

Tape Casting: Theory and Practice

[美] 理查德-密斯乐 (Richard E. Mistler)

[美] 埃里克-梯纳摩 (Eric R. Twiname)

流延成型的理论与实践

罗凌虹 译



清华大学出版社

罗凌虹 译

流延成型的理论与实践

Tape Casting: Theory and Practice

[美] 理查德-密斯乐 (Richard E. Mistler)

[美] 埃里克-梯纳摩 (Eric R. Twiname)

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是陶瓷流延成型制备技术领域比较系统、完整且极具参考价值的专著。全书内容共7章:第1章,引言和历史;第2章,材料性能和选择;第3章,材料制备工艺——浆料制备;第4章,流延成型工艺;第5章,坯片加工;第6章,流延技术的应用;第7章,水系流延工艺。

本书可供陶瓷材料行业的科技人员和高等院校相关专业的师生阅读参考。

Tape Casting: Theory and Practice

Richard E. Mistler and Eric R. Twiname

2000 by The American Ceramic Society

All Rights Reserved. This translation published under license.

北京市版权局著作权合同登记号 图字:01-2015-2857

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

流延成型的理论与实践 / (美)密斯乐(Mistler, R. E.), (美)梯纳摩(Twiname, E. R.)著;罗凌虹译. —北京:清华大学出版社,2015

书名原文: Tape casting: theory and practice

ISBN 978-7-302-39949-0

I. ①流… II. ①米… ②梯… ③罗… III. ①陶瓷—压制成型—研究 IV. ①TQ174.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 086363 号

责任编辑:黎 强

封面设计:常雪影

责任校对:刘玉霞

责任印制:王静怡

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市君旺印务有限公司

装 订 者:三河市新茂装订有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:153mm×235mm 印 张:13.25 字 数:223 千字

版 次:2015 年 6 月第 1 版 印 次:2015 年 6 月第 1 次印刷

定 价:65.00 元

产品编号:063527-01

中文版序(之一)

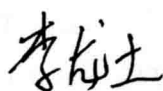
2000年 Wiley-American Ceramic Society 出版社出版的 *Tape Casting: Theory and Practice* 是一部至今为止在流延成型制备技术领域比较系统的、完整的而且极具指导参考价值的专著。该书共7章:第1章,引言和历史;第2章,材料性能和选择;第3章,材料制备工艺——浆料制备;第4章,流延成型工艺;第5章,坯片加工;第6章,流延技术的应用;第7章,水系流延工艺。另外还有附录A、B(其内容为流延浆料配方的具体实例和相关的工艺参数)及参考文献。

流延成型技术是电子陶瓷研制与生产制备过程中普遍使用的一种陶瓷薄膜及厚膜的成型方法。由于其工艺较简单、设备费用较低、易于规模化等优点,已被工业上普遍采用。其成型适合的厚度通常为 $5\sim 1000\mu\text{m}$,随着其工艺技术、粉体制备技术及流延机械设备的发展,特别是多层器件小型化和薄层化技术发展的需求,目前流延成型在工业生产上厚度已可以达到 $1\sim 2\mu\text{m}$,甚至更薄。其应用的范围也不仅限于电子陶瓷工业,在新能源器件等制备领域也获得了广泛的应用。

译者罗凌虹教授长期从事流延成型制备技术及其应用研究,积累了丰富的经验。发表了许多有关水系流延成型技术的理论研究和制备技术研究论文,申请和授权了水系流延技术方面的多项发明专利,承担和完成了包括国家自然科学基金项目、科技部国际合作项目和省级科技重大创新项目等多项重点科研任务。罗凌虹教授工作认真踏实,而且十分勤奋,多年来一直将自己的研究集中在水系流延成型技术研究及其应用领域,她采用该技术

成功制备了固体氧化物燃料电池(SOFC)单电池、氧化铝和氧化锆基板等。我认为她能成功翻译这本重要专著正是得益于她在流延制备技术理论与实践中的长期积累。相信这本译著的出版将有助于促进本学科及相关领域的交流和技术进步,推动我国流延成型制备技术的发展。此书可供陶瓷材料行业的科技人员和高等院校相关专业的师生参考。

清华大学材料学院教授 中国工程院院士



2014年9月

中文版序(之二)

流延成型是当今非常重要的一种湿法成型制备技术,广泛应用于电子陶瓷等领域的片式产品的制备,产品成型的合适厚度一般为 $5\sim 1000\mu\text{m}$ 。由于是湿法成型,所以必须将产品的初始原料(如粉体),制备成具有优良胶体特性的、适于流延的浆料。在这里,浆料的配比和配制及流延过程的控制就十分关键。这本书非常清楚地将这些内容告诉给了读者。本书的出版将有助于促进我国流延制备技术的应用和发展。

