

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VED A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VRSTEVNATÉ KERAMICKÉ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY – PŘÍPRAVA, STRUKTURA A VLASTNOSTI

LAMINATED CERAMIC COMPOSITES – DEPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. DANIEL DRDLÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Daniel Drdlík

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vrstevnaté keramické kompozitní materiály - příprava, struktura a vlastnosti

v anglickém jazyce:

Laminated Ceramic Composites - Deposition, Structure and Properties

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce je zaměřena na studium přípravy, struktury a vlastností vrstevnatých keramických materiálů pro konstrukční a energetické aplikace. Experimentální část práce bude zaměřena především na přípravu vrstev oxidových keramik metodami ultrazvukového nanášení a elektroforetické depozice, na studium struktury vrstev a hodnocení zejména mechanických a chemických vlastností nanesených vrstev.

Cíle diplomové práce:

Cíle bude dosaženo, prostuduje-li student nejvýznamnější odborné publikace na dané téma, vypracuje formou přehledu dosažených výsledků úvodní část práce, experimentálně prostuduje metody přípravy keramických vrstevnatých materiálů, jejich strukturu a vlastnosti, vyhodnotí výsledky a sepiše diplomovou práci.

Seznam odborné literatury:

1. L.V. Interrante and M.J. Hampden-Smith (editor), Chemistry of Advanced Materials, Wiley-WCH, New York 1998, p.389-448.
2. B.I. Lee and E.J.A. Pope (editor): Chemical Processing of Ceramics, Marcel Pokker, New York 1994, p.61-127.
3. D. Myers: Surfaces, Interfaces, and Colloids, Wiley-WCH, New York 1999.
4. R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer (Eds.): Materials Science and Technology, vol.11-Structure and Properties of Ceramics, WCH, Weinheim 1994
5. Odborné časopisy z databáze "Science Direct" podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/2009.

V Brně, dne 4.2.2009

L.S.

prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Byla zpracována literární rešerše na téma vrstevnaté keramické materiály zahrnující popis keramických materiálů a metod nanášení keramických vrstev. Byla navržena metodika přímého měření hmotnosti depozitu pro přesný popis kinetiky jednosložkových materiálů. Byla popsána teoretická závislost kinetiky elektroforetické depozice a srovnána s experimentálními daty.

Byla připravena řada elektroforetických depozic s cílem lépe popsat kinetiku elektroforetické depozice při různých konstantních proudech. Bylo provedeno hodnocení depozitů získaných elektroforetickou depozicí z hlediska výsledné hustoty po žihání a po procesu slinování. Dále bylo provedeno měření velikosti pórů. Rovněž byly provedeny série měření tvrdosti a získané hodnoty srovnány s danými elektrickými podmínkami připravených depozic. Byl zjištěn pokles tvrdosti s rostoucím proudem, což ve shodě s měřením hustoty ukázalo na nižší stupeň uspořádanosti struktury při vyšších rychlostech ukládání částic v hutný nevodivý depozit.

Pomocí podrobných poznatků o funkci kinetiky keramických materiálů za konstantního proudu $I=5\text{ mA}$ byl připraven vrstevnatý keramický kompozitní materiál z keramických materiálů na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 .

Klíčová slova

elektroforetická depozice, keramický vrstevnatý kompozit, Al_2O_3 , ZrO_2

Abstract

The work was focused on the preparation of layered ceramic materials and their characterizations. The direct measurment of weight deposite for enhanced description of one component system was studied within this work. The kinetics of electrophoretic deposition obtained from theoretical calculation and from experimental values were confronted.

It was prepared a lot of depositions for described kinetic of electrophoretic deposition with applied constant currents. The relative density and porosity were determined on the annealled and sintered bodies. The hardness measurments were performed on sintered bodies and then resulted values were confronted with the used currents.

A ceramic composite based on Al_2O_3 and ZrO_2 was prepared by using of precision describtion of electrophoretic deposition kinetic.

Key words

electrophoretic deposition, ceramic layered composite, Al_2O_3 , ZrO_2

Bibliografická citace

DRDLÍK, D. *Vrstevnaté keramické kompozitní materiály – příprava, struktura a vlastnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 45 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlár, CSc.

Prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

Děkuji prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc., Ing. Hynku Hadrabovi, PhD. za odborný dohled a asistenci a všem pracovníkům Odboru keramiky za ochotnou pomoc při řešení této diplomové práce.

OBSAH

1. ÚVOD.....	2
2. CÍLE PRÁCE	3
3. TEORETICKÁ ČÁST	4
3.1 Obecná teorie keramiky	4
3.2 Metodika nanášení vrstev	7
4. SOUČASNÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY	13
4.1 Problematika elektroforetické depozice	13
4.2 Použití metody EPD	16
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
6. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	26
7. ZÁVĚR.....	41
8. LITERATURA	42
9. SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN A ZKRATEK.....	45

1. ÚVOD

Výzkum v oblasti pokročilých materiálů a technologií je zaměřen nejen na efektivnost a využitelnost produktu, ale také na jeho finanční dostupnost. Mezi materiály splňující tyto podmínky je možné zařadit keramické materiály, které se vyznačují řadou atraktivních vlastností jako jsou například vysoká tvrdost, pevnost, teplota tání, chemická odolnost a relativně nízká hustota. S těmito vlastnostmi je komplementárně spojeno široké spektrum jejich aplikací. Na druhou stranu trpí tyto materiály jistými limity v případě deformace. Díky absenci tvárnosti jsou velmi citlivé na koncentrátoři napětí (otvory nebo trhliny) a kontaktní napětí.

Vedle již tradičně využívané pokročilé keramiky objemové nachází své široké uplatnění také keramika kompozitní. Kompozitní keramika nahrazuje v určitých aplikacích stávající materiály z důvodů zlepšených vlastností. Může nahrazovat samotnou monolitickou keramiku z hlediska nepříznivých hodnot mechanických vlastností a to především křehkosti. Posílení struktury částicemi, vlákny, whiskery nebo vytvoření vrstevnaté keramiky, což je i jedním z cílů této práce, však může mít pozitivní vliv i na jiné materiálové charakteristiky. Nedochází jen ke zvyšování houževnatosti, ale také ke zvýšení tvrdosti, teplotní odolnosti, odolnosti proti opotřebení a korozi.

Technologie přípravy vrstevnaté keramiky umožňuje kombinaci materiálů a tím zlepšení jejich vlastností a následně rozšíření aplikací. Vrstevnaté materiály jsou v současné době v praxi využívány pro palivové články, optické přístroje, kyslíkové membrány apod. Další možnou aplikací je využití vrstevnaté keramiky v oboru „smart“ materiálů. Jedná se o kompletní nevodivou keramickou matici s vloženými vrstvami vodivého materiálu. Tyto vrstvy připojené na vhodný detektor mohou poskytovat informace o šíření trhlin pod provozní zátěží a umožní tak předcházení havarijním stavům. Současný výzkum vrstevnaté keramiky je zaměřen nejen na zlepšení fyzikálních a chemických vlastností, ale také na optimalizaci technologie její přípravy, která vede k ekonomičnosti procesu a k vyšší spolehlivosti či prodloužení životnosti produktu.

Metodou, jak vyrobit takový materiál s vynikajícími chemickými a fyzikálními vlastnostmi, se v posledních letech zdá být technologie elektroforetické depozice. Jedná se o velmi ekonomický proces tvorby tvarovaného nevodivého hutného keramického dílce pomocí dvou elektrod ponořených do stabilní suspenze, která obsahuje keramické částice, za přítomnosti konstantního elektrického pole. Lze takto vytvářet velmi tvarově složité objekty za velmi krátký depoziční čas.

Úspěšná příprava vrstevnatých keramických materiálů je podmíněna především dobře zvládnutou technologií přípravy, protože keramický kompozit obsahuje vrstvy o tloušťce pouhých několika desítek mikrometrů. Elektroforetická depozice je pro přípravu vrstevnatých keramických materiálů úspěšně vyvíjena již více než deset let. Jak se ukázalo z publikovaných výsledků, vyžaduje její úspěšné použití důkladný a přesný popis od kinetiky děje, přes sušení nanesených vrstev až po jejich slinování.

Z těchto hledisek byly formulovány i cíle této práce zaměřující se na studium a popis kinetiky elektroforetické depozice Al_2O_3 a ZrO_2 prášků a následné přípravě vrstevnatého keramického kompozitu na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 .

2. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo studium a popis kinetiky elektroforetické depozice jednosložkových systémů bázi Al_2O_3 a ZrO_2 se zřetelem k elektrickým podmínkám depozice a hodnocení vlastností výsledného depozitu. Následně byla naměřená data použita k přípravě vrstevnatého kompozitu na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 metodou elektroforetické depozice. Řešení tohoto cíle bylo rozděleno do několika kroků:

- prostudování nejvýznamnějších odborných publikací a shrnutí dosažených výsledků ve formě rešerše,
- příprava jednosložkových materiálů na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 ,
- zlepšení metodiky popisu kinetiky elektroforetické depozice,
- popis kinetiky elektroforetické depozice pro jednosložkové keramické materiály Al_2O_3 a ZrO_2 ,
- vliv rychlosti elektroforetické depozice na vlastnosti depozitu,
- příprava vrstevnatého kompozitu na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 .

3. TEORETICKÁ ČÁST

Požadavky moderní doby na konstrukční materiály jsou vysoké. Již nepostačuje jen dobře prostudovaná koncepce kovů a jejich slitin a do popředí veřejného i vědeckého zájmu se dostávají i materiály jako jsou plasty, kompozity a v neposlední řadě keramika.

Potřeba progresivních materiálů s výbornými fyzikálními a chemickými vlastnostmi ukazuje právě na materiály keramické. Keramické materiály jsou nejvíce zajímavé pro své fyzikální vlastnosti jako jsou vysoký bod tání, velká tuhost a tvrdost, chemická odolnost, otěruvzdornost, malá tepelná vodivost, atd.

3.1 Obecná teorie keramiky

Keramické materiály jsou anorganické nekovové materiály, které obsahují kovové a nekovové prvky vázané především iontovými nebo iontově-kovalentními vazbami [1]. Kompozity složené z celá nebo části materiálů z výše uvedené definice se také považují za keramiku stejně jako např. sklo, monokrystaly, uhlíkové produkty atd. Dalším vymezením pojmů je rozdělení keramiky na tradiční a pokročilou. Zatímco tradiční keramika se skládá z naprosto přírodních produktů jako jsou jíly, živce nebo křemen, produkty pokročilé keramiky jsou vyráběny z umělých práškových materiálů na bázi karbidů, nitridů a oxidů atd.

Technologie přípravy pokročilé keramiky

Než výrobek z keramického materiálu nabude svůj finální tvar vhodný pro uživatele musí projít složitým procesem přípravy, který zahrnuje úpravu práškového materiálu, tvarování keramického polotovaru, sušení – odstraňování pojiva, vysokoteplotní zpracování – slinování a závěrečné opracování slinutého keramického dílu.

Úpravou práškového materiálu rozumíme deaglomeraci shluků částic. Při deaglomeraci se částice keramického prášku a další přísady jako jsou pojiva a maziva, případně smáčedla, smísí za sucha nebo za mokra. Tím se zabrání opětovnému shlukování částic. Rozrušení aglomerátů se nejčastěji provádí v kulových mlýnech nebo atritorech. Důvodem toho procesu je dosažení vyšší efektivity v následujícím procesu výroby – tvarování.

Keramiku můžeme rozdělit na vrstevnatou a objemovou. Zatímco vrstevnaté keramiky jsou tvořeny substrátem s nanesenou keramickou vrstvou, která většinou přejímá tvar substrátu, je objemová keramika přesně omezena geometrickými a funkčními rozměry. Mezi metody tvarování objemové keramiky patří tvarování suché, mokré, plastické a tvarování bez forem. Mezi metody suchého tvarování zahrnujeme jednoosé lisování a izostatické lisování. Do metod mokrého tvarování patří suspenzní lití, metody přímé konsolidace a tape casting. Plastické tvarování rozdělujeme na injekční vstřikování, vytlačování, přitlačování a válcování. Tvarování bez forem se dělí na 3D printing, direct jet printing, sterylithography, robocasting, fused deposition.

Sušení je dalším technologický krok s cílem odstranit kapalinu nebo polymerní pojiva z porézního keramického materiálu. Provádí se za teplot do 500°C. Při sušení může docházet k výrazným změnám tlaků uvnitř keramického dílce, a je proto nutné tento proces důsledně sledovat.

Slinování je vysokoteplotní proces (2/3 teploty tání), při kterém dochází teplotně aktivovaným procesem, difúzí, k přenosu hmoty z obvodu částic do místa s největším zakřivením. Velká povrchová energie spojená s původními individuálními malými částicemi klesá v důsledku zmenšení povrchu slinutého produktu. Jak proces pokračuje, keramický díl se smršťuje, dochází k růstu velkých zrn na úkor zrn menších a jeho pórovitost se snižuje [1].

Závislost druhu vazby na obecné vlastnosti keramik

Vlastnosti keramických materiálů jsou výrazně ovlivněny typem vazby. Rozeznáváme tři druhy vazeb: iontové, kovalentní a smíšené. Keramiky s iontovým typem vazby se vyznačují nízkou tvárností, nízkou elektronovou vodivostí, vysokou tepelnou roztažností, za vysokých teplot iontovou vodivostí (pouze určité druhy). Kovalentní vazba určuje velmi malou tvárnost, vysokou elektronovou vodivost, nízkou tepelnou roztažnost, vysokou tvrdost a značnou chemickou odolnost. U materiálů se smíšeným druhem vazby rozhoduje o vlastnostech převažující typ vazby.

Keramické materiály

Pokročilé keramické materiály můžeme rozdělit na dva základní typy: monolitickou a kompozitní.

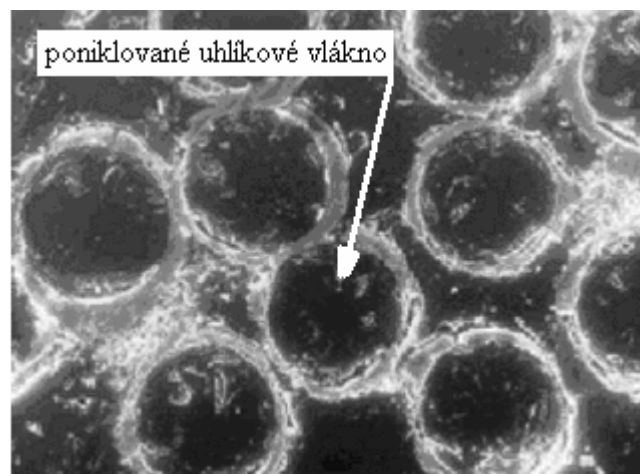
Keramické kompozity

Vznik kompozitního typu je dán velkým nedostatkem monolitické keramiky zvláště z hlediska mechanických vlastností a to křehkosti. Posílení struktury částicemi, vlákny, whiskery nebo laminátovou strukturou však může mít pozitivní vliv i na jiné materiálové charakteristiky. Nedochází jen ke zvyšování houževnatosti, ale také většinou ke zvýšení tvrdosti, teplotní odolnosti, odolnosti proti opotřebení a korozi.

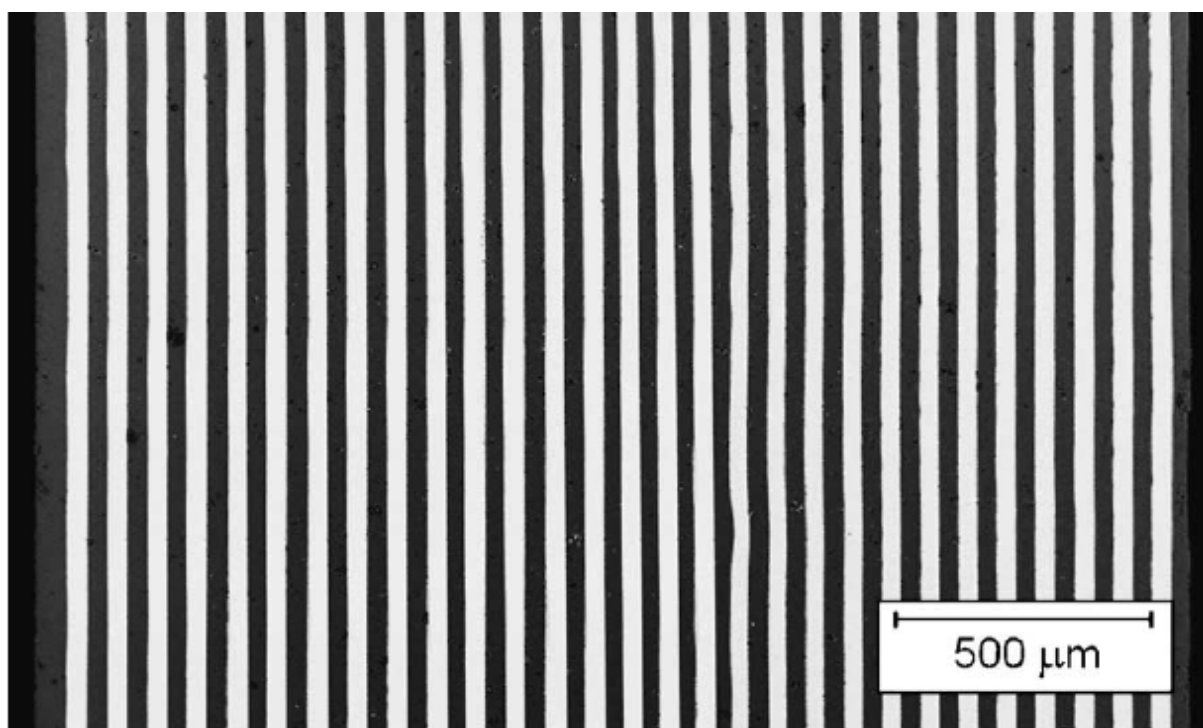
Složení takových kompozitů může být stejnorodé nebo může obsahovat různé fáze. Pro názornost keramika posílená různými fázemi se může skládat například z: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nebo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ atd.; keramika obsahující stejné fáze může mít složení: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nebo SiC/SiC atd.

V odborné vědecké literatuře je popsáno mnoho výrobních postupů keramických kompozitních materiálů s vyhodnocením základních vlastností. Např. vytvoření $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ laminátu s hliníkovými vrstvami silnými okolo 12 μm a vrstvami ze zirkonu silnými okolo 2 μm se podařilo ze suspenze na bázi ethanolu pomocí metody elektroforetické depozice. Rozhraní mezi vrstvami bylo přímé a dobře definovatelné [2]. V případě keramických vláken se Boccaccini a kol. [3] zabývali vyztužením matrice z oxidu hlinitého poniklovanými uhlíkovými vlákny zobrazenými na Obr. 1. Při 30% plnění tak dosáhli výrazného zvýšení lomové houževnatosti. V práci Hadraby a kol. [4] se autoři pokoušeli vyrobit kompozitní strukturu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ na Obr. 2. Úspěšně vytvořili kompozit s 30 vrstvami Al_2O_3 a 29 vrstvami ZrO_2 o tloušťkách menších než 50 μm .

Obecně lze konstatovat, že použití keramických kompozitních materiálů je možné v aplikacích jako jsou dílce odolné proti opotřebení, řezné nástroje, součásti plynových turbín a tepelných výměníků, dielektrických filmů, aj.



Obr. 1 Výztužná vlákna v keramické matici sledovaná na SEM [3].



Obr. 2 Mikrofotografie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ vrstevnatého kompozitu [4].

Monolitická keramika

Konstrukční keramika se vyrábí výhradně ze syntetických prášků jemné zrnitosti. Syntetickými surovinami jsou oxidy (hlavně Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 a dále UO_2 , Y_2O_3 , MgO , BeO aj.), oxidické soli (např. titaničitany), nitridy (Si_3N_4 , AlN , BN , aj.) a karbidy (SiC , B_4C) [5].

V této práci byly použity k výrobě keramických povlaků a kompozitů zejména materiály Al_2O_3 a ZrO_2 , které budou dále podrobněji popsány.

