

YSZ 陶瓷膜流延等静压复合成型新工艺研究*

陈 铭 温廷琰 黄 臻 王评初 屠恒勇 吕之奕
(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘 要

本文报道了 YSZ 陶瓷膜流延等静压复合成型的新工艺. 研究了等静压对素坯膜和烧结膜材密度及显微结构的影响规律及电学性能的变化. 指出对流延素坯膜进行等静压, 工艺过程不复杂, 但可使素坯的成型密度提高 8%~11%, 同时烧结膜材的相对密度可提高 5%~10%.

关 键 词 流延法, 等静压, YSZ 陶瓷膜

分 类 号 O 484

1 引言

陶瓷流延法成型是制备薄型大面积陶瓷的一种重要的工艺方法, 用这种方法制得的薄型陶瓷具有质量高、素坯膜片加工工艺性能好等优点, 且适应于大规模工业生产, 国际上和国内已成熟地采用流延成型法生产陶瓷电容器和集成电路基板^[1], 它也是发展制备一系列新型的厚膜陶瓷功能器件的重要工艺, 如在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 中的固体电解质材料 YSZ 膜 (8mol%Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂) 用流延技术制备工艺已很成熟^[2].

由于流延膜本身制备工艺的限制, 其浆料固含量较低, 虽可通过造粒或热处理粉体等手段以增大粒径, 从而提高浆料固含量和提高素坯密度, 但若粉体粒子粒径过大, 则其烧结性能下降, 反而会导致烧结膜材密度下降. 对于流延法制备 YSZ 膜, 其粉体最佳粒径在 400~600nm 左右, 且要求粒径均一, 故通过处理粉体以提高流延膜烧结膜材密度的工艺过程较为复杂. 另一方面在流延膜素坯干燥过程中, 因溶剂的挥发, 塑性剂与粘结剂难以在干燥前填充溶剂挥发留下的气孔^[3], 从而在素坯表面和内部留有許多凹坑和孔洞, 使素坯膜结构疏松, 密度较低, 而单层流延膜由于厚度较小, 不能采用一些非常规烧结手段 (如热压烧结), 只能采用无压烧结, 加上烧结过程中大量有机添加剂的烧除, 很难获得致密的流延膜烧结膜材, 一般流延膜烧结膜材的相对密度都在 80%~90% 左右, 较难达到 95% 以上.

因流延膜素坯密度较低, 结构疏松但延展性较好, 故对流延膜素坯采用等静压二次成型提高素坯成型密度, 将有可能提高烧结膜材密度, 且工艺过程并不复杂. 据此, 本文对不同密度的 YSZ 素坯膜进行等静压实验, 研究素坯密度和不同烧结温度下烧结膜材密度的变化规律及显微结构的变化, 并对膜材的电学性能进行测定, 从而探索提高流延膜材密度的新方法.

* 1998-09-24 收到初稿, 1998-11-11 收到修改稿 国家自然科学基金资助项目 (59572028)

陈 铭: 男, 1973 年生, 硕士

2 实验

2.1 流延膜的制备及等静压

选用平均粒径为 350nm、且粒径均一的 YSZ 粉体, 在陶瓷粉料中先添加溶剂和分散剂球磨 24h, 再加入粘结剂和塑性剂球磨 24h 获得分散均匀稳定的浆料, 然后在流延机上通过刮刀制成一定厚度的素坯膜. 通过调节流延浆料组成和刮刀高度, 可制得不同密度和厚度的素坯膜, 将其冲模成不同尺寸的素坯, 以 200MPa 的压力进行等静压.

2.2 烧结装置

待素坯膜干燥一定时间后即可进行烧结. 为简化烧结工艺, 采用如图 1 所示的“三明治”多孔夹板烧结装置^[4](气孔率为 50%~60%), 它既确保了素坯中塑性剂与粘结剂热分解的尾气能及时排出, 同时又能防止素坯在烧结过程中的起翘和开裂, 采用此法无需单独排塑和预烧结, 可使有机相的烧除与膜材的烧结一次完成.

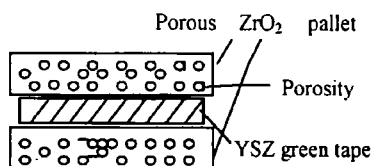


图 1 “三明治”多孔夹板烧结装置示意图^[4]

Fig. 1 Schematic illustration of “sandwich” sintering arrangement

由于烧结过程中塑性剂与粘结剂的烧除, 故在低温区 (600°C 以下) 采用较慢的升温速率, 待有机物烧除后并保温一段时间, 再以较快的速率升温至烧结温度 1450~1550 °C 进行保温烧结, 以 50°C 为间隔观察不同烧结温度对膜材密度的影响.

