

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING



ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

AUTOR PRÁCE Ing. DANIEL DRDLÍK

POKROČILÉ HETEROSTRUKTURNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY
ADVANCED HETEROSTRUCTURED CERAMIC MATERIALS

EDICE

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

OBOR
ŠKOLITEL
ŠKOLITEL SPECIALISTA
OPONENTI

Fyzikální a materiálové inženýrství
prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.
prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.
doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

DATUM OBHAJOBY

KLÍČOVÁ SLOVA

Pokročilá keramika, elektroforetická depozice, kompozitní keramické materiály

KEY WORDS

Advanced ceramics, electrophoretic deposition, composite ceramic materials

Disertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu FSI VUT v Brně,
Technická 2, 616 69 Brno.

© 2013 Daniel Drdlík

ISBN 978-80-214-

ISSN 1213-4198

OBSAH

1. ÚVOD	4
2. CÍLE PRÁCE.....	5
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	6
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	8
4.1 Elektrokinetické chování isopropanolových disperzí obsahující Al_2O_3 nebo ZrO_2 částice stabilizované kyselinami nebo zásadami	8
4.2 Vliv aniontové stabilizace na elektroforetickou depozici jednosložkových materiálů	11
4.3 Kinetika EPD jednosložkových materiálů	14
4.4 Příprava vícesložkových keramických materiálů	16
4.5 Studium fyzikálních a mechanických vlastností keramických laminátů.....	18
5. ZÁVĚR	22
6. LITERÁRNÍ ODKAZY	23
CURRICULUM VITAE	25
ABSTRAKT.....	27

1. ÚVOD

Vícesložkové (heterostrukturní) keramické materiály jsou obecně známy jako kompozity. Příkladem takových kompozitů mohou být funkčně gradientní materiály (FGM). Skupina funkčně gradientních materiálů byla představena v Japonsku koncem 80. let [1] a zpočátku významně studována z hlediska aplikačního potenciálu na poli vesmírného inženýrství [2]. Jedná se o kombinaci dvou materiálů plynule přecházejících jeden do druhého, tj. s gradientním strukturním a obvykle i chemickým složením. Jinou významnou skupinou keramických kompozitů jsou materiály, které svými vlastnostmi dosahují různým stupněm uspořádání „výztužného“ materiálu v matici. Touto skupinou materiálů jsou vláknové kompozitní materiály. Z historického pohledu býval tento typ materiálů nejrozšířenější v lodní dopravě, kde u menších plavidel byly dřevěné trupy lodí nahrazeny kompozitem složeným z výztužné tkaniny (skelné vlákno) a spojitě poddajné matrice (polyesterová pryskyřice) z důvodu snížení hmotnosti celého plavidla [3]. V případě pokročilých keramických materiálů se spíše než na hmotnost klade důraz na vylepšení lomové houževnatosti matrice [3]. Důležitou a vědecky velmi zajímavou skupinu vícesložkových materiálů tvoří keramické vrstevnaté materiály (lamináty). Tyto materiály jsou tvořeny jednotlivými vrstvami dvou a více materiálů s rozdílnými fyzikálními, mechanickými, chemickými nebo třeba elektrickými vlastnostmi. Z hlediska vědeckých experimentů se nejčastěji setkáme s vylepšováním a studiem základních mechanických charakteristik (pevnosti v ohybu, lomové houževnatosti, modulu pružnosti) binárních laminátů. Tohoto cíle nemusí být dosaženo pouze změnou fyzikálních vlastností jednoho z materiálů, ale také vhodným počtem a designem tloušťky jednotlivých vrstev. Podle typu spojení vrstev rozeznáváme lamináty se slabě [4] a pevně [5] vázanými vrstvami. Oba dva typy laminátů vykazují rozdílné projevy chování pod zatížením a řada vědeckých prací se zabývá studiem vnitřních napětí [6-8], které v laminátech vznikají po vysokoteplotním zpracování.

Efektivní metodou přípravy vícesložkových keramických materiálů je elektroforetická depozice (EPD). Jedná se o metodu tvarování keramických polotovarů ze stabilních disperzí pomocí elektrického pole. Elektroforetická depozice je fyzikálně-chemický děj, kdy dochází ke vzniku keramických těles ze stabilních koloidních suspenzí pomocí stejnosměrného elektrického pole. Elektroforetická depozice se skládá ze dvou dějů. Prvním z nich je elektroforéza, což je pohyb povrchově nabitých částic v elektrickém poli, druhým dějem je depozice. Pojmem depozice je vyjádřeno ukládání částic do hutné vrstvy na depoziční elektrodě za přispění přitažlivých van der Waalsových sil [9]. Velmi důležitou podmínkou elektroforetické depozice je znalost stabilizace a elektrokinetického chování disperzí. Elektroforetickou depozicí lze nanášet na vodivé substráty keramické částice v širokém rozsahu velikostí od nanometrických rozměrů až po částice s rozměry v řádu mikrometrů. Depozity pak mohou být podle typu aplikace designovány ve formě nanovrstev [10] nebo mohou mít tloušťku až několika milimetrů [11]. Variabilita této metody také spočívá v jednoduchosti získání finálního tvaru dílce, který je dán tvarem depoziční elektrody [12] nebo jen jeho částí [13]. Snadná kontrola elektroforetického děje umožňuje připravovat pokročilé keramické materiály pro různé druhy aplikací: supravodivé materiály [14], součásti palivových [15] a solárních [16] článků, součásti fúzních reaktorů [17], biomateriály [18], senzory [19] nebo membrány [20]. Touto metodou se připravují pokročilé keramické jednosložkové materiály [11], funkčně gradientní materiály [21, 22], vláknové kompozitní materiály [23, 24] nebo lamináty [8, 11, 15, 25].

2. CÍLE PRÁCE

Cílem této disertační bylo popsat mechanismus stabilizace amfoterních oxidů (Al_2O_3 a ZrO_2) pomocí kyselin a zásad v isopropanolovém prostředí a studium použití připravených disperzí pro elektroforetickou depozici jednosložkových a vícesložkových keramických materiálů s následnou charakterizací jejich fyzikálně-mechanických vlastností.

Řešení tohoto cíle bylo rozděleno do následujících kroků:

- Studium elektrokinetického chování isopropanolových disperzí obsahující Al_2O_3 nebo ZrO_2 stabilizované kyselinami nebo zásadami.
- Studium vlivu aniontové stabilizace na elektroforetickou depozici a hodnocení fyzikálních a mechanických vlastností jednosložkových materiálů.
- Studium kinetiky elektroforetické depozice jednosložkových materiálů.
- Příprava a optimalizace přípravy vícesložkových keramických materiálů.
- Studium fyzikálních a mechanických vlastností vícesložkových materiálů připravených metodou EPD.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály

Pro studium mechanismu stabilizace a přípravu keramických depozitů pomocí elektroforetické depozice byly použity amfoterní oxidy na bázi oxidu hlinitého (Al_2O_3 , RC HPDBM, Malakoff, Ind., USA) a oxidu zirkoničitého (ZrO_2 , TZ-3YS-E, Tosoh, Japonsko) stabilizovaného 3 mol% Y_2O_3 . Shrnutí použitých keramických materiálů se zjištěnými fyzikálními hodnotami je přehledně ukázáno v Tabulce 1.

Tabulka 1 Keramické materiály použité pro elektroforetickou depozici.

Materiál	Výrobce	Označení	Měrný povrch [m^2/g]	Střední velikost částic [nm]
Al_2O_3	Malakoff, Ind.	RC HPDBM	7,4	500
ZrO_2	Tosoh	TZ-3YS-E	6,6	140

V keramických disperzích jako rozpouštědlo sloužil isopropanol (p.a., Lachner, Česká republika). Pro studium stabilizace jednotlivých amfoterních oxidů v isopropanolových disperzích byly použity kyselé a zásadité stabilizátory. Zvolené typy stabilizátorů, jejich označení a čistota jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 2.

Tabulka 2 Typy zvolených stabilizačních činidel.

	Název	Označení	Výrobce	Čistota
<i>Kyseliny</i>	Kyselina monochloroctová	MCAA	Aldrich, Německo	p.a.
	Kyselina dichloroctová	DCAA	Merck, Německo	p.a.
	Kyselina trichloroctová	TCAA	Merck, Německo	p.a.
	Kyselina sírová	SA	ML Chemica, ČR	p.
<i>Zásady</i>	Diethanolamin	DEA	Penta, ČR	p.a.
	Triethanolamin	TEA	Lachema, ČR	p.a.
	Piperidin	PIP	Lachema, ČR	p.

Disperze – složení

Disperze sloužící pro měření elektrokinetických vlastností byly složeny z 15 hm.% Al_2O_3 nebo ZrO_2 , kyseliny nebo zásady (viz Tabulka 2) v množství 0, 0,85, 1,7, 4,25, 12,75, 21,25 hm.% a isopropanolu. Disperze byly použity pro hodnocení vlivu kyselého stabilizátoru na elektroforetickou depozici. Suspenze použité v následných experimentech pro popis kinetiky, účinnosti EPD, hodnocení vlastností depozitů a přípravu vícesložkových keramických materiálů (laminátů) se výlučně skládaly z 15 hm.% Al_2O_3 nebo ZrO_2 , 12,75 hm.% kyseliny monochloroctové a 72,25 hm.% isopropanolu.

Elektroforetická depozice

Do elektroforetické cely bylo umístěno 80 ml disperze. Následně byly do disperze ponořeny dvě elektrody připojené ke stabilizovanému zdroji stejnosměrného proudu (E815, Consort, Belgie). Vertikální metoda elektroforetické depozice probíhala v konstantním elektrickém poli o velikosti $I = 5 \text{ mA}$ mezi elektrodami vyrobenými z korozivzdorné oceli s vyleštěným povrchem o účinné ploše $S = 18,7 \text{ cm}^2$. Vzdálenost obou elektrod od sebe byla $d = 26 \text{ mm}$. Aby byla zajištěna stabilita částic v suspenzi, byla depozice každých 5 min zastavena a suspenze v elektroforetické cele důkladně mechanicky promíchána. Současně bylo pro zjištění kinetického chování elektroforetické depozice využito metody přímého vážení depozitu na elektrodě v roztoku stabilizátoru a rozpouštědla.

Depozice vícesložkových keramických materiálů

Keramické lamináty byly připraveny stejným způsobem jako jednosložkové keramiky. Střídání jednotlivých vrstev Al_2O_3 a ZrO_2 v laminátu bylo při EPD docíleno přesouváním depoziční elektrody z disperze obsahující oxid hlinitý do disperze obsahující oxid zirkoničitý, které byly stabilizovány příslušnou kyselinou nebo bází. V rámci experimentů byla studována vnitřní napětí v keramických laminátech, a proto byly připraveny lamináty s rozdílnou tloušťkou vrstev v poměru 1:1, 2:1, 1:2.