Oxid hlinitý Al_2O_3

Oxid hlinitý je jedním z nejdůležitějších a nejvíce průmyslově využívaným keramickým materiálem. Vyrábí se tzv. Bayerovým postupem z horniny bauxitu. V prvním kroku vzniká reakcí NaOH s bauxitem $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ a dále



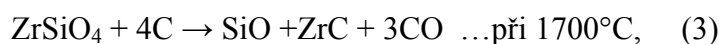
Oxid hlinitý má bohatou polymorfii, v konstrukční i tradiční keramice se používá především polymorf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) [5]. Progresivní konstrukční aplikace využívají jak čistý oxid hlinitý, tak ve směsi s dalšími žáruvzdornými materiály [1].

K výborným fyzikálním vlastnostem tohoto materiálu bezesporu patří tvrdost za zvýšených teplot, nízká tepelná vodivost, odolnost proti korozi. Hodnoty vybraných mechanických vlastností čistého Al_2O_3 jsou: hustota $3,5\text{--}4,0 \text{ g.cm}^{-3}$, pevnost v ohybu 150–500 MPa, lomová houževnatost $3,5\text{--}4,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, modul pružnosti 200–400 MPa, Poissonovo číslo 0,21–0,27.

Výrobky z oxidu hlinitého se uplatňují jako bioimplantáty, iontové vodiče, polovodičové zařízení, trysky, izolace, součásti odolné proti opotřebení, těla svíček ve spalovacích motorech, řezné nástroje atd.

Oxid zirkoničitý ZrO_2

Oxid zirkoničitý má mezi oxidovými keramikami nezastupitelné místo pro svůj vysoký bod tání a jedinečnou strukturu, která umožňuje transformační zhouževnatění. Při výrobě je nejdůležitější surovinou minerál ZrSiO_4 .



Oxid zirkoničitý je trimorfní: monoklinický, tetragonální a kubický. Nejdůležitější je přeměna tetragonální fáze na monoklinickou, která je podstatou tzv. transformačně zpevněné keramiky [5].

Zirkonová keramika vykazuje excelentní chemickou a korozní odolnost, odolnost proti opotřebení a nízkou tepelnou vodivost. Transformace čistého oxidu zirkoničitého z tetragonální na monoklinickou strukturu je martenzitická a je spojena s objemovým nárůstem asi 9%, takže je prakticky nemožné připravit keramické díly z čistého oxidu zirkoničitého. Proto se tento oxid částečně stabilizuje asi 10 mol% jiných žáruvzdorných oxidů. Pevnosti částečně zhouževnatěného oxidu dosahují hodnot 1000 MPa a lomové houževnatosti $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [1].

Obecné aplikace zahrnují tlakové ventily, bioimplantáty, části ložisek a válců, kuchyňské nože, součásti pro chemický a důlní průmysl aj.

3.2 Metodika nanášení vrstev

V současné době již existuje celá řada praxí ověřených metod k nanášení keramických částic a jejich tvarování. K přípravě vrstev se používají metody, které je možné rozdělit na metody vysokoteplotní a metody pracující za laboratorních teplot. K vysokoteplotním metodám patří např. plazmové nanášení, radiofrekvenční naprašování, či naprašování svazku iontů. K nízkoteplotním metodám řadíme např. dip coating, spin coating, elektrochemickou či elektroforetickou depozici a různé typy sprayových nanášení.

Všechny tyto metody mají své klady i zápory. Obecně však můžeme konstatovat, že se jedná o metody s krátkými nanášecími časy, metody s výbornou ekonomičností

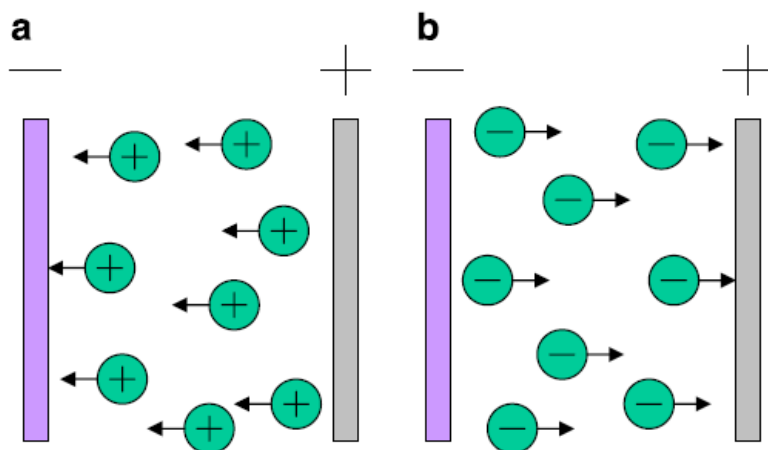
a minimálními požadavky na následné opracování. V této práci bude detailněji popsána metoda elektroforetické depozice (EPD).

Historie elektroforetické depozice

Elektroforetický děj byl poprvé v odborné literatuře zmíněn už v roce 1745 a následně hlouběji zkoumám Ruessem v roce 1809. Zatímco Bose [6] vysvětlil elektrostatické řízení toku kapaliny pomocí elektroforézy, Ruess zkoumal vliv elektrického pole na pohyblivost nevodivých částic což je základní kámen elektroforetické depozice keramických materiálů. Elektroforetická depozice využívaná k tvarování hutných těles tak jak ji známe dnes se začala používat ve čtyřicátých letech dvacátého století [7, 8].

Princip elektroforetické depozice

Elektroforetická depozice (EPD) je proces, při kterém jsou keramická tělesa tvarována ze stabilní keramické suspenze za použití stejnosměrného elektrického pole. Elektricky nabitě částice v suspenzi se pohybují k opačně nabitě elektrodě a koagulují na této elektrodě v hutnou vrstvu, kterou označujeme jako depozit. Takto rozeznáváme elektroforetickou depozici katodickou a anodickou Obr.3.



Obr. 3 Schéma procesu EPD. a) katodická EPD, b) anodická EPD.

EPD zahrnuje dva procesy: elektroforézu, pohyb nabitých částic v elektrickém poli a depozici, koagulaci částic na elektrodě.

V porovnání s ostatními pokročilými nanášecími metodami je EPD systém velmi všestranný a snadno modifikovatelný pro konkrétní použití. Lze používat nevodivé částice od nanometrických velikostí do velikostí mikrometrických z materiálů jako jsou například oxidové keramiky, biologicky aktivní materiály, feroelektrických materiálů, polovodivých materiálů, vysokoteplotně supravodivých materiálů, vysokoteplotně iontově vodivých materiálů. Tloušťky vrstev se při depozici mohou pohybovat od nanometrických monovrstev až po silnostěnné díly s tloušťkou několika milimetrů.

Elektroforetická depozice je jedním z koloidních procesů v keramické produkci s výhodnými krátkými pracovními časy, malými nároky na aparaturu, malými omezeními na tvar substrátu, který může mít tvar deskový, trubkový nebo jinak složitě profilovaný. Procesem nanášení nemusí být pokryt celý substrát, ale jen jeho vybraná část. Omezení se provádí pomocí nevodivého dobře lnoucího materiálu.

Elektroforetická depozice keramických částic je vhodná pro přípravu jednofázových keramických těles, funkčně gradientních materiálů a kompozitů.

Z aplikačních možností elektroforetické depozice můžeme jmenovat například přípravu tepelně izolačních povlaků, výrobu palivových článků, slunečních článků, výrobu elektrod v lithiových bateriích, přípravu nanostrukturovaných Pt elektrod s velkým povrchem pro elektrolýzu H_2O atd. Elektroforéza se dále velmi často používá v lékařství i ve výzkumu (analýza a dělení směsí bílkovin, charakterizace povrchů organismů jako bakterie, viry apod.).

Teorie elektroforetické depozice

Elektroforéza (pohyb nabitých částic v suspenzi) je dána především vlastnostmi koloidní suspenze: vodivostí, viskozitou, koncentrací částic, distribucí velikosti částic, hustotou povrchového náboje a aktuální silou elektrického pole v suspenzi.

Depozice, tj. koagulace částic na elektrodě je dána superpozicí elektrochemických a segregčních dějů.

Stabilita částic v suspenzi

Pojem stabilní suspenze v sobě zahrnuje děje související s koagulací keramických částic a jejich sedimentací. Pokud má být suspenze stabilní, nesmí k těmto dějům docházet. V roce 1940 Hamaker [7] objevil, že se ze suspenze s nízkou stabilitou částic vytvořila při elektrické depozici vrstva s malou pevností. Důvodem stability částic je jejich vzájemné odpuzování.

Existují dva možné způsoby jak rozlišit způsoby stabilizace částic v suspenzi. Prvním způsobem je elektrostatická stabilizace, která se vysvětluje jako interakce iontových dvojrstev na povrchu částice. Druhá je polymerní stabilizace. Tato metoda je založena na interakci polymerů s dlouhým řetězcem adsorbovaných na povrchu částic.

V této práci bude kladen důraz na popis elektrostatické stabilizace, která je z hlediska elektroforetické depozice významnější.

V kapalném systému s keramickými částicemi stabilizovanými elektrostaticky dochází k obalování částic volnými ionty. Ionty zvyšují svoji hustotu v okolí částice a vytvářejí elektrickou dvojrstvu. Odpudivé interakce mezi dvojrstvami potom zajišťují stabilitu částic v suspenzi.

Struktura elektrické dvojrstvy

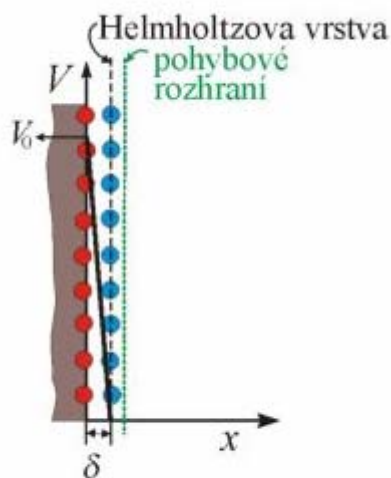
Pro zjednodušení vysvětlení teorie o elektrické dvojrstvě je třeba zavést předpoklad existence rovinné elektrické dvojrstvy, i když se u koloidních roztoků s takovou vrstvou prakticky nesetkáváme.

Elektrická dvojrstva se skládá z iontů určitého znaménka (iontů určující potenciál), které jsou v případě lyosolů keramických prášků poměrně pevně svázány s disperzní tuhou fází, a z ekvivalentního množství opačně nabitých iontů (protiiontů), vyskytujících se v kapalném disperzním prostředí v blízkosti mezifázového povrchu. Náboj na povrchu tuhé fáze se může v prvním přiblížení považovat za povrchový náboj rovnoměrně rozložený po celém povrchu. Mezi protiionty a volnými ionty (nejsou součástí elektrické dvojrstvy) stejného znaménka je ustavena dynamická rovnováha.

V historickém pohledu existují tři teorie: teorie Helmholtze a Perrina, teorie Gouyho a Chapmanova a teorie Sternova.

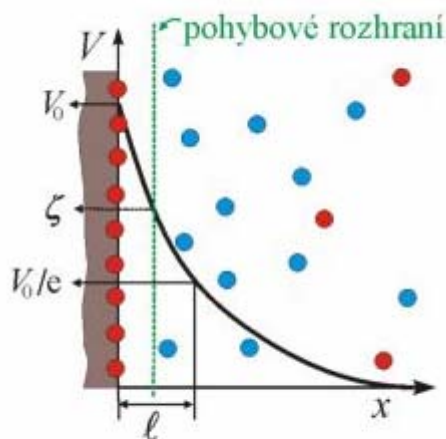
Teorie Helmholtze a Perrina. Z hlediska moderní koloidní chemie je pouze historickou zajímavostí. K zásadním nedostatkům této teorie patří okolnost, že tloušťka dvojrstvy je velmi malá a blíží se molekulovým rozměrům viz Obr 4. Hydrodynamické měření ukázalo, že

při vzájemném pohybu tuhé a kapalné fáze je pohybové rozhraní vždy v kapalné fázi dosti daleko od mezifázového rozhraní.



Obr. 4 Model elektrické dvojvrstvy – model Helmholtze a Perrina [9].

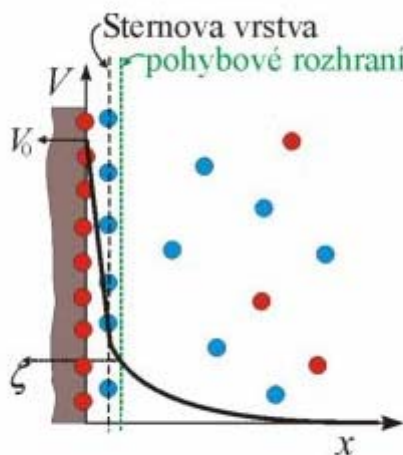
Teorie Goüyho a Chapmana. Významným pokrokem byla teorie elektrické dvojvrstvy s difúzní vrstvou protiiontů. Byla navržena roku 1910 G. Goüyem a následně také nezávisle D. L. Chapmanem (roku 1913) a do jisté míry odstranila nedostatky teorie dřívější. Podle Goüyho-Chapmanovy teorie nemohou být protiionty soustředěny pouze u mezifázového povrchu a tvořit tak stejnorodou vrstvu iontů, nýbrž jsou rozptýleny v kapalné fázi v určité vzdálenosti od rozhraní, přičemž koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Složení elektrické dvojvrstvy i pokles potenciálu v této vrstvě podle Goüyho a Chapmana znázorňuje Obr. 5.



Obr. 5 Model elektrické dvojvrstvy – model Goüyho a Chapmana [9].

Tato již mnohem více přesnější teorie má ovšem také nedostatky, které dále vedly podnícení zájmu o další výzkum. Goüyho-Chapmanovu teorie, kterou lze s úspěchem aplikovat v případech dostatečně zředěných roztoků, selhává v koncentrovanějších systémech. Sternova teorie. Všechny dřívější obtíže do značné míry překonává model navržený Sternem. Roku 1924 navrhl Stern nový model elektrické dvojvrstvy, který sjednotil představy Helmholtzovy-Perrinovy a Goüyho-Chapmanovy.

Podle Sterna je první vrstva (a s ní i několik vrstev protiiontů) přitahována ke stěně jak elektrostatickými, tak adsorpčními silami. Část protiiontů se tudíž udržuje v blízkosti povrchu, ve vzdálenosti řádově 1 až 2 molekulových průměrů, a vytváří plochý kondenzátor o tloušťce δ , jaký se předpokládá u teorie Helmholtzovy-Perrinovy. V této vrstvě, kterou autoři nazývají Helmholtzova, jiní Sternova a další adsorpční vrstva, dochází přirozeně k prudkému poklesu elektrického potenciálu v důsledku nerovnoměrného rozptýlení protiiontů, které kompenzují náboj na rozhraní. Zbylé protiionty, nutné ke kompenzaci náboje iontů určujících potenciál, vytvoří v důsledku tepelného pohybu difúzní část elektrické dvojvrstvy.[10] Schéma Sternovy elektrické dvojvrstvy i s vyznačením poklesu elektrického potenciálu je uvedeno na Obr. 6.



Obr. 6 Model elektrické dvojvrstvy – model Sternův [9].

Zeta potenciál

Dalším důležitým pojmem v metodice nanášení z koloidních suspenzí pomocí metody elektroforetické depozice je zeta potenciál. Mezi nabitým povrchem a fází disperzního prostředí je rozdíl elektrických potenciálů ϕ . V místě pohybového rozhraní se tento potenciál nazývá elektrokinetický potenciál ξ (zeta). Pohybové rozhraní je rozhraní mezi pohyblivou částí dvojvrstvy, tedy tou, která se s částicí pohybuje a mezi nepohyblivou – difúzní, která se s částicí nepohybuje. Zeta potenciál závisí na rychlosti relativního pohybu částic vůči prostředí, teplotě soustavy, koncentraci a druhu disperze, u elektrod také na jejich vnuceném potenciálu. Pokud mají částice v disperzním prostředí například kladný potenciální rozdíl rovný ξ potenciálu, budou se v elektrickém poli pohybovat k záporné elektrodě (katodě).

Kinetika elektroforetické depozice

Elektroforetická depozice se může jednoduše představit jako pohyb částic s povrchovým nábojem k elektrodě, kde dojde k neutralizaci tohoto náboje. Následně poklesne koncentrace iontů u elektrody, což má za následek lokální změnu pH suspenze a Van der Waalsovy síly způsobí koagulaci částic.

Popisem kinetiky elektroforetické depozice se zabýval Zhang (převzato z [38]), který také odvodil vzorec pro teoretický průběh hmotnostního přírůstku depozitu na elektrodu v čase. Za předpokladu, že v suspenzi nedochází ke změně koncentrace částic sedimentací nebo jiným procesem (tj. dochází pouze k depozici částic), můžeme napsat kinetickou rovnici ve tvaru:

$$m = m_0 \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu \cdot E}{d}\right) \cdot t} \right), \quad (5)$$

kde m_0 je počáteční hmotnost částic, μ je elektroforetická pohyblivost, E je intenzita elektrického pole, t je čas a d vzdálenost elektrod. Součin $E \cdot \mu$ představuje vztah pro ustálenou rychlost částice v v suspenzi.

4. SOUČASNÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY

4.1 Problematika elektroforetické depozice

Pro kontrolu EPD procesu je potřeba uvažovat velké množství parametrů, mezi které můžeme zahrnout v první řadě intenzitu elektrického pole, vliv velikosti, množství a typu použitého prášku; dále druh rozpouštědla a stabilizátoru, dobu depozice, vzdálenost elektrod, rozměry cely atd. Všechny tyto vlivy se skládají a jsou určujícími faktory pro výsledné vlastnosti depozitu a jeho použití v dalších aplikacích.

Vliv intenzity el. pole a doby depozice

Základním elementem funkčnosti metody elektroforetické depozice je vytvoření vhodných podmínek elektrického pole. Většina prací je založena na udržování konstantního napětí v experimentálním obvodu. Najdou se však i případy, kdy je naopak udržován konstantní proud a v obvodu dochází ke změně napětí.

Komplexnější studium elektrických podmínek a jejich vliv na průběh depozice prozatím v odborné literatuře chybí. Jednou z hlavních zkoumaných veličin je proudová hustota a její vliv na rychlost depozice. Basu a kol. [13] nanášeli ZrO_2 částice na trubkový substrát při několika proudových hustotách. Zveřejnili, že se vzrůstající intenzitou elektrického pole dochází lineárně k růstu rychlosti depozice. Na začátku depozice, kdy je volných částic v suspenzi nejvíce, je rychlost nejvyšší. Také zjistili snížení rychlosti ukládání částic na substrát v čase pro konstantní elektrické podmínky depozice. Tento fakt vysvětlili odporem, který vytváří již uspořádané částice do hutné vrstvy. To je ve shodě s experimentální prací Krishna Rao a kol. [11].

Autoři práce [25] (Ferrari, Moreno) při popisu kinetiky EPD procesu zkombinovali oba dva postupy, tedy v jednom případě udržovali konstantní napětí a v druhém konstantní proud. Cílem práce bylo popsat chování suspenze v čase depozice. Bylo zjištěno, že při zachování konstantního proudu se napětí v čase mění z důvodu vyčerpávání prášku ze suspenze a růstu odporu mezi suspenzí a depozitem. Síla, ženoucí částice na depoziční elektrodu byla tedy větší v kratším časovém úseku. To potvrdily zkoušky hustoty slinutých vzorků ve dvou časových úsecích. V kratším časovém úseku byly hodnoty hustoty vyšší než měřené hustoty vzorků, které se depozitovaly déle.

Vliv částic

Nejčastěji jsou používány oxidy Al_2O_3 [4, 5, 17, 22, 24, 50, 34, 38, 39], ZrO_2 [4, 12, 13, 17, 21, 23, 29, 30, 38, 39], MgO [11, 25], ZnO [37] a SiO_2 [19, 20], BaTiO_3 [14], NiMn_2O_4 [28], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [27, 35], dále jsou používány materiály jako SiC [15, 16, 26, 31], borosilikáty [32], diamant [18], zlato [33, 40], stříbro [33, 40], platina [29, 36], atd. Vzhledem k typu částic dispergovaných v kapalném prostředí se do dalšího rozdělení musí zahrnout také jejich velikost. Nejčastěji se používají částice o středním průměru v jednotkách nebo stovkách mikrometrů. S novými experimentálními poznatky o pochodech při elektroforetické depozici se začaly studovat i s částicemi s rozměry manometrickými. Srovnáním charakteristik depozic s rozdílnou velikostí částic se bude zabývat i tato práce.