2.3 密度和电学性能测定及显微结构观察

测定等静压前后素坯膜材的尺寸和密度变化, 用排水法测定不同烧结温度下烧结膜材的密度, 并对素坯膜表面和断面以及烧结膜材断面的显微结构进行扫描电镜 (SEM) 观察, 以了解等静压对素坯膜和烧结膜材密度及显微结构的影响规律. 此外还利用 Solartron 1260 型阻抗分析仪测定样品的电导率以了解等静压对膜材电学性能的影响.

3 结果与讨论

3.1 素坯

选用两种三维尺寸不同、但密度相近的流延膜素坯进行等静压实验, 实验结果如表 1 所示.

由于流延膜素坯在等静压过程中质量基本不会损失, 其素坯密度的提高关键在于体积的收缩. 由表 1 可看出, 在一定的实验误差范围内, 200MPa 等静压压力下, 素坯在二维平面方向的收缩率在 5% 左右, 厚度方向的收缩率则与素坯本身厚度有关. 由表中还可看出, 经等静压后素坯的成型密度可提高 8%~11%.

表 1 等静压对流延膜素坯的影响

Table 1 Effect of isostatic pressing on green tape

	Green tape 1			Green tape 2		
	Area/mm ²	Thickness/mm	Density/g·cm ⁻³	Area/mm ²	Thickness/mm	Density/g·cm ⁻³
As received	400	0.09	2.92	375	0.31	2.87
Isostatically pressed	380	0.09	3.16	355	0.29	3.20
Area shrinkage/%	5.0			5.3		
Density change/%	8.2			11.5		

Note: The data shown in table 1 are mean values

用 SEM 观察等静压前后同一块流延膜素坯显微结构的变化, 其结果如图 2 所示.

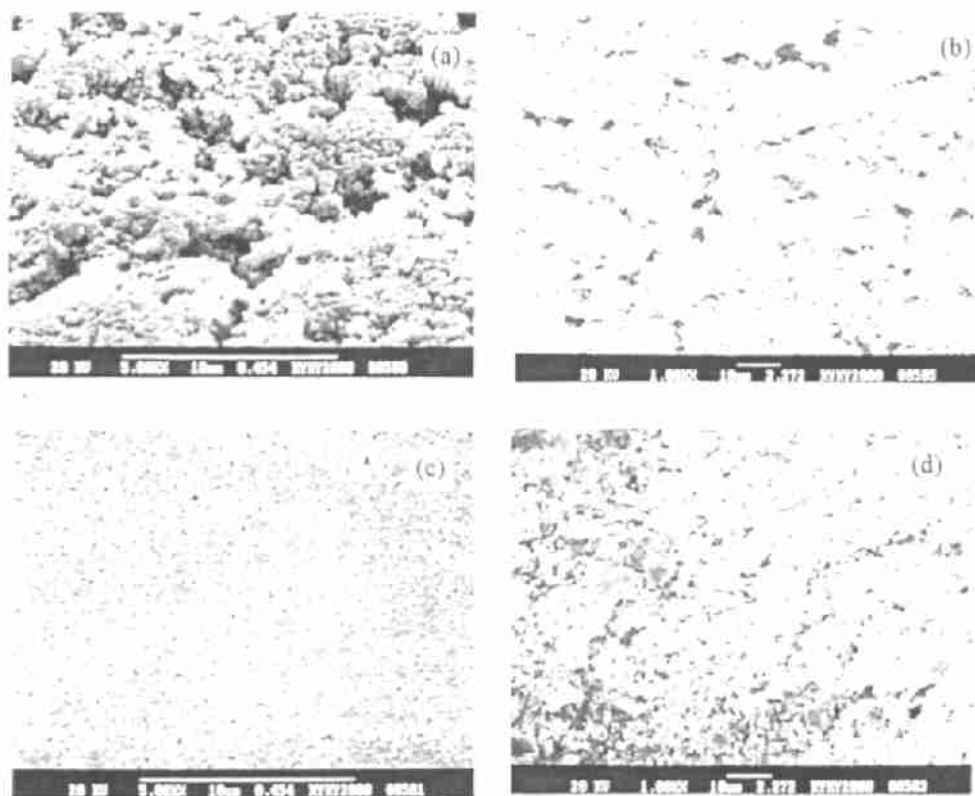


图 2 流延膜素坯显微结构的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of microstructure of green tape

(a),(b)surface and cross-section of green tapes without isostatic pressing;
(c),(d)surface and cross-section of isostatically pressed green tape (200MPa)

由图 2 可看出, 流延膜在干燥过程中由于溶剂的挥发, 必然会在素坯表面和内部留下大量的孔洞, 使素坯结构疏松, 成型密度低, 这必然会影响流延膜材的烧结密度. 通过对素坯进行等静压二次成型压缩素坯, 可大大消除素坯表面和内部的孔洞, 使颗粒之间结合更

紧密, 气孔孔径和分布更为均匀, 素坯成型密度提高, 为烧结膜材密度的提高打下坚实的基础. 此外, 即使通过造粒等手段减少浆料中有机试剂用量也不能消除干燥后素坯表面和内部的孔洞, 故流延膜素坯的等静压二次成型具有普遍意义.