Hodnocení vlastností připravených keramických materiálů

Hodnoty hustot připravených depozitů po žíhání byly stanoveny metodou nasákavosti. Hustoty po slinování byly změřeny Archimédovou metodou dvojího vážení ve vodě [26].

Vickersova tvrdost byla na jednosložkových materiálech měřena pomocí instrumentovaného tvrdoměru (Z2.5, Zwick/Roel, Německo) použitím zátěžné síly o velikosti $F=49 \text{ N}$ (5 kg).

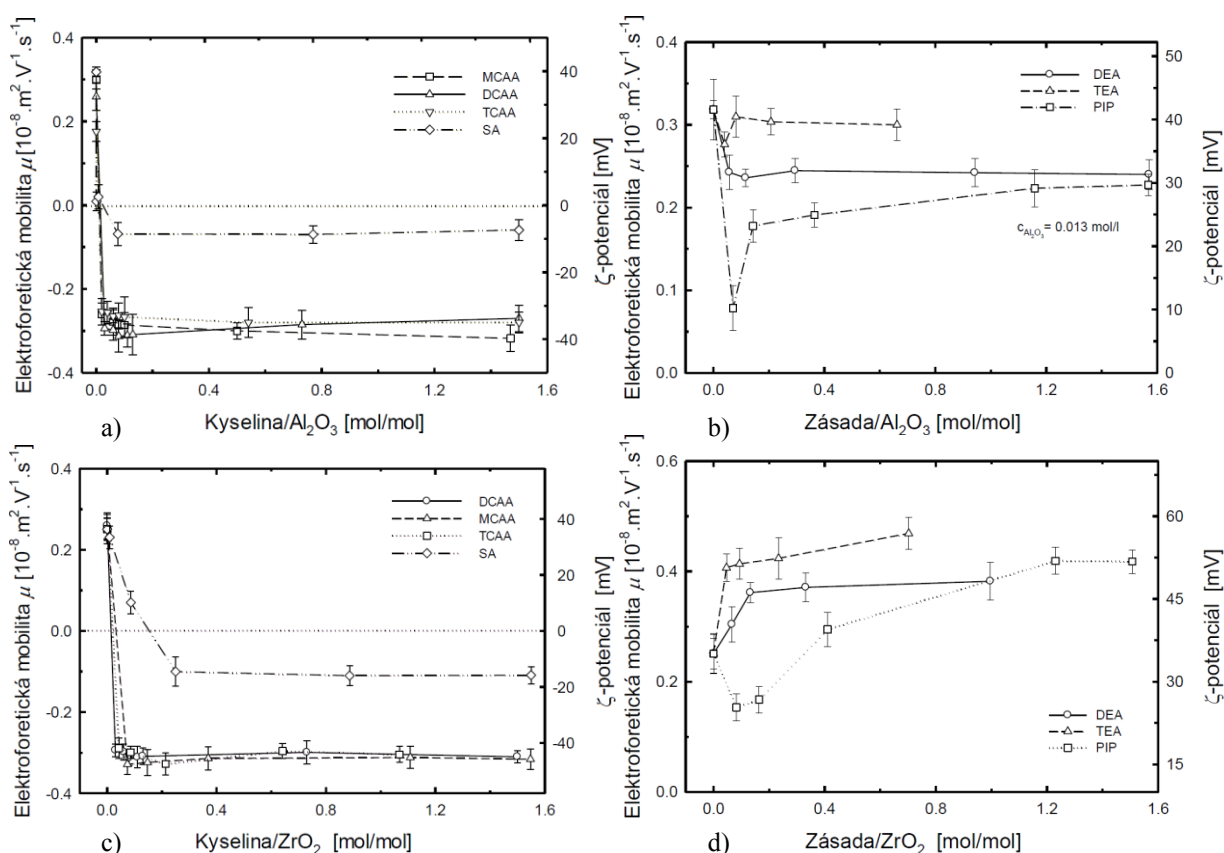
Průběh slinování a koeficienty tepelné roztažnosti keramických laminátů byly měřeny vysokoteplotním dilatometrem (L75/50, Linseis, Německo). Měření relativního smrštění v závislosti na čase a teplotě slinování probíhalo ve třech směrech: směry x a y byly rovnoběžné s rovinným uspořádáním vrstev, zatímco směr z byl na vrstvy kolmý.

Na keramických laminátech s celkovým počtem vrstev v rozmezí 100 až 150 byl nejprve měřen modul pružnosti nedestructivní frekvenčně rezonanční metodou (MK5, Grindsonic, J. W. Lemmens N. M., Belgie). Tříbodový ohyb (vzdálenost podpor 10 mm) provedený na stroji Z050 (Zwick/Roell, Německo) sloužil k určení ohybové pevnosti podle EN 843-1 se zátěžnou rychlostí $50 \mu\text{m/min}$. Čtyřbodový ohyb na (vzdálenost vnějších podpor 10 mm a vnitřních 5 mm) standardních a modifikovaných tělesech (vrub skloněn o 12° vůči normále) byl použit pro studium šíření trhliny a lomové houževnatosti při zátěžné rychlosti $20 \mu\text{m/min}$.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 ELEKTROKINETICKÉ CHOVÁNÍ ISOPROPANOLOVÝCH DISPERZÍ OBSAHUJÍCÍ Al_2O_3 NEBO ZrO_2 ČÁSTICE STABILIZOVANÉ KYSELINAMI NEBO ZÁSADAMI

Počátečním tématem bylo studium elektrokinetického chování isopropanolových disperzí obsahujících oba typy keramických materiálů (Al_2O_3 a ZrO_2), které byly stabilizovány vybranými kyselinami nebo zásadami. Studium bylo zaměřeno na kvalitativní popis stabilizačních účinků jednotlivých kyselin nebo zásad pomocí měření ζ -potenciálů [mV], elektroforetické mobility μ [$10^{-8} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] a elektrické vodivosti γ [$10^{-4} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]. Pro tato měření byl připraven soubor zředěných disperzí, ve kterých byla měřena elektroforetická mobilita μ a z těchto hodnot byly následně získány údaje o velikosti ζ -potenciálu.



Obr. 1a-d) Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) Al_2O_3 (a, b) nebo ZrO_2 (c, d) částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 nebo ZrO_2 (a, c) nebo zásada/ Al_2O_3 nebo ZrO_2 (b, d) (MCAA-kyselina monochlorooctová, DCAA-kyselina kyselina dichlorooctová, TCAA-kyselina trichlorooctová, SA-kyselina sírová, DEA-diethanolamin, TEA-triethanolamin, PIP-piperidin).

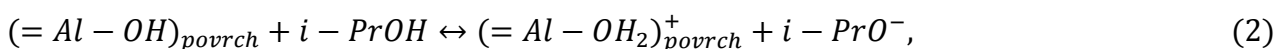
Na Obr. 1a,c) je uvedena závislost elektroforetické mobility μ a ζ -potenciálu Al_2O_3 nebo ZrO_2 částic v isopropanolu na obsahu kyseliny MCAA, DCAA, TCAA a SA. ζ -potenciál Al_2O_3 nebo ZrO_2 částic v isopropanolu měl kladnou hodnotu + 42 mV, resp. +33 mV. Přítomnost MCAA, DCAA a TCAA v isopropanolové disperzi Al_2O_3 nebo ZrO_2 částic se projevila změnou kladného

ζ -potenciálu Al_2O_3 i ZrO_2 částic na záporný již při molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 (ZrO_2)>0,1. Tento ζ -potenciál byl pro zmíněné kyseliny téměř konstantní v molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 (ZrO_2)>0,1–1,6 (-37 mV, resp. -45 mV). Také částice Al_2O_3 (ZrO_2) v isopropanolových disperzích stabilizovaných kyselinou sírovou získaly záporný ζ -potenciál -7 mV (-17 mV) při molárním poměru SA/ Al_2O_3 (ZrO_2)>0,1.

Elektroforetické chování isopropanolových disperzí obsahujících Al_2O_3 bez přítomnosti stabilizátoru může být popsáno acidobazickou rovnováhou mezi povrchovými Al-OH skupinami a stopami vody v isopropanolové disperzi podle rovnice:

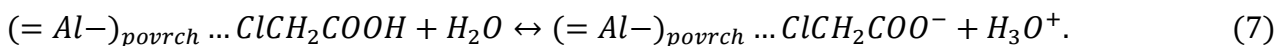
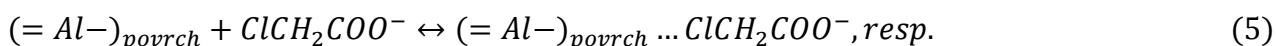
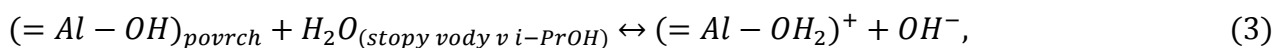


Tato reakce je pravděpodobnější než reakce isopropanolu s povrchem Al_2O_3 podle rovnice:

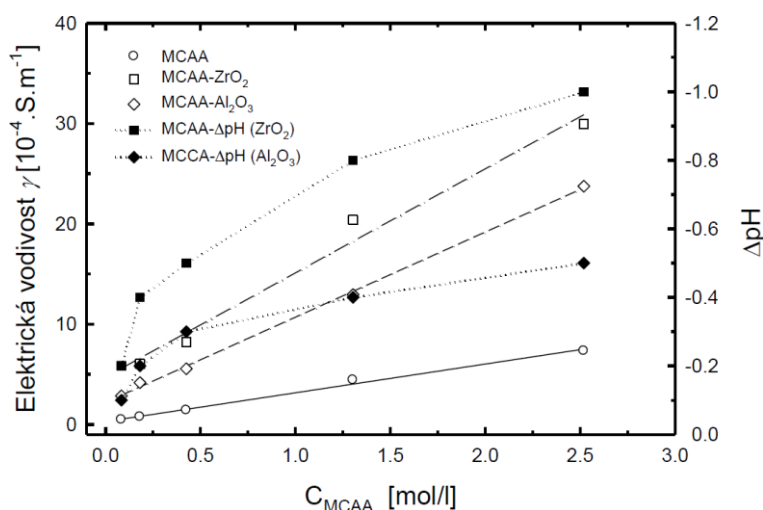


protože disociační konstanta vody je o více než 6 řádů vyšší, než je tomu u isopropanolu [27]. Z tohoto důvodu vznik záporného povrchového náboje Al_2O_3 částic v isopropanolu v přítomnosti vybraných kyselin nebo kladného náboje v přítomnosti zásad souvisí s nízkou relativní permitivitou isopropanolu ($\epsilon_r = 20,1$). Při tak nízké hodnotě ϵ_r nastává výrazná asociace i tzv. silných elektrolytů, tvorba iontových párů, tripletů a multipletů [28]. Tyto jevy způsobují, že silné elektrolyty se stávají slabými (neúplně disociovanými) a disociační konstanty slabých elektrolytů v isopropanolu jsou o mnoho řádů nižší než ve vodném prostředí [27]. Můžeme tedy předpokládat, že vznik záporného povrchového náboje na Al_2O_3 částicích v isopropanolu je výsledkem adsorpčních dějů (donor-akceptorových interakcí) mezi polárním povrchem Al_2O_3 částic a extrémně slabě disociovanými molekulami kyselin a zásad.

