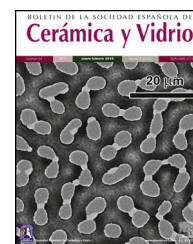




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv


Efecto de la concentración de aglutinante y la apertura de la cuchilla en la obtención de cintas de dióxido de circonio estabilizado con óxido de itrio por el método de colado en cintas

Javier Mena García^a, Armando Reyes Rojas^b, Claudia A. Rodríguez González^a,
Juan Hernández Paz^a, Perla E. García Casillas^a, José L. Enríquez Carrejo^a
y Héctor Camacho Montes^{a,*}

^a Departamento de Física y Matemáticas, Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, Chihuahua, México

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Chihuahua, Chihuahua, México

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 24 de noviembre de 2015

Aceptado el 8 de abril de 2016

On-line el 7 de mayo de 2016

Palabras clave:

Colado en cinta

Reología

Microscopia electrónica de barrido

Microscopia de fuerza atómica

Dr. Blade

R E S U M E N

El método de colado en cinta cerámica ha mantenido gran interés debido a sus múltiples aplicaciones y a sus facilidades económicas en comparación con otras técnicas para obtener capas micrométricas. Dos parámetros de gran importancia para el colado en cinta son la cantidad relativa de aglutinante y la apertura de cuchilla Dr. Blade. La cantidad relativa de aglutinante influye fuertemente en las propiedades reológicas del lodo cerámico YSZ (etanol, butanona, TEA, PVB, PEG, DEP). Se reportan cambios del coeficiente K y el exponente m de la ley de Cross en los rangos 152,25–231, 12 y 0,00987–0,26646 para concentraciones porcentuales en peso del aglutinante PVB entre el 6 y el 12%. Es posible describir la dependencia del espesor de la cinta cerámica por medio de una relación lineal respecto a la apertura de cuchilla cuyas pendientes lineales tiene el valor de 0,0350 y 0,2171 para cintas en verde y sinterizadas, respectivamente, con el lodo cerámico YSZ del presente trabajo.

© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Effect of binder concentration and blade gap on Yttria stabilized Zirconia tapes obtained by tape casting

A B S T R A C T

The tape casting method has kept its interest over the years due to the wide spectrum of its applications and its economic viability in comparison to other techniques focused on micrometric thin films. Two key parameters for tape casting are the binder relative amount and the Dr. Blade gap. The binder relative amount has a strong influence on the rheological properties for the ceramic YSZ slurry (ethanol, butanone, TEA, PVB, PEG, DEP). The coefficient K and the exponent m of the Cross model are reported to be inside the ranges 152.25–231.12

Keywords:

Tape casting

Rheology

Scanning electron microscopy

Atomic force microscopy

Dr. Blade

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: hcamacho@uacj.mx (H. Camacho Montes).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.04.002>

0366-3175/© 2016 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

and 0.00987–0.26646 for PVB binder weight percentage concentrations between 6% and 12%. It is possible to describe the ceramic tape thickness dependence by means of a linear relation depending on the Dr. Blade gap whose linear coefficients (slope) are equal to 0.0350 and 0.2171 for green and sintered tapes respectively, with the YSZ slurry of the present work.

© 2016 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

El método de colado en cintas ha estado bajo la lupa de los investigadores por alrededor de medio siglo [1]. Es una técnica que ha encontrado abundantes aplicaciones que van desde capacitores eléctricos [2], empaquetado electrónico [3], cerámicos en multicapa [4,5] y celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC por sus siglas en inglés) [6,7]. El colado en cintas representa una técnica importante de conformado cerámico de gran utilidad en la fabricación de cintas cerámicas por medio del cual se pueden controlar los espesores del ánodo y el electrolito durante su fabricación [8]. Zhou et al. [9] reportaron que la técnica de colado en cintas presenta numerosas ventajas, tales como: es la mejor técnica para formar capas delgadas de gran área, fácil de aplicar a la producción industrial, electrolito y ánodo se pueden colar juntos en un solo paso, el espesor del ánodo y el electrolito pueden controlarse con mucha precisión y el costo es muy bajo. A pesar de las potencialidades que pueden ofrecer otras técnicas como la impresión digital, el colado en cinta es todavía la técnica dominante según la literatura.

El estudio, particularmente hablando del material YSZ, ha cobrado una popular importancia en los procesos de fabricación de electrolitos para SOFC, siendo de común interés la utilización de colado en cinta. Como ejemplo podemos observar el trabajo de diversos autores de diferentes nacionalidades desarrollando al unísono este tipo de investigaciones, madurando una red de conocimiento global en este campo, especialmente en la presente década, identificando notables trabajos, como [10–24].

Para las celdas de combustible de óxidos sólidos se manejan espesores relativamente pequeños para el electrolito que pueden alcanzar las pocas decenas de micrómetros. A pesar de los años dedicados al estudio de la técnica de colado en cinta [1], el control del espesor a través de esta técnica sigue formando parte de las investigaciones más actuales [25–32]. Varias técnicas avanzadas pueden ser usadas para construir SOFC. Sin embargo, el colado en cinta ofrece ventajas económicas y de fácil implantación industrial, provocando que esta técnica siga bajo el foco de muchos investigadores [32–37]. En todos estos trabajos [25–37], el material de interés es el dióxido de circonio.

El presente trabajo busca describir numéricamente el efecto de la apertura de cuchilla y de las cantidades relativas de aglutinante en el espesor de las cintas cerámicas a partir de datos experimentales. De esta forma se reportan valores numéricos claves que cuantifican tendencias del método de colado en cinta con posible utilidad en el diseño de experimento o en comparaciones teóricas y experimentales. El trabajo cuenta con la sección de Metodología experimental, donde se reporta el proceso de preparación de lodo cerámico

y la implementación de la técnica de colado en cinta. Además, se exponen los métodos de caracterización escogidos. La sección de Resultados y discusiones se divide en 2 subsecciones: una enfocada en el efecto de la reología del lodo cerámico y la otra en el efecto de la apertura de la cuchilla «Dr. Blade».

Metodología experimental

Preparación de muestras

Dióxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) (Sigma Aldrich, 99,9%) es el material escogido para realizar el estudio del método de colado en cinta debido a sus aplicaciones en el área de las celdas de combustible de óxido sólido. Los solventes seleccionados son etanol (6 ml) y butanona (2,4 ml); dispersante: trietanolamina (TEA; 0,020 ml) junto con 4 g de YSZ. Estos materiales fueron introducidos en un vaso de ágata con bolas y molidos durante 15 min a 150 rpm en un molino Retsch S 100. Esta molienda se conoce como molienda de dispersión. A priori, fueron estudiados varios tiempos de molienda y se encontró que con una molienda de 15 min es posible lograr una estabilidad del 100% durante 3 h, y después de 12 h solo se reduce al 96%. La estabilidad fue medida vertiendo 7 ml del lodo cerámico en una probeta milimetrada y observando el proceso de sedimentación cada determinados intervalos de tiempo. La estabilidad de 3 h es suficiente para maniobrar las muestras y proceder con la molienda de aglutinado.