流延成型技术要求研制人员不仅有较深厚的相关理论知识(如聚合物的、粉体学的和材料的物化性能等),同时要有长期实践操作上的经验积累。作为我的博士研究生,罗凌虹曾以优异的成绩从她工作的景德镇陶瓷学院考入清华大学材料系,在攻读博士学位期间她就接触了流延成型相关课题。毕业后前往新加坡南洋理工大学做博士后,对水系流延成型 SOFC 电解质薄膜进行了专题研究。2005 年回国即应景德镇陶瓷学院聘请返校工作,她带领自己的团队,承接了国家级及省部级的多个相关项目,围绕着水系流延技术进行了多年深入研究。今闻她翻译了 Richard E. Mistler 和 Eric R. Twiname 的专著 *Tape Casting: Theory and Practice*,心中十分喜悦。罗凌虹教授对事业的执着追求和严谨认真的治学态度给我留下了深刻的印象。基于她的研究经历,我认为她是翻译这本书最恰当的人选。这本译著主要面对我国从事流延成型制备技术的科学与工程领域的工作者和青年学子,相信他们阅后一定会有所收益。

清华大学材料学院教授



2014 年 9 月

中文版前言

终于要将这本书收尾了,历经近一年的时间将这本书译完。在整个翻译过程中,始终怀着一丝不苟、严谨认真的态度去逐字逐句地斟酌原文含义,唯恐不能真实反映作者的本意,同时暗下决心要将该书编译成为一本对我国粉体(特别是陶瓷粉体)流延成型技术开发及应用领域有贡献的书籍,成为从事流延成型技术的研究人员、技术人员和研究生的“红宝典”,使得众多的人受益,为我国粉体(特别是陶瓷粉体)流延成型技术开发及应用水平的提高贡献绵薄之力。

笔者从事流延成型技术(特别是水系流延成型技术)研究与教学已近10年。1999年9月我考入清华大学材料系攻读博士学位,师从周和平教授,开始接触流延成型技术,特别是后来到新加坡南洋理工大学进行博士后研究期间,自己独立地开始对水系流延成型技术进行研究与开发。从接触流延成型技术,直到今天我一直将该技术作为自己的研究优势和特点,多年潜心研究该工艺,由此也获得了同行们的肯定和认可。

本书的全部内容是由笔者和学生及研究助手共同完成的。书中的第4章由学生黄祖志和王程程翻译;第5至第7章由研究助手石纪军和程亮翻译;第1至第3章由笔者完成。在此向他们为本书完成所作出的辛勤劳动和贡献表示由衷的感谢。全书内容由笔者进行逐字逐句地修改、把关和最后统稿。正如作者 Richard E. Mistler 所说,“这本书是在实验和经验的基础上编写而成的,一些部分完全是对他们35年实验经验的总结,描述了他们的观察、解释和对某些问题的解决办法。他们希望技术人员、工程师、工程经理、教授和学生

能从中获益”。为了尊重原书的内容,在翻译过程中紧扣其内容,加上笔者从事流延成型技术研究多年,因此能够非常准确地把握书中的内容。

流延成型技术是一种电子陶瓷行业普遍使用的陶瓷薄膜及厚膜的成型方法,它广泛应用于科研和工业领域。由于其工艺简单、设备费用低、效率高、成本低和易于规模化等优点,被工业上广泛采用。目前工业上普遍采用的是非水系流延,但其对环境的污染和操作人员的危害和高成本,确实是一个问题。随着科学技术水平的提高,环保型水系流延制备技术正在逐步取代非水系流延制备技术,这是流延成型制备技术的发展方向。希望在同行们的共同努力下,在不久的将来我们工业上普遍采用的是水系流延制备技术而非目前的状况。

原作列有名词解释,考虑到这些名词已经普及,笔者在翻译时省略了这部分内容,特此说明。

谨将此译著献给我国从事流延成型制备技术的科学研究与工程领域的工作者和青年学子们。

罗凌虹

2014年8月于景德镇

英文版前言

50年前,Glenn Howatt首次描述了今天人们所熟知的流延成型工艺。虽然 Howatt 采用这种工艺生产了数百万个电容器,但他并没有预见到这项技术对今天材料制造工艺的影响。Howatt 的发明源于“二战”时急切寻找一个替代品来作为电容器材料。流延成型已经发展成一种全面制备薄的,尤其是二维的薄片工艺,它可以使用任何一种粉体作为原料。如今其所涉及的领域,包括用于碳酸盐燃料电池的金属电极,有机锂电池聚合物组分,以及最常用的标准陶瓷基底材料。这项技术甚至被用于制造三维物体,如叠层制造,这些薄片用激光切成不同的形状,并叠成一堆而制成产品。流延成型可以用于许多新的领域,可以说唯一限制是材料工程师想象力的深度。