Chlorderiváty kyseliny octové interagují s povrchem Al_2O_3 částic pomocí „elektrostérického“ mechanismu, který je podobný chování povrchově aktivních látek založených na hydroxykarboxylových kyselinách a alkylaminech [29]. Chlor deriváty kyseliny octové mají také ve své molekule dvě polární centra: karboxylové skupiny, které mohou disociovat a C-Cl polární skupiny, které dovolují adsorpci chloroctových kyselin na povrch částic oxidových keramik. Tento proces by mohl být pro Al_2O_3 stabilizovaný MCAA schematicky popsán rovnovážnými rovnicemi:



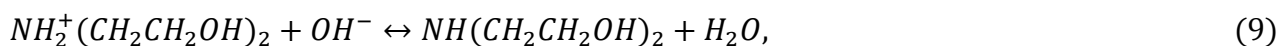
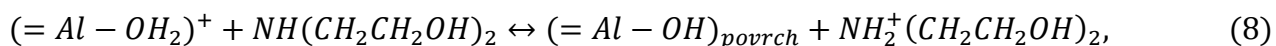
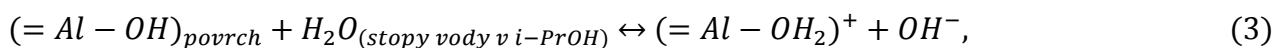
Z rovnic vyplývá, že vedle změny náboje na částicích Al_2O_3 z kladného na záporný, by mělo dojít k uvolnění vodíkových iontů do isopropanolové disperze. Tento děj by se měl projevit růstem elektrické vodivosti disperze, resp. snížením jejího pH. Na Obr. 2 je uvedena závislost elektrické vodivosti a změny pH v isopropanolovém roztoku v závislosti na koncentraci MCAA bez a s přidavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 . Disperze Al_2O_3 částic v isopropanolu s přidavkem MCAA měly vyšší elektrickou vodivost než samotný isopropanolový roztok MCAA. Přídavek Al_2O_3 nebo ZrO_2 do isopropanolového roztoku MCAA vedl také k poklesu pH až o jeden stupeň. Hypotetický mechanismus, který byl navržen pro kyselinu monochloroctovou by mohl platit i pro zbývající tři kyseliny (dichloroctovou, trichloroctovou a sírovou), které také způsobovaly změnu znaménka povrchového náboje na Al_2O_3 částicích v isopropanolu.

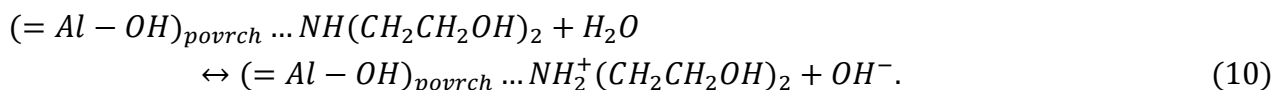


Obr. 2 Závislost elektrické vodivosti a změny pH isopropanolové disperze na koncentraci MCAA bez a s přidavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 .

Elektroforetická pohyblivost Al_2O_3 (ZrO_2) částic v isopropanolových disperzích v přítomnosti diethanolaminu, triethanolaminu a piperidinu je uvedena na Obr. 1b,d). Z Obr. 1b,d) je vidět, že pozitivní náboj částic Al_2O_3 (+42 mV) zůstal pozitivní v celém molárním poměru zásada/ Al_2O_3 (ZrO_2).

V případě isopropanolových disperzí Al_2O_3 obsahujících zásadité látky, je možné popsat jejich interakci s povrchem Al_2O_3 analogickým mechanismem jako interakci kyselin. Molekuly aminoalkoholů obsahují jednu amino-skupinu schopnou disociace a přinejmenším jednu další polární hydroxylovou skupinu schopnou interakce s povrchem částic oxidové keramiky, čímž získají pozitivní náboj. Podobnou elektrostérickou stabilizaci pozitivním nábojem na ZrO_2 částicích v přítomnosti hydroxyaminů v acetylacetonu popsal ve své práci Xu a kol. [30]. Mechanismus interakce diethanolaminu s povrchem Al_2O_3 částice může být popsán rovnicemi:

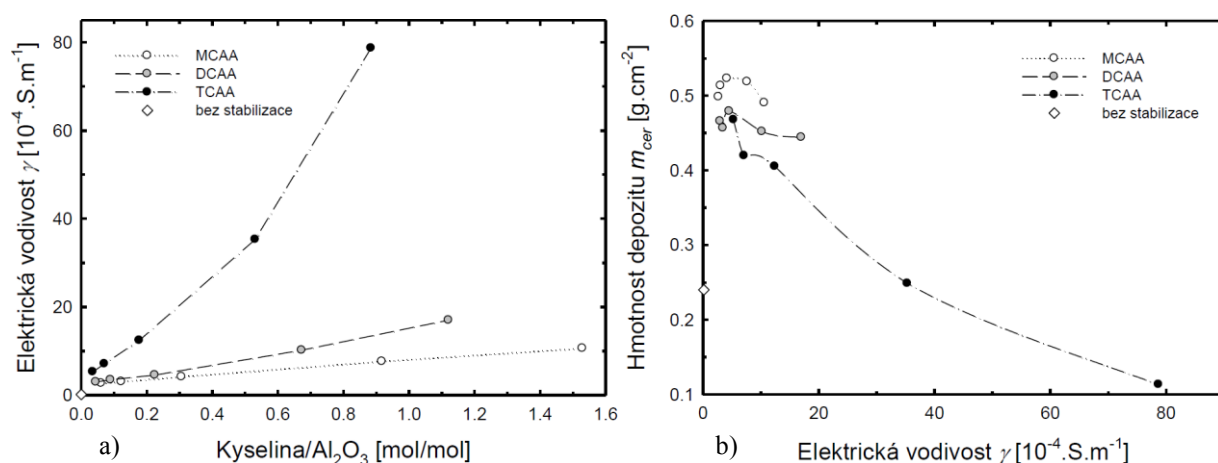




Tyto výsledky byly publikovány v časopise Journal of the European Ceramic Society [31].

4.2 VLIV ANIONTOVÉ STABILIZACE NA ELEKTROFORETICKOU DEPOZICI JEDNOSLOŽKOVÝCH MATERIÁLŮ

Elektroforetická depozice oxidu hlinitého probíhala z isopropanolových disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou (MCAA), dichlorocetovou (DCAA) nebo trichloroctovou (TCAA). Na Obr. 3a) je ukázána závislost elektrické vodivosti disperzí na množství a typu stabilizátoru. U všech tří typů disperzí docházelo se vrůstajícím množstvím MCAA, DCAA nebo TCAA k růstu elektrické vodivosti. Podobné chování disperzí bylo také popsáno v jiných pracích [8, 32]. Nejmenší nárůst elektrické vodivosti byl zaznamenán u MCAA, zatímco k výraznému nárůstu elektrické vodivosti došlo v disperzích stabilizovaných TCAA.

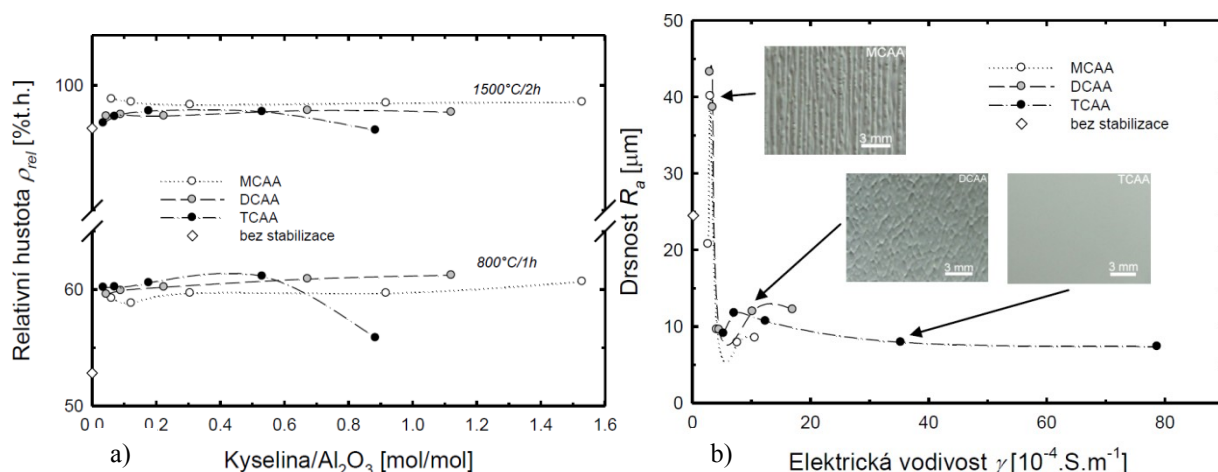


Obr. 3a,b) Závislost elektrické vodivosti disperzí stabilizovaných MCAA, DCAA nebo TCAA na a) molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 a b) výtěžcích elektroforetické depozice.

Na Obr. 3b) je ukázáno, jak elektrická vodivost ovlivňuje elektroforetickou depozici, resp. její výtěžky. Obecně nejvyšších výtěžků bylo dosaženo z disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou a to v celém rozsahu molárních poměrů. Z disperzí stabilizovaných kyselinou dichlorocetovou byly připraveny depozity mající o cca $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ nižší výtěžky než tomu bylo u disperzí stabilizovaných pomocí MCAA. U kyseliny trichloroctové se projevil výrazný pokles výtěžků s rostoucí koncentrací kyseliny v disperzi. S rostoucí koncentrací TCAA v disperzi pravděpodobně docházelo k vysokému zpětnému elektro-osmotickému toku iontů od depoziční elektrody. Z obrázku je patrné, že pro všechny tři kyseliny existuje optimální elektrická vodivost disperze, při které se elektroforetická depozice jeví jako nejúčinnější, což je v souladu s dříve publikovanými výsledky [33].