Vliv rozpouštědla

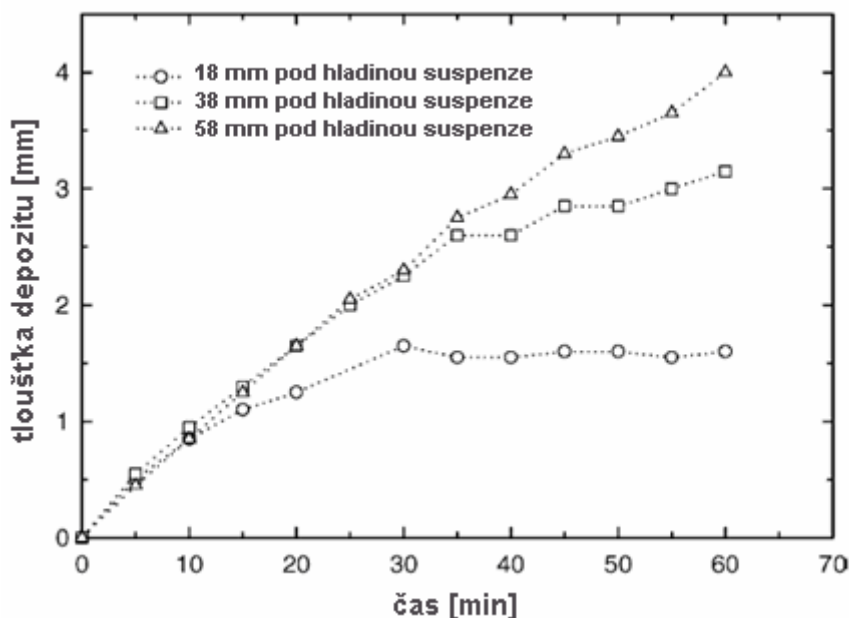
Kapalná fáze je také velmi podstatnou veličinou na průběh depozice a odpovídá za výsledné vlastnosti depozitu. V literatuře se setkáme s dvěma základními typy prostředí: vodným a alkoholickým. Výhodou použití vodných suspenzí pro elektroforetickou depozici je snadnější příprava stabilních suspenzí keramických částic a snadnější kontrola náboje na povrchu částice změnou hodnoty pH vodného prostředí. V případě vody však dochází při depozici k negativnímu jevu a to k elektrolyze vody (na katodě se vylučuje plynný vodík, na anodě kyslík) a následné degradaci depozitu bublinkami plynu, které snižují hustotu depozitu. Mnoho autorů se prací se snaží tento problém odstranit nebo alespoň potlačit. V práci Tetsuo Uchikoshiho a kol. [17] byly připraveny vodné suspenze s rozptýlenými keramickými prášky Al_2O_3 a ZrO_2 . Byla vytvořena škála experimentů s různou použitou hustotou proudu, přičemž depozit byl nanášen na několik druhů kovových substrátů (koroziivzdorná ocel, Ni, Pt, Pd) a byl sledován efekt tvorby vodíkových bublin v depozitu pomocí měření relativní hustoty depozitů. Většina substrátů vykazovala efekt tvorby makropórů v depozitu a tato četnost výskytu s rostoucí hustotou proudu rostla. V případě elektrody vyrobené z paladia se však žádné bubliny v depozitu neformovaly a to ani v případě změny proudu. Depozit nanesený na elektrodu z Pd měl hustotu 60,6%, depozit nanesený za stejných podmínek na elektrodu z koroziivzdorné oceli pouze 46,6%. Byla prokázána absorpce vodíku paladiem a následně na téže elektrodě vytvořen kompozit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, který také nevykázal přítomnost makropórů. Alkoholické prostředí (aceton, isopropanol, aj.) nevykazuje žádnou tvorbu plynů a je proto více vhodné pro depozici. Navíc se po vlastním tvarování keramického dílce rychleji odpařuje a napomáhá tak k urychlení celého výrobního procesu. Jako názorný příklad důležitosti volby a znalosti vhodného rozpouštědla může sloužit práce [14], kde byl jedním z cílů získat grafický vztah mezi hmotnostním přírůstkem depozitu a složením roztoku vyjádřené poměrem EtOH a acetylacetonem. Ukázalo se, že přidáním 20 až 80 obj.% acetylacetonu do EtOH s dispergovaným BaTiO_3 prudce zvyšuje hmotnostní přírůstek depozitu na platinovou elektrodu. Efekt směsi rozpouštědel na zlepšení elektroforetické depozice BaTiO_3 byla vysvětlena přítomností volných protonů vzniklých při aldolové reakci EtOH a acetylacetonu.

Vliv stabilizátoru

Pro stabilizaci částic ve vodných a alkoholických suspenzích se používá celá řada způsobů. Byla popsána stabilizace částic ZrO_2 podle Harbacha [21] kyselinami v rozpouštědlech EtOH a iPrOH. Byla sledována sedimentace suspenzí a na jejich základě vyhodnocena jako nestabilní, středně stabilní a stabilní, které nesedimentovaly po několik týdnů. Zhitomirski [18] nanášel diamantové částice z rozpouštědel H_2O , acetonu, isopropanolu a jejich směsí. Jelikož tyto roztoky měly jen malou stabilitu stabilizoval elektroforetickou suspenzi jodem. Suspenze skládající se z rozpouštědel iPrOH, vody a jodu byla nejvíce stabilní. Stejně jako Zhitomirski stabilizoval jodem směs acetonu a $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Soh [27]. Nobre a kol. [26] používali k dosažení stability suspenzí kopolymerů. Popsáno je také použití komerčních stabilizátorů (polyelektrolytů) na bázi karboxylové kyseliny (Ferrari [23, 24]).

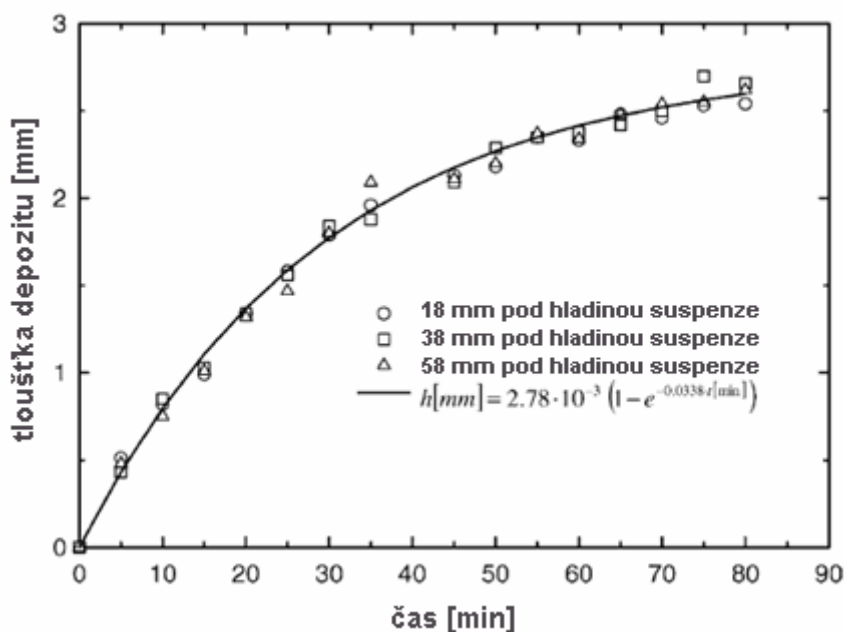
Z důvodu sedimentace větších částic použili někteří autoři během depozice míchání suspenze [24, 29]. Bylo však třeba zvolit pomalé míchání z důvodu zamezení turbulencí suspenze během depozice, které způsobovaly vznik nerovností na povrchu depozitu a zhoršovaly uspořádání částic na elektrodě [24]. Docházelo také k interferenci pohybu částic způsobeném elektroforetickou silou a hydrodynamickou silou [15]. Jiným řešením byla depozice ve vertikálním směru na horní elektrodu, tedy proti směru sedimentace částic kombinovaná s magnetickým mícháním suspenze během depozice. S nápadem jak jednoduše homogenizovat složení suspenze přišel také Maca [38]. Provedl sérii testů, kde při stabilním

proudu 5 mA byly nanášeny částice . Nejdříve provedl pokus bez promíchání suspenze a v pětiminutových intervalech měřil tloušťku depozitu na elektrodě ve třech definovaných bodech (18, 38 a 58 mm pod hranicí ponoru elektrody v suspenzi). Obr. 7 zachycuje graf nestejných tloušťek v časových úsecích. Je jasným důkazem nehomogenosti rozptýlených částic v suspenzi. V nejnižší se nacházejícím měřeném bodě se našla nejsilnější vrstva z čehož plyne, že docházelo k výrazné sedimentaci.



Obr. 7 Závislost měřených tloušťek depozitu v čase u nemíchané suspenze [38].

Poté Maca [38] zopakoval experimenty s míchanou depozicí. Opět každých 5 minut měřil tloušťku vrstvy na stejných místech jako v předchozím případě a přitom suspenzi důkladně promíchal. Získal závislost, která byla diametrálně odlišná od předchozí (Obr. 8). Je vidět, že měřené tloušťky si byly v daných časových okamžicích velmi podobné.



Obr. 8 Závislost měřených tloušťek depozitu v čase u míchané suspenze [38].

Vliv vodivosti substrátu

Velmi důležité v metodice EPD je znalost veškerých parametrů depozice. Musí být brána zřetel nejen na již dříve zmíněné vlivy, ale také na technologii. I volba vhodného substrátu elektrody může mít podstatný vliv na kvalitu celého procesu. Peng a Liu [29] vytvořili lisováním porézní substrát z $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Tento materiál tepelně zpracovali a použili pro nanesení vrstvy yttriem stabilizovaného zirkonu. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ substrát měl však velmi malou elektrickou vodivost vedoucí k nehomogennímu depozitu a pomalé depoziční rychlosti. Důvodem k tomuto jevu by mohl být rozptyl el. pole na jednotlivých pórech substrátu.

Studium vlastností

Po získání stabilní suspenze s vhodnými elektrickými vlastnostmi a vlastní elektroforetické depozici následuje hodnocení vlastností depozitu. Sledují se jak vlastnosti na depozitech ihned po depozici, tak i po vyžhání a slinování. Zejména se jedná o měření vnitřní porozity [13, 21], hustoty [12, 13, 17, 21, 24, 25, 28, 29], topologie povrchu [13, 22, 27], tloušťky vrstvy [12, 13, 23, 26 - 29, 32, 34], velikosti zrna [13, 19, 21, 24, 25, 28, 29, 32, 34, 36, 37], hodnocení mikrostruktury [12, 17 - 21, 23, 24, 28, 27, 30, 33, 34, 37], tvrdosti [12], houževnatosti [12], šíření trhlin z indentoru [4, 32, 34, 39] atd.

4.2 Použití metody EPD

Tvarování keramik a skel pomocí EPD

Mnoho nedávných recenzí na zpracování keramického prášku v hutný polotovar objasňuje nedostatky tradičního tváření jako je lisování za sucha, dispenzní lití, plastické modelování atd. Tyto metody trpí různými základními problémy jako je nehomogenita polotovaru během procesu, dlouhá doba výroby, vysoká cena při tvarování složitějších profilů atd.

EPD není závislá, na rozdíl od výše uvedených, na proudovém chování kapalin a také užívá malé nebo vůbec žádné procento pojiv. To ji jasně předurčuje ke zhotovování tvarově složitých skel a keramik. Tabellion a Clasen [40] demonstrovali, že složitá tvarová výroba komplexních struktur a velkých součástí je možná metodou EPD z vodních suspenzí. Takto byly připraveny křemíkové sklenice a součásti z oxidu zirkoničitého.

Kyslíkové palivové články (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)

Pevné kyslíkové palivové články přitahují ohromnou pozornost jako nový zdroj výroby elektrické energie. Kvůli jejich vysoké směšovací účinnosti, čistotě výroby energie, spolehlivosti, regulovatelnosti, tichosti, dlouhodobé stabilitě a všestranné povaze technologie přeměny chemické energie na energii elektrickou.

Obecně se SOFC sestává z několika jednotlivých palivových článků. Jednotlivé SOFC buňky zahrnují na jedné straně vrstvy pevného elektrolytu okysličovací elektrodu (katodu) a na druhé straně elektrolytu palivovou elektrodu (anodu). Elektrody musí mít určitý stupeň pórovitosti nebo být přinejmenším propustné pro okysličovadlo na záporném pólu a palivu na kladném pólu. Elektrolytická vrstva musí být hustá (hutná, kompaktní,...), aby předešla prosakování plynu přes vrstvu.

Nejpopulárnějším materiálem užívaným jako SOFC elektrolyt je stabilizovaný oxid zirkoničitý (YSZ), a to zejména pro jedinečnou kombinaci jeho výborné chemické a tepelné

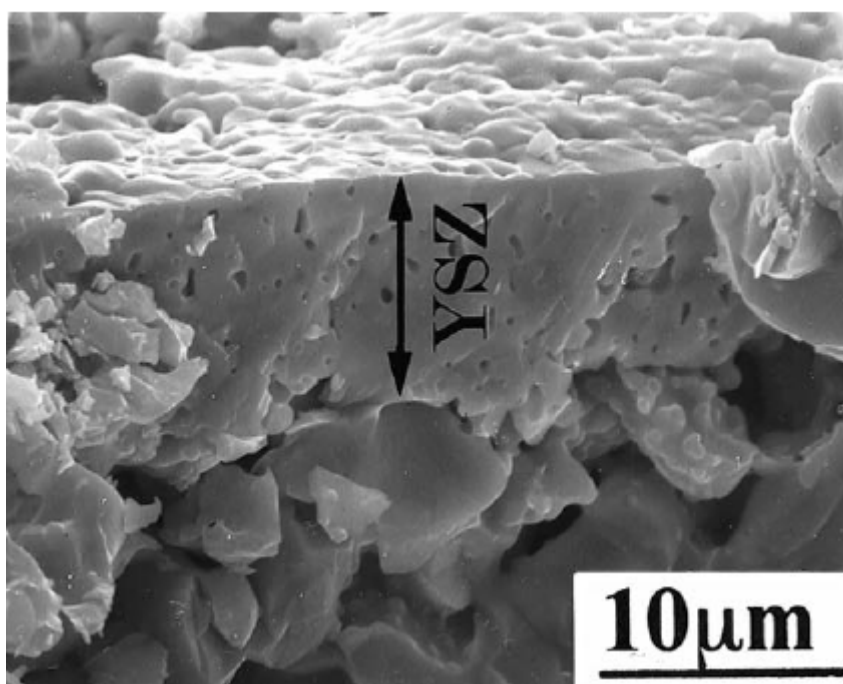
stability a iontové vodivosti v širokém spektru vnějších podmínek. Pevné kyslíkové palivové články založené na YSZ byly vyvinuté pro vysokou provozní teplotu 900 – 1000 °C.

Taková vysoká teplota je prospěšná pro vnitřní chování paliv, podporuje rychlou elektrokatalýzu a nemá žádný nepříznivý vliv na články z hlediska degradace. Snižování teploty bylo také jedním z nejzávažnějších problémů posledních let. Motivací pro redukci pracovní teploty pod 800 °C bylo snížení možné degradace článku, zvýšení flexibility v designu článků a nižší náklady.

Zatím nebylo dosaženo žádného širšího komerčního upotřebení SOFC, neboť prozatímní nároky na výrobu článků jsou příliš vysoké. Proto cena materiálů a zhotovení musí být dramaticky redukována. K výrobě pevných, tenkých, účinných palivových článků, s menšími náklady na výrobu, jsou potřebné zlepšené metody formování pórovitých elektrod a neporézních elektrolytů. Osvědčené a jednoduché nanášení koloidních částic se ukázalo jako méně nákladné, než stávající postupy zpracování, pro mnoho pokročilých keramik.

Mezi tyto metody se řadí dip coating, sprayové nanášení a EPD. Všechny tyto metody mají obrovský potenciál pro ekonomické zhotovování tenkých, hutných, plynově těsných elektrolytů a pórovitých elektrod pro SOFC aplikace.

V případě EPD byla vytvořena studie Ishihary a kol. [30], kde se autoři zabývali přípravou vrstvy elektrolytu palivového článku. Jako substrát byl použit stronciem dopovaný LaMnO_3 a na něj byla nanášena vrstva yttriem stabilizovaného zirkonu zobrazená na Obr 9.



Obr. 9 SEM fotografie zobrazující stronciem dopovaný LaMnO_3 substrát s nanesenou vrstvou yttriem stabilizovaného zirkonu [30].

Ishihara opakoval elektroforetickou depozici a slinování experimentálního celku šestkrát než dosáhl plynou nepropustné vrstvy elektrolytu YSZ. Takový proces by byl při výrobě příliš časově a finančně nákladný. Byl vysloven předpoklad, že ke zekonomičtění procesu by došlo po důkladnějším prostudování potřebného množství dopantu a kontrole stupně pórovitosti substrátu.

Podobnou práci uvedl Basu a kol. [13]. Stejně jako Ishihara [30] demonstroval použití EPD k vytvoření filmu elektrolytu o tloušťce 10-50 μm z YSZ na porézním trubkovém substrátu z dopovaného LaMnO_3 .

Supravodiče

Některé kovové materiály ztrácejí při snižování teploty náhle svůj odpor a stávají se tak materiály supravodivými. Jsou to prvky, intermetalické slitiny nebo látky, které vedou elektřinu bez odporu (pod určitou teplotou). Odpor je nežádoucí, protože vytváří ztráty v energetickém toku skrz materiál. Úplné vymizení odporu se potvrzuje tím, že elektrický proud v uzavřeném obvodu cirkuluje bez podstatných známek degradace libovolně dlouho.

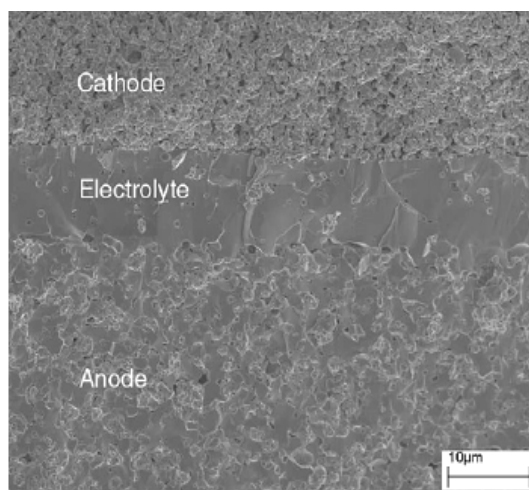
Supravodiče se dělí na supravodiče I a II typu. Do skupiny supravodičů I. typu patří kovy a polokovy, které jsou vodivé za normální teploty. Vyžadují ochlazení na velmi nízkou teplotu, aby se utlumily molekulární vibrace na úroveň umožňující nepřerušované proudění elektronů. Tento postup není ekonomicky výhodný. Mezi supravodiče II. typu patří kovy, intermetalické sloučeniny, slitiny, ale i keramika na bázi perovskitů. Perovskity jsou krystalické keramiky, jejichž jméno se odvozuje od minerálu známého jako perovskit. Tyto materiály mají vyšší kritické teploty a dosahují podstatně vyšších kritických magnetických polí.

Jelikož by byla výroba celých dílců z perovskitové keramiky supravodivých součástí příliš nákladná, zabývá se mnoho vědeckých prací pouze tvorbou filmů z těchto materiálů. Metoda EPD je pro tyto aplikace více než vhodná, jak dokazují práce Soha [27] a Kawachiho [35].

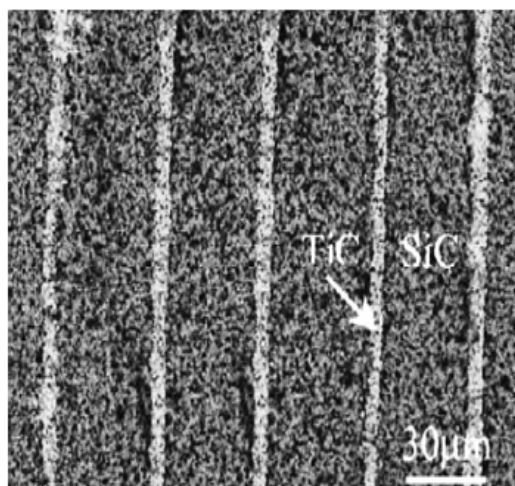
Laminátové materiály

Pomocí EPD mohou být produkovány jakékoli vrstvené materiály. Po dosažení požadované tloušťky první vrstvy, může být nánosová elektroda přesunuta do jiné suspenze s odlišným keramickým materiálem a je možné tak vytvářet vrstvy různého složení. Je tedy pohotově získán vrstvený materiál jak ukazují ilustrační Obr. 10 a 11.