3.2 烧结膜材

同一素坯膜不同烧结温度 and 不同素坯膜相同烧结温度下烧结膜材的密度变化如图 3, 4 所示.

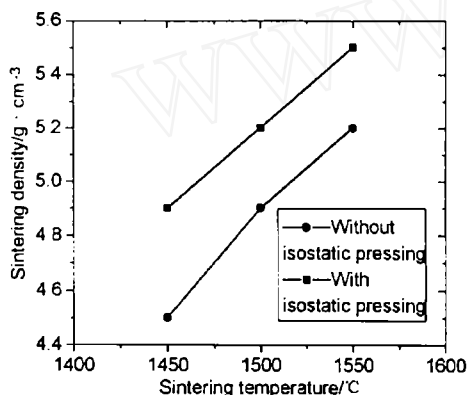


图 3 等静压对 YSZ 膜烧结性能的影响

Fig. 3 Effect of isostatic pressing on sintering density of YSZ tape

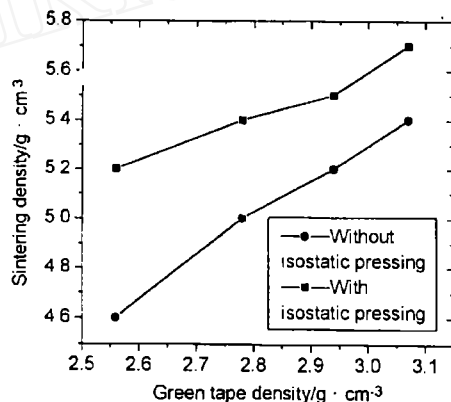


图 4 等静压对 YSZ 膜烧成密度的提升与素坯密度的关系

Fig. 4 Improvement of sintering density of YSZ tape by isostatic pressing against green tape density (sintered at 1550 °C)

由图 3、4 可看出, 不论是同一素坯膜在不同烧结温度下, 还是不同素坯膜在相同烧结温度下, 其素坯经等静压后烧结膜材的相对密度一般都会提高 5%~10%, 其原因就在于流延膜干燥过程中溶剂的挥发必然会在素坯的表面和内部留下孔洞, 使素坯不够致密, 而等静压后显然能在一定程度上消除素坯内部的孔洞, 使粒子之间结合更紧密. 此外, 从图中还可看出, 等静压后烧结膜材密度提高的幅度也与膜材原密度有关, 显然如原坯密度较低, 其可压缩余地较大, 则等静压后效果更显著. 等静压对膜材密度提高的能力也是有限的, 因为它并不能消除烧结过程中所留下的气孔, 此外烧结膜材密度还与粉体粒子大小等其他因素有关.

图 5 为等静压对烧结膜材显微结构影响的 SEM 照片.

由图 5 可看出, 未等静压流延膜素坯的烧结膜材断面有不少大气孔, 且直径都在几 μm 左右, 经等静压后在相同条件下烧结, 气孔的孔径和数量都有明显降低, 且只有少量的小气孔存在. 显然未等静压流延膜烧结膜材断面的大气孔与素坯干燥后其表面和内部的孔洞有关, 素坯经等静压后消除了孔洞的存在, 烧结膜材中只剩下少量的小气孔.

3.3 电学性能

考察 200MPa 等静压后, 烧结膜材电学性能的变化. 膜材烧结温度为 1550°C , 利用 Solartron 1260 型阻抗分析仪测定膜材的电导率. 实验发现, 虽然等静压后烧结膜材密度大幅度提高, 但电学性能只有较小的改善, 其 850°C 电导率只由原来的 $1.02 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 上升至 $1.10 \times 10^{-2} \text{S/cm}$, 原因在于 YSZ 烧结体的电导率主要与其掺杂离子的种类和浓度、样品烧结温度、氧气氛等因素有关^[5], 只要在烧结坯体中 YSZ 是以连续相存在, 在一定气孔率范围内, 气孔率对电导率的影响不大.