Na depozitech připravených elektroforetickou depozicí z disperzí s rostoucím množstvím MCAA, DCAA nebo TCAA byla měřena hustota po žihání a slinování ukázaná na Obr. 4a). S rostoucím množstvím kyselého stabilizátoru a tedy i rostoucí elektrické vodivosti disperzí (viz Obr. 3a)) mírně rostla hustota depozitů po žihání všech připravených depozitů. Obecně nejmenší hustoty

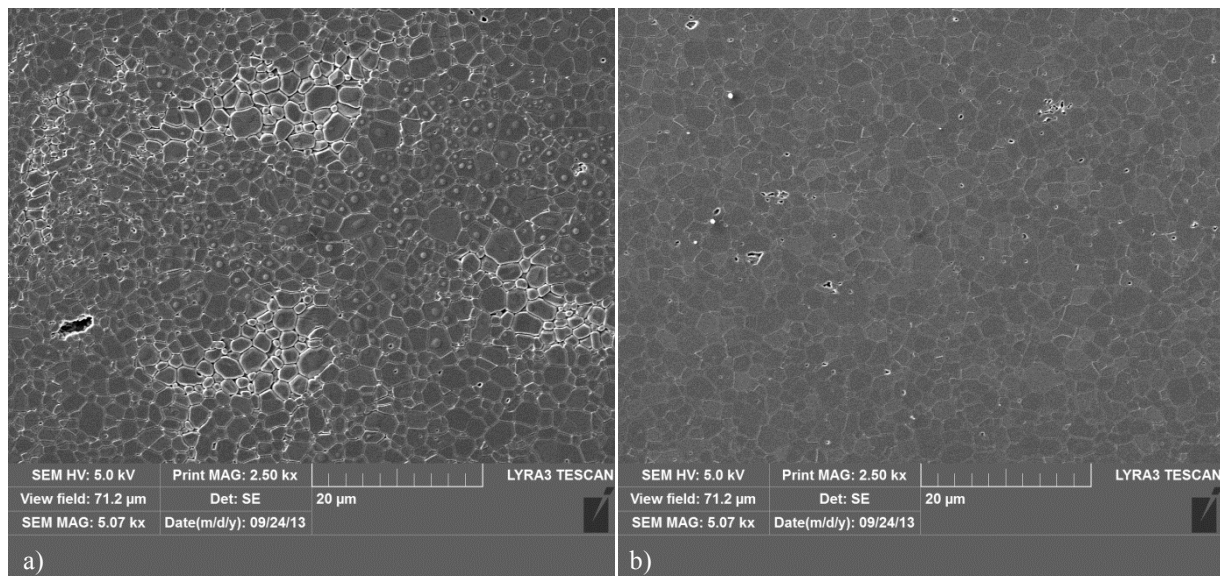
dosáhly depozity připravené z disperzí, které byly stabilizovány MCAA. Naopak největší hustoty po žihání byly zaznamenány u TCAA stabilizovaných depozitů po EPD.



Obr. 4a,b) Závislost a) žíhané a slinuté hustoty depozitů na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 a b) vliv elektrické vodivosti disperzí na drsnost povrchu depozitů.

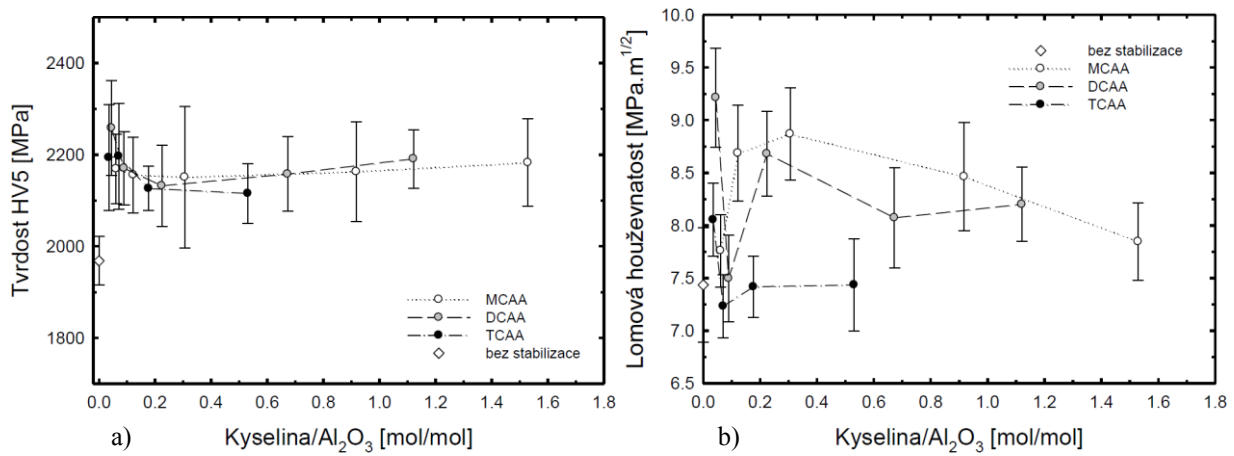
Z ukázaných dat lze vyvodit závěr, že elektrická vodivost disperzí má malý vliv na relativní hustotu depozitů. Větší význam elektrické vodivosti se zdá být v uspořádávacím mechanismu. V našich experimentech byla objevena významná závislost povrchové drsnosti na elektrické vodivosti isopropanolových disperzí, která je ukázána na Obr. 4b). Podobné pozorování při vysokých napětích bylo zmíněno, ale nediskutováno, v práci Ji a kol. [34]. Z křivek drsností lze vyvodit, že při nízkých molárních poměrech kyselina/ Al_2O_3 , resp. nízkých elektrických vodivostech disperzí dochází k tvorbě výrazného reliéfu na povrchu depozitu. Tento reliéf se s rostoucí elektrickou vodivostí disperzí (vysokým počtem volných iontů) snižuje, až vymizí úplně. Disperze s nízkou elektrickou vodivostí (nízkým počtem volných iontů nutných k stabilizaci Al_2O_3 částic) pravděpodobně obsahovaly vysoké množství aglomerovaných částic (klastřů) způsobující vznik reliéfu. Na Obr. 5a,b) jsou ukázány mikrofotografie struktury oxidu hlinitého připraveného z isopropanolových disperzí s nízkým množstvím kyselého stabilizátoru (nízká elektrická vodivost) a) DCAA a vysokým množstvím kyselého stabilizátoru (vysoká elektrická vodivost) b) TCAA. Na Obr. 4b) je ukázáno, že při nízkých elektrických vodivostech docházelo k tvorbě drsného povrchu depozitů. Na Obr. 5a) byly identifikovány shluky neslinutých částic (místa o nízké relativní hustotě), které pravděpodobně způsobují tvorbu reliéfu na povrchu depozitu v průběhu depozice. Vznik těchto klastřů souvisí s elektrickou vodivostí disperze, kdy při nízké elektrické vodivosti je relativní rychlost částic a depozice vysoká [32, 33]. Tímto způsobem může docházet k depozici velkých klastřů, které by jinak synergickým vlivem elektrického a gravitačního pole sedimentovaly v průběhu depozice na dno cely. Klastř je vlivem síly elektrického pole a vnějších vrstev částic podle Hamakerova mechanismu [35] zachycen na povrchu depozitu, ale již u něj není možné uspořádání do optimální polohy. Tím dochází k tvorbě výběžku, který je posléze zvětšen dalšími depozitovanými částicemi, případně dalšími klastry. V průběhu tepelného zpracování překračuje velikost pórů v klastru kritickou velikost pórů a nedochází k slinutí jednotlivých zrn. Pokud je elektrická vodivost disperze relativně vysoká mají částice obecně nižší rychlost. Při depozici se na elektrodu ukládají částice o menší velikosti a klastry částic přítomné v disperzi se nedepozitují nebo sedimentují vlivem gravitace ke dnu cely.

Na Obr. 5b) je ukázána struktura depozitu připraveného z disperze stabilizovaným relativně vysokým množstvím TCAA (0,53 mol/mol). Tento depozit měl hladký povrch (viz Obr. 4b), $35,30 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$) a ani v jeho struktuře nebyla zaznamenána přítomnost klastrů.



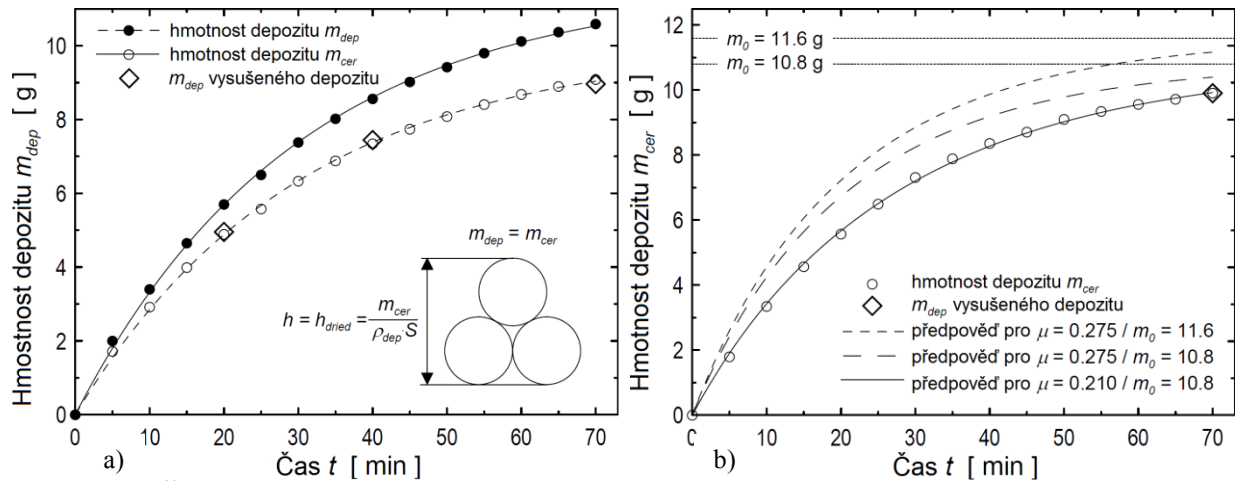
Obr. 5a,b) SEM fotografie struktury Al_2O_3 depozitu připraveného pomocí EPD z a) DCAA, b) TCAA disperze.

Na Obr. 6a) je ukázáno měření tvrdosti pro depozity připravené z disperzí se zvyšujícím se množstvím MCAA, DCAA nebo TCAA v disperzi. Při nižších molárních poměrech a tedy nižší elektrické vodivosti disperze byla průměrná hodnota tvrdosti vyšší až o 100 HV než je tomu u vyšších molárních poměrů. Na Obr. 6b) je ukázáno měření lomové houževnatosti získané měřením délek trhlin po indentačním měření tvrdosti v závislosti na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 připravených disperzí. U depozitů připravených z disperzí stabilizovaných pomocí MCAA došlo k zvýšení hodnot lomové houževnatosti $7,76 \text{ MPa.m}^{1/2}$ při nejnižších molárních poměrech kyselina/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,06$ na hodnotu lomové houževnatosti $8,87 \text{ MPa.m}^{1/2}$ při hodnotě molárního poměru kyselina/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,31$. Se zvyšujícím se množstvím kyseliny v disperzi, potažmo elektrické vodivosti, došlo k snížení hodnoty lomové houževnatosti. U depozitů připravených z disperzí stabilizovaných pomocí DCAA a TCAA byl vývoj hodnot lomové houževnatosti podobný. Nejvyšších hodnot lomové houževnatosti $9,21$, resp. $8,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ bylo dosaženo již při nízkých molárních poměrech kyselina/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,05$, resp. $0,04$. Při vyšších molárních poměrech došlo ke snížení hodnot lomové houževnatosti. Z naměřených dat lze tedy obecně přijmout fakt, že lepších hodnot lomové houževnatosti lze dosáhnout při nižších molárních poměrech, což je velmi podobné chování jako u výtěžků EPD, povrchové drsnosti a tvrdosti.