Například: Vytvoření $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ laminátu s hliníkovými vrstvami silnými okolo $12\text{ }\mu\text{m}$ a vrstvami ze zirkonu silnými okolo $2\text{ }\mu\text{m}$ se podařilo ze suspenze na bázi ethanolu. Rozhraní mezi vrstvami bylo přímé a dobře definovatelné. Ukázalo se, že i při vysoké rychlosti EPD procesu, může být zachována velmi dobrá kontrola růstu vrstev [2].



Obr. 10 Snímek řezu Ni–YSZ(katoda)/YSZ(elektrolyt)/LSM[$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$]-YSZ(anoda) pořízené na SEM [41].

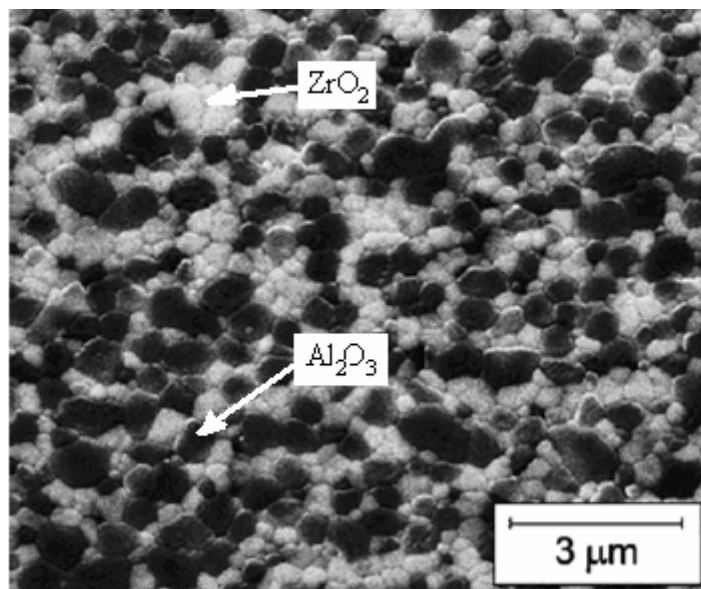


Obr. 11 Laminátová struktura SiC/TiC vytvořená EPD, vyfocená na SEM [41].

Hybridní materiály

U kompozitních a organicko-anorganických hybridních materiálů bylo dokázáno jisté zlepšení některých vlastností před konvenčními materiály. Zajímavé aplikace hybridních materiálů byly studovány v oblastech vodě odolných nátěrů, optických vlnovodů, dielektrických filmů a dalších.

Nejdůležitějším požadavkem pro získání požadovaných vlastností je náležité částicové uspořádání a hustota zaplnění v odpovídajícím tvaru, aby se zabránilo nesoudržnosti částic, jejich nízké hustotě, praskání a různorodým povrchům. V práci Hadraby a kol. [4] se autoři pokoušeli vyrobit strukturu s homogenní distribucí individuálních částic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ na Obr. 12.



Obr. 12 Distribuce částic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (snímek pořízen na SEM) [4].

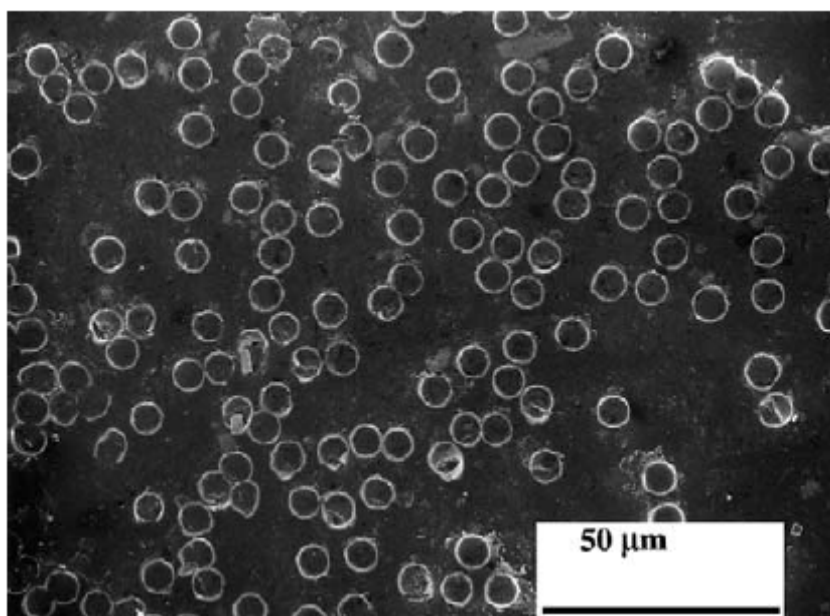
Byla připravena suspenze s 15 hm% smíchaných práškových materiálů Al_2O_3 a ZrO_2 . Kompozity byly připraveny s 75 obj% Al_2O_3 , 50 obj% Al_2O_3 a 25 obj% Al_2O_3 . Elektroforetická depozice byla provedena za konstantního proudu ($I=5\text{mA}$) a jako ochrana před sedimentací částic sloužilo promíchání suspenze v pětiminutových intervalech. Byly prováděny testy hustoty, tvrdosti a lomové houževnatosti. Hustota kompozitních vzorků byla asi o 2% nižší než u čistých složek. V případě tvrdosti došlo ke zprůměrnování hodnot oproti

hodnotám dílců vytvořených za stejných podmínek, ale z jednofázového keramického prášku. Přídavek ZrO_2 výrazně zlepšil houževnatost Al_2O_3 v kompozitu. Fotografie popisuje částicový kompozit s 50 obj% Al_2O_3 a 50 obj % ZrO_2 .

Výztužná vlákna keramických matic

EPD je jednoduchá a ekonomická metoda pro zhotovení vysoce kvalitního výztužného vlákna použitého v keramické matici. Při použití nano keramického prášku vzniká dvojrozměrná nebo trojrozměrná vláknová stavba, která upravuje mechanické vlastnosti keramik. Umožňuje přenos modulu pružnosti, předpětí, odklon trhliny nebo bránění růstu trhliny, přemostění trhliny, stažení trhliny, stínění trhliny, rozptýlení energie trhliny.

Se vzrůstajícím objemem vláken ve vlastním objemu původní keramiky roste její tvrdost. Díky vláknům také roste hodnota lomové houževnatosti (některé keramiky se takto vyrovnávají kovům) a to především z důvodů zabránění růstu trhlín. Kaya [32] použil techniku elektroforetické depozice pro vytvoření niklem potažených uhlíkových vláken, která byla uspořádána v borosilikátovo-skleněné matici. Vzorke vytvořil za použití aplikovaného napětí $U=6\text{ V}$ po dobu 280 s. O rok později Kaya [34] použil podobný postup s optimalizovanou technikou EPD. Jelikož používal vodnou suspenzi, redukoval vznik bublinek vodíku v depozitu použitím vakua. Nanášením při napětí 15 V po dobu 400 s vyráběl niklem potažená uhlíková vlákna v hliníkové matici. Ni rozhraní bylo schopné převádět trhliny z matrice na vlákno. Obr. 13 ukazuje poniklovaná uhlíková vlákna vyztužující matici oxidu hlinitého.



Obr. 13 Výztužná vlákna v hliníkové matici sledovaná na SEM [34].

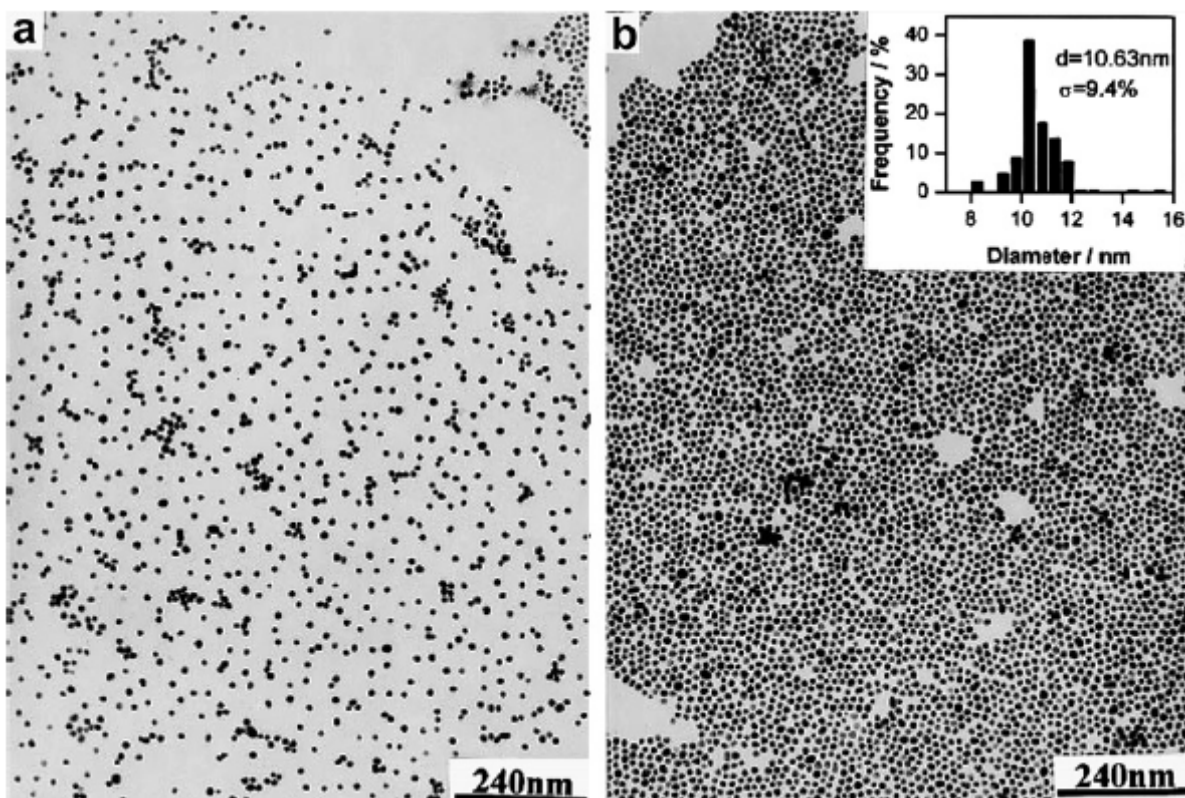
Nanomateriály

Dnešní nanočásticové inženýrství velmi rychle expanduje a stále rostoucí zájem o nano materiály s novými možnostmi, které jsou pozoruhodně odlišné od stávajících kompaktních materiálů, nutí výzkumné pracovníky ke studiu mechanických, elektrických, magnetických, optických, katalytických vlastností patřičných keramik nanášených EPD. Výtečné využití se již prokázalo na řadě, pro člověka důležitých, výrobků. Shromáždění nanočástic do tenkých vrstev využíváme při výrobě již dříve zmíněných tvarově složitých skel a keramik,

zhotovování kyslíkových palivových článků, laminátových materiálů, hybridních materiálů, výstužných vláken v keramických maticích atd.

Významné úsilí výzkumu materiálů s nanometrickými rozměry bylo podniknuto v oblasti jemné elektroniky a medicíny. Tato zkoumání zahrnovala aplikace jako fotonické materiály, zařízení pro ukládání dat s vysokou hustotou magnetického pole, mikročipy, biosenzory a bioimplantáty. Jedním z možných způsobů přípravy struktur pro špičkové aplikace vede přes tvarování z nanočásticových koloidních suspenzí.

EPD z nanočástic byla poprvé použita Giersig a Mulvaneyem k přípravě monovrstev zlatých nanočástic [41]. Tento postup úspěšně rozvinuli Tabellion a Clasen [40] když depozitovali částice zlata, stříbra a vzácných zemin. Zjistili, že složení, povrch a distribuce velikosti částic má vliv na uspořádání částic do monovrstvy. U částic s podobnými průměry docházelo ke seskupování. Tyto interakce probíhaly do značné vzdálenosti od středu aglomerátu a částice, které byly takto přeskupeny, se pohybovaly po jeho okraji než byly začleněny do nejvýhodnější polohy. Na Obr. 14 jsou ukázány nanosené částice zlata na elektrodu při 5 minut trvající depozici a různých proudových hustotách: a) 100 mVcm^{-1} , b) 500 mVcm^{-1} .



Obr. 14 Nanočástice zlata nanosené na elektrodu při různých elektrických podmínkách depozice (snímek pořízen na TEM) [40].

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály

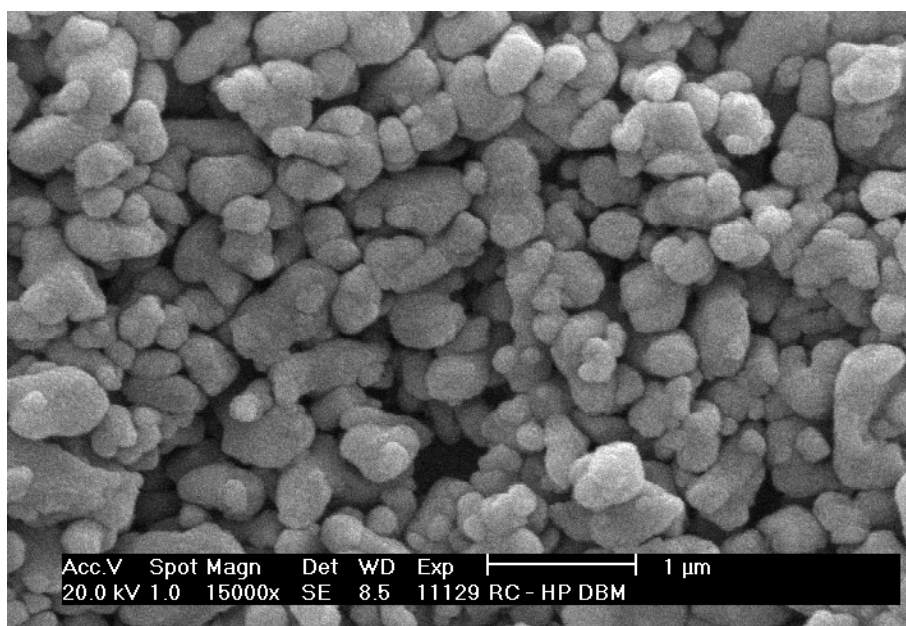
Pro přípravu keramických vrstev byly použity práškové Al_2O_3 a ZrO_2 keramické materiály jejichž přehled je uveden v Tabulce 1.

Tabulka 1 Souhrn používaných materiálů pro EPD.

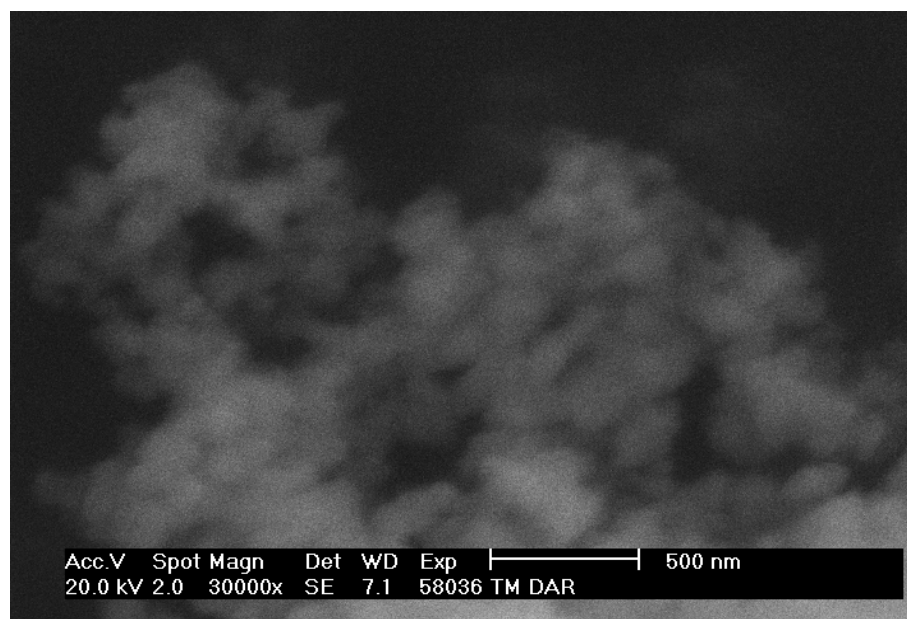
chemické složení	označení	měrný povrch [m ² /g]	střední velikost částic [nm]	název	výrobce
Al_2O_3	HPDBM	3,01	500	RC - HPDBM	Reynolds, Malakoff Ind., USA
Al_2O_3	TM	14,5	100	TM DAR	Taimei Chem. Co., Jap.
ZrO_2	TZ3YSE	7	140	TZ-3YS-E	Tosoh Co., Japonsko
ZrO_2	TZ3Y	12,3	80	TZ-3Y	Tosoh Co., Japonsko

Keramické prášky byly vybrány tak, aby střední velikost jejich částic pokryla rozsah velikostí rozměrů s hodnotami v řádu mikrometrů (≤ 100 nm) a nanometrů (≥ 100 nm). Tvar a distribuce částic prášků je zřejmý z Obr. 15, 16, 17, 18. Distribuce velikostí částic byla zjištěna pomocí měření difrakce laserového svazku na řídké suspenzi částic (LA 950, Horiba, Japonsko). Získané měrné povrchy (β) byly přepočítány pomocí teoretické hustoty měřeného materiálu ρ_{ker} na střední průměr částic $d_{\text{stř}}$ ze vztahu:

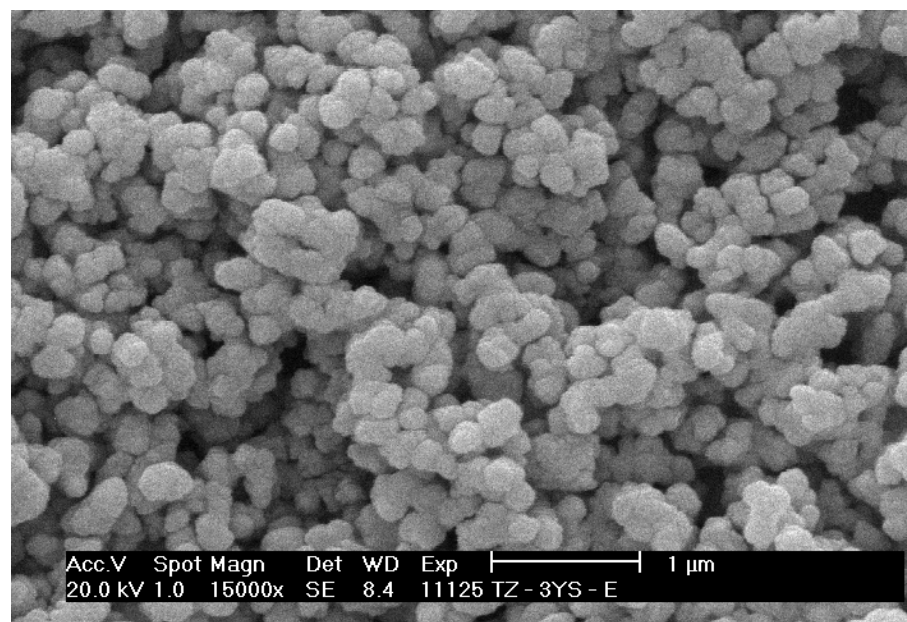
$$d_{\text{stř}} = \frac{6}{\rho_{\text{ker}} \cdot \beta}. \quad (6)$$



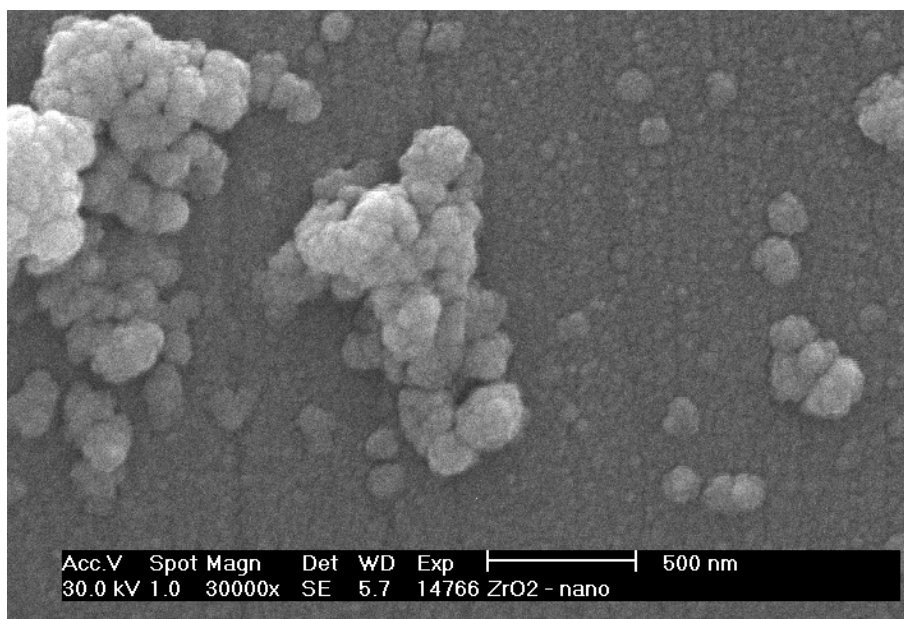
Obr. 15 Tvar a distribuce částic prášku RC - HPDBM pořízené na SEM.



