

Research Development of Ceramic Processed by Tape Casting

Xi Liu, Ying-jie Qiao, He-xin Zhang, Hong-quan Zhang

College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China, 150001

Email: liuxi81@163.com

Abstract: The tape casting is a low cost and useful technique for thin ceramic sheets. The selective rule of raw material (such as powder, solvent, dispersant, plastizer, and so on) and tape casting used in ceramic formation was reviewed, a comparison of merits and disadvantages between aqueous and non-aqueous tape casting was made. Research development of novel tape casting technologies was introduced. Finally, the research directions of tape casting technology were pointed out.

Keywords: ceramic; tape casting; research development

陶瓷材料流延成型工艺研究进展

刘玺, 乔英杰, 张贺新, 张洪泉

哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨, 中国, 150001

Email: liuxi81@163.com

摘要: 流延成型法是目前低成本制备片层材料的一种重要工艺。本文论述了流延成型中所使用的原料如粉体、溶剂、分散剂、增塑剂的选择原则及流延成型的工艺过程, 比较了水系流延成型与非水系流延成型优点与不足, 介绍了陶瓷材料新型流延工艺的研究现状, 最后对流延成型技术的研究方向提出了见解。

关键词: 陶瓷; 流延成型; 研究进展

1 前言

流延成型技术是由 Glenn Howatt^[1]于 1947 年首次用于陶瓷片层电容器的生产, 并于 1952 年申请专利, 这种工艺是将陶瓷粉体、溶剂、分散剂、粘结剂、增塑剂的混合浆料通过刮刀浇注在一个平面基体上, 均匀铺展, 溶剂挥发后, 形成具有一定强度和柔韧性的陶瓷坯片。由于该法具有设备简单、可连续操作、生产效率高、自动化水平高、工艺稳定、坯体性能均一等一系列优点, 因此被广泛的应用于变阻器^[2]、固体电解质燃料电池^[3-7]、氧感器^[8]等功能器件的生产。本文论述了流延成型中所使用的原料如粉体、溶剂、分散剂、粘结剂、增塑剂的选择原则及非水系流延成型、水系流延成型、水系凝胶流延成型、紫外引发流延成型等工艺的优点与不足。

2 浆料的原料及选择

2.1 粉体

流延成型的浆料主要由陶瓷粉体、溶剂、分散剂、粘结剂、增塑剂组成, 必要时还可以加入少量的消泡剂、均化剂、控流剂等。而陶瓷粉体的物理外观参数是决定产品最终质量的关键。陶瓷粉体的颗粒尺寸和形貌对颗粒堆积以及浆料的流变性能会产生重要影响。为了陶瓷生坯中粉体颗粒堆积致密, 粉体的尺寸必须尽可能小, 但是颗粒尺寸越小比表面积越大, 所需有机添加剂越多, 导致陶瓷烧结收缩率增加, 烧结体密度减小。通常流延成型中所用氧化铝粉体的比表面积为 $2-11 \text{ m}^2/\text{g}$, 颗粒尺寸在 $0.3-1.7 \mu\text{m}$ 范围内^[9]。

2.2 溶剂

流延是“流体成型过程”, 粉体被制成二维膜片, 首先要求浆料具有流动性。为了达到可成型的程度, 我们把粉体悬浮于液体中。这种液体就称为“溶剂”。

在溶剂的选择上首先要考虑以下几个因素：(1)能很好地溶解分散剂、粘结剂和增塑剂；(2)能分散陶瓷粉料；(3)在浆料中保持化学稳定性，不与粉料发生化学反应；(4)提供浆料合适的粘度；(5)能在适当的温度下蒸发与烧除；(6)保证素坯无缺陷固化；(7)使用安全,对环境污染少且价格便宜^[10]。通常采用的是二元机溶剂如乙醇/甲乙醇、乙醇/水、乙醇/三氯乙烯等，但目前研究比较多的是水作溶剂。

2.3 分散剂

分散剂是能保持系统中粒子离散的添加剂，它们能够控制颗粒团聚的程度和团聚体的强度。分散剂通过空间位阻稳定或静电位阻稳定机制使陶瓷粉末在浆料中处于悬浮状态。粉料颗粒在流延料浆中分散均一与否直接影响素坯的质量及其烧结特性,从而影响烧结体的致密性、气孔率和机械强度等一系列特性^[11]。常用的分散剂有磷酸酯、乙氧基化合物、鲑鱼油、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及铵盐等。

2.4 粘结剂与增塑剂

粘结剂是连接陶瓷颗粒，目的是使生坯具备一定的强度。需要注意的是：所选粘结剂要与溶剂匹配，有利于溶剂的挥发和不产生气泡；有较低的塑性转变温度，以确保室温下不发生凝结；能起到稳定浆料和抑制颗粒沉降的作用。增塑剂主要是起到增加生坯柔韧性的作用，增塑剂的加入可以降低粘合剂的玻璃化转变温度 T_g ，降低浆料的粘度，使陶瓷产品更加容易成型，但是针对某种陶瓷浆料中的粘结剂，不是所有的增塑剂都适合。通常采用粘结剂与增塑剂的组合为PVB/DBP、PVA/PEG、也采用两种增塑剂组合，如PVB/DBP+DOP。