Obr. 6a,b) Závislost a) Vickersovy tvrdosti, b) lomové houževnatosti depositů na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

4.3 KINETIKA EPD JEDNOSLOŽKOVÝCH MATERIÁLŮ



Obr. 7a,b) a) Časová závislost přírůstků depositu v čase depozice zjištěná metodou přímého vážení a její přepočítání pomocí rovnice 11 na skutečnou hmotnost keramického materiálu a b) srovnání teoretické předpovědi kinetiky EPD s experimentálně získanými daty.

Pro kvantitativní popis kinetiky elektroforetické depozice je nutná znalost přírůstků hmotnosti depositu na depoziční elektrodě v čase depozice. Z tohoto důvodu byla vyvinuta metoda přímého vážení hmotnosti depositu, viz Obr. 7a). Jedná se o metodu vážení elektrody s depozitem v časových intervalech během depozice v roztoku rozpouštědla a stabilizátoru (křivka s černými kolečky). Jelikož deposit obsahuje v mezčásticových prostorách uzavřenou kapalinu, byl odvozen vzorec pro výpočet hmotnosti pouze keramické složky m_{cer} [g] depositu jako funkci hmotnosti depositu m_{dep} , hustoty disperzního media ρ_{liq} , teoretické hustoty depozitované keramiky ρ_{cer} a relativní hustoty depozitovaného keramického tělesa $\rho_{\text{rel-g}}$:

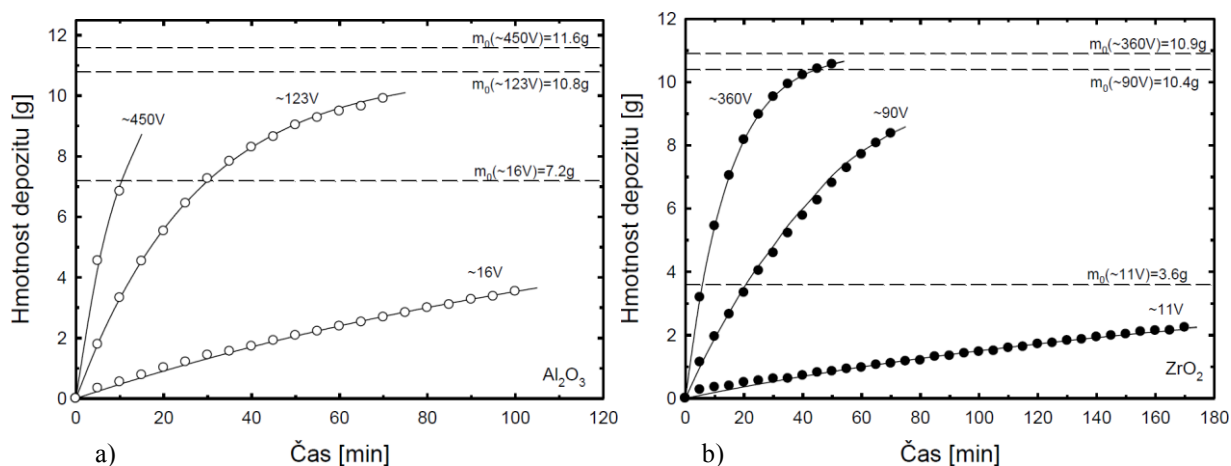
$$m_{\text{cer}} = \frac{m_{\text{dep}}}{1 + \left(\frac{\rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{cer}}}\right) \cdot \left(\left(\frac{100}{\rho_{\text{rel-g}}}\right) - 1\right)}. \quad (11)$$

Takto byla na Obr. 7a) vynesena teoretická křivka depozitované keramiky, která byla následně experimentálně ověřena (bílé kosočtverce).

Pro elektroforetickou depozici za konstantního proudu je kinetika procesu nanášení částic na elektrodu dána Zhangovou [36] rovnicí 12 přírůstku depozitu v čase depozice:

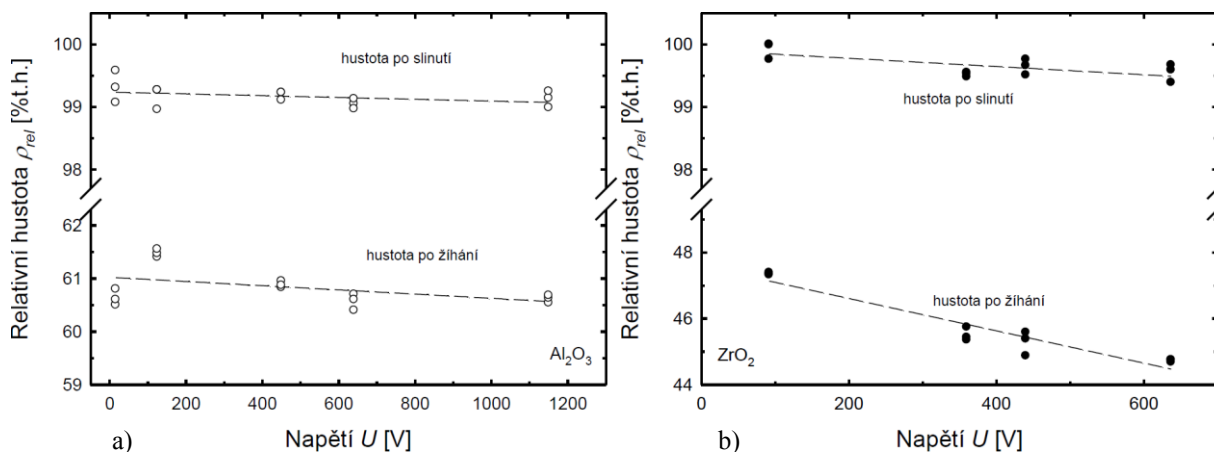
$$m(t) = m_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu \cdot E}{d} \cdot t}\right), \quad (12)$$

kde m_0 [kg] je hmotnost částic v suspenzi na začátku depozice, μ [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] je elektroforetická mobilita, E [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$] je intenzita elektrického pole, d [m] je vzdálenost elektrod a t [s] je čas depozice. Pro porovnání teoretické předpovědi kinetiky (přírůstků hmotnosti depozitu v čase) elektroforetické depozice s experimentálními hodnotami byla zkonstruována podle rovnice 12 teoretická kinetická předpověď vykreslená čárkovanou čarou na Obr. 7b). Tato křivka byla získána na základě zjištěného napětí během depozice, změřené elektroforetické mobility $\mu=0,275 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a množství rozptýleného Al_2O_3 prášku v disperzi mezi elektrodami. Pokud tuto křivku podrobíme srovnání s experimentální křivkou (kolečka) zjistíme, že se obě křivky od sebe odlišují o 20%. Rozborem rovnice 12 můžeme vyvodit, že tvar teoretické kinetické křivky závisí zejména na hodnotách μ a m_0 . Symbol m_0 vyjadřuje počáteční množství keramických částic v disperzi, ale je třeba si uvědomit, že vlivem elektrického pole dochází k sedimentaci určitého množství částic. Zhang [36] navrhl přidání parametru účinnosti f do kinetické rovnice 12 k eliminaci tohoto efektu (parametr účinnosti bude podrobně diskutován v příští kapitole) tak, že parametr účinnosti redukuje v kinetické rovnici počáteční hmotnost keramických částic m_0 . Čárkovanou čarou je na Obr. 7b) zobrazena kinetická křivka se sníženým množstvím částic $m_0=10,8 \text{ g}$ efektivně ($f=0,93$) se podílejících na EPD. Tato křivka se k experimentálním datům významně přiblížila, ale stále nebylo dosaženo shody. Rozdíl obou křivek pravděpodobně souvisí s dynamickou viskozitou disperze η [Pa.s], která se v průběhu depozice nepatrně mění. Pokud dynamická viskozita disperze vzroste, pak podle rovnice 9 dojde ke snížení hodnoty elektroforetické mobility na hodnotu $\mu=0,210 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Použitím této hodnoty a redukovaného počátečního množství $m_0=10,8 \text{ g}$ v rovnici 12 dostaneme v Obr. 7b) plnou kinetickou křivku, která je již v dobré shodě s experimentálně získanými hodnotami.



Obr. 8a,b) Závislost hmotnosti depozitu a) Al_2O_3 , b) ZrO_2 na čase a aplikovaném napětí.

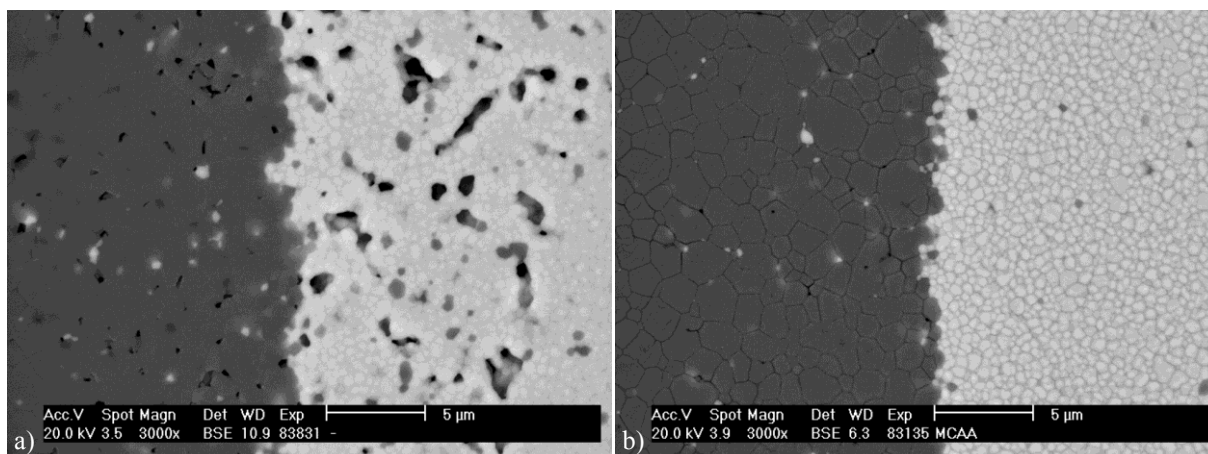
Pro posouzení kinetiky elektroforetické depozice na fyzikální vlastnosti depozitů byly připraveny depozity při konstantních elektrických proudech 0,5, 5, 20, 25 a 40 mA viz Obr. 8a,b). Na Obr. 9a,b) je ukázán vliv elektrických podmínek depozice na finální hustotu depozitů, která klesala s rostoucím přiloženým napětím. Tento trend se projevil výrazněji v případě aglomerovaného ZrO_2 keramického prášku (Obr. 9b)). Měřením porozity depozitů vyšlo najevo, že depozity připravené při nižším napětí obsahovaly menší objem pórů, než tomu bylo u depozitů připravených vyšším napětím. Tyto výsledky byly publikovány v časopisech Journal of the European Ceramic Society a Key Engineering Materials [37-39].