Obr. 16 Tvar a distribuce částic prášku TM DAR pořízené na SEM.



Obr. 17 Tvar a distribuce částic prášku TZ – 3YS – E pořízené na SEM.

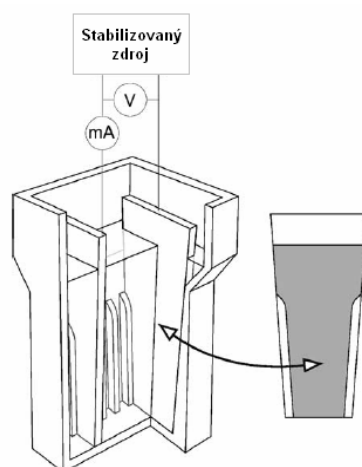


Obr. 18 Tvar a distribuce částic prášku TZ – 3Y pořízené na SEM.

Suspenze pro elektroforetickou depozici byly připraveny rozmícháním keramického prášku (viz výše) v kapalně fázi tvořené roztokem kyseliny monochloroctové (p.a., Penta, Česká republika) v isopropanolu (p.a., Lachner, Česká republika). Složení suspenze se odvíjelo od prací [4, 38, 39] a bylo pro všechny experimenty stejné: 15 hm.% keramického prášku, 72,25 hm.% isopropanolu a 12,75 hm.% kyseliny monochloroctové. Celá suspenze byla po smíchání důkladně míchána. Míchání probíhalo mechanicky pomocí skleněného vrtulového míchadla poháněného elektromotorem za současného ozařování v ultrazvukové lázni po dobu 30 minut.

Metody přípravy jednosložkových a dvousložkových keramických materiálů

Pro přípravu jednosložkového keramického tělesa bylo do cely umístěno 80 ml suspenze obsahující keramický prášek na bázi Al_2O_3 nebo ZrO_2 . Uvnitř cely se nacházely dvě korozivzdorné ocelové elektrody se zrcadlově vyleštěným povrchem. Mezi elektrodami byla konstantní vzdálenost 26 mm (viz Obr.19).



Obr. 19 Schéma elektroforetické cely s elektrodami [38].

Účinná velikost plochy elektrod byla 15 cm^2 . Jako zdroje napětí byly použity stabilizované zdroje: E815 (5 – 500 mA, Consort, Belgie), BS525 (0 – 1 mA, Tesla, Česká republika), BS275 (0 – 100 mA, Tesla, Česká republika) a to z důvodů pokrytí širokého rozsahu elektrických podmínek elektroforetické depozice. Průběh proudu a výstupního napětí v průběhu elektroforetické depozice byl monitorován pomocí ampérmetru, resp. voltmetru. Celková doba nanášení depozitu byla 3 až 240 minut. Hmotnost depozitu v průběhu elektroforetické depozice byla měřena v pětiminutovém intervalu vážením na digitálních laboratorních vahách PM 2000 (Mettler, USA). V tomto případě byla elektroforetická depozice přerušena, elektroda vyjmuta ze suspenze a zvážena. Při této příležitosti bylo zhomogenizováno složení suspenze mícháním a v některých případech změřen odpor suspenze, resp. odpor depozitu.

Pro přípravu dvousložkového keramického tělesa byly připraveny dvě oddělené elektroforetické cely obsahující keramické prášky Al_2O_3 a ZrO_2 . Obě cely měly objem 80 ml. Dvě elektrody z vyleštěné korozivzdorné oceli o pevné vzdálenosti 26 mm byly v přesně vymezených časových intervalech přesouvány mezi celami tak, aby došlo k vytvoření keramického vrstveného kompozitního materiálu. Kompozit se skládal z 75ti vrstev Al_2O_3 a 75ti vrstev ZrO_2 , které se pravidelně střídaly. Suspenze, ve které neprobíhala v daný čas depozice byla intenzívně promíchána. Byl použit stabilizovaný zdroj E815 (0 – 500 mA, Consort, Belgie) s nastaveným konstantním proudem 5 mA. Odhadnutý čas depozice byl přibližně 4 hodiny.

Hodnocení vlastností vrstev

Elektroda i s depozitem byla vyjmuta ze suspenze a ve vodorovné poloze sušena při laboratorní teplotě v exsikátoru po dobu 24 hodin. Následně byl depozit sejmут z elektrody a zvážen. Poté byl depozit Al_2O_3 nebo ZrO_2 vyžíhán $800^\circ\text{C}/1 \text{ hod}$ a slinut $1500^\circ\text{C}/2 \text{ hod}$ ve vzdušné atmosféře. Al_2O_3 prášek typu TM byl slinován na odlišným cyklem ($1300^\circ\text{C}/1 \text{ hod}$).

Hustota vyžíhaného i slinutého depozitu byla zjištěna Archimedovou metodou dvojího vážení ve vodě [42, 43]. Distribuce velikosti pórů byla určena rtuťovou porozimetrií (Pascal 440, Porotec, Německo).

Výbrusy slinutých depozitů Al_2O_3 a ZrO_2 byly připraveny standardními keramografickými metodami a pro pozorování mikrostruktury byly výbrusy tepelně leptány 5 minut při teplotách 1430°C (HPDBM, TZ3YSE, TZ3Y) a 1230°C (TM). Mikrostruktura depozitů byla pozorována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (XL 30, Philips, Holandsko).

Tvrdost byla měřena na slinutých a vybroušených vzorcích vytvořených z materiálu Al_2O_3 (RC – HPDBM). K měření byl použit instrumentovaný tvrdoměr (Z2.5, Zwick/Roel, Německo) s tvrdoměrnou hlavou (ZHU 0,2).

6. VÝSLEDKY A DISKUZE

Měření hmotnosti v průběhu elektroforetické depozice

Při platnosti počáteční podmínky $m(t=0)=0$ (na počátku depozice nebyla na elektrodě žádná vrstva) má kinetická rovnice elektroforetické depozice při konstantním proudu tvar [38]:

$$m = m_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu \cdot E}{d} \cdot t} \right), \quad (5)$$

kde m_0 je počáteční hmotnost prášku v suspenzi, μ je elektroforetická pohyblivost částic, E je intenzita elektrického pole a d je vzdálenost elektrod.

Při přípravě definovaných vrstev pomocí elektroforetické depozice je důležité dosáhnout přesnějšího popisu kinetiky depozice. Z experimentálního hlediska se jako nejjednodušší jeví zjistit množství nanesené keramiky přímým vážením při přerušení elektroforetické depozice. Vážením elektrody s nanesenou vrstvou v průběhu depozice zjistíme celkovou hmotnost m_{dep} , danou součtem hmotnosti porézní hutné keramické vrstvy m_{ker} a kapalně fáze obsažené v pórech vrstvy m_{kap} :

$$m_{dep} = m_{ker} + m_{kap}, \quad (7)$$

Celkový objem vážené vrstvy V_{dep} je pak dán analogickou rovnicí:

$$V_{dep} = V_{ker} + V_{kap}, \quad (8)$$

kde V_{ker} je objem nanesené keramiky a V_{kap} je objem kapalně fáze zachycené v pórech keramiky. Objem keramiky V_{ker} odpovídá relativní hustotě neslinuté keramiky ρ_{rel-g} zjištěné u neslinuté keramiky po vysušení, neboť:

$$\rho_{rel-g} = \frac{\rho_{skut}}{\rho_{ker}} \cdot 100 = \frac{\frac{m_{ker}}{V_{dep}}}{\frac{m_{ker}}{V_{ker}}} \cdot 100 = \frac{V_{ker}}{V_{dep}} \cdot 100 [\%]. \quad (9)$$

Celkový objem depozitu V_{dep} lze potom vyjádřit z této rovnice jako:

$$V_{dep} = \frac{V_{ker}}{\rho_{rel-g}} \cdot 100 [\%]. \quad (10)$$

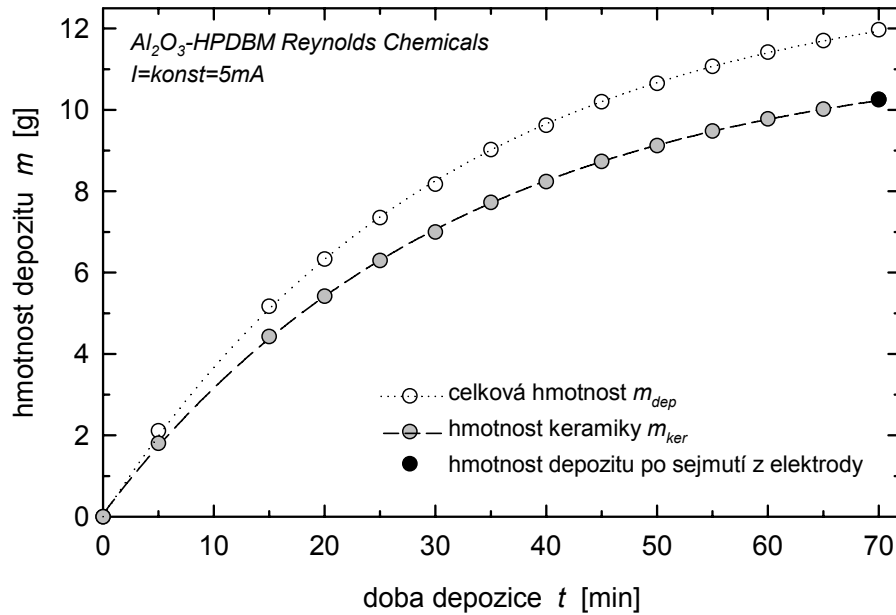
Dosazením rovnice (10) do rovnice (8) dostaneme po příslušné úpravě vztah pro objem kapalně fáze V_{kap} :

$$V_{kap} = V_{ker} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{rel-g}} - 1 \right), \quad (11)$$

Následně dosazením rovnice (11) do výchozí rovnice (7) získáme vztah pro určení hmotnosti keramické vrstvy m_{ker} :

$$\begin{aligned} m_{dep} &= m_{ker} + m_{kap} = m_{ker} + \rho_{kap} \cdot V_{kap} = m_{ker} + \rho_{kap} \cdot \frac{m_{ker}}{\rho_{ker}} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{rel-g}} - 1 \right), \\ m_{dep} &= m_{ker} \cdot \left(1 + \frac{\rho_{kap}}{\rho_{ker}} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{rel-g}} - 1 \right) \right), \\ m_{ker} &= \frac{m_{dep}}{1 + \frac{\rho_{kap}}{\rho_{ker}} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{rel-g}} - 1 \right)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Na Obr. 20 je uvedeno ověření výše popsané metodiky přímého měření hmotnosti depozitu.



Obr. 20 Závislost hmotnosti vrstvy Al_2O_3 na době depozice – ověření metodiky přímého měření hmotnosti.

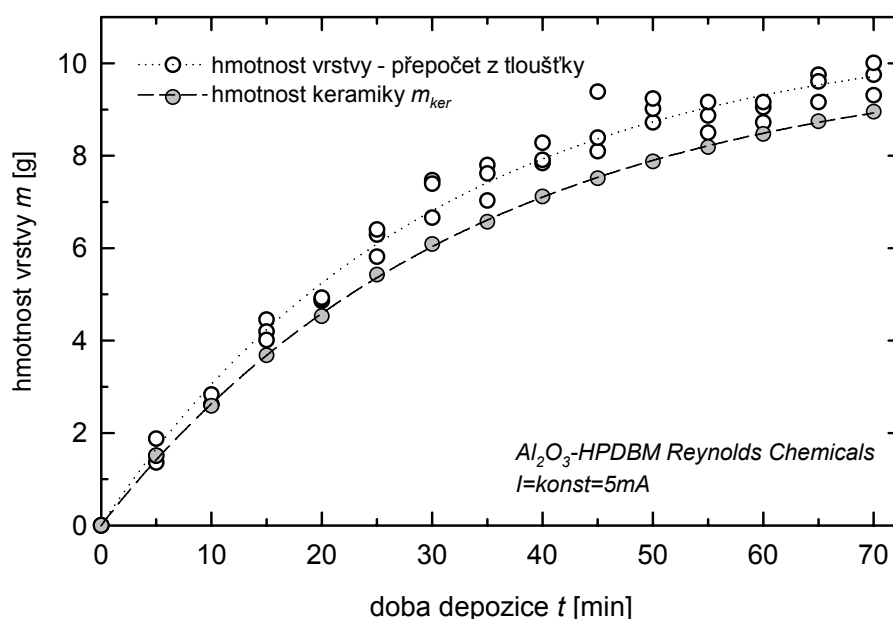
Měření bylo provedeno tak, že elektroforetická depozice byla každých pět minut zastavena, elektroda s nanesenou vrstvou byla vyjmuta ze suspenze a následně zvážena v roztoku isopropanolu a kyseliny monochloroctové (aby nedocházelo k odstranění kapalně složky suspenze z pórů depozitu). Křivka složená z prázdných kroužků uvedená na Obr. 20 ukazuje časovou závislost celkové hmotnosti depozitu m_{dep} . Šedé kroužky představují hmotnost

keramiky v depozitu m_{ker} vypočtenou podle rovnice (12) dosazením $\rho_{rel-g} = 59,7 \text{ \%t.h.}$. Tato hodnota byla změřena na vyžíhané vrstvě při 800°C . Černý kroužek v Obr. 20 představuje hmotnost vrstvy sejmuté z elektrody změřené po vysušení depozitu. Jak je z obrázku zřejmé, křivka popisující závislost hmotnosti keramiky v depozitu v čase se v posledním bodě kryje s experimentálně zjištěnou konečnou hmotností depozitu a tudíž tento experiment potvrdil platnost rovnice (12).

Jako vhodné srovnání pro výše popsanou metodiku může být měření tloušťky $h(t)$ depozitu v čase. Pro tuto metodu nabývá platnosti rovnice:

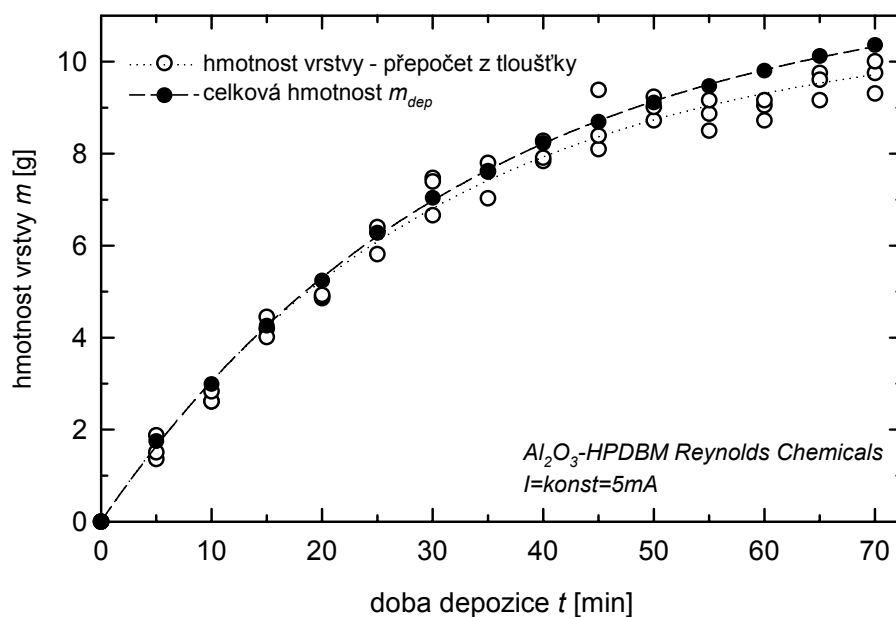
$$h(t) = \frac{100 \cdot m_0}{S \cdot \rho_{ker} \cdot \rho_{rel-g}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu \cdot E}{d} \cdot t} \right). \quad (13)$$

Byl proveden experiment kombinující obě metody měření. V průběhu depozice byla měřena jak tloušťka vrstvy tak i její hmotnost. Na Obr. 21 je uvedena časová závislost hmotnosti vrstvy Al_2O_3 částic určené z přímého (šedé kroužky) a nepřímého (bílé kroužky) měření hmotnosti. Jak je z obrázku zřejmé, konečná odchylka mezi těmito dvěma měřeními byla 7,6%.



Obr. 21 Závislost hmotnosti vrstvy Al_2O_3 na době depozice.

Vysvětlení tohoto chování bylo nalezeno v porovnání časové závislosti nepřímo zjištěné hmotnosti (bílé kroužky) a celkové hmotnosti depozitu (černé kroužky) obsahující i kapalnou složku suspenze uvedené na Obr. 22. Jak je z obrázku vidět, tyto dvě časové závislosti jsou ve velmi dobré shodě. Měřením tloušťky depozitu v průběhu depozice byla zjištěna tloušťka vlhké vrstvy. Ta obsahovala nejen keramické částice, ale i roztok isopropanolu a kyseliny monochloroctové. Tomu odpovídala i celková hmotnost depozitu obsahující hmotnost keramických částic a hmotnost kapaliny v pórech depozitu. Přepočítaná hmotnost z tloušťky je nepřesná a vykazuje odchylku zobrazenou na Obr. 21. Tloušťka vrstvy se v průběhu sušení zmenšovala (smršťovala se) z důvodu odpařování kapalně složky suspenze z povrchů částic a z mezičásticových prostor.

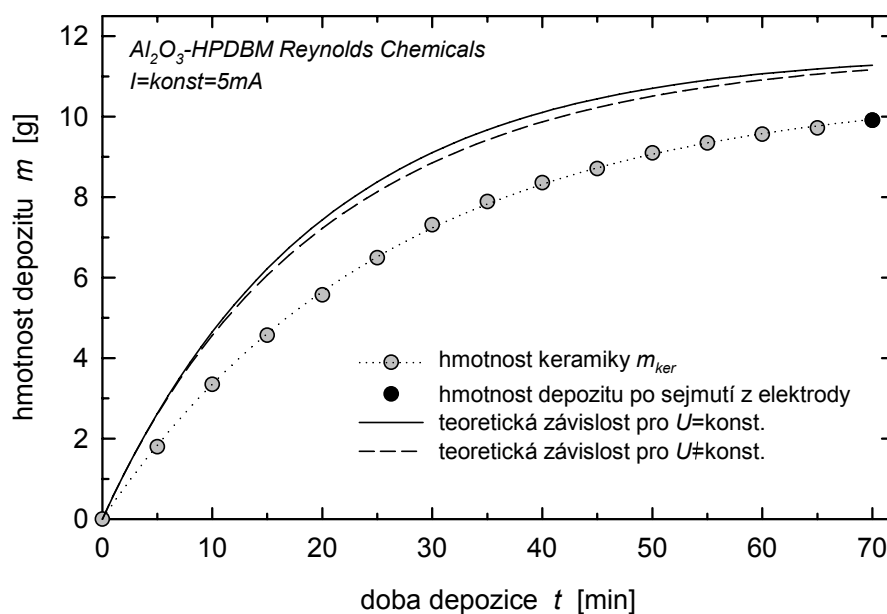


Obr. 22 Závislost hmotnosti vrstvy Al_2O_3 na době depozice – nepřesnost v přepočtu z tloušťky vrstvy.