Se escoge butiral de polivinilo (PVB; 0,48 g) como aglutinante y glicol de polietileno (PEG; 0,276 g) y ftalato de dietilo (DEP; 0,1 ml) como plastificantes. La molienda de aglutinado se fija 2 h a 150 rpm debido a que durante este tiempo es posible alcanzar propiedades reológicas adecuadas para desarrollar el método de colado en cintas. La [tabla 1](#) muestra el diseño de experimento definido para estudiar el efecto del aglutinante. Las cantidades relativas de aglutinante y plastificante fueron variadas en la misma proporción. Finalmente se definen 3 muestras. Con el diseño de experimento de la [tabla 1](#) es posible construir la dependencia del espesor de cinta en verde en función de la cantidad relativa de aglutinante. El porcentaje en peso de PVB se define respecto a los 4 g de YSZ.

Caracterización del lodo cerámico YSZ

Las mediciones reológicas se desarrollan en un reómetro de esfuerzo controlado TA Instruments AR-G2. Los fenómenos reológicos relacionados con la técnica de colado en cinta han recibido una atención considerable en la literatura [38–40]. Para el estudio conciso del comportamiento reológico se utilizó el modelo de Cross [41] para fluidos no-newtonianos, el

Tabla 1 – Diseño de experimento para investigar el efecto del aglutinante

Muestra	Aditivos de la molienda de			
	Dispersado (15 min)	Aglutinado (2 h)		
		PVB (g) y % en peso	PEG (g)	DEP (ml)
PVB X0.5	YSZ (4 g) Etanol (6 ml)	0,24 y 6%	0,138	0,05
PVB X1.0	Butanona (2,4 ml)	0,48 y 12%	0,276	0,10
PVB X2.0	TEA (0,020 ml)	0,96 y 24%	0,552	0,20

cual describe la viscosidad, η , en función de la razón de deformación de corte, $\dot{\gamma}$, mediante la ecuación:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m, \quad (1)$$

donde η_0 es la viscosidad con razón de deformación de corte nula ($\dot{\gamma} = 0$) y η_∞ es la viscosidad límite para valores altos de razón de corte. Los parámetros K y m son constantes específicas del lodo cerámico. Como último paso de la caracterización del lodo se obtuvieron cintas con cada una de las concentraciones de aglutinante con apertura de cuchilla de 200 μm . Además, se desarrolló un seguimiento a la evolución del tamaño de partículas durante los procesos de molienda y sinterizado.

Caracterización de cintas cerámicas

Los polvos cerámicos y las cintas en verde y sinterizadas fueron analizadas por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB) con ayuda de un microscopio JEOL, JSM-6490LV, y se midieron los espesores de las cintas. Para obtener resultados estadísticamente confiables se analizaron 9 imágenes para cada condición, y en cada una se tomaron por lo menos 3 mediciones.

Para investigar el efecto de las cintas cerámicas se escoge la composición PVB X1.0 por presentar las mejores propiedades reológicas para desarrollar la técnica de colado en cinta. Por propiedades reológicas adecuadas entendemos aquellas que mejor se ajustan a la ley de Cross y las que experimentan la mayor variación de la viscosidad con el cambio de la razón de deformación de corte. Es decir, mayores valores de K y m en la ecuación (1).

Para esta composición escogida (PVB X1.0) se desarrolla un segundo diseño de experimentos elaborando cintas cerámicas con 100, 200, 300 y 400 μm de apertura de cuchilla Dr. Blade (Micrometer Adjustable Film Applicator—50 mm (Film Casting Knife)—EQ-Se-KTQ-50) y con una velocidad de avance de la cuchilla de 17 mm/s controlada por un pistón eléctrico (Thomson Electric Linear Actuator). La deposición se realizó sobre un sustrato de polipropileno sobre un cristal perfectamente plano en una mesa balanceada antivibratoria. La cinta cerámica fabricada se deja reposar 24 h a temperatura ambiente para facilitar la evaporación de los solventes. Un análisis termogravimétrico (Perkin Elmer, Pyris 1 TGA) desarrollado en un rango desde 45 hasta 800 °C revela que los componentes orgánicos se eliminan por completo hasta los 500 °C. Por esta razón se diseña un programa térmico de 1 °C/min hasta los 500 °C y un tiempo de residencia de 1 h. Después se alcanza una temperatura de 1.400 °C a 5 °C/min desde 500 °C, con un tiempo de

estancia de 4 h para lograr el sinterizado en un horno marca Carbolite HTF 17/5. La dependencia obtenida puede ser ajustada a una función del tipo cuadrático:

$$y = A_0 + A_1(x - x_0) + A_2(x - x_0)^2, \quad (2)$$

donde y , x y x_0 son el espesor de la cinta en verde o sinterizada según corresponda, la apertura de cuchilla y la apertura de cuchilla inicial o de referencia, respectivamente.

En la literatura se aconseja la realización de varias pruebas para comprobar la calidad de las cintas cerámicas [42]. Muchas de ellas están enfocadas en las propiedades mecánicas. Sin embargo, las cintas del presente trabajo son muy frágiles debido a que son más delgadas que las comerciales. Para realizar una caracterización más completa escogemos las cintas obtenidas con apertura de cuchilla de 400 μm , debido a que son las más fáciles de manipular. Las mismas son caracterizadas por medio de la microscopía de fuerza atómica (MFA) con un sistema WITec AFM alpha 300RA antes y después del sinterizado. Para tener una mejor referencia, también se caracteriza por MFA cintas cerámicas comerciales YSZ Zircar Ceramics con grado de censor con 215 μm en verde y 176 μm sinterizada. Debido a que las cintas Zircar y las del presente trabajo presentan la misma composición química, la comparación entre ellas permite un mejor análisis de los resultados. Por último, la razón entre la constante dieléctrica de la cinta sinterizada, ϵ_{sint} , y la cinta en verde, ϵ_{verd} , es calculada a través de la ecuación (3):

$$\frac{\epsilon_{\text{sint}}}{\epsilon_{\text{verd}}} = \frac{C_{\text{sint}} A_{\text{sint}} h_{\text{verd}}}{C_{\text{verd}} A_{\text{verd}} h_{\text{sint}}}, \quad (3)$$

donde C es la capacidad medida con el apoyo de un QuadTech 1920 Precision LCR Meter. Los electrodos fueron colocados con pintura de plata en forma rectangular para poder estimar el área, A , fácilmente. h es el espesor de las cintas.