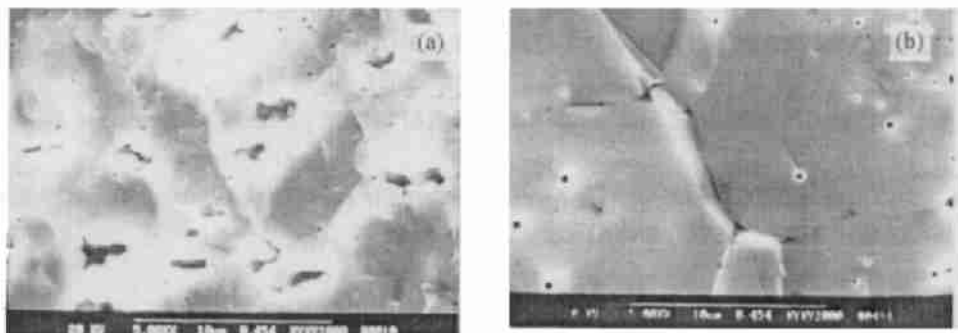


图 5 烧结膜材断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of cross-section of as-sintered tape (sintered at 1550°C)

(a) Without isostatic pressing; (b) With isostatic pressing at 200MPa pressure

3.4 讨论

在流延膜制备过程中, 为了得到一定强度和柔韧性的素坯膜, 在配制浆料时, 除加入分散剂外, 还要加入粘结剂、塑性剂等大量的有机添加剂, 这些有机添加剂吸附在颗粒表面必定会导致颗粒的堆积密度降低. 另一方面, 在流延膜干燥过程中, 因溶剂的挥发和浆料中少量气泡的存在也会使素坯中有大量的孔洞结构, 使素坯结构疏松, 成型密度低.

无压烧结的理论研究表明^[6], 素坯的初始堆积密度越高, 素坯中平均气孔直径越小, 烧结时可对气孔产生较大的烧结应力和提供较短的粒子扩散距离, 从而更有利于致密化过程. 此外素坯中气孔尺寸分布越窄, 也越有利于烧结密度的提高.

因而对流延膜素坯进行等静压, 可使素坯中粉体粒子堆积更紧密, 并在一定程度上消除素坯内部的孔洞结构, 使素坯中平均气孔直径减小, 且孔径分布范围变窄, 素坯的成型密度提高, 从而提高膜材的烧结密度. 另外, 在流延膜干燥过程中, 由于其上下表面干燥速度的差异, 使流延膜在垂直于二维平面方向存在密度梯度, 而对流延膜素坯进行等静压, 显然能在一定程度上消除密度梯度, 使烧结膜材更均匀平整, 有利于大面积致密流延膜材的制备.

4 结论

1. 对流延素坯膜进行等静压可使素坯膜收缩, 并减少其表面和内部的孔洞, 使其内部结构更均匀致密, 素坯成型密度可提高 8%~11%.

2. 经等静压后, 流延膜烧结膜材密度一般都会提高 5%~10%, 且膜材内部气孔的孔径和数量都明显降低.

3. 等静压后烧结膜材电导率有较小的改善.

4. 流延膜等静压二次成型可提高膜材素坯成型密度和烧成密度, 且工艺过程不复杂, 适用于陶瓷膜的规模化制备.

参 考 文 献

- 1 Richard E M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1990, **69** (6): 1022-1026
- 2 贺连星, 温廷琰, 吕之奕. 材料科学与工程, 1997, **15** (3): 15-18
- 3 贺连星. 硕士论文(中国科学院上海硅酸盐研究所), 1997. 35
- 4 贺连星, 温廷琰, 吕之奕 (HE Lian-xing et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (2): 243-246
- 5 Minh N Q, Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Tokyo. 1995. 78-87
- 6 施剑林. 硅酸盐学报, 1997, **25** (5): 499-513

Study on Isostatic Pressing YSZ Membrane Fabricated by Tape Casting

CHEN Ming WEN Ting-Lian HUANG Zhen WANG Ping-Chu

TU Heng-Yong LU Zhi-Yi

(State Key Lab of High Performance and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

A novel tape casting and isostatic pressing combined technique was used to prepare YSZ membranes. The effects of isostatic pressing on green and as-sintered tape density and microstructure as well as electrical conductivity were measured and observed. The results showed that the isostatic pressing can raise the green tape density by 8%~11% and the as-sintered tape density by 5%~10%, and the electrical conductivity of as-sintered tape exhibited a small improvement. The combined forming technique is not complicated and can be used for a scale fabrication of ceramic tape.

Key words tape casting, isostatic pressing, YSZ ceramic membrane