Z diskuse vyplývá, že hlavním výsledkem této kapitoly je vývoj metody přímého měření hmotnosti nanesené vrstvy v průběhu elektroforetické depozice. Takový přístup je velmi nutný pro přípravu vrstevnatých keramických kompozitů, jelikož umožňuje snadnou a přitom velmi přesnou kontrolu průběhu elektroforetické depozice.

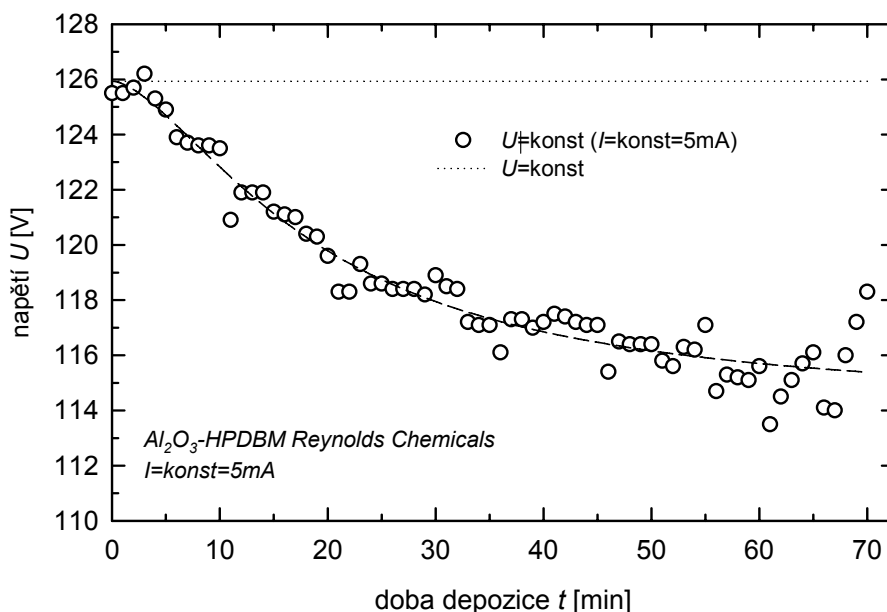
Kinetika elektroforetické depozice

Přímé měření hmotnosti depozitu, poskytuje přesný popis kinetiky elektroforetické depozice. Pro ověření jejího teoretického popisu byla provedena depozice s konstantním proudem v jejímž průběhu byl sledován průběh napětí. Byla sledována změna vodivosti suspenze a také sledován průběh změny odporu elektrody vlivem růstu vrstvy keramiky na jejím povrchu. Zjištěná závislost hmotnosti vrstvy na době depozice je uvedena na Obr. 23.



Obr. 23 Závislost hmotnosti vrstvy Al_2O_3 na době depozice.

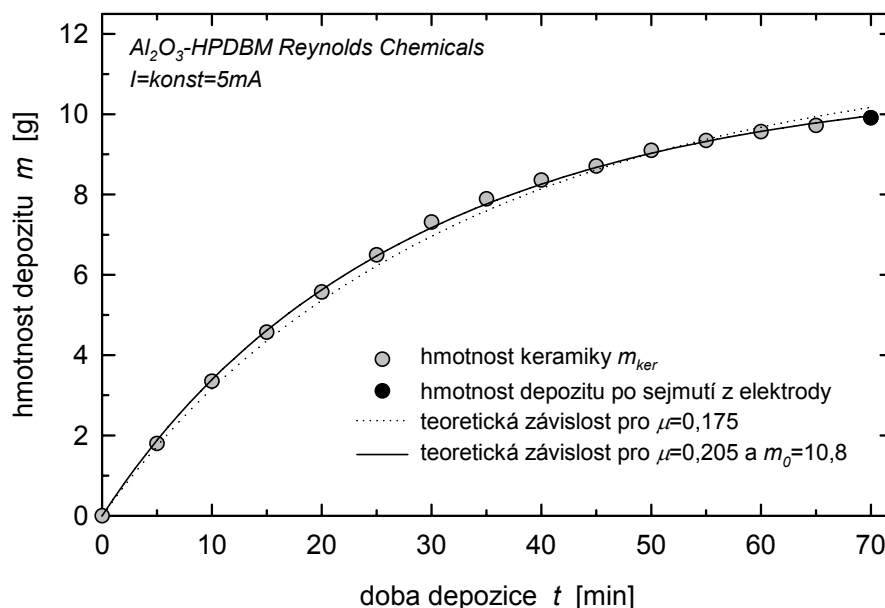
Graf obsahuje hodnoty hmotnosti určené odpočtem kapalné fáze v podobě šedých kroužků a konečnou hmotnost depozitu po vysušení (černý kroužek). Teoretická závislost vypočtená pomocí rovnice (5) s uvažovanými vstupními parametry $m_0=11,6$ g, intenzitou elektrického pole E danou poměrem U/d a elektroforetickou pohyblivostí částic $\mu=0,275 \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ není v souladu s experimentálními daty. Plná kinetická křivka byla sestrojena pro konstantní hodnotu $U=126$ V. To byla první hodnota napětí naměřená při depozici. Čárkovaná kinetická křivka byla sestrojena pomocí skutečného průběhu napětí v průběhu elektroforetické ukázanou na Obr. 24.



Obr. 24 Závislost napětí v průběhu depozice vrstvy Al_2O_3 na době depozice.

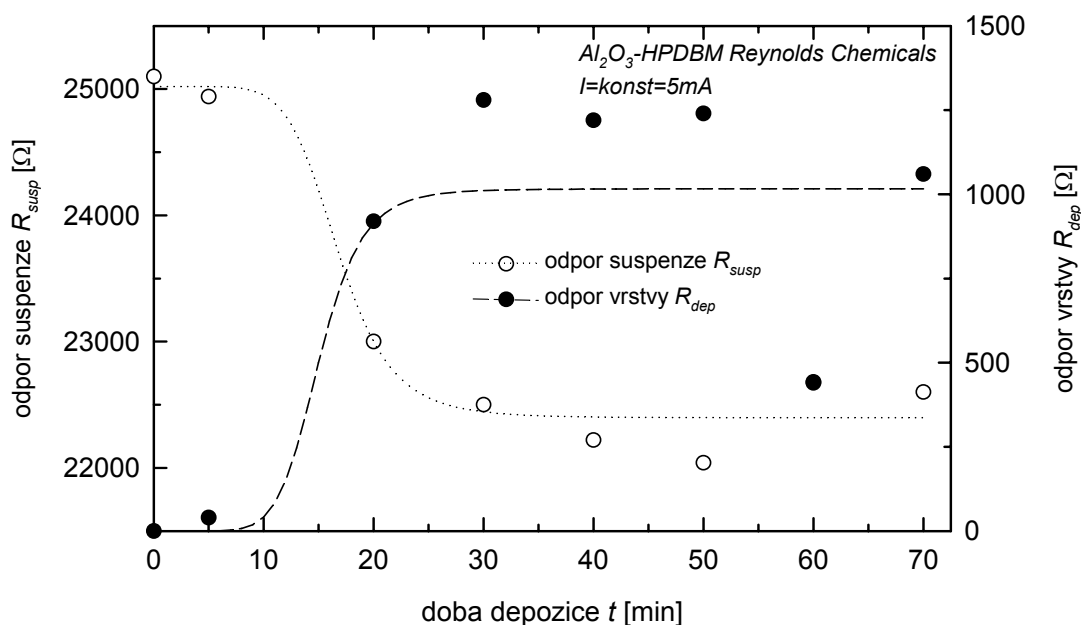
Jelikož nebylo možné vysvětlit rozdíl mezi experimentálně získanou kinetickou křivkou a křivkou teoretickou změnou průběhu napětí, bylo nutné zjistit vliv dalších parametrů z rovnice 5. Jediný parametr, který může ovlivnit tvar kinetické křivky je elektroforetická pohyblivost částic μ . Hodnota elektroforetické pohyblivosti částic Al_2O_3 v isopropanolové suspenzi za přítomnosti kyseliny monochloroctové byla zjištěna v práci [38] měřením pomocí LDV (Laser Doppler Velocimetry) přístrojem Zetasizer jako $\mu=0,275 \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Tato hodnota byla také použita pro určení teoretického průběhu kinetických křivek uvedených na Obr. 24. Ke shodě teoretické předpovědi a experimentální závislosti však dochází při dosazení nižší elektroforetické pohyblivosti $\mu=0,175 \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Tato křivka je uvedena na Obr. 25 tečkovanou čarou. Vysvětlením nižší hodnoty elektroforetické pohyblivosti je ředění suspenzí pro vlastní měření přístrojem Zetasizer. Pro změření elektroforetické pohyblivosti byly suspenze 100x naředěny isopropanolem. Tím byla snížena koncentrace částic. Neředěná suspenze, která měla koncentraci částic vyšší, použitá pro elektroforetickou depozici vedla k ovlivnění pohyblivosti částic vlivem vzájemných přitažlivých nebo odpuzivých interakcí mezi částicemi. Pro ještě lepší shodu teoretického průběhu depozice experimentálními datům bylo potřebné změnit v rovnici (5) také hodnotu počátečního množství částic v suspenzi m_0 na hodnotu 10,8 g místo původně předpokládané hodnoty 11,6 g. V průběhu depozice dochází k sedimentaci určitého podílu částic v suspenzi. Tyto částice se potom nepodílí na tvorbě vrstvy. Byla pozorována skutečnost, že jistý podíl částic v průběhu depozice klesá ke dnu elektroforetické cely. Tyto sedimentované částice už

poté není možné pouhým mechanickým mícháním rozptýlit zpět do suspenze, aby se tak účastnili elektroforetického děje.



Obr. 25 Závislost hmotnosti vrstvy Al_2O_3 na době depozice.

Vrátíme-li se k Obr. 24 je nutné vysvětlit pokles napětí. Z Ohmova vztahu $U = R \cdot I$ vyplývá, že napětí v průběhu depozice při konstantním proudu by mělo spíše růst vlivem růstu vrstvy nevodivých částic. Odpor celého systému můžeme rozdělit na dva příspěvky R_{dep} a R_{susp} . Pro získání vhodných dat byla provedena depozice s měřením odporu suspenze a odporu rostoucí vrstvy. Každých pět minut byla depozice přerušena, elektroda s vrstvou byla vyjmuta ze suspenze, zvážena a také byl změřen odpor suspenze a odpor elektrody s depozitem. Na Obr. 26 je uvedena závislost odporu suspenze a depozitu v čase.

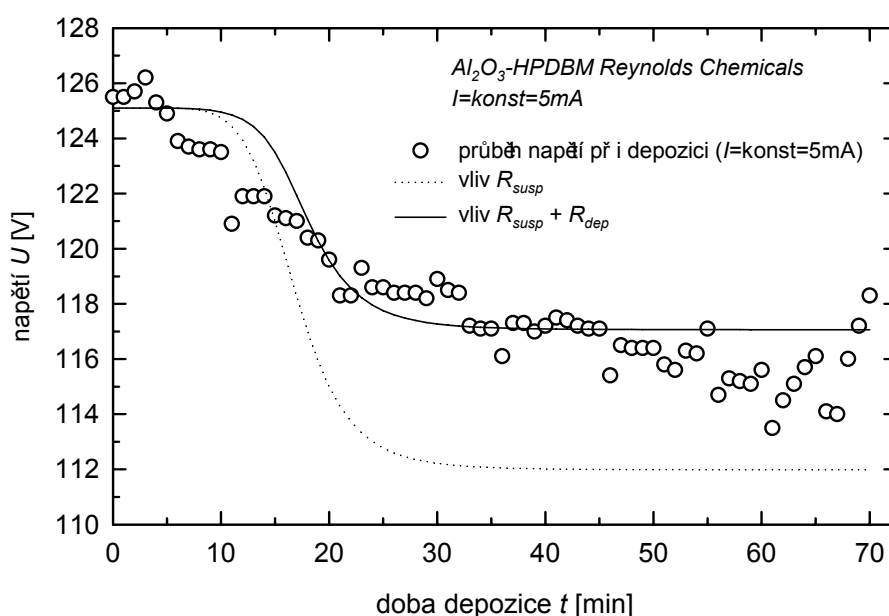


Obr. 26 Závislost odporu suspenze a vrstvy depozitu na době depozice.

Jak je z obrázku vidět, jsou oba průběhy vůči sobě doplňkové. R_{dep} roste s přibývajícím hmotou na elektrodě a R_{susp} klesá s růstem vodivosti suspenze, čímž dochází k vyrovnání odporu depozitu. Experimentální data byla proložena vhodnou regresní křivkou (tvar křivky by bylo možné výrazně zpřesnit zvětšením počtu měření) a následně byl analytický tvar těchto regresních křivek použit pro určení teoretického průběhu napětí při depozici.

Na Obr. 27 je uveden prázdnými kroužky průběh napětí zjištěný měřením při elektroforetické depozici. Depozice probíhala při konstantním proudu $I=5\text{ mA}$. Pokud bychom uvažovali jen vliv odporu suspenze R_{susp} bude teoretický průběh napětí nižší než experimentálně zjištěné hodnoty – vyznačen v obrázku tečkovanou čarou. Za předpokladu společného účinku odporu suspenze a depozitu bude mít průběh napětí tvar daný plnou čarou podle příslušného tvaru Ohmova zákona:

$$U = (R_{susp} + R_{dep}) \cdot I. \quad (14)$$



Obr. 27 Závislost napětí v průběhu depozice vrstvy Al_2O_3 na době depozice - vysvětlení poklesu napětí vlivem změny odporu systému.

Při popisu kinetiky elektroforetické depozice musíme vzít v úvahu některé důležité skutečnosti. Vlivem vysoké koncentrace částic v suspenzi použité pro elektroforetickou depozici dochází ke vzájemným interakcím částic, což má za následek pokles pohyblivosti částic. Dále dochází k sedimentaci určitého množství částic, které snižují efektivnost celého procesu. Důležitým faktorem je změna napětí v průběhu elektroforetické depozice. Bez detailního popisu a zejména pochopení tohoto děje je obtížné stanovit přesnou kinetiku děje nutnou pro úspěšnou přípravu vrstevnatých keramických kompozitních materiálů.

Vliv rychlosti elektroforetické depozice na finální vlastnosti depozitu

V této kapitole se budeme zabývat vlivem rychlosti elektroforetické depozice, tj. velikostí elektrického pole, na vlastnosti výsledného depozitu. Intenzita elektrického E pole má výrazný vliv na rychlost částic v v suspenzi podle rovnice:

$$v = \mu \cdot E, \quad (15)$$

kde μ je elektroforetická pohyblivost částic. Poté při platnosti rovnice pro výpočet intenzity elektrického pole $E = U/d$ a platnosti Ohmova zákona $U = R \cdot I$ můžeme dedukovat, že se změnou hodnoty proudu, dojde ke změně napětí a tedy i intenzity elektrického pole. Tím dojde také ke změně rychlosti pohybu částic v kapalném médiu podle rovnice (15), která se promítne do výsledných vlastností depozitu. Změnou elektrického proudu tedy můžeme dosáhnout rozdílné rychlosti ukládání depozitu a tím i přepokládané rozdílné vlastnosti vrstev.

Byla připravena sada elektroforetických experimentů při různých počátečních elektrických podmínkách. Při všech depozicích byla použita přerušovaná elektroforetická depozice spojená s promícháním v pětiminutových intervalech. Byl sledován hypotetický vliv rychlosti ukládajících se částic do keramické vrstvy z hlediska následného měření hustoty ve vyžíhaném i slinutém stavu, měření porozity a tvrdosti. Přehled provedených experimentů a získaných výsledků je přehledně vyobrazen v Tabulce 2.

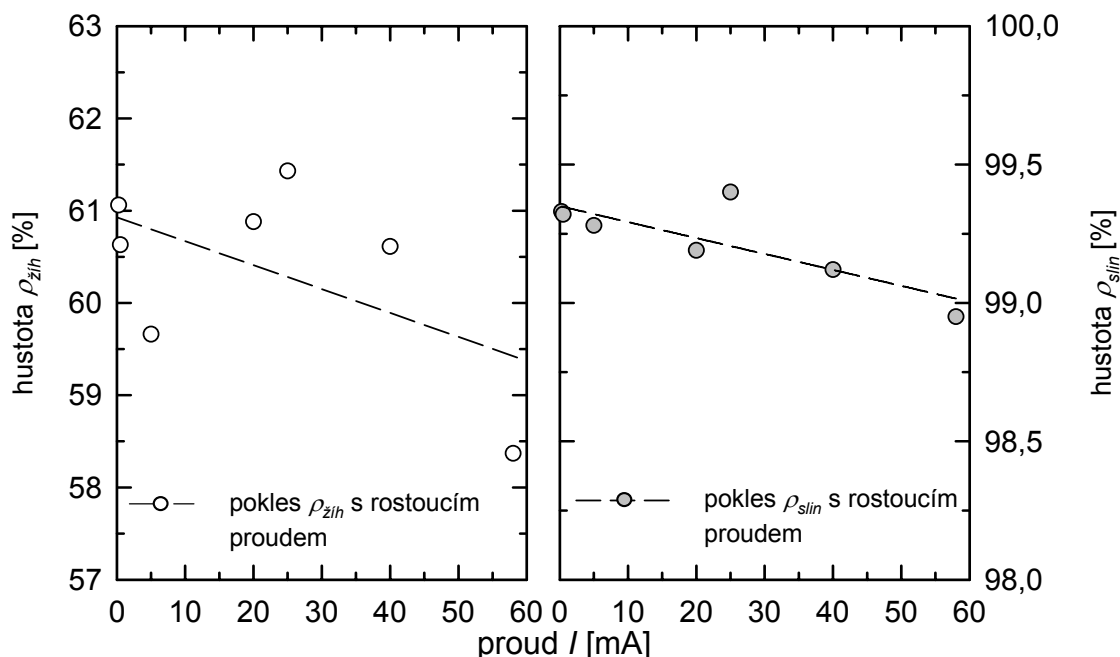
Tabulka 2 Přehled provedených experimentů s výsledky.

materiál	střední velikost částic [nm]	proud [mA]	$\rho_{\text{žih}}$ [%]	ρ_{slin} [%]	velikost pórů [nm]	
					nejčtenější	maximální
Al_2O_3	HPDBM <i>Reynolds</i>	58	58,37	98,95	52,38	70,8
		40	60,61	99,12	49,33	62,63
		25	61,43	99,4	46,32	61
		20	60,88	99,19	47,73	63,74
		5	59,66	99,28	48,68	65
		0,5	60,63	99,32	40,94	54
		0,25	61,06	99,33	49,16	66
		50	55,68	96,98	29,97	37,46
	TM <i>Taimei</i>	25	56,3	98,03	29,2	35
		5	56,8	98,23	29,84	33,2
		0,5	57,36	98,57	29,86	35,87
		40	44,16	99,55	71,3	95,8
ZrO_2	TZ3YSE <i>Tosoh</i>	25	45,27	99,64	74,1	102,2
		20	45,47	99,52	66,9	91,2
		5	47,35	99,88	63,8	80,8
		50	39,13	98,79	38,5	45,2
	TZ3Y	25	39,42	99,94	40,7	45,2
		5	39,84	99,96	38,07	47,2

Pro všechny depozice byla změřena hustota částí depozitů, které byly po řádném vysušení sňaty z elektrody a v peci vyžíhány. Hustotní měření se provádělo metodou nasákavosti. Posléze byly stejné vzorky slinuty a celý cyklus měření hustoty se opakoval. Cílem bylo získat přehled o významu elektrického pole a velikosti částic na hustotu slinutých a vyžíhaných vzorků.