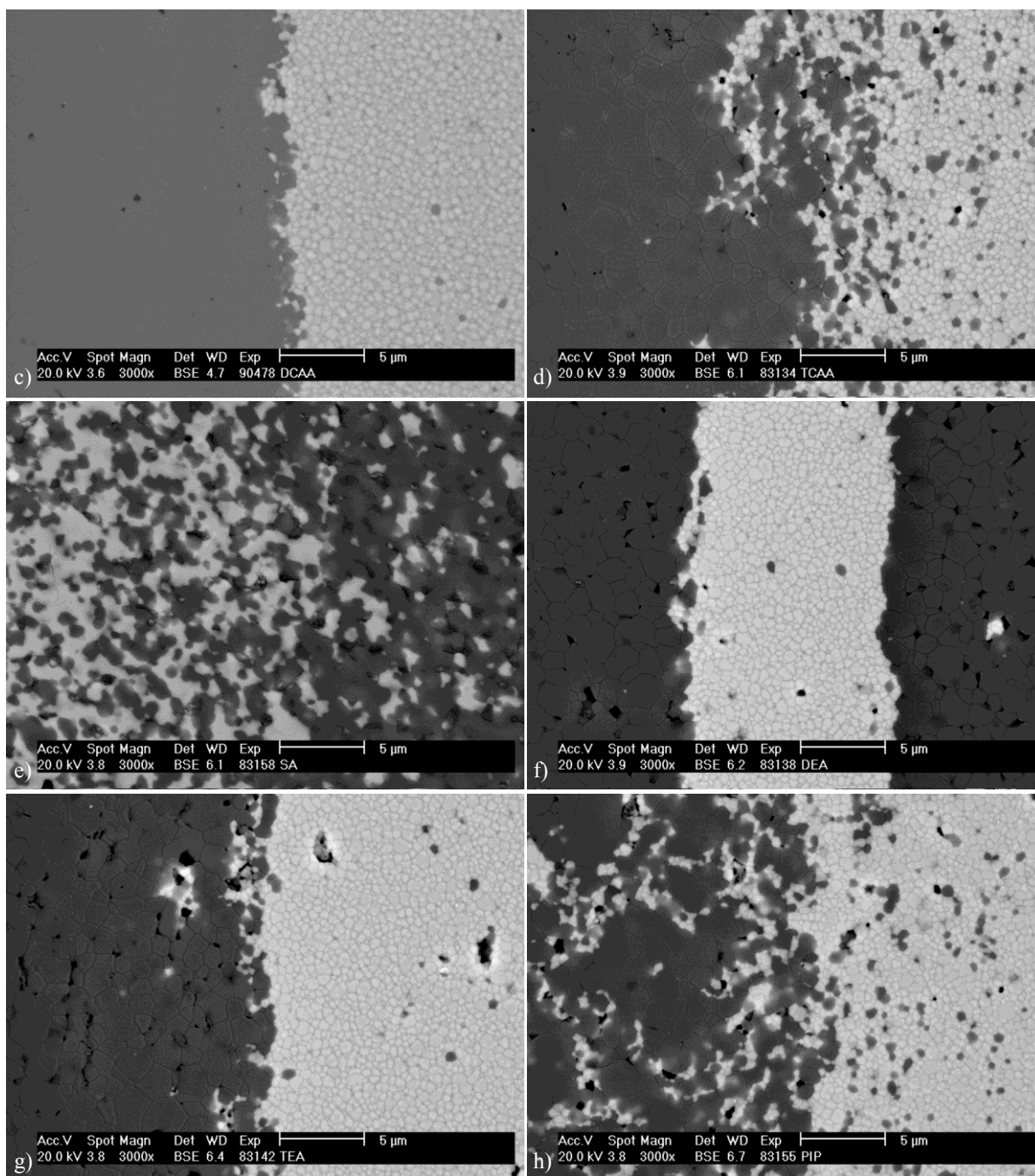


Obr. 9a,b) Závislost relativní hustoty na různých elektrických podmínkách elektroforetické depozice a) Al_2O_3 , b) ZrO_2 .

4.4 PŘÍPRAVA VÍCESLOŽKOVÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Přípravě vícesložkových keramických laminátů předcházela příprava jednosložkových keramik z disperzí o složení: 15 hm.% Al_2O_3 nebo ZrO_2 , 12,75 hm.% kyselého nebo zásaditého stabilizátoru a 72,25 hm.% isopropanolu, které bylo předchozími experimenty zvoleno jako nejvíce vyhovující pro elektroforetickou depozici vybraných amfoterních oxidů



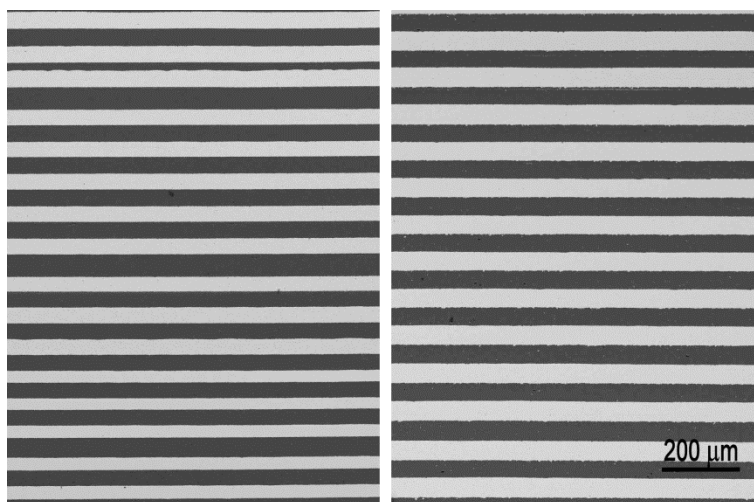


Obr. 10a-h) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí a) nestabilizovaných, stabilizovaných pomocí b) MCAA, c) DCAA, d) TCAA, e) SA, f) DEA, g) TEA, h) PIP.

Vliv kyselin a zásad na morfologii rozhraní Al_2O_3 a ZrO_2 kompozitů je vidět na Obr. 10a-h). Na Obr. 10a) je mikrofotografie rozhraní Al_2O_3 a ZrO_2 vrstvy. Z hlediska struktury byl pozorován laminát s ostrým rozhraním mezi vrstvami a vysokou pórovitostí v jednotlivých vrstvách. Přidáním kyselého stabilizátoru do disperze mohou být upraveny strukturní vlastnosti připravovaných laminátů, jak ukazují Obr. 10b-e). Ostrého rozhraní a málo porézní struktury bylo dosaženo z disperzí obsahující kyselinu monochloroctovou a dichloroctovou. Disperze stabilizované kyselinou trichloroctovou umožňují také připravit málo porézní lamináty ve vrstvách, ale tato porozita se objevila na rozhraní, které je neostré. Pomocí zásaditých stabilizátorů

byly připraveny keramické lamináty s neostrými rozhraními mezi vrstvami Al_2O_3 a ZrO_2 , vyjma diethanolaminu, s výraznou pórovitostí ve struktuře viz Obr. 10f-h). Z obrázků vyplývá, že studium elektrokinetických vlastností disperzí a depozičních podmínek je velmi důležité pro přípravu bezdefektních vícesložkových keramických materiálů s ostrým rozhraním vrstev. Tyto výsledky byly publikovány v časopise Journal of the European Ceramic Society [31].

Z hlediska uvedených výsledků byly pro optimalizaci přípravy keramických laminátů vybrány disperze stabilizované pomocí MCAA. Elektroforetickou depozicí, při které byla depoziční elektroda přesouvána z Al_2O_3 disperze do ZrO_2 disperze, byl získán $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ keramický laminát, který se skládal ze 100 alternujících vrstev. Jelikož v průběhu depozice dochází k vyčerpávání částic z disperze, bylo nutné kontinuálně prodlužovat depoziční čas každé vrstvy, aby byla zajištěna konstantní tloušťka vrstev. Pro úspěšnou přípravu laminátu elektroforetickou depozicí byla použita dobrá znalost kinetiky EPD procesu. Depoziční proces laminátu byl předpovězen na základě aktuální změřené hodnoty elektroforetické mobility μ a známém faktoru účinnosti f pro každou disperzi. Optimalizace struktury laminátu je zřetelně vidět na Obr. 11, kde se v pravé části nalézá laminát bez optimalizačního procesu a v pravé části je zobrazena mikrofotografie laminátu získaného po hlubokém studiu a popisu kinetiky EPD.



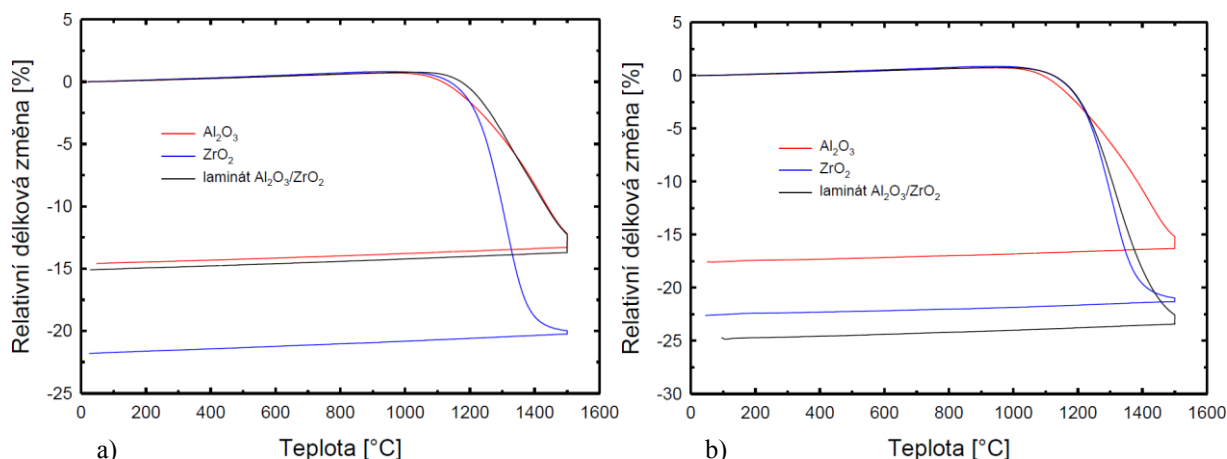
Obr. 11 Mikrofotografie keramických $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátů před (vlevo) a po (vpravo) optimalizaci přípravy elektroforetickou depozicí.

