过 HIP 处理后，所有陶瓷的硬度均得到明显提升，其中，1500 ℃空气预烧对应的 ZTA 陶瓷硬度最大，为(21.73±0.42) GPa。其原因是：经过 HIP 处理后，陶瓷致密度均提升，因而硬度都得到提升，但是由于 1525 ℃预烧的陶瓷经过 HIP 处理后晶粒异常生长，从而导致其硬度低于 1500 ℃预烧的陶瓷。由图 9c 可见，ZTA 陶瓷的抗弯强度变化规律与硬度一致。随着空气预烧温度升高，ZTA 预烧陶瓷的抗弯强度从(366±42) MPa 提升至(435±33) MPa。经过 HIP 处理后，1500 ℃预烧对应的 ZTA 陶瓷抗弯强度提升至最大值，为(656±24) MPa。综合比较，经过 1500 ℃空气预烧结合 1450 ℃ HIP 处理制备的 ZTA 陶瓷综合力学性能最优。

图 10 为陶瓷劈刀样品照片，h_1 为陶瓷劈刀的生坯；h_2 为 1500 ℃预烧结体；h_3 为 1500 ℃空气预烧结合 1450 ℃ HIP 两步烧结体。由图 10a 可以看出，ZTA 陶瓷劈刀在两步烧结过程中保持结构完好，具有良好的尺寸精度。由图 10b 和图 10c 可以看出，在



(a) Ceramic capillary bonding tool (b) Side view of ceramic capillary bonding tool



(c) Cross-section of ceramic capillary bonding tool

图 10 陶瓷劈刀样品照片

Fig. 10 Images of ceramic capillary bonding tool samples

未经过后续加工处理时，ZTA 陶瓷劈刀内孔结构保持良好的一致性，而且具有高精度及表面光洁度，说明采用注射成型工艺制备 ZTA 陶瓷能实现良好的近净尺寸成型。

3　结论

1) 在常见石蜡基有机物黏结剂体系中，使用 PP 作为骨架黏结剂的喂料，其黏结剂与粉体分布均匀，具备优异的流变学性能。190 ℃时，固相含量 54%、56%、58%的喂料属于非牛顿假塑性流体，固相含量为 56%时具有最小非牛顿指数 n=0.47，即固相含量为 56%的喂料的流变学性能最好。

2) PP、EVA、SA、DBP、PW 以及陶瓷粉体的混合改变了黏结剂分解过程。混合的黏结剂中存在共晶现象，粉体的吸附作用及 DBP 与高聚合物高分子链相互作用使 DBP、SA、PW 小分子黏结剂初始分解温度提高。黏结剂混合未改变其分解产物及分解顺序，黏结剂之间具有良好的工艺兼容性。

3) 微观形貌和力学性能分析表明，适当的空气预烧温度及 HIP 处理能制备兼具高致密度和细晶粒的 ZTA 陶瓷。经过 1500 ℃空气预烧结合 1450 ℃ HIP 两步烧结制备的 ZTA 陶瓷综合性能最优，其相对密度为 98.81% (4.15 g/cm^3)，硬度为(21.73±0.42) GPa，抗弯强度为(656±24) MPa，验证了注射成型结合热等静压制备精密 ZTA 陶瓷劈刀的可靠性。

参考文献:

[1] KIM I J, KIM H S, SEO M Y, et al. Advanced ceramics in wire bonding capillaries for semiconductor package technology[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 498(1/2): 129–134.

[2] 罗国强, 张艺炜, 高忠梅, 等. IC 封装用毛细管劈刀的应用和研究进展[J]. 电子工艺技术, 2022, 43(6): 311–316.
LUO Guoqiang, ZHANG Yiwei, GAO Zhongmei, et al. Electron Process Technol, 2022, 43(6): 311–316.

[3] 周超. 铜基键合丝成球质量及键合工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.
ZHOU Chao. Study on ball forming quality and bonding technology of copper-based bonding wire[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2023.

[4] TERRIZZI A R, FERSINI M, CONTALDI V, et al. Mechanical and tribological properties of injection molded zirconia-alumina for orthopedic implants[J]. Ceram Int, 2022, 48(21): 31211–31222.

[5] 陈文清. 光纤活动连接器用单芯插芯创新制造方法研究[J]. 电信技术, 2018(6): 29–31.
CHEN Wenqing. Telecommun Technol, 2018(6): 29–31.

[6] 丁凯东, 李响, 卢响, 等. 氧化锆增韧氧化铝陶瓷研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(4): 75–90.
DING Kaidong, LI Xiang, LU Xiang, et al. J Mater Eng, 2025, 53(4): 75–90.

[7] BERNARDO E, FIOCCO L, PARCIANELLO G, et al. Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale: A review[J]. Materials, 2014, 7(3): 1927–1956.