Resultados y discusiones

Caracterización del lodo cerámico YSZ

La figura 1 muestra los componentes reales e imaginarios, así como el valor absoluto del módulo de almacenamiento en función de la frecuencia angular. Se puede observar que δ , donde $\delta = G'/G''$, se encuentra en rango entre 15° y 30°, con un valor medio de 23°, por lo cual el lodo cerámico puede comportarse como un fluido viscoelástico. Para la técnica de colado en cinta el mayor interés recae en la parte viscosa. La figura 2 muestra la dependencia de la viscosidad en función de la razón de

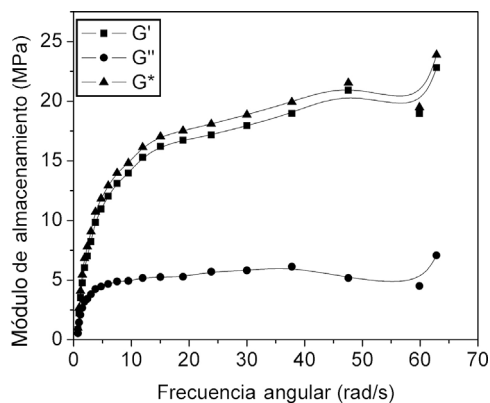


Figura 1 – Dependencia de módulo de almacenamiento en función de la frecuencia angular.

Tabla 2 – Parámetros de ajuste de la ley de Cross

Parámetros	PVB X0.5	PVB X1.0	PVB X2.0
η_0 (Pa.s)	$3,59 \times 10^{-4}$	$6,06 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^4$
η_∞ (Pa.s)	$3,59 \times 10^{-4}$	$6,06 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^4$
K	152,25	231,12	$1,29 \times 10^{11}$
m	0,00987	0,26646	0,098
Chi-cuadrado reductor	$5,22 \times 10^{-15}$	$4,89 \times 10^{-12}$	0,00942
R-cuadrado ajustado	0,9997	0,9212	0,991

deformación de corte para las muestras PVB X0.5 y PVB X1.0. El patrón obtenido es el necesario para implementar la técnica de colado en cinta. Las dependencias del tipo mostrada en la figura 2 son ajustadas a la ley de Cross (ecuación 1) y se obtienen los datos reportados en la tabla 2. Se logró la convergencia de los ajustes a la ley de Cross para las muestras PVB X0.5 y PVB X1.0, pero no se logró convergencia en el ajuste para la muestra PVB X2.0. Es de notar que los parámetros K

y m permiten realizar una diferenciación cuantitativa y descriptiva de las propiedades reológicas. De esta forma, la ley de Cross demuestra ser una aproximación muy útil para este tipo de comportamiento porque de una forma muy sencilla es capaz de cuantificar el efecto del aglutinante sobre la viscosidad. El aumento en las cantidades de aglutinantes provoca un considerable aumento en los valores K y m, y por ende en la viscosidad del lodo cerámico. El aumento de la viscosidad con la cantidad de aglutinante es esperado debido a que, a mayor cantidad de este último, existe un número mayor de cadenas poliméricas provocando puentes entre las partículas.

La figura 3 muestra la dependencia de la viscosidad en función de la razón de deformación y una microfotografía (MEB) de una cinta en verde obtenida con el lodo cerámico PVB X2.0. En la figura 3a señalamos con especial énfasis la tendencia de los datos experimentales a desviarse de la ley de Cross (ecuación 1). En la figuras 3b se puede observar la formación de aglomerados que impiden la formación de cintas planas. Es de esperar que estos aglomerados estén conectados con la desviación del comportamiento reológico del lodo cerámico PVB X2.0. Una posible solución a este problema es aumentar los tiempos de molienda. Sin embargo, en el presente trabajo se sigue de forma estricta el diseño de experimento de la tabla 1. Estos resultados sugieren que la existencia de límites en la cantidad de aglutinantes y plastificantes a ser agregados debe de ser monitoreada de forma cuidadosa por las propiedades reológicas y por los tiempos de molienda. Es decir, los tiempos de molienda y la cantidad de aglutinante a ser agregada no son variables totalmente independientes.

La figura 4 muestra las fotos (MEB) de capas cerámicas de las muestras PVB X0.5 y PVB X1.0 y se ilustran las mediciones del espesor de las cintas, cuyos resultados se muestran en la figura 5 con un número mayor de muestras. La figura 5 evidencia el aumento del espesor de la cinta en verde con el aumento del aglutinante. Este resultado puede calificarse como esperado, porque al aumentar la cantidad de aglutinante y plastificante aumenta la cantidad de material en el reservorio de la cuchilla Dr. Blade. El hecho de que pase más

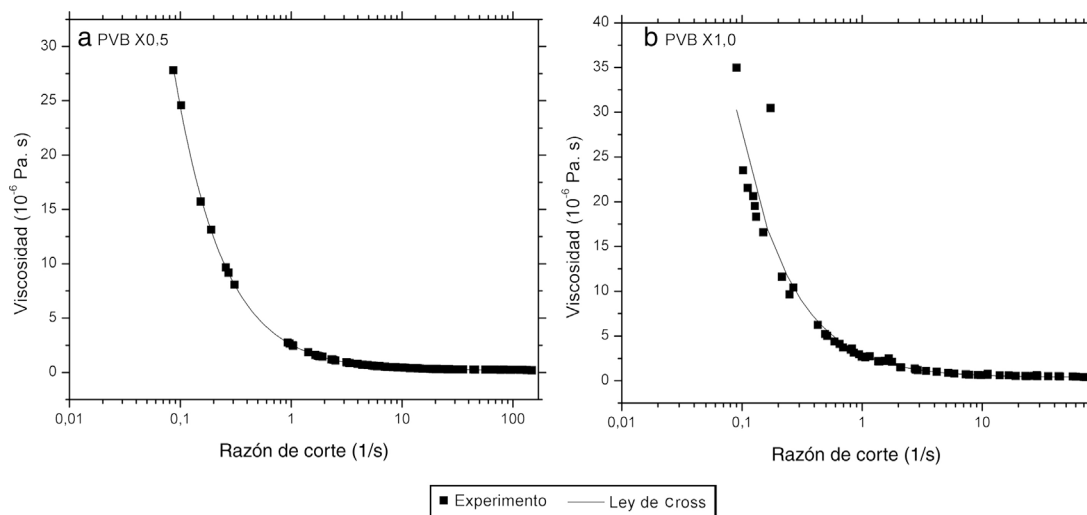


Figura 2 – Dependencia de la viscosidad en función de la razón de deformación de corte para PVB X0.5 (a) y PVB X1.0 (b).