本书是在实验和经验的基础上编写而成的,其中一部分完全是对我们35年实验经验的总结,描述了我们的观察、解释和对某些问题的解决办法。我们希望技术人员、工程师、工程经理、教授和学生能从中获益。

英文版致谢

在我 40 年的研究生涯中,我非常感谢与我一起工作的工程师、科学家和技术人员。在西方电子工程研究中心,我首次接触流延成型,特别要感谢在那里工作的研发人员。我的合作者 Eric R. Twiname 一直鼓励我,并且对本书的许多观点进行认证。他也说服我应该在本书中引入多种观点。要感谢 Dr. Harold,我的导师和好朋友,他在 30 多年前便向我推荐将流延成型作为一种陶瓷成型工艺,在他的教导之下,我最终写完本书。

感谢我的妻子 Elizabeth Brendel Mistler,没有她的支持我难以完成本书的写作。自我结婚 40 年以来,Betty 全心全意地支持我,对于这些,我将永远感激不尽。

我还要感谢耶稣基督,我的救世主。Dr. Daniel Rase 在一个雨天的下午制备一个陶瓷咖啡杯,没有那次经历的话,将不会萌生改良陶瓷工艺的念头。我要感谢 Richard Mistler,在管理方面给予我很大帮助,我还要感谢 Harold Stetson 给予我的灵感和鼓励。

目 录

第 1 章 引言和历史	1
第 2 章 材料性能和选择	5
2.1 粉体	5
2.1.1 颗粒尺寸、分布和形状	6
2.1.2 比表面积	9
2.1.3 粉体密度	10
2.2 溶剂	11
2.3 表面活性剂	16
2.3.1 解凝剂与分散剂	16
2.3.2 鱼油	23
2.3.3 磷酸盐酯	25
2.4 黏结剂	27
2.4.1 乙烯基	28
2.4.2 丙烯酸类	29
2.4.3 纤维素	30
2.4.4 其他黏结剂	32
2.5 塑化剂	33
2.5.1 塑化剂 I	36
2.5.2 塑化剂 II	38

2.6 有机交互作用	41
2.6.1 黏结剂与分散剂的相互作用	41
2.6.2 黏结剂与塑化剂交互作用	44
2.6.3 分散剂与塑化剂交互作用	45
2.6.4 有机物与粉体交互作用	45
 第3章 材料制备工艺——浆料制备	46
3.1 粉体的预处理	46
3.1.1 粉体洗涤	47
3.1.2 粉体干燥	47
3.1.3 表面水合作用	48
3.1.4 表面化学处理	48
3.1.5 预加入的掺杂添加剂	49
3.2 分散球磨	49
3.3 塑化剂和黏结剂的混合	54
3.4 浆料的除泡	56
3.5 浆料表征	58
 第4章 流延成型工艺	61
4.1 仪器设备	61
4.1.1 浆料的处理与过滤	61
4.1.2 刮刀和刮刀头	65
4.1.3 流延成型的基底或膜带	70
4.1.4 流延机	71
4.1.5 新的流延成型技术	82
4.2 流体测量的物理学知识和步骤	84
4.2.1 浆料均一性	85

4.2.2	黏度	86
4.2.3	流体特性	88
4.2.4	浆料-膜带间的界面张力与润湿性	90
4.2.5	膜带速率	91
4.2.6	刀口高度	94
4.2.7	刀的尺寸和形状	95
4.2.8	料槽高度	98
4.2.9	所有因素的整合	100
4.3	干燥	100
4.3.1	引言	100
4.3.2	表面蒸发	101
4.3.3	溶剂的扩散	103
4.3.4	平整的坯片	108
4.3.5	边缘弯曲	109
4.3.6	整体弯曲	110
4.3.7	翼状卷曲	110
4.3.8	应力的自我释放引起的边缘弯曲	111
4.3.9	反向弯曲	111
4.3.10	中心裂纹	111
4.3.11	爪形裂纹	112
4.3.12	横向开裂	113
4.3.13	铁轨状变形	115
4.3.14	起皱	117
4.3.15	滩涂裂纹	118
4.3.16	橘子皮	119
4.3.17	翘曲	119
4.3.18	其他影响	120

第 5 章 坯片加工	121
5.1 坯片性能的特征	121
5.1.1 缺陷分析	122
5.1.2 厚度与厚度均匀性	123
5.1.3 抗张强度	126
5.1.4 弯曲半径	127
5.1.5 挠曲	128
5.2 成型加工	129
5.2.1 裁剪	129
5.2.2 孔及产生方式	130
5.3 压延与叠层	132
5.3.1 压延	132
5.3.2 叠层	133
第 6 章 流延技术的应用	136
6.1 基板	136
6.2 多层陶瓷组件	137
6.3 多层陶瓷电容器	139
6.4 其他电子电气元件	140
6.5 燃料电池发电装置	142
6.5.1 固体氧化物燃料电池	142
6.5.2 熔融碳酸盐燃料电池	142
6.6 功能梯度材料	143
6.6.1 金属与陶瓷复合材料	143
6.6.2 梯度电子复合材料	144
6.7 电池分离器	144
6.8 结构控制材料	144