[8] 杨现锋, 谢志鹏, 黄勇. 氧化锆粉体表面改性及其注射成型水脱脂研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 1): 432–436.
YANG Xianfeng, XIE Zhipeng, HUANG Yong. Rare Met Mater Eng, 2009, 38(Suppl 1): 432–436.

[9] 贾翠, 谢志鹏, 刘伟, 等. 氧化锆粉体的表面偶联剂改性及注射成型研究[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(3): 14–18.
JIA Cui, XIE Zhipeng, LIU Wei, et al. Mater Sci Technol, 2011, 19(3): 14–18.

[10] 铁生年, 李星. 硅烷偶联剂对碳化硅粉体的表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 409–413.
TIE Shengnian, LI Xing. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(3): 409–413.

[11] 李益民, 曲选辉, 黄伯云, 等. 多聚合物组元石蜡基 MIM 粘结剂的分步快速脱脂过程 [J]. 稀有金属材料与工程, 2000: 47–50.
Li Yimin, Qu Xuanhui, Huang Boyun, et al. Rare Met Mater Eng, 2000: 47–50.

[12] 周继承, 黄伯云. 新成形剂热脱脂动力学[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2001, 6(1): 6–11.
ZHOU Jicheng, HUANG Baiyun. Mater Sci Eng Powder Met, 2001, 6(1): 6–11.

[13] REN S B, HE X B, QU X H, et al. Effects of binder compositions on characteristics of feedstocks of microsized SiC ceramic injection moulding[J]. Powder Metall, 2007, 50(3): 255–259.

[14] 邓剑如, 赵志刚, 王建华, 等. 金属注射成形石蜡基粘结剂主体聚合物的研究[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 153–156.
DENG Jianru, ZHAO Zhigang, WANG Jianhua, et al. Powder Metall Technol, 2002, 20(3): 153–156.

[15] NIE J B, LI M S, LIU W W, et al. The role of plasticizer in optimizing the rheological behavior of ceramic pastes intended for stereolithography-based additive manufacturing[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 646–654.

[16] 许顺祥, 寇华敏, 郭亚平, 等. 纳米陶瓷烧结技术研究进展与展望[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1768–1775.
XU Shunxiang, KOU Huamin, GUO Yaping, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1768–1775.

[17] FAN J Y, LIN T T, HU F X, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 43(4): 3647–3653.

[18] CHEN Y Q, FAN B B, SHAO G, et al. Preparation of large size ZTA ceramics with eccentric circle shape by microwave sintering[J]. J Adv Ceram, 2016, 5(4): 291–297.

[19] CHEN J, XIE Z P, ZENG W N, et al. Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77K)[J]. Ceram Int, 2017, 43(5): 3970–3974.

[20] 郑江涛, 卢晶, 王胜佳, 等. ZTA 陶瓷光固化 3D 打印浆料设计及理化性能研究[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(2): 227–235.
ZHENG Jiangtao, LU Jing, WANG Shengjia, et al. J Ceram, 2022, 43(2): 227–235.

[21] 申常胜, 王瑞强, 李镔, 等. 氮化硅陶瓷的注射成型工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(8): 2915–2921.

SHEN Changsheng, WANG Ruiqiang, LI Bin, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(8): 2915–2921.

[22] WEI J J, LI J L, SONG X X, et al. Effects of solid loading on the rheological behaviors and mechanical properties of injection-molded alumina ceramics[J]. J Alloys Compd, 2018, 768: 503–509.

[23] YANG X F, XIE H H, HE Q L, et al. Study of thermal degradation mechanism of binders for ceramic injection molding by TGA-FTIR[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 10707–10717.

[24] 衣玲学, 高磊, 赵丽君, 等. 邻苯二甲酸二丁酯中红外吸收光谱的理论分析及检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(9): 2789.
YI Lingxue, GAO Lei, ZHAO Lijun, et al. Spectrosc Spectr Anal, 2016, 36(9): 2789.

[25] BECKER R, ALTMANN K, SOMMERFELD T, et al. Quantification of microplastics in a freshwater suspended organic matter using different thermoanalytical methods–outcome of an interlaboratory comparison[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2020, 148: 104829.

High-Performance Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Fabricated by Injection Molding Combined with Hot Isostatic Pressing

XIONG Xinrui[1], *YING Jiyun*[1], *LIU Ziyu*[1], *LIU Peng*[1], *YANG Xianfeng*[1], *XIE Zhipeng*[2]
(1. Changsha University of Science & Technology, College of Materials Science and Engineering, Changsha 410114, China;
2. State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Introduction With the increasingly demand of ceramic components in biomedical engineering, microelectronic packaging, and related fields, the requirements for ceramic geometric complexity, accuracy and mechanical properties become popular. Injection molding technology possesses distinct advantages of high dimensional accuracy, superior shape fidelity, and elevated production efficiency for the mass production of geometrically intricate ceramic parts. This study fabricated fine-grained zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics *via* submicron powder injection molding and hot isostatic pressing (HIP). Furthermore, the rheological behavior of the feedstocks, thermal debinding kinetics, microstructure, and mechanical properties were systematically investigated.