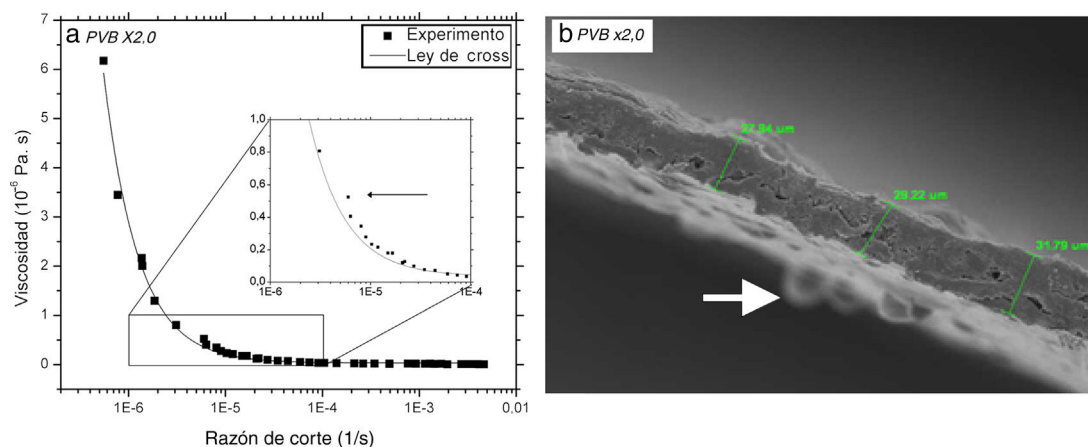


Figura 3 – Muestra PVB X2.0. a) Dependencia de la viscosidad en función de la razón de deformación. b) Muestra de sección transversal de cinta cerámica.

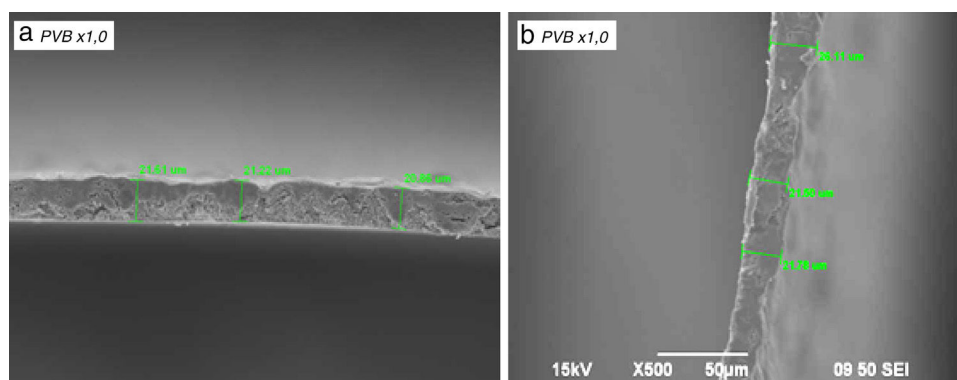


Figura 4 – Fotografías de SEM representativas de las mediciones de espesor realizadas en las cintas en verde.

material por la misma apertura de cuchilla también puede estar relacionado a que existe mayor número de puentes entre las partículas formados por mayor presencia de cadenas de aglutinantes, lo cual se traduce en una mayor viscosidad

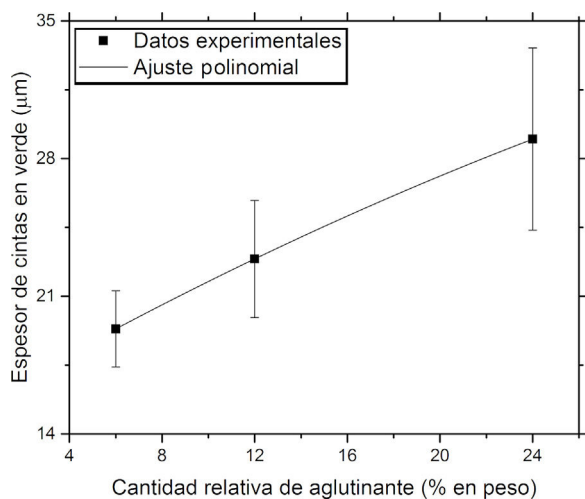


Figura 5 – Dependencia del espesor de cintas en verde respecto a la cantidad relativa de aglutinante PVB adicionado al lodo cerámico.

Efecto de la apertura de cuchilla Dr. Blade en el espesor de las cintas cerámicas

La muestra PVB X1.0 es la única seleccionada para estudiar el efecto de la apertura de cuchilla Dr. Blade en el espesor de las cintas en verde y sinterizadas porque corresponde a los mayores valores de viscosidad con el comportamiento reológico adecuado. Cualitativamente, se deben obtener resultados similares para PVB X0.5.

La [figura 6](#) muestra las fotos MEB de las cintas en verde secadas durante 24 h sobre el sustrato de polipropileno. Es posible apreciar que se logró una consistencia maciza y continua, aunque existen algunos poros. La [figura 7](#) muestra la dependencia del espesor de la cinta en verde en función de la apertura. Evidentemente el aumento del espesor con la apertura de la cuchilla se debe al aumento de material vertido. Las cintas en verde de YSZ presentan un espesor de entre 10 y 16% en relación con la apertura de cuchilla utilizada para su fabricación.

Solo fue posible sinterizar cintas cerámicas fabricadas con espesores mayores o iguales a 200 μm, ya que cuando las cintas son muy finas se destruyen al intentar separarlas del sustrato de polipropileno o se llenan de fallas en los procesos térmicos al ser introducidas con su sustrato. La [figura 8](#) muestra las micrografías MEB de las cintas cerámicas sinterizadas.