4.5 STUDIUM FYZIKÁLNÍCH A MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH LAMINÁTŮ

Celkové vlastnosti keramických laminátů ovlivňují fyzikální vlastnosti jednotlivých vrstev. Rozdílným smrštěním vrstev daným různou tepelnou roztažností a různou hustotou vrstev vznikají v laminátech vnitřní zbytková pnutí po slinování [40]. Jelikož je hodnota tepelné roztažnosti materiálovou charakteristikou, lze řídit pouze hustotu vrstev, ze kterých se laminát skládá. Jak již bylo diskutováno, u depozitů připravených elektroforetickou depozicí můžeme hustotu vrstev upravovat změnou velikosti částic a typu použitého keramického prášku, typem stabilizátorů nebo úpravou intenzity elektrického pole E .

Ve spolupráci s AV ČR, Ústavem fyziky materiálů v Brně byly metodou elektroforetické depozice pro studium vnitřních napětí připraveny jednosložkové keramiky z Al_2O_3 a ZrO_2 a laminát $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Všechny keramické depozity byly vyžehány pro získání manipulační pevnosti,

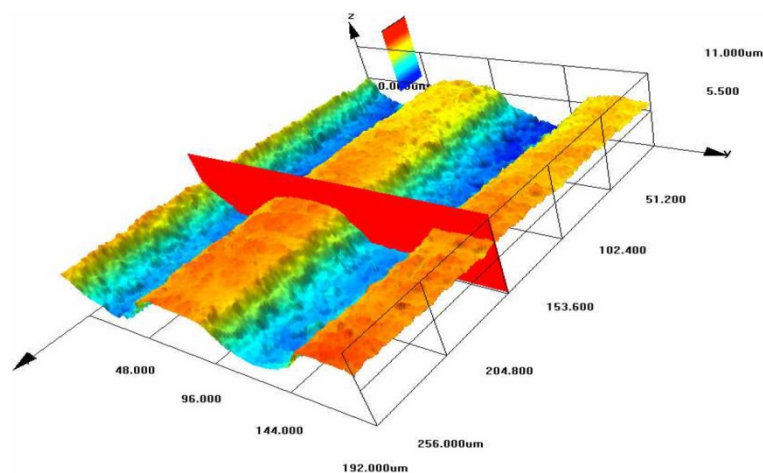
následně byly depozity rozřezány na vzorky pro studium hustoty po žíhání a slinování a ke studiu vnitřních napětí. Pro popsání vývoje vnitřních napětí v laminátu a pro porozumění uspořádání keramických částic během depozice byla provedena dilatometrická měření depozitu ve třech směrech x , y , z . Základní ideou provedených měření bylo popsat vnitřní napětí laminátu rozdílnou délkovou změnou (smrštěním) jednotlivých pevně vázaných jednosložkových vrstev Al_2O_3 a ZrO_2 po slinování. Typické znázornění dilatometrických měření ve směru x zobrazené na Obr. 12a) a měření ve směru z zobrazené na Obr. 12b).



Obr. 12a,b) Dilatometrické křivky jednosložkových materiálů a laminátu ve směru a) x a b) z .

Ve směru x na Obr. 12a), kde bylo nejvyšší relativní délkové změny dosaženo v ZrO_2 (-21,81%), přičemž Al_2O_3 měl relativní délkovou změnu $\varepsilon_f = -14,61\%$. Podle předpokladu by se dilatometrická křivka laminátu měla nacházet mezi oběma křivkami jednosložkových materiálů. Z obrázku je však patrné, že se křivka blíží dilatometrické křivce Al_2O_3 . Tento jev byl vysvětlen uspořádáním experimentu. Dosedací plochy měřícího tělesa byly vybroušeny pro dokonalý styk měřícího přístroje a měřeného vzorku. Při dilatometrickém měření ve směrech x a y keramického laminátu došlo k rozdílné délkové změně ve vrstvách ZrO_2 a Al_2O_3 . Rozdílným smrštěním jednotlivých komponent, které způsobuje tahovou a tlakovou deformaci ve vrstvách vzorku, dochází k vyššímu smrštění ve vrstvách obsahující ZrO_2 . Změna posunutí vrstev vůči sobě nemohla být měřicím přístrojem zaznamenána a docházelo tak k měření převážně vrstev Al_2O_3 . Tímto způsobem pak byla naměřena dilatometrická křivka laminátu velmi blízká jednosložkovému Al_2O_3 .

Pro potvrzení vzniku reliéfu na měřicích plochách vzorku byla použita 3D rekonstrukce povrchu laminátu pomocí konfokální mikroskopie. Na Obr. 13 vidíme Al_2O_3 laminát, jehož povrch je výrazně reliéfní. Na obrázku můžeme vidět celkem čtyři vrstvy laminátu. Méně smršťující vrstvy Al_2O_3 , znázorněné oranžovou barvou, jsou blokovány více smršťujícími vrstvami ZrO_2 , znázorněné modrou barvou. Tímto způsobem jsou uvnitř materiálů generována napětí při slinování.



Obr. 13 3D rekonstrukce povrchu laminátu v ose x .

Pro výpočet vnitřních napětí v laminátech se silně vázanými vrstvami byly kromě již testovaných materiálů připraveny lamináty s poměrem tloušťek vrstev 1:2 a 2:1. Jelikož mají materiály Al_2O_3 a ZrO_2 rozdílnou teplotní roztažnost, byla splněna podmínka, kdy v jednotlivých vrstvách laminátů vznikají různá vnitřní napětí. Vnitřní napětí pak lze vypočítat pomocí následující rovnice [41]:

$$\sigma_i^{res} = \frac{E_i}{1 - \nu_i} (\alpha_t - \alpha_i) \Delta T, \quad (13)$$

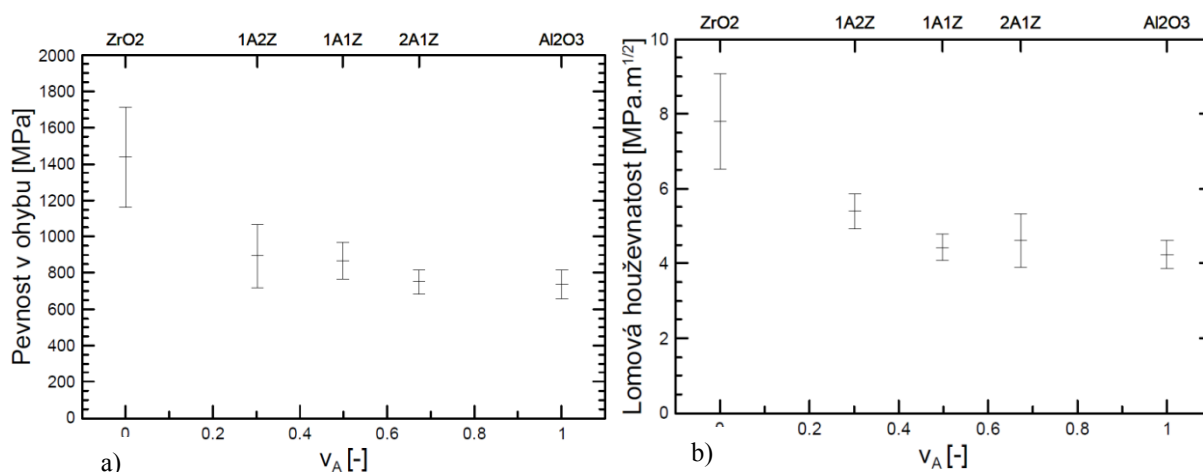
kde i nabývá hodnot od $i = 1$ do $i = N$ a vyjadřuje pořadové číslo vrstvy v laminátu, E je modul pružnosti, ν je Poissonův poměr, koeficient délkové teplotní roztažnosti je dán symbolem α a ΔT je teplotní rozdíl mezi teplotou, při které již nedochází k relaxaci deformací vzniklých chladnutím ze slinovací teploty ($\Delta T = 1180^\circ\text{C}$) a pokojové teploty. Po dosazení příslušných hodnot do výpočtové rovnice získáme hodnoty vnitřních napětí uvedené v Tabulce 3. Díky ní lze zvolit optimální poměr tloušťek vrstev v závislosti na požadovaných vnitřních napětích, například pro maximální dovolené tahové napětí ve vrstvě.

Tabulka 3 Základní vlastnosti připravených laminátů a vypočtená vnitřní napětí.

Označení	Tloušťka vrstev [μm]	Poměr tloušťek vrstev	Vnitřní napětí [MPa]	
			Al_2O_3	ZrO_2
2A1Z	52,5/25,5	2:1	-176	+362
1A1Z	52,5/53	1:1	-295	+292
1A2Z	26/60	1:2	-455	+197

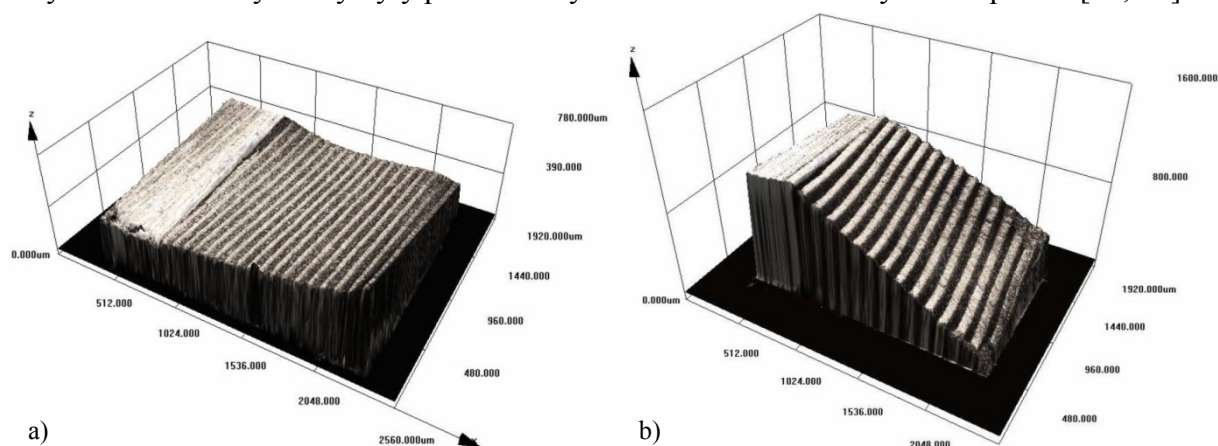
Vliv vnitřních napětí na šíření trhliny může být očekáván i při měření mechanických vlastností. Na Obr. 14a) je ukázáno měření pevnosti v ohybu pro jednosložkové Al_2O_3 a ZrO_2 a lamináty s tloušťkami vrstev v poměru 1:1, 2:1 a 1:2. Experimentální data ukázala posun pevností laminátů blíže k hodnotám pevnosti Al_2O_3 (cca 700-1100 MPa). V případě, že první vrstva je tvořena ZrO_2 (složkou o vyšší pevnosti) a druhá vrstva Al_2O_3 (složkou o nižší pevnosti), pak je ve druhé vrstvě dosaženo kritického napětí vedoucího k iniciaci porušení velmi brzy po překročení pevnosti Al_2O_3 .

a to z důvodu malé tloušťky první vrstvy. Proto se systém o velkém počtu vrstev s relativně malou tloušťkou bude řídit pevností méně pevné složky. Z Obr. 14b) vyplývá podobný trend jako v případě ohybové pevnosti. Elektroforetickou depozicí připravený ZrO_2 měl výslednou hodnotu lomové houževnatosti přibližně $7,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, zatímco Al_2O_3 dvojnásobně nižší ($4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Hodnoty laminátů se stejně jako v případě ohybové pevnosti neřídily směšovací pravidlem, ale přibližovaly se ke slabší složce systému (Al_2O_3). Toto chování lze přisoudit velké pravděpodobnosti výskytu Al_2O_3 vrstvy alespoň v části kořene vrubu a tudíž zvýšení možnosti iniciace trhliny v tomto místě.