Methods A ZTA powder with an average particle size of 0.281 μm was used. The binders used consisted of polypropylene (PP, 99% purity; same for subsequent materials), polyethylene (PE, 99%), polystyrene (PS, 99%), ethylene-vinyl acetate (EVA, 98%), paraffin wax (PW 99%), stearic acid (SA 99%) and dibutyl phthalate (DBP, 99.5%). The mass ratio of the binder components m(PP/PE/PS) : m(EVA) : m(PW) : m(SA) : m(DBP) in the feedstock was 30 : 30 : 30 : 5 : 5. The ceramic powder and organic binders were fully mixed by an internal mixer (Guangdong C Fine Technology Co., Ltd, China) at 180 ℃ for 90 min, then crushed into granules of less than 5 mm. The solid loading of the feedstocks was 54%, 56% and 58%, respectively. Injection molding was performed using a model VE600III-80hs commercial injection molding machine (Zhafir Plastics Machinery GmbH., Germany). Thermal debinding was conducted using a hot air circulation furnace (Wanlong Electric Furnace Co., China). The green bodies were pre-sintered in a muffle furnace (Ruibang Intelligent Technology Co., China) and then HIP post-treated using a model AIP10-30H system (AIP Co., USA). The rheological properties of feedstocks were tested at 190 ℃ by a model Rosand RH2000 capillary rheometer (Malvern Co., UK). The thermal decomposition behavior of binders and green bodies within the temperature range of 30–600 ℃ was examined using a model STA-449C simultaneous thermal analyzer (NETZSCH Co., Germany) coupled with a model TENSOR II FT-IR thermogravimetric-infrared spectroscope (BRUKER Co., USA). The microstructures of ZTA samples were analyzed by a model JSM-6700F field emission scanning electron microscope (SEM, JEOL Co., Japan). The hardness of the samples was measured using a model Instron Wilson VH1150 Vickers hardness tester (BRUKER Co., USA). The flexural strength of the samples was evaluated *via* the three-point bending method using a model PT-1176 universal testing machine (Baoda instrument Co., Ltd., China).

Results and discussion At 190 ℃, the shear viscosity of the raw material decreases with increasing shear rate, demonstrating the pronounced shear-thinning characteristics advantageous for injection molding. The feedstocks utilizing polypropylene as a skeletal binder exhibit a typical shear-thinning rheological behavior and a homogeneous microstructural morphology. At a shear rate of 100 s^{-1}, the shear viscosities of raw materials with solid contents of 54%, 56%, and 58% are 466.79 Pa·s, 900.90 Pa·s, and 2352.54 Pa·s, respectively. The non-Newtonian index reaches its minimum value (*i.e.*, n=0.47) for the material at 56% solid-content. The TG and TG (DSC)-FTIR analyses reveals that the mixing process of binders does not affect the decomposition products, but affects the degradation process. The mixing of binders leads to an eutectic melting. Furthermore, a winding structure is formed between the straight chain part of DBP and other binder components due to a physical or chemical adsorption of binders on the surfaces of ceramic particles. Therefore, the initial degradation temperature increases. The ZTA ceramics with a high relative density of 98.81% and fine

grains can be fabricated *via* air pre-sintering and HIP post-treatment technology. The ZTA ceramics pre-sintered at 1500 ℃ and HIP-ed at 1450 ℃ have superior comprehensive properties with a hardness of (21.73±0.42) GPa and a flexural strength of (656±24) MPa. Based on the optimized process, the fabricated ceramic capillary bonding tools exhibit excellent dimensional accuracy and superior surface finish.

Conclusions In this work, fine-grained ZTA ceramics were fabricated *via* submicron powder injection molding combined with HIP. The feedstocks with polypropylene (PP) as a skeletal binder exhibited characteristic shear-thinning rheological behavior and homogeneous microstructure. At a solid content of 56%, the feedstocks demonstrated the minimum non-Newtonian index (n=0.47). During mixing, degradation products of the binder system remained stable, while preserving the mixing sequence, indicating partial processing compatibility among binder components. The ZTA ceramics pre-sintered at 1500 ℃ and HIP-ed at 1450 ℃ exhibited superior comprehensive properties (*i.e.*, a relative density of 98.81% (4.15 g/cm^3), hardness of (21.73±0.42) GPa, and flexural strength of (656±24) MPa). This study could realize the preparation of fine-grained, high-density ZTA ceramic capillary bonding tools, providing an effective pathway for manufacturing precision ceramic components with micro-scale structures.

Keywords zirconia-toughened alumina ceramics; injection molding; hot isostatic pressing; ceramic capillary bonding tool