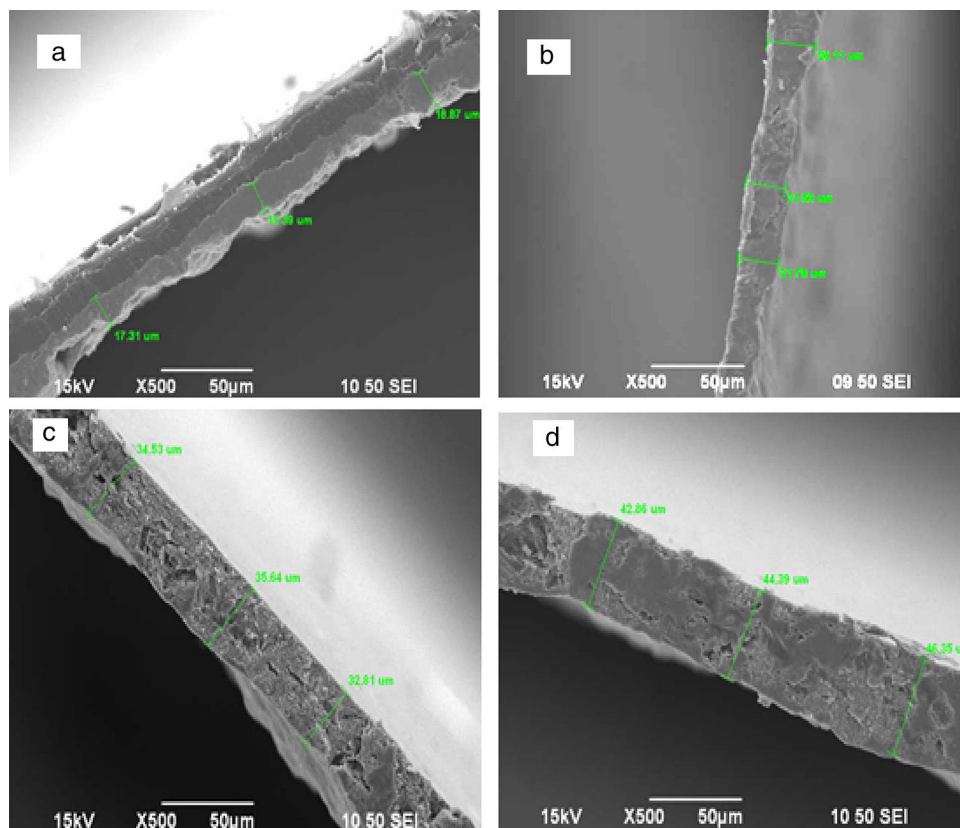


Figura 6 – Fotografías de SEM representativas de las mediciones de espesor realizadas en las cintas en verde con apertura de cuchilla 100 μm (a), 200 μm (b), 300 μm (c) y 400 μm (d).

Tabla 3 – Coeficientes de ajuste de la ecuación (2) para la descripción del espesor de cintas en verde en función de la concentración de aglutinante (fig. 5), y apertura de cuchilla (fig. 6) y espesor de cintas sinterizadas en función de la apertura de cuchilla (fig. 7)

	A_0	$\pm \Delta A_0$	A_1	$\pm \Delta A_1$	$A_2 \times 10^{-4}$	$\pm \Delta A_2 \times 10^{-4}$
Figura 5	15,4359		0,6794		-47,7	
Figura 7	16,5599	1,2846	0,0350	0,0206	1,9527	0,6590
Figura 9	-24,0978		0,2171		-2,0209	

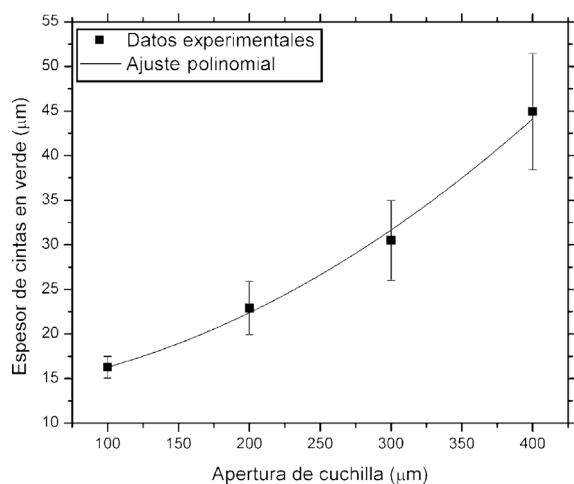


Figura 7 – Dependencia del espesor de cintas en verde respecto a la apertura de cuchilla Dr. Blade.

En la foto de puede observar el alto nivel de irregularidad de la cinta correspondiente a la apertura de cuchilla de 200 μm (fig. 8a). Sin embargo, para las aperturas de cuchillas mayores la planaridad de las cintas es aceptable. La figura 9 muestra la dependencia del espesor de las cintas sinterizadas en función de la apertura de cuchilla.

La tabla 3 reporta los coeficientes obtenidos por medio de los ajustes de las dependencias mostradas en las figuras 5, 7 y 9 acorde al polinomio de grado 2 de la ecuación (2). Para las figuras 5 y 9 se usaron 3 valores medios, y por lo tanto el ajuste a la ecuación (2) es exacto. Para la figura 7 se dispone de 4 valores experimentales, por lo que el ajuste se desarrolla por el método de los mínimos cuadráticos con un R-cuadrado igual a 0,988855, luego, solo se reportan desviaciones estándar para esta figura. Especial atención merece la diferencia de pendiente entre el caso de las cintas en verde (0,03504) y las cintas sinterizadas (0,02171). Esta diferencia de pendientes es resultado de una contracción desigual para los diferentes espesores. Como es de esperar, las mayores contracciones

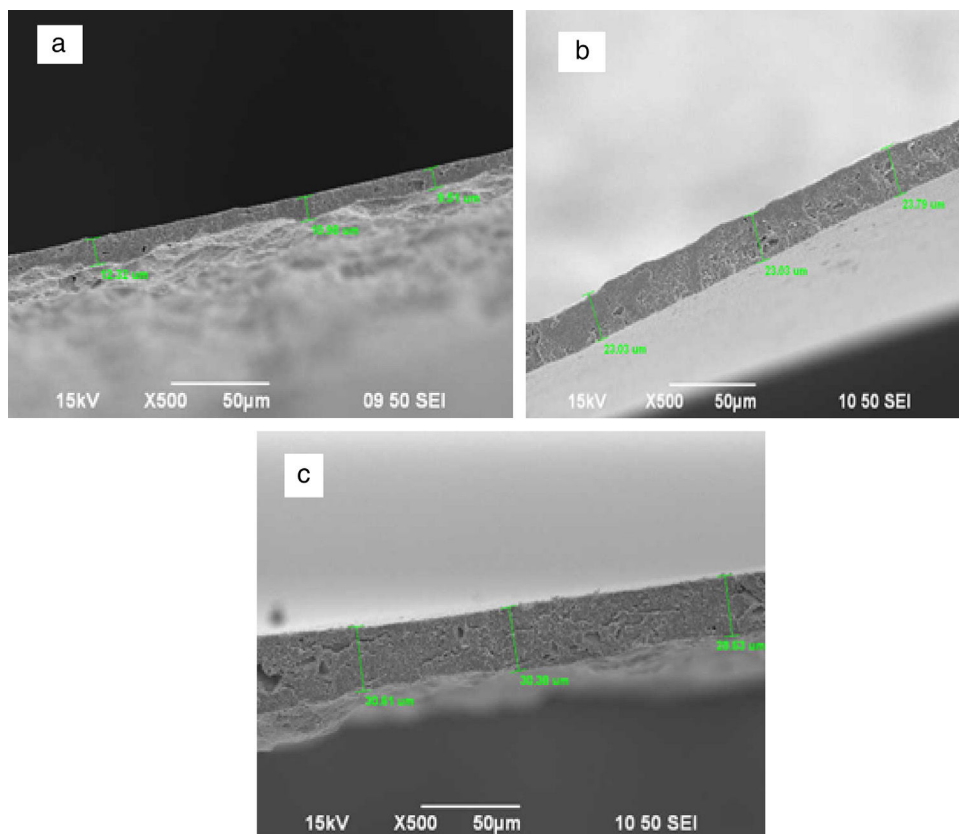


Figura 8 – Fotografías de SEM representativas de las mediciones de espesor realizadas en las cintas sinterizadas con las aperturas de cuchillas 200 μm (a), 300 μm (b) y 400 μm (c).