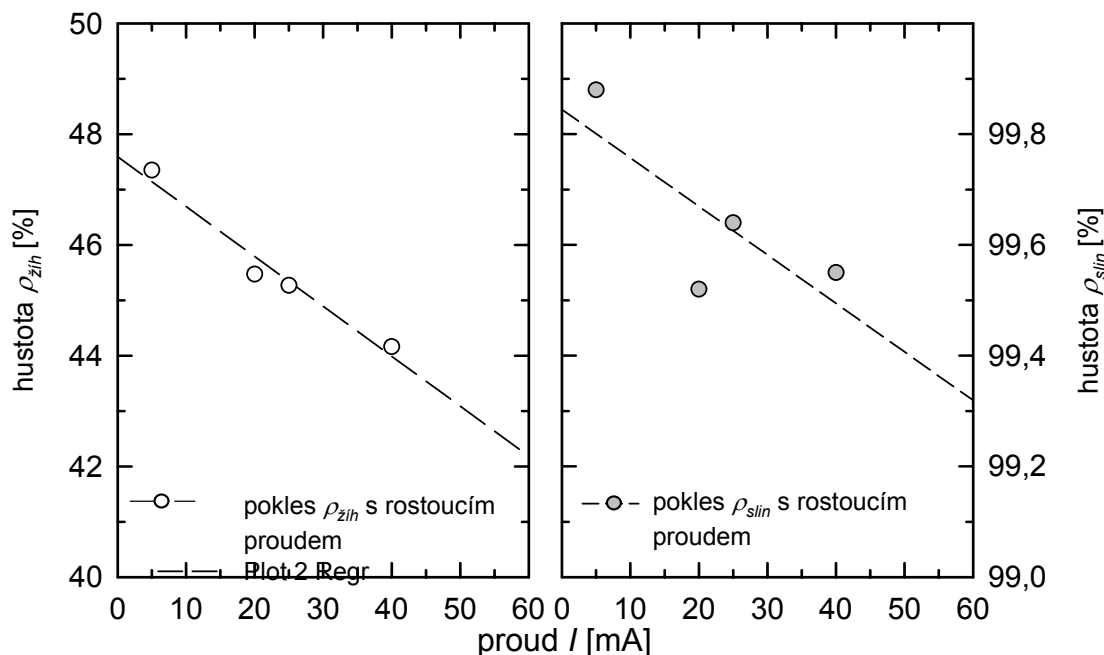
Elektroforetickou depozicí lze získat depozity s vysokou uspořádaností částic jak je patrné z Obr. 28. Na tomto obrázku je srovnání hustoty vyžíhaného a slinutého depozitu pro rostoucí proudové podmínky. Stojí za pozornost, že vyžíhané depozity měly s rostoucím proudem nižší hustotu. V elektroforetické cele obsahující suspenzi s částicemi dochází při vysokých proudech k horšímu uspořádávání částic do vrstvy. Částice při styku s vnější hranicí již vytvořené vrstvy nemá dostatek času k zaujmutí nejvýhodnější polohy vůči budoucí struktuře, což má za následek tvorbu strukturních defektů –pórů.

Při dalším procesu technologie výroby keramiky slinování dochází během tohoto vysokoteplotního procesu k růstu zrn, tudíž také k zacelování vnitřní pórovitosti a z toho vyplývajícího smrštění, a zvyšování hustoty.



Obr. 28 Srovnání hustot u vyžíhaného a slinutého Al₂O₃ HPDBM.

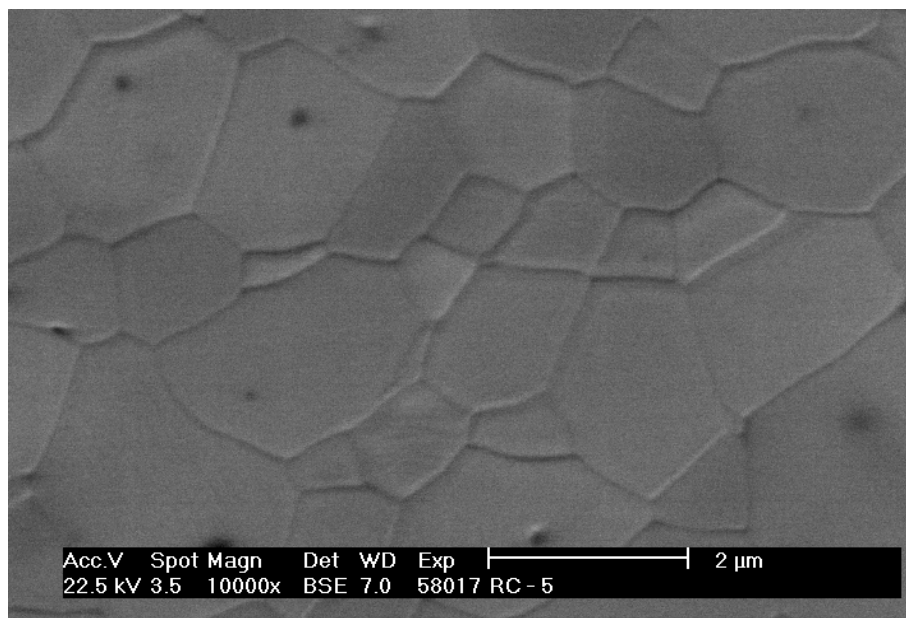
Velmi zajímavým může být srovnání s materiálem na bázi ZrO₂ na Obr 29. Hustota vyžíhaných vzorků typu TZ3YSE byla o cca 15% nižší než u materiálu Al₂O₃ HPDBM. To bylo zřejmě způsobeno velikostí částic. Al₂O₃ částice měly větší velikost, netvořili tudíž aglomeráty (nebo alespoň ne příliš velké aglomeráty) a lépe se uspořádaly.



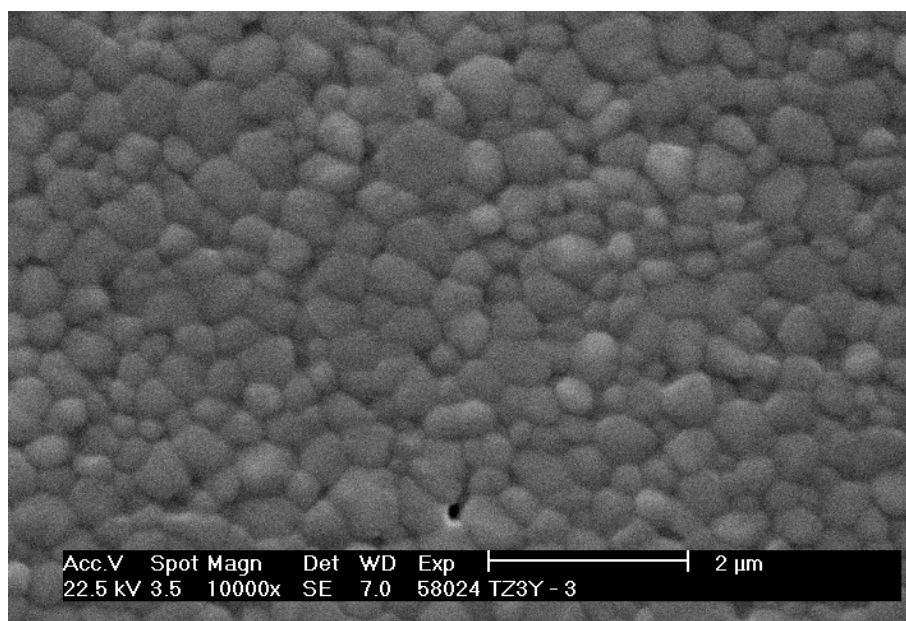
Obr. 29 Srovnání hustot u vyžíhaného a slinutého ZrO₂ TZ3YSE.

Stejný průběh měřených hustot platil i pro ostatní materiály TM a TZ3Y uvedené v tabulce 3. TM depozity měly v porovnání s Al₂O₃ HPDBM menší hustotu po vyžíhání

z důvodu velikosti částic. Depozity typu ZrO_2 TZ3YSE měly vyšší relativní hustotu po vyžhání než typ s menšími částicemi TZ3Y. Všechny depozity, kromě TM, dosáhly po slinutí relativní hustoty okolo 99% a vyšší. Na přiložených fotografiích je možné si prohlédnout strukturu po slinutí u keramických práškových materiálů Al_2O_3 HPDBM (Obr. 30) a ZrO_2 TZ3Y (Obr. 31).



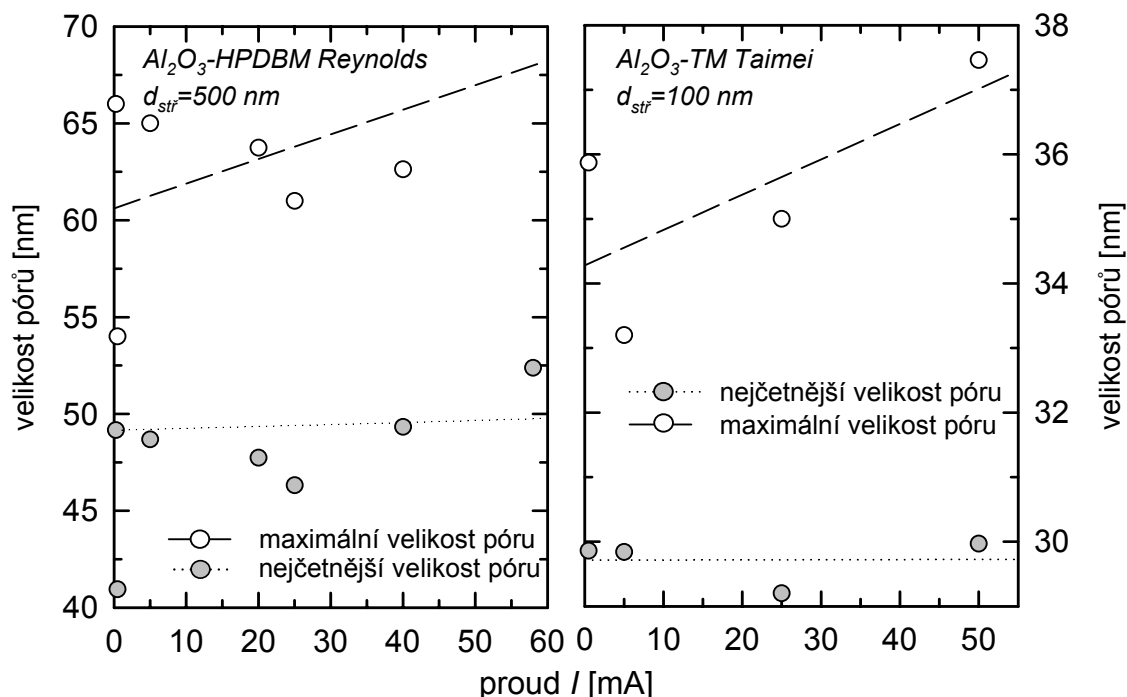
Obr. 30 SEM fotografie slinutého Al_2O_3 vzorku depozice HPDBM, $I=5$ mA.



Obr. 31 SEM fotografie slinutého ZrO_2 vzorku depozice TZ3Y, $I=5$ mA.

S vyšší uspořádaností struktury (vyšší hustotou) a tedy i nižších použitých proudů při depozici by mělo docházet ke zmenšení velikosti pórů ve struktuře. V ideálním stavu pro depozice s extrémně malými proudy by se vnitřní porozita měla zredukovat na mezičásticový prostor v těsně uspořádaném modelu tuhých koulí. Numerický údaj relativní hustoty lze obecně použít pro určení množství pórů v objemu materiálu podle rozdílu $1 - \rho_{rel-g}$. Jelikož

by výpočet takto získané pórovitosti byl dosti nepřesný, byla pro zjištění četnosti nejvíce zastoupených pórů a maximálních pórů použita rtuťová porozimetre.



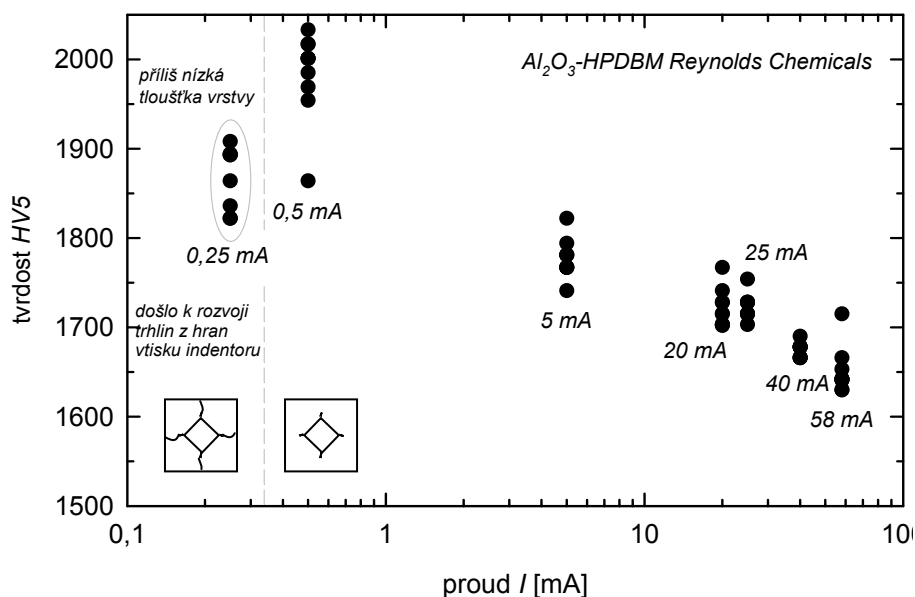
Obr. 32 Závislost velikosti pórů na použitém proudu pro depozice Al₂O₃ - srovnání nejčtenější a maximální velikosti póru.

Na Obr. 32 jsou uvedeny závislosti velikosti pórů Al₂O₃ prášků na elektrickém proudu v průběhu depozice. Bylo provedeno srovnání pro dva materiály stejného typu, ale s rozdílnou velikostí částic. Je zřejmé, že s klesajícím proudem klesá velikost maximálních pórů značených bílými kroužky. Jelikož data vykazovala určitý rozptyl, byla použita lineární regrese k vyznačení klesajícího trendu (čárkovaná čára). Šedé kroužky s tečkovanou regresí vyznačují závislost velikosti nejčtenějších pórů na přiloženém proudu. Nejčtenější velikost pórů odpovídá v podstatě mezičásticovým prostorům v případě těsně uspořádaných koulí (vzhledem k použití přesně definovaných prášků s unimodální distribucí velikostí částic můžeme tento předpoklad uplatnit). S rostoucím elektrickým proudem se ale ve struktuře zvětšuje velikost maximálního póru, zobrazeného na Obr. 32 prázdnými kroužky. Velká rychlost ukládání keramických částic zřejmě znemožnila jejich vhodné uspořádání na elektrodě, což se projevilo vznikem velkých defektů v mikrostruktuře výsledné keramiky.

Z Obr. 32 plyne, že materiál TM s nižší střední velikostí zrna obsahuje strukturní defekty menší než materiál HPDBM, který má částice 5x větší. Jak si potom vysvětlit, že i přes menší rozměry pórů má materiál TM nižší hustotu. Vysvětlení lze najít v představě, kdy velké částice vyplní daný objem v menším počtu s velkými mezičásticovými prostory a materiál s malými částicemi vyplní stejný objem při daleko vyšším počtu částic s vysokým počtem malých mezičásticových prostor. Jiným vysvětlením může být, že malé částice tvoří snadněji shluky částic, které je velmi obtížné rozrušit. Depozice ze suspenze obsahující velké shluky, mezi kterými vznikají velké nezaplňené prostory (a následně póry) vede ke keramice s nižší hustotou.

K ověření vlivu depozice na základní mechanické vlastnosti výsledné keramiky byla provedena zkouška měření tvrdosti u celého rozsahu proudů pro keramický prášek RC – HPDBM. Bylo provedeno deset měření tvrdosti pro každý slinutý vzorek vytvořený při různých konstantních proudech (0,25; 0,5; 5; 20; 25; 40; 58 mA). Tvrdost byla měřena přes

celý vzorek, aby bylo možné sledovat, zda nejsou v některých místech depozitu místa s nedostatečným uspořádáním, tedy oslabená místa, která by vykazovala nižší tvrdost. Měřením přes celý průřez se ukázalo, že tvrdost byla ve všech místech přibližně stejná. Závislost tvrdosti s rostoucím proudem je zobrazena na Obr. 33



Obr. 33 Závislost tvrdosti struktury Al_2O_3 HPDBM na použitém proudu depozice.

Obr. 33 dokazuje, že původní předpoklad pro pokles tvrdosti s rostoucím proudem v návaznosti na změřené hustoty byl správný. Trend poklesu tvrdosti je zřejmý v rozsahu cca 400 HV5. Je až zarážející, že hustota se pro stejné podmínky změnila jen o asi 0,4% (viz Tabulka 2) v případě použitého Al_2O_3 HPDBM.

V grafu je možné vidět nárůst tvrdosti o 100 HV5 u proudů 0,25 a 0,5 mA. Teoreticky by měl mít slinutý vzorek vytvořený při proudu $I=0,25$ mA uspořádanější strukturu a tím také vyšší tvrdost. Podle Obr. 33. tomu tak není. Je patrné, že po počátečním měření tvrdosti v rozsahu 1800 – 1900 HV5 byla u vzorku vytvořeného při vyšší elektroforetické rychlosti naměřená vyšší tvrdost. To by bylo ovšem v rozporu s počátečním tvrzením. Pohledem na tvar vtisku vyšlo najevo, že vzhledem k velmi malé tloušťce depozitu (pod 0,5 mm) zalitým do polystyrénu došlo k výraznému křehkému rozvoji trhlin ze špic vtisku směrem ke stěnám vzorku. To vedlo k většímu průniku diamantového jehlanu do materiálu a snížení hodnoty tvrdosti jak je naznačeno v grafu.

Hlavním cílem této části diskuse bylo pochopit význam rychlosti depozice v závislosti na uspořádanosti výsledné struktury. Měření hustoty připravených keramik ukázalo, že k získání struktury s minimem defektů vedou depozice při nízkých aplikovaných proudech. Toto zjištění bylo možné vysvětlit na základě výsledků měření porozity. S rostoucím elektrickým proudem docházelo ke vzniku poruch při uspořádávání keramických částic, což se následně projevilo nižšími hustotami depozitů, a to jak po vyžhání, tak i po slinutí. Nižší výsledná hustota depozitu vedla ke zhoršení mechanických vlastností. Tento závěr byl prokázán snížením tvrdosti keramik, kde se ukázal stejný trend, kdy vzorky vytvořené při nízkých proudech měly vyšší tvrdost než vzorky vytvořené při proudech vysokých.

Příprava vrstevnatého kompozitního keramického materiálu

K tvorbě vrstevnaté keramiky velmi dobře posloužil důkladnější popis kinetických křivek pro depozice s konstantním proudem $I=5$ mA, jenž byl velmi podrobně rozebrán

v minulých oddílech této kapitoly. Cílem bylo vytvořit vrstevnatý kompozitní materiál skládající se ze střídajících se vrstev Al_2O_3 a ZrO_2 o stejné tloušťce $50\text{ }\mu\text{m}$.

Jelikož byla při depozicích jednosložkových materiálů s konstantním elektrickým polem měřena mokrá hmotnost přírůstku vrstvy na elektrodě, mohla být na základě výše uvedených poznatků (Obr. 21, rovnice (12)) přepočtena na hmotnost suchou pro daný čas, která byla potřebná pro další krok přípravy vlastního kompozitu. Vypočítanou suchou hmotnost m_{ker} bylo nutné dále přepočítat na suchou tloušťku vrstvy h podle vzorce:

$$h = \frac{m_{ker}}{\rho_{rel-g} \cdot \rho_{ker} \cdot S}, \quad (16)$$

kde ρ_{ker} je hustota nanesené keramiky, ρ_{rel-g} je relativní hustota depozitu po vyžhání a S je činná plocha elektrody. K dosažení přesných výsledků bylo počítáno s odlišným smrštěním obou materiálů. Pro Al_2O_3 činí tato hodnota smrštění asi 13%, pro ZrO_2 je tento součinitel okolo 25% [4].