6.9 快速三维原型法(快速成型法)	145
6.10 锂离子电池	146
6.11 合金焊接	146
6.12 金属间化合物薄片	146
第7章 水系流延工艺	148
7.1 水溶性黏结剂	151
7.2 水系乳胶黏结剂	153
7.3 共享问题	156
7.3.1 不润湿	156
7.3.2 干燥	157
附录 A 配方和工艺过程	159
附录 B 用空气流量理论计算连续性流延机上的最低爆炸极限	175
参考文献	178
译者简介	193

第 1 章

引言和历史

自从现代陶瓷发展以来,在第二次世界大战及其以后,陶瓷工艺技术取得了很大的进步。其中一项最新的进步是将流延成型作为一种制造工艺制备薄的陶瓷材料。Glenn Howatt 被认为是流延之父,因为他首先申请并获得了该项专利^[1]。

流延成型是指刮刀成型,该项工艺在许多产业中都很有名,比如,造纸业、塑料制造业和印刷业。刮刀是指在一个移动的表面移除多余物质的刀。该技术长期被应用于印刷业来测试印刷配方的覆盖能力。厚度小于 $50\mu\text{m}$ 的薄膜被均匀地涂在一个标准的黑白基底上。Howatt 的专利是首篇使用这项技术制造陶瓷的文章。他的专利^[2]是为了“将陶瓷材料成型为面积大的片,尤其是应用于电子领域”。这个想法仍然是今天所要实现的,尽管它已经超过 1952 年的预想很多了。

流延成型工艺的主要优点是它是制备大面积、薄、平的陶瓷或金属部件的最好方法。这些采用其他方法是很难做到的。比如在干压工艺过程中,由于不均匀的模具填充使得产生大量穿透的孔洞。当今设计和制造多层陶瓷器件要求在陶瓷生坯上打孔和形成各种外形和大小,流延成型很容易满足这一要求。陶瓷薄坯片通常是二维结构,在 x 和 y 方向上很大,在 z 方向上很薄。如今的技术,非常薄的定义是指微米级的,坯片要达到 $5\mu\text{m}$ 左右^[3]。作者已经采用标准的流延成型机器流延出 $12\mu\text{m}$ 到 5mm 厚的坯片。流延成型普遍接受的干坯片的厚度范围是从 0.025mm 到 1.27mm 。

在陶瓷工业中,流延成型类似于传统的注浆成型。两者都是使用液态的陶瓷或金属的浆料,稍有不同的是流延成型通常是有机溶剂体系。近年来,也有一些关于采用水作为溶剂的流延成型,但是在大多数流延成型工艺过程中仍然采用非水系溶剂,因其沸点低,干燥过程中很容易从表面蒸发。这不同于注浆成型中的依靠石膏模具吸收坯体的水分而成型。Howatt 曾制备水系浆料并采用多孔的石膏板作为流延成型表面。

目前,已经使用一个非吸收的膜带传送装置取代了多孔的成型表面。在 20 世纪 50 年代,美国的 Lava 公司发明了这项技术并申请了专利^[4]。John L. Park 在专利中描述了使用移动的聚合物传送带作为成型表面,这是流延成型的转折点,因为它首先说明了这个工艺是连续的,并且干燥后的坯片在后期处理中能够被卷起来,它为可卷曲的坯片创造了可能性。自从他的专利发表以来,对浆料配方和设备设计方面有许多更新,但是基本的工艺过程仍然与原始的概念相似。

表 1.1 是自 1947 年第一次描述流延成型之后,不同时期流延成型的发展状况。

表 1.1 流延技术的发展历程

时间	重大事件
1943—1945	在美国新泽西州蒙默思堡信号实验室,第一台流延机问世
1945	率先发表成果的是麻省理工学院的 G. N. Howatt, R. G. Breckenridge 和 J. M. Brownlow
1947	第一篇文章是在《美国陶瓷学会学报》发表的,G. N. Howatt, R. G. Breckenridge 和 J. M. Brownlow, “Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors,” 30[8],237-42(1947)
1947	第一家生产片式电容器的公司成立,创始人是新泽西州的 Metuchen, G. N. Howatt
1952	第一个专利获得授权,G. N. Howatt, “Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates,” U. S. Patent, 2582993
1952—1954	在美国 Lava 公司,该技术得到发展,采用流延法连续不断地制备陶瓷制品