se obtuvieron para las cintas más finas (50% para 200 μm); para valores mayores, las contracciones oscilaron entre el 25 y el 30%. Las cintas sinterizadas, por su parte, presentan un espesor de entre el 6 y el 8% en relación con la misma distancia de apertura de cuchilla. La variación de espesor

relativa porcentual $((h_{\text{sint}} - h_{\text{verd}})/h_{\text{sint}})$ resultó ser del 50,9, del 25,1 y del 32,4% para aperturas de cuchilla de 200, 300 y 400 μm , respectivamente.

Caracterización de cintas cerámicas

La [figura 10](#) muestra un acercamiento mayor de las cintas sinterizadas respecto a la [figura 8](#). Se puede observar la formación de cuellos entre los granos y que no fue posible eliminar toda la porosidad. La [tabla 4](#) muestra la evolución de los tamaños de partículas durante el proceso de preparación del lodo cerámico y durante el sinterizado. Se puede observar que de un tamaño promedio inicial de 47,5 μm , 15 min de molienda reducen las partículas hasta 19,5 μm , y 2 h de molienda, hasta 385,9 nm. El proceso de sinterizado provoca un aumento del tamaño promedio de partícula hasta los 514,2 nm.

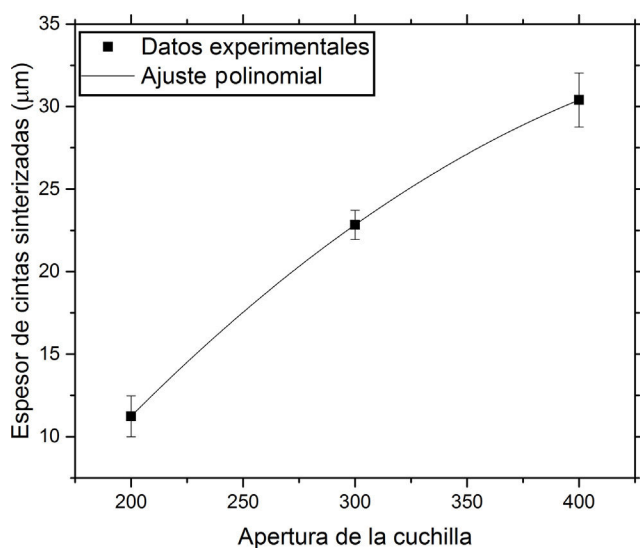


Figura 9 – Dependencia del espesor de cintas sinterizadas respecto a la apertura de cuchilla Dr. Blade.

Tabla 4 – Evolución de los tamaños de partícula durante el proceso de preparación del lodo cerámico y de sinterizado

Etapas del proceso	Rango	Promedio
Condición inicial (μm)	16-70	47,5
1.ª molienda: 15 min (μm)	14-26	19,5
2.ª molienda: 15 min + 2 h (nm)	301-472	385,9
Sinterizada (nm)	427-636	514,2

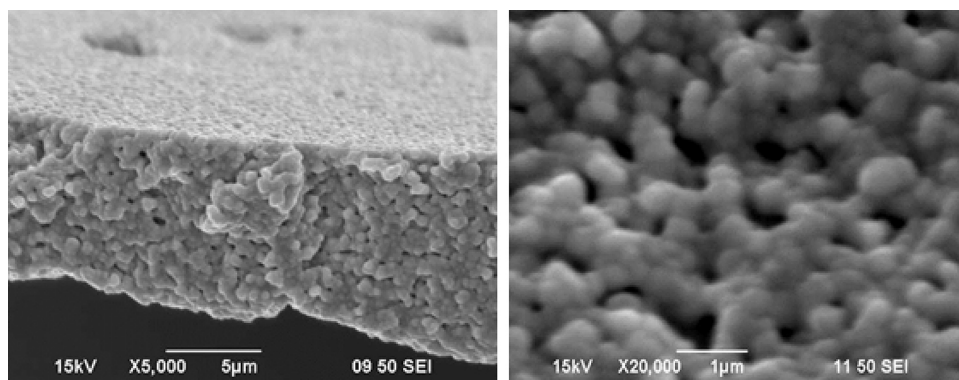


Figura 10 – Imágenes representativas SEM de cintas sinterizadas.

La figura 11 muestra las imágenes topográficas obtenidas por microscopia de fuerza atómica para las cintas cerámicas comercial Zircar y la del presente trabajo con apertura de cuchilla de $400\mu\text{m}$ antes y después de sinterizar. La tabla 5 resume algunas propiedades representativas que fueron obtenidas a partir de la figura 11. Es notable la fuerte disminución en la rugosidad de las cintas durante el sinterizado y cómo también disminuyó la distancia entre los picos máximos y mínimos. Nótese también la semejanza entre las figuras 10 y 11. Además, tenemos que la relación entre las constantes dieléctricas antes y después de

sinterizar, $\varepsilon_{\text{int}}/\varepsilon_{\text{verd}}$, según la ecuación (3) se obtiene igual: 0,1659 y 0,1414 para la cinta comercial Zircar y para la de este trabajo, respectivamente. La disminución de la constante dieléctrica durante el sinterizado puede deberse a la disminución de poros e interfaces durante este proceso, ya que este tipo de imperfecciones pueden comportarse como microcondensadores adicionales conectados entre sí, los cuales desaparecen producto del sinterizado. Este cuadro de caracterizaciones adicionales y de comparación con una cinta cerámica comercial Zircar constituye una prueba de que las cintas cerámicas del presente trabajo se lograron dentro de un nivel aceptable.