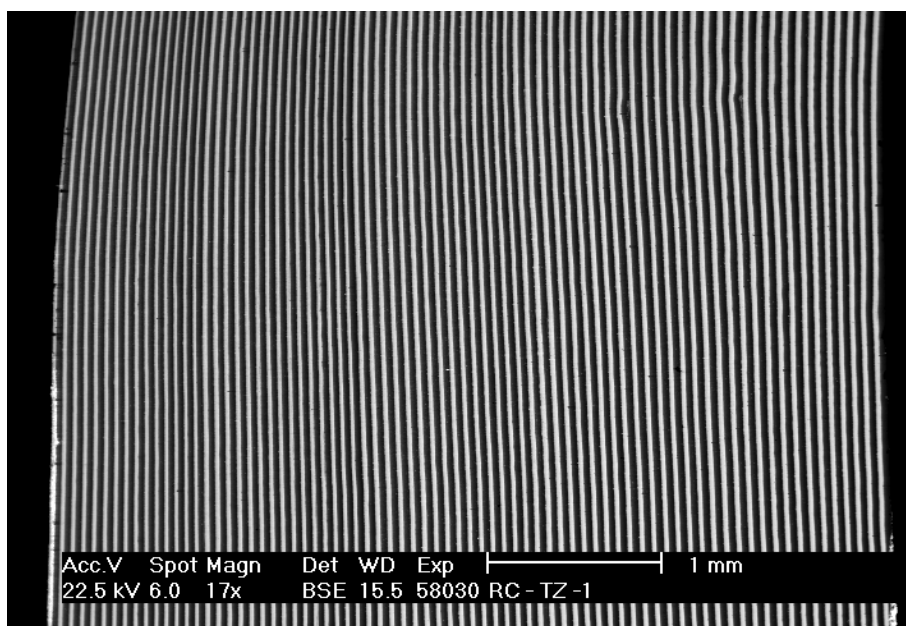
Pomocí takto získaných hodnot tloušťek vrstev h v čase t byly zjištěny parametry a , b z upraveného vzorce [38] pro výpočet tloušťky depozitu:

$$h = a \cdot (1 - e^{-b \cdot t}), \quad (17)$$

Následně byla vytvořena tabulka s požadovanými tloušťkami vrstev h_{vrst} a společně s nimi byly doplněny vhodné přepočítané časy depozice t_{dep} . Časy pro depoziční přírůstky t_{dep} byly vypočteny ze vzorce:

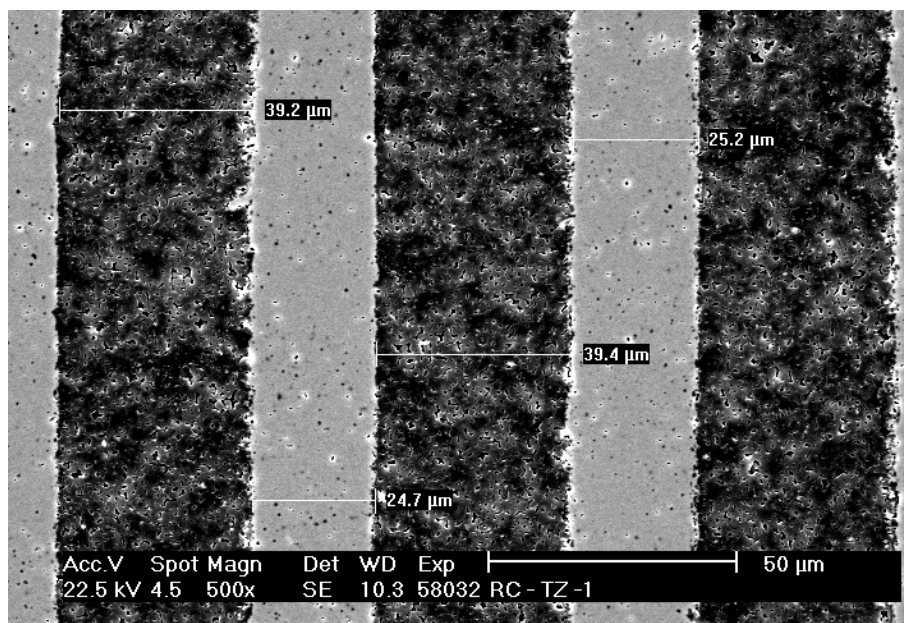
$$t_{dep} = \frac{\ln(1 - \frac{h_{vrst}}{a})}{b}. \quad (18)$$

Přerušovanou depozicí a přesouváním elektrod mezi celami obsahující odlišný keramický materiál mohl být vytvořen pravidelný keramický kompozitní materiál uvedený na Obr 34.



Obr. 34 Mikrostruktura keramického kompozitního materiálu pořízená na SEM.

Na Obr 34 se střídá pravidelně 75 vrstev Al_2O_3 (tmavé) a 75 vrstev ZrO_2 (bílé). Hadraba a kol. [4] ve své práci vytvořil podobný kompozit z podobných materiálů skládající se z 59 vrstev. Z jeho výsledků je zřejmé, že při překročení určité tloušťky ($60\text{ }\mu\text{m}$) ZrO_2 vrstvy dochází ve dvoukomponentním systému ke vzniku trhlin ve vrstvách ZrO_2 objevujících se ve fázi schnutí depozitu (oblé trhliny) po skončení nanášení a při slinování (ostré trhliny). Následně depozici zopakoval s kratšími depozičními časy pro jednotlivé vrstvy a získal kompozit bez trhlin v ZrO_2 vrstvách o šíři menších než $50\text{ }\mu\text{m}$. Z tohoto důvodu byly zvoleny tloušťky nanášených materiálů pod $50\text{ }\mu\text{m}$, aby se neiniciovala mezi vrstvami pnutí větší než je soudržnost materiálu, která by způsobila v tělese vznik a šíření trhlin. Vrstvy byly po slinutí dobře uspořádané a rozhraní pevné. Bylo provedeno informační měření tloušťky vrstev podle Obr. 35 z něhož vyplývá, že tloušťky vrstev stejného typu materiálu byly stejné (pro Al_2O_3 cca $39,3\text{ }\mu\text{m}$ a pro ZrO_2 cca $24,9\text{ }\mu\text{m}$).



Obr. 35 Měřené tloušťky vrstev materiálů Al_2O_3 a ZrO_2 na SEM fotografii.

Jelikož bylo toto měření provedeno jen v jednom místě zkoumaného vzorku, nemůže se brát jako validní výsledek pro celý průřez a má charakter pouze informační. Lepších výsledků by přineslo proměření všech tlouštěk ve směru kolmém na vrstvy po celé šíři depozitu. Takové měření by přineslo užitečnou informaci o správnosti zvolené kinetiky a mohlo by sloužit k upřesnění celého procesu výroby.

Z Obr 34 je možné prostým okem určit, že se rozměry jednotlivých vrstev v případě ZrO_2 mírně snižují. Toto zmenšení síly vrstev bylo před slinováním měřeno pomocí světelného mikroskopu na vyžíhaném vzorku a pohybovalo se v řádu mikrometrů. V případě Al_2O_3 byl tento jev také pozorován, ale nebyl již tak značný. To mohlo být způsobeno možnostmi přípravy celého experimentu výroby vrstevnatého kompozitu. Před začátkem depozice byl připraven jistý objem suspenzí, který byl však po začátku depozice míchán pouze mechanicky. Z důvodů sedimentace keramických částic došlo k nežádoucímu posunu kinetických křivek a tedy i k nižší výtěžnosti suspenze při tvorbě aktuální vrstvy. Tím došlo k ukládání nižšího počtu keramických částic do vrstev a tedy i k nesplnění původního požadavku na jednotnou tloušťku.

Závěrem lze konstatovat, že kvalitní popsání kinetiky pro jednosložkový depozic Al_2O_3 a ZrO_2 hraje majoritní roli při tvorbě vrstevnatého kompozitu s rovnoměrným uspořádáním vrstev o stejných tloušťkách. Tato snaha ovšem sebou nese problémy zachování

stejně uniformity a kvality výsledného depozitu. V našem případě by bylo dalším krokem zlepšení technologie přípravy suspenzí s cíleným dosažením stejných šířek vrstev v celém průřezu. K tomu by jednoduše přispělo dodatečné míchání v ultrazvukovém poli spojené s mícháním mechanickým.

7. ZÁVĚR

Byla zpracována teoretická literární stať na téma vrstevnaté keramické materiály zahrnující popis keramických materiálů a metodiky nanášení keramických vrstev. Následně byly prostudovány významné zahraniční publikace se zřetelem kladeným zejména na depoziční metodu elektroforetické depozice a zpracovány do literární rešerše.

Byla navržena metodika přímého měření hmotnosti depozitu pro přesný popis kinetiky jednosložkových materiálů, která byla konfrontována s metodou měření tloušťky depozitu a následně se využila při tvorbě vrstevnatého kompozitního materiálu.

Byla popsána teoretická závislost kinetiky elektroforetické depozice a srovnána s experimentálními daty. Zjištěný rozdíl závislostí, byl pomocí diskutovaných a dodatečně upravených vstupních podmínek úspěšně vysvětlen. Dále byla vysvětlena příčina poklesu napětí při depozici vlivem změny odporu systému.

Byla připravena řada elektroforetických depozic s cílem lépe popsat kinetiku elektroforetické depozice při různých konstantních proudech. Bylo provedeno hodnocení depozitů získaných elektroforetickou depozicí z hlediska výsledné hustoty po žihání a po procesu slinování. Rtuťovou porozimetrií byla změřena maximální a nejčtenější hodnota velikosti pórů. Rovněž byly provedeny série měření tvrdosti a získané hodnoty srovnány s danými elektrickými podmínkami připravených depozic. Byl zjištěn pokles tvrdosti s rostoucím proudem, což ve shodě měřím hustoty ukázalo na nižší stupeň uspořádanosti struktury při vyšších rychlostech ukládání částic v hutný nevodivý depozit.

Pomocí podrobných poznatků o funkci kinetiky keramických materiálů za konstantního proudu $I=5$ mA byl připraven vrstevnatý keramický kompozitní materiál se sto padesáti střídajícími se vrstvami. Tyto vrstvy byly vytvořené opakovaně přerušovanou depozicí v suspenzích z keramických materiálů na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 .

Metodou elektroforetické depozice byly vytvořeny následující konkrétní výsledky:

- Vývoj metody přímého měření hmotnosti nanesené vrstvy v průběhu elektroforetické depozice.
- Byla popsána kinetika jednosložkových materiálů na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 , se zahrnutím vlivů klesající pohyblivosti částic (z důvodů vysoké koncentrace částic a jejich vzájemných interakcí) a posouzení nevratné sedimentace koagulovaných částic v depoziční suspenzi.
- Pomocí Ohmova zákona byl vysvětlen pokles napětí při depozici pomocí měření odporů, který vytváří nevodivá keramická vrstva R_{dep} na elektrodě a odpor suspenze R_{susp} , jenž je vytvářen růstem vodivosti suspenze.
- Bylo provedeno měření hustoty, porozity a tvrdosti na depozitech vytvořených při různých elektrokinetických podmínkách. Měřením byl zjištěn vyšší stupeň uspořádanosti struktury pro nízké proudy, což při měření tvrdosti znamenalo zvýšení tvrdosti pro Al_2O_3 o cca 400 HV5 v porovnání s měřením hustoty ρ_{slin} na stejných vzorcích, kde hustota stoupla pouze o necelých 0,4%.
- Zdokonaleným popisem kinetiky elektroforetické depozice pro jednosložkové depozice Al_2O_3 a ZrO_2 byl vytvořen kompozitní vrstevnatý keramický materiál s definovanou tloušťkou vrstev po slinutí.

8. LITERATURA

- [1] PTÁČEK, L.; a kolektiv.: *Nauka o materiálu II.* 2. vyd. Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [2] NICHOLSON, P. S.; Sarkar, P.: Ceramic/ceramic laminates by electrophoretic deposition: potentially strong, tough ceramics. Advanced ceramics for structural and tribological applications. In *Proceedings of the international symposium on advanced ceramics for structural and tribological applications, August 20–24, 1995*. Vancouver, BC, 475–81 s.
- [3] BOCCACCINI A. R.; Kaya, C.; Chawla, K. K.: Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review. *Composites Part A. Appl. Sci. Eng.*, 32, 2001, 997 – 1006 s.
- [4] HADRABA, H.; Maca, K.; Cihlar, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia II. Two-component systems. *Ceram. Int.*, 30, 2004, 853–63 s.
- [5] KRATOCHVÍL B., Švorčík V., Vojtěch D.: *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. 41 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [6] BOSE, G. M., *Phil. Trans. Roy Soc.*, 43, 419, 1745 s.
- [7] HAMAKER, H. C.: Formation of deposit by electrophoresis, *Trans. Fara. Soc.*, 36, 1940, 279–287 s.
- [8] HAMAKER, H. C., Verwey, E. J. W.: The role of the forces between the particles in electrode position and other phenomena, *Trans. Fara. Soc.*, 36, 1940, 180–185 s.
- [9] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html
- [10] VOJUCKIJ, S. S.: *Kurs koloidní chemie*, SNTL, Praha, 1984, 397 s.
- [11] KRISHNA RAO, D.U.; Subbarao, E. C.: Electrophoretic deposition of magnesia, *Cer. Bull.*, 58, 1979, 467 – 469 s.
- [12] ZHAO, C.; Vleugels, J.; Vandeperre, L.; Basu, B.; Van Der Biest, O.: Z-TZP/Ce-TZP functionally graded composite, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, 1998, 1453 – 1455 s.
- [13] BASU, R. N.; Randall, C. A.; Mayo, M. J.: Fabrication of dense zirconia film for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2001, 33 – 40 s.
- [14] NAGAI, M.; Yamashita, K.; Umegaki, T.; Takuma, Y.: Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 253 – 255 s.
- [15] BOUYER, F.; Foissy, A.: Electrophoretic deposition of silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999, 2001 – 2010 s.
- [16] KAWAI, Ch.; Wakamatsu, S.: Fabrication of C/SiC composites by an electrodeposition/sintering method and the control of the properties, *J. Mater. Sci.*, 31, 1996, 2165 – 2170 s.
- [17] UCHIKOSHI, T.; Ozawa, K.; Hatton, B. D.; Sakka, Y.: Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspension by electrophoretic deposition, *J. Mater. Res.*, 16, 2001, 321 – 324 s.
- [18] ZHITOMIRSKI, I.: Cathodic electrophoretic deposition of diamond particles, *Materials Letters*, 37, 1998, 72 – 78 s.

- [19] NISHIMORI, H.; Tatsumisago, M.; Minami, T.: Heat-treatment effect of dispersed particles on the preparation of thick silica films by using electrophoretic sol-gel deposition, *J. Mater. Sci.*, 31, 1996, 6529 – 6533 s.
- [20] HASEGAWA, K.; Nishimori, H.; Tatsumisago, M.; Minami, T.: Effect of poly(acrylic acid) on the preparation of thick silica films by electrophoretic sol-gel deposition of re-dispersed silica particles, *J. Mater. Sci.*, 1998, 1095 – 1098 s.
- [21] HARBACH, F.; Nienburg, H.: Homogenous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions – I. Basic concepts and application to zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1998, 675 – 683 s.
- [22] HARBACH, F.; Nienburg, H.: Homogenous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions – II. Beta-alumina and concepts for industrial production, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1998, 685 – 692 s.
- [23] FERRARI, B.; Sánchez-Herencia, A. J.; Moreno, R.: Aqueous electrophoretic deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ layered ceramics, *Materials Letters*, 35, 1998, 370 – 374 s.
- [24] FERRARI, B.; Moreno, R.: Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, 549 – 556 s.
- [25] FERRARI, B.; Moreno, R.; Sarkar, P.; Nicholson, P. S.: Electrophoretic deposition of MgO from organic suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2000, 99 – 106 s.
- [26] NOBRE, M. A. L.; Castro, R. H. R.; Gouvea, D.: Engineering surface and electrophoretic deposition of SiC powder, *Materials letters*, 50, 2001, 115 – 119 s.
- [27] SOH, D.; Shan, Y.; Park, J.; Li, Y. Cho, Y.: Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis, *Physica C:Superconductivity*, 337, 2000, 44 – 48 s.
- [28] LINDNER, F.; Feltz, A.: Thin layer NTC semiconductor ceramic on NiMn_2O_4 and $\text{Zn}_z\text{NiMn}_{2-z}\text{O}_4$ ($z = 1/3, 2/3$), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11, 1993, 269 – 274 s.
- [29] PENG, Z.; Liu, M.: Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia films on porous $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM) substrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2001, 283 -288 s.
- [30] ISHIHARA, T.; Shimose, K.; Kudo, T.; Nishiguchi, H.; Akbay, T.; Takita, Y.: Preparation stabilized zirconia thin films on strontium-doped LaMnO_3 cathode substrates via electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, 1921 – 1927 s.
- [31] DALZELL, W. J.; Clark D. E.: Thermophoretic and electrophoretic deposition of sol – gel composite coatings, *Ceram. Eng. And Sci. Proc.*, 7, 1986, 1014 – 1026 s.
- [32] KAYA, C.; Boccaccini, A. R.; Chawla, K. K.: Electrophoretic deposition forming of nickel-coated-carbon-fiber-reinforced borosilicate-glass-matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, 1885 – 1888 s.
- [33] ZHAO, S. Y.; Lei, S. B.; Chen, S. H.; Ma, H. Y.; Wang, S. Y.: Assembly of two-dimensional ordered monolayers of nanoparticles by electroforetic deposition, *Colloid Polym. Sci.*, 278, 2000, 682 – 686 s.
- [34] KAYA, C.; Kaya, F.; Boccaccini A. R.; Chawla, K. K.: Fabrication and karakterisation of Ni-coated carbon fibre-reinforced alumina ceramic matrix composites using electroforetic deposition, *Acta Mater.*, 49, 2001, 1189 – 1197 s.
- [35] KAWACHI, M.; Sato, N.; Suzuki, E.; Ogawa, S.; Noto, K.; Yoshizawa, M.: Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ films by electrophoretic deposition technique, *Physica C:Superconductivity*, 375 – 360, 2001, 1023 – 1026 s.
- [36] LAI, L.; Chen, D.; Huang, T.: Preparation and characterization of Ti-supported nanostructured Pt electrodes by electrophoretic deposition, *Mat. Res. Bull.*, 36, 2001, 1049 – 1055 s.
- [37] JIN, Y.; Zhang, B.; Yang, S.; Wang, Y.; Chen, J.; Zhang, H.; Huang, Ch.; Cao, Ch.; Chang, R. P. H.: Room temperature UV emission of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films, *Solid State Communications*, 119, 2001, 409 – 413 s.

- [38] MACA, K.; Hadraba, H.; Cihlar, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia I. Single-component systéme, *Ceram. Int.*, 30, 2004, 843–52 s.
- [39] HADRABA, H.; Klimes, J.; Maca, K.: Crack propagation in layered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites prepared by electrophoretic deposition, *J. Mater. Sci.*, 42, 2007, 6404 – 6411 s.
- [40] TABELLION, J.; Clasen, R.: Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advances ceramics and glasses-applications, *J. Mater. Sci.*, 39, 2004, 803 – 811 s.
- [41] BESRA, L.; Liu, M.: A review on fundamentals and aplications of electrophoretics deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, 52, 2007, 1 – 61 s.
- [42] ČSN EN 623-2 (72 7512). Praha: Český normalizační institut, c1995, 11 s.
- [43] ČSN EN 993-1 (72 6020). Praha: Český normalizační institut, c1996, 10 s.

9. SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN A ZKRATEK

Veličiny

$d_{stř}$ [mm]	střední průměr částic
d [mm]	vzdálenost elektrod
β [m ² /g]	měrný povrch
d [mm]	vzdálenost elektrod
E [V·m ⁻¹]	intenzita elektrického pole
h [mm]	tloušťka vrstvy
h_{vrst} [mm]	tloušťka vrstvy pro kompozitní materiál
m_{dep} [g]	celková hmotnost depozitu
m_{ker} [g]	hmotnost keramiky v depozitu
m_{kap} [g]	hmotnost kapalné složky v depozitu
μ [m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	elektroforetická pohyblivost částic
ρ_{dep} [g·cm ⁻³]	měrná hmotnost depozitu
ρ_{ker} [g·cm ⁻³]	měrná hmotnost keramiky v depozitu
ρ_{rel-g} [%]	relativní měrná hmotnost keramiky v neslinutém stavu (green density)
ρ_{kap} [g·cm ⁻³]	měrná hmotnost kapalné složky suspenze
S [cm ²]	účinná plocha elektrody
t [min]	doba depozice
t_{dep} [min]	doba depozice pro kompozitní materiál
V_{dep} [mm ³]	celkový objem depozitu
V_{ker} [mm ³]	objem keramiky v depozitu
V_{kap} [mm ³]	objem kapalné složky v depozitu
v [m·s ⁻¹]	rychlost pohybu částic

Zkratky

EPD	elektroforetická depozice
YSZ	yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý
SOFC	kyslíkový palivový článek
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
TEM	transmisní elektronový mikroskop