3 陶瓷材料流延成型工艺

3.1 非水系与水系流延成型

目前非水系流延成型工艺是使用较广泛的工艺，即传统的流延工艺，其工艺包括浆料制备、球磨、脱泡、干燥、成型等工序。使用有机溶剂的特点是：浆料粘度低、溶剂挥发快、干燥时间短。目前非水系流延成型已经较为成熟，在陶瓷流延成型领域有广泛的应用，如制备氧化铝陶瓷膜、制备AlN膜、制备ZrO₂膜等，工艺如图1所示。

由于非水基流延成型工艺中所使用的有机溶剂多

具有一定毒性，而且易燃、易造成环境污染、生产成本较高。因此，人们开始尝试用水作溶剂替代有机溶剂体系。由于水分子是极性分子，而粘结剂、增塑剂和分散剂等是有机添加剂，与水分子之间存在相容性的问题，因此在添加剂的选择上，需选择水溶性或者能够在水中形成稳定乳浊液的有机物以确保得到均一稳定的浆料。其工艺与图1相似。但水作溶剂坯片干燥速度较慢、浆料除泡较困难、工艺参数对环境较敏感、坯片易开裂，尚未进行工业大规模生产。

3.2 凝胶流延成型

凝胶流延成型工艺是利用有机单体的聚合原理进行流延成型。该法是将陶瓷粉料分散于含有有机单体和交联剂的水溶液中，制备出低粘度且高固相体积分数的浓悬浮体 (<50%体积分数)，然后加引发剂和催化剂，在一定的温度条件下引发有机单体聚合，使悬浮体粘度增大，从而导致原位凝固成型，得到具有一定强度、可进行机加工的坯体。水基凝胶流延成型所使用的浆料由陶瓷粉末、有机单体、交联剂、溶剂、分散剂、塑性剂等组分配制而成。其工艺如图2所示^[12]。