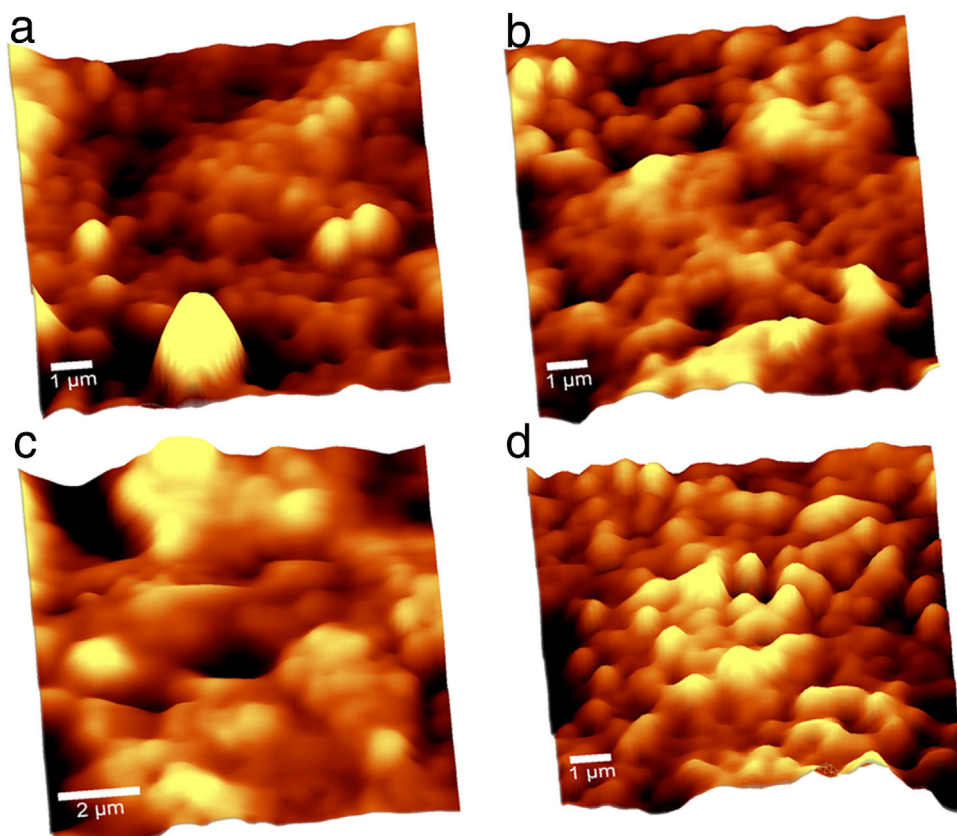


Figura 11 – Imágenes topográficas obtenidas por microscopia de fuerza atómica: a) comercial en verde Zircar; b) comercial sinterizada Zircar; c) cinta en verde, y d) cinta sinterizada. Para (c) y (d) la apertura de cuchilla Dr. Blade fue de $400\mu\text{m}$.

Tabla 5 – Evolución de parámetros superficiales caracterizados por MFA producto del proceso de sinterizado en cintas cerámicas

	Comercial en verde Zircar	Comercial sinterizada Zircar	En verde	Sinterizada
Rugosidad promedio (nm)	31,1121	13,7169	48,4609	16,5851
Rugosidad calculada con media cuadrática (nm)	46,3528	17,658	64,1102	21,8559
Sesgo en Z	1,93289	0,05576	–0,520394	–0,203848
Curtosis de la distribución	11,0228	3,49824	4,21456	4,17263
Distancia en los picos máximos y mínimos (nm)	411,482	139,333	529,835	164,494

Conclusiones

El efecto de la adición de aglutinante y plastificante en el diseño de lodos cerámicos puede ser descrito numéricamente de forma efectiva a través de los coeficientes K y m de la ley de Cross que gobiernan el efecto de la razón de deformación de corte sobre la viscosidad del lodo cerámico. Los demás coeficientes (η_0 y η_∞) son influenciados de forma muy débil. Para el caso YSZ con PEG y DEP, los coeficientes K y m varían 152.25–231,12 y 0,00987–0,26646, respectivamente, para concentraciones de PEG entre 3,45% en peso y 6,9% en peso. Manteniendo el tiempo de molienda constante, la continua adición de PEG empieza a provocar el alejamiento del comportamiento reológico según la ley de Cross, lo cual no impide obtener cintas. Sin embargo, estas cintas presentan una textura irregular por la presencia de aglomerados.

La dependencia del espesor de las cintas en verde YSZ con respecto a la cantidad relativa de aglutinante (PEG) puede ser descrita por un comportamiento fundamentalmente lineal con una pendiente igual a 1,81 $\mu\text{m}/(\% \text{ en peso})$.

El efecto de la apertura de cuchilla Dr. Blade sobre el espesor de cintas en verde y sinterizadas de YSZ también puede ser ajustado a un comportamiento lineal con un margen de error relativamente pequeño. Para el caso de cintas en verde la pendiente tiene un valor igual 0,0350, y para cintas sinterizadas se tiene un valor de 0,2171. Es de notar que la dependencia es más fuerte para cintas sinterizadas.

El proceso de sinterizado en las cintas cerámicas YSZ conduce a una disminución del espesor de las cintas cerámicas entre un 25–30% para aperturas de cuchilla mayores a 300 μm , y hasta un 50% de reducción en cintas muy finas con apertura de cuchilla de 200 μm . También se encontró que este proceso provoca una marcada disminución en la rugosidad de las cintas.

Financiamiento

CONACYT proyecto 100559.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan su agradecimiento al Proyecto CONACYT 100559, el cual hizo posible su desarrollo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.B. Runk, M.J. Andrejco, A precision tape casting machine for fabricating thin ceramic tapes, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 54 (121) (1975) 199–200.
- [2] Li Wei, X. Zhao-Xian, H. Xue, Preparation and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin ceramic sheets via water-based tape casting, *J. Inorg. Mater.* 29 (2014) 1228–1232.
- [3] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, M.K.A. Khor, Tape casting of high dielectric ceramic substrates for microelectronics packaging, *J. Mater. Eng. Perform.* 8 (1999) 469–472.
- [4] W. Yang, S. Biamino, E. Padovano, M. Pavese, P. Fino, C. Badini, Thermophysical properties of short carbon fiber/SiC multilayer composites prepared by tape casting and pressureless sintering, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 510–521.
- [5] J. Kulawik, D. Szwagierczak, B. Synkiewicz, Tape casting and properties of Pr_2O_3 -doped ZnO multilayer varistors, *Microelectron. Int.* 31 (3) (2014) 163–168.
- [6] C. Torres-Garibay, K. Desiderio, M. Arumugam, $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd ; $y = 0$ and 0.5) cathodes with thin yttria-stabilized zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 187 (2009) 480–486.
- [7] J. Hyeon-Jong, K. Kyeong-Joon, K. Min Young, C. Seung-Woo, L. Moo Sung, O.H. Mi Young, et al., Fabrication and electrochemical characterization of SOFC single cell with $6\text{Yb}4\text{ScSZ}$ electrolyte powder by tape-casting and co-sintering, *J. Ceram. Soc. JPN* 123 (4) (2015) 229–234.
- [8] S. Jung-Hoon, P. Sun-Il, L. Jong-Ho, K. Ho-Sung Z, Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC, *J. Mater. Process. Tech.* 198 (2008) 414–418.
- [9] X. Zhou, K. Sun, J. Gao, S. Le, N. Zhang, P. Wang, Microstructure and electrochemical characterization of solid oxide fuel cells fabricated by co-tape casting, *J. Power Sources* 191 (2) (2009) 528–533.
- [10] R. Fernández-González, T. Molina, S. Savvin, R. Moreno, A. Makradi, P. Núñez, Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications, *Ceram. Int.* 40 (9, Part A) (2014) 14253–14259.
- [11] J. Myung, H. Jun Ko, C.H. Im, J. Moon, S. Hyun, Development of solid oxide fuel cells by tape-casting and single-step co-firing of monolithic laminates, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (5) (2014) 2313–2319.
- [12] J. Myung, H.J. Ko, H. Park, M. Hwan, S. Hyun, Fabrication and characterization of planar-type SOFC unit cells using the tape casting/lamination/co-firing method, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (1) (2012) 498–504.
- [13] H. Wei, H. Huang, J. Gao, L. Winnubst, C. Chen, Phase-inversion tape casting and oxygen permeation properties of supported ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 452 (2014) 294–299.