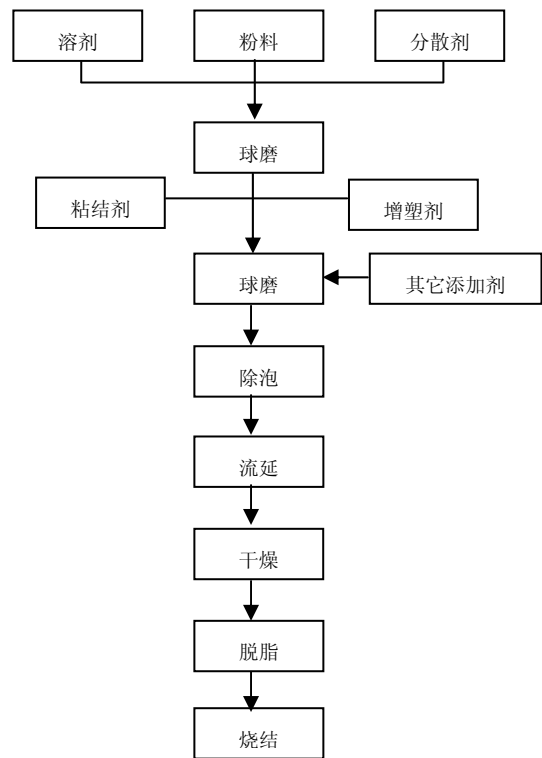


Figure 1. The non-aqueous tape casting process flow diagram
图 1. 非水系流延工艺

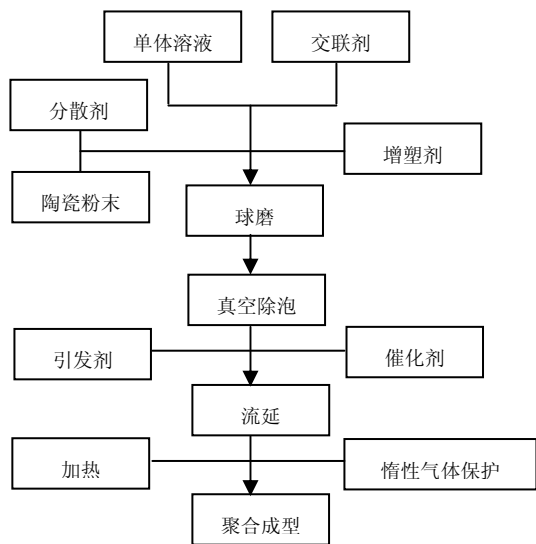


Figure 2. Gel tape casting process
图 2.凝胶流延成型工艺

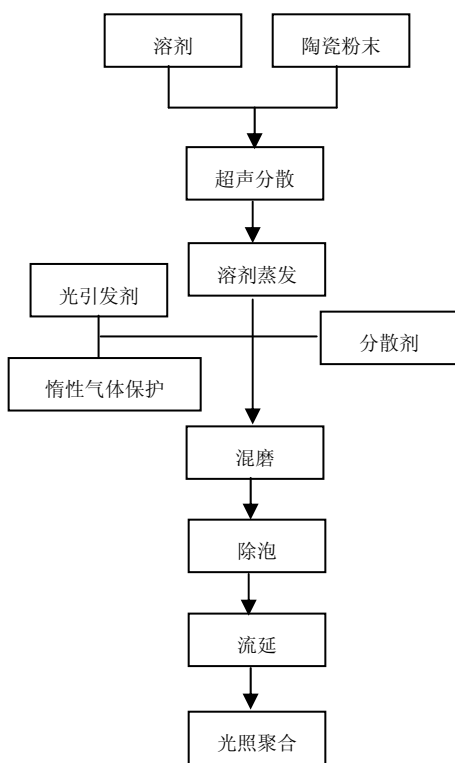


Figure 3. UV-initiated polymerization tape casting process
图 3.紫外引发流延成型工艺

3.3 紫外引发流延成型

基于水系流延成型的不足，人们在成型机理上进行了改进，应用了紫外引发原位聚合机制，在浆料中

加入紫外光敏单体和紫外光聚合引发剂，流延出来的浆料经过紫外辐射源，在一定强度的紫外光照射下，引发剂引发光敏单体发生聚合反应，形成网络结构，将陶瓷颗粒固定其中，结合成具有一定强度的生坯。从而可以免去最为复杂、最易导致成型失败的干燥工艺。工艺如图3所示。使用固相含量为84%（质量分数）的 Al_2O_3 浆料，在50℃引发聚合反应所得到的生坯，500℃脱脂后相对密度可达60%；1540℃烧结相对密度达98.19%。实验证明，固相含量和光聚合引发剂用量对烧结样品的致密度及粒径分布没有明显影响^[13]。

紫外引发流延成型的整个工艺工程中，温度始终保持在50℃以上，以保证浆料具有一定的流动性，这给操作带来了不便。另外在聚合时紫外光的强度为450mw/cm²左右，对人体具有一定的伤害。

4 结束语

随着材料的改进和工艺技术的不断提高，流延成型技术得到了广泛的应用，不仅应用于变阻器、固体氧化物燃料电池、氧传感器等领域，而且还应用在锂电池薄膜的生产中。近些年，人们又把流延工艺与其它工艺相结合，如叠层等静压工艺、热压烧结工艺等，对层状及梯度复合材料起到了积极的推动作用。目前水系流延成型是研究的重点，工艺中许多关键技术，如干燥问题仍没有很好的解决，因此，流延成型技术还需要进一步的研究与探索。

5 致谢

感谢哈尔滨工程大学材料结构功能一体化研究所对本论文工作的支持。

References (参考文献)

- [1] Howatt G N, Brecknridge R G, Brownlow J W. Brownlow J M. Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1947, 30(1): 237-242
- [2] Lanyi Wang, Guoyi Tang, Zheng-Kui Xu. Preparation and electrical properties of multilayer ZnO varistors with water-based tape casting [J]. Ceramics International, 2009, 35: 487-492
- [3] Changjing Fu, Siew Hwa Chan, Qinglin Liu, et al. Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 301-307
- [4] Chung Min An, Jung-Hoon Song, Inyong Kang. The effect of porosity gradient in a Nickel/Yttria Stabilized Zirconia anode for an anode-supported planar solid oxide fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 821-824
- [5] Yen-Pei Fu, Sih-Hong Chen, Feng-Yi Tsai, et al. Aqueous tape casting and crystallization kinetics of $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$ powder [J].

- Ceramics International,2009,35,609- 615
- [6] Hwan Moon, Sun Dong Kim, Eon Woo Park, et al. Characteristics of SOFC single cells with anode active layer via tape casting and co-firing [J].International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33:2826-2833
- [7] Lorenz P. Meier, Lukas Urech, Ludwig J. Gauckler, et al. Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder [J].Journal of the European Ceramic Society,2004,24:3753-3758
- [8] Jong-Heun Lee, Hoin Kim, Byung Ki Kim. Oxygen sensing characteristics of limiting current-type sensors with microstructural and structural variations in diffusion barrier [J].Materials Letters, 1996,26:27-33
- [9] Hotza D, Greil P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders [J].Materials Science and Engineering, 1995,A202: 206-217
- [10] Richard J.Brook. Processing of ceramics[M]. Beijing: Science Press, 1999,189
- [11] Ruigang Wang,Houzheng Wu,Yuru, et al.Progress in stabilized desresion of ceramic slurries[J].Journal of Ceramics,1999,17(2): 66-70
王瑞刚, 吴厚政, 陈玉如, 等.陶瓷浆料稳定分散进展[J].陶瓷学报, 1999, 17 (2): 66-70
- [12] Yong Huang,Junhui Xiang,Zhipeng Xie, et al. Present Status of Research on Tape casting Technology for Ceramic Materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2001,5:22-27
黄勇, 向军辉, 谢志鹏, 等.陶瓷材料流延成型现状[J].硅酸盐通报, 2001, 5: 22-27
- [13] Chartier T, Penarroya R , et al. Tape casting using UV curable binders [J].Journal of European Ceramic Society,1997, 17: 121~128