- [14] L. Zhang, M. Li, X. Song, T. Guo, S. Zhu, W. Ji, et al., Preparation of half-cell by bi-layer wet powder spraying and tape casting for anode-supported SOFCs, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 10–15.
- [15] W. Fang, J. Gao, C. Chen, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-x}(\text{LSCF})\text{-Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-x}(\text{YSZ})$ based multilayer membrane for CO_2 decomposition, *Ceram. Int.* 39 (6) (2014) 7269–7272.
- [16] W. Fang, Y. Zhang, J. Gao, C. Chen, Oxygen permeability of asymmetric membrane of functional $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-x}(\text{LSCrF})\text{-Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-x}(\text{YSZ})$ supported on porous YSZ, *Ceram. Int.* 40 (1, Part A) (2014) 799–803.
- [17] K. Li, X. Wang, L. Jia, D. Yan, J. Pu, B. Chi, et al., High performance Ni-Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (34) (2014) 19747–19752.
- [18] A.K. Pandey, K. Biswas, Effect of agglomeration and calcination temperature on the mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ), *Ceram. Int.* 40 (9, Part A) (2014) 14111–14117.
- [19] T. Dey, A.D. Sharma, A. Dutta, R.N. Basu, Transition metal-doped yttria stabilized zirconia for low temperature processing of planar anode-supported solid oxide fuel cell, *J. Alloys Compd.* 604 (2014) 151–156.
- [20] X. Xi, H. Abe, M. Naito, Effect of composition of microstructure and polarization resistance of solid oxide fuel cell anode Ni-YSZ composites made by co-precipitation, *Ceram. Int.* 40 (10, Part B) (2014) 16549–16555.
- [21] B. Timurkutluk, The role of lamination conditions on electrochemical and mechanical performance of ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 41 (2, Part A) (2015) 2057–2068.
- [22] T. Baquero, J. Escobar, J. Frade, D. Hotza, Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes, *Ceram. Int.* 39 (7) (2013) 8279–8285.
- [23] L. Gómez, M.T. Colomer, J. Escobar, R. Moreno, Manufacture of a non-stoichiometric LSM cathode SOFC material by aqueous tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (6) (2013) 1137–1143.
- [24] Z. Liu, M. Liu, L. Nie, M. Liu, Fabrication and characterization of functionally-graded LSCF cathodes by tape casting, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2) (2013) 1082–1087.
- [25] I. Kagomiya, S. Kaneko, K. Kakimoto, K. Park, K.H. Cho, Fabrication and power densities of anode-supported solid oxide fuel cells with different Ni-YSZ anode functional layer thicknesses, *Fuel Cells* 15 (2015) 90–97.
- [26] B. Timurkutluk, M.D. Mat, Effects of anode fabrication parameters on the performance and redox behavior of solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 258 (2014) 108–116.
- [27] T. Luo, J. Shi, S.-R. Wang, Z.-L. Zhan, Optimization of the solid oxide fuel cell anode by tape casting, *J. Inorg. Mater.* 29 (2014) 203–208.
- [28] S. Nayak, B.P. Singh, L. Besra, T.K. Chongdar, N.M. Gokhale, S. Bhattacharjee, Aqueous tape casting using organic binder: A case study with YSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3742–3747.
- [29] X. Zhou, K. Sun, J. Gao, S. Le, N. Zhang, P. Wang, Microstructure and electrochemical characterization of solid oxide fuel cells fabricated by co-tape casting, *J. Power Sources* 191 (2009) 528–533.
- [30] R.N. Basu, A. Das Sharma, A. Dutta, J. Mukhopadhyay, Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5748–5754.
- [31] Z. Wang, J. Qian, H. Cao, S. Wang, T. Wen, A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs), *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 264–268.
- [32] M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng, Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, *J. Power Sources* 165 (2007) 757–763.
- [33] J.F. Beltran-Lopez, M.A. Laguna-Bercero, J. Gurauskis, J.I. Pena, Fabrication and characterization of graded anodes for anode-supported solid oxide fuel cells by tape casting and lamination, *Electrocatalysis* 5 (2014) 273–278.
- [34] R. Fernandez-Gonzalez, T. Molina, S. Savvin, R. Moren, A. Makradi, P. Nunez, Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14253–14259.
- [35] M. Michalek, G. Blugan, T. Graule, J. Kuebler, Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO_2 suspensions, *Powder Technol.* 274 (2015) 276–283.
- [36] J.-H. Myung, T.H. Shin, S.-D. Kim, H.-G. Park, J. Moon, S.-H. Hyun, Optimization of Ni-zirconia based anode support for robust and high-performance 5 (5 cm²) sized SOFC via tape-casting/co-firing technique and nano-structured anode, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 2792–2799.
- [37] B. Timurkutluk, The role of lamination conditions on electrochemical and mechanical performance of ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2057–2068.
- [38] R. Pitchumani, V. Karbhari, Generalized fluid flow model for ceramic tape casting, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (9) (1995) 2497–2503.
- [39] A. Wonisch, P. Polfer, T. Kraft, A. Dellert, A. Heunisch, A. Roosen, A comprehensive simulation scheme for tape casting: From flow behavior to anisotropy development, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (7) (2011) 2053–2060.
- [40] H. Kim, M. Krane, K. Trumble, K. Bowman, Analytical fluid flow models for tape casting, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (9) (2006) 2769–2775.
- [41] M.M. Cross, Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, *J. Colloid Interface Sci.* 20 (5) (1965) 417–437.
- [42] R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape Casting: Theory and Practice*, Wiley - American Ceramic Society, 2000.