Obr. 14a,b) Závislost a) pevnosti v ohybu a b) lomové houževnatosti na objemovém podílu Al_2O_3 .

Při testování Al_2O_3 a ZrO_2 keramik ve čtyřbodovém ohybu docházelo k porušení ve směru maximálního působícího napětí. Trhlina se pohybovala kolmo k povrchu tělesa a na lomové ploše nezanechala výraznější reliéf. Z makroskopického hlediska tak mohou být vnitřní napětí potvrzena odklonem směru šíření trhliny při průchodu keramickým laminátem. Na Obr. 15a,b) jsou uvedeny rekonstrukce lomových ploch dvou typů vrstevnatých materiálů s rozdílným objemovým podílem Al_2O_3 a ZrO_2 ve vrstvách (2A1Z a 1A2Z). Výrazný odklon trhliny je charakteristický pro lamináty s přítomností vyšších hodnot tlakových napětí ve vrstvách, které zajišťují odklon směru šíření trhliny od kolmice. Výsledky byly publikovány v zahraničních vědeckých časopisech [42, 43].



Obr. 15a,b) 3D rekonstruovaná lomová plocha laminátu a) 2A1Z a b) 1A2Z.

5. ZÁVĚR

Studium vlivu kyselin a zásad na elektrokinetické chování a elektroforetickou depozici Al_2O_3 a ZrO_2 amfoterních oxidů z isopropanolových disperzí ukázalo, že interakce kyselin s oxidovými částicemi poskytuje záporný náboj na jejich povrchu, zatímco interakce zásad s oxidovými částicemi poskytuje kladný náboj na jejich povrchu. Pro tento typ „inverzní“ stabilizace keramických částic byl navržen model stabilizační struktury aniontu kyseliny a kationtu zásady na povrchu Al_2O_3 částice.

Pro další studium vlivu disperzí na vlastnosti jednosložkových materiálů připravených elektroforetickou depozicí byly vybrány disperze stabilizované kyselými stabilizátory (MCAA, DCAA a TCAA). V disperzích byla měřena elektrická vodivost, která u všech kyselin rostla s koncentrací a poklesem disociační konstanty zvolených kyselin. Výtěžky po elektroforetické depozici s rostoucí elektrickou vodivostí disperze rostly do maxima a poté s dalším růstem elektrické vodivosti disperze klesaly. Měření povrchové drsnosti depozitů ukázalo, že hladkého povrchu lze dosáhnout převážně při vyšších koncentracích kyselin v disperzích. Tvorba reliéfu na povrchu depozitů byla vysvětlena vysokou rychlostí depozice, která vedla k depozici velkých klastrů částic na povrchu depozitů podle Hamakerova modelu. Měření tvrdosti a lomové houževnatosti ukázalo podobný trend jako u výtěžků elektroforetické depozice. I zde byla prokázána existence optimálních hodnot mechanických vlastností v závislosti na elektrické vodivosti disperzí. Na základě těchto zjištění byla vybrána pro detailnější popis elektroforetické depozice kyselina monochloroctvá (12,75 hm.%) jako nejvhodnější stabilizátor Al_2O_3 částic.

Na zvoleném systému MCAA/ Al_2O_3 s tímto optimálním složením byla studována kinetika elektroforetické depozice. Pro její kvalitativní popis byla vyvinuta metoda přímého vážení depozitu. Tímto způsobem získanou mokrou hmotnost depozitu bylo možné přepočítat pomocí odvozené rovnice na skutečnou hmotnost keramických částic. Experimentální přírůstky depozitu v čase byly úspěšně srovnány s teoretickým kinetickým modelem. Bylo zjištěno, že použití nízkých proudů vede ke snížení rychlosti elektroforetické depozice, které bylo popsáno snížením parametru účinnosti depozice. V depozitech připravených při vysoké účinnosti elektroforetické depozice byla zjištěna vyšší pórovitost a nižší hustota po žíhání a slinování.

Z disperzí stabilizovaných kyselinami a zásadami byly připraveny keramické lamináty. Obrazovou analýzou bylo zjištěno, že ostrého rozhraní pevně vázaných Al_2O_3 a ZrO_2 vrstev a minimálně porézní struktury bylo docíleno pouze z disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou. Dobrou znalostí kinetiky EPD procesu bylo optimalizačním procesem dosaženo stejné tloušťky vrstev v celém průřezu laminátu po slinovacím procesu.

EPD připravené jednosložkové materiály byly studovány z hlediska objemové deformace pomocí vysokoteplotní dilatometrie ve směrech x , y a z . Provedené experimenty poskytly data pro výpočet vnitřních napětí uvnitř laminátu. Vnitřní napětí byla studována na lomových plochách po testu pevnosti v ohybu. Bylo zjištěno, že vlivem vnitřních napětí dochází ke změně trajektorie trhliny, která se šířila z připraveného vrubu. Majoritní podíl na odklání trhliny měla tlaková vnitřní napětí, tj. čím větší byl podíl tlakových napětí v laminátu, tím větší byl odklon trhliny. Na připravených laminátech byly měřeny mechanické vlastnosti. Z měřených hodnot lomové houževnatosti a pevnosti v ohybu vyplynulo, že se tento typ laminátů neřídí směšovacím pravidlem a hodnoty houževnatosti a pevnosti se přibližují vlastnostem slabší složky systému.

6. LITERÁRNÍ ODKAZY

- [1] KOIZUMI, M., NIINO, M. Overview of FGM Research in Japan, *Mrs Bulletin*, 1995, vol. 20, pp. 19.
- [2] LEE, W. Y., STINTON, D. P., BERNDT, C. C., ERDOGAN, F., LEE, Y. D., MUTASIM, Z. Concept of functionally graded materials for advanced thermal barrier coating applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, pp. 3003.
- [3] KISHORE, R. A., TIWARI, R., DVIVEDI, A., SINGH, I. Taguchi analysis of the residual tensile strength after drilling in glass fiber reinforced epoxy composites, *Mater Design*, 2009, vol. 30, pp. 2186.
- [4] LEE, S. H., LEE, C. H., LEE, S. J. Evaluation of improved work of fracture in the mullite/cordierite laminate composites with transformation weakened cristobalite layers, *Composites Science and Technology*, 2002, vol. 62, pp. 469.
- [5] BERMEJO, R., BAUDIN, C., MORENO, R., LLANES, L., SANCHEZHERENCIA, A. Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers, *Compos Sci Technol*, 2007, vol. 67, pp. 1930.
- [6] BERMEJO, R., DANZER, R. High failure resistance layered ceramics using crack bifurcation and interface delamination as reinforcement mechanisms, *Engineering Fracture Mechanics*, 2010, vol. 77, pp. 2126.
- [7] NÁHLÍK, L., ŠESTÁKOVÁ, L., HUTAŘ, P., BERMEJO, R. Prediction of crack propagation in layered ceramics with strong interfaces, *Engineering Fracture Mechanics*, 2010, vol. 77, pp. 2192.
- [8] HADRABA, H., KLIMES, J., MACA, K. Crack propagation in layered Al₂O₃/ZrO₂ composites prepared by electrophoretic deposition, *J Mater Sci*, 2007, vol. 42, pp. 6404.
- [9] SARKAR, P., NICHOLSON, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics, *J Am Ceram Soc*, 1996, vol. 79, pp. 1987.
- [10] ZHAO, S. Y., LEI, S. B., CHEN, S. H., MA, H. Y., WANG, S. Y. Assembly of two-dimensional ordered monolayers of nanoparticles by electrophoretic deposition, *Colloid Polym Sci*, 2000, vol. 278, pp. 682.
- [11] MACA, K., HADRABA, H., CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - I. Single-component systems, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 843.
- [12] BONNAS, S., RITZHAUPT-KLEISSL, H. J., HAUSSELT, J. Electrophoretic deposition for fabrication of ceramic microparts, *J Eur Ceram Soc*, 2010, vol. 30, pp. 1159.
- [13] OGATA, N., VAN TASSEL, J., RANDALL, C. A. Electrode formation by electrophoretic deposition of nanopowders, *Mater Lett*, 2001, vol. 49, pp. 7.
- [14] YI, G., SCHWARZACHER, W. Single crystal superconductor nanowires by electrodeposition, *Appl Phys Lett*, 1999, vol. 74, pp. 1746.
- [15] MAJHI, S. M., BEHURA, S. K., BHATTACHARJEE, S., SINGH, B. P., CHONGDAR, T. K., GOKHALE, N. M., BESRA, L. Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, pp. 14930.
- [16] CHIU, W.-H., LEE, K.-M., HSIEH, W.-F. High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions, *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 3683.
- [17] NOVAK, S., RADE, K., KONIG, K., BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition in the production of SiC/SiC composites for fusion reactor applications, *J Eur Ceram Soc*, 2008, vol. 28, pp. 2801.
- [18] KAYA, C. Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications, *Ceram Int*, 2008, vol. 34, pp. 1843.
- [19] HAN, N., DENG, P. Y., CHEN, J. C., CHAI, L. Y., GAO, H. S. A., CHEN, Y. F. Electrophoretic deposition of metal oxide films aimed for gas sensors application: The role of anodic aluminum oxide (AAO)/Al composite structure, *Sensor Actuat B-Chem*, 2010, vol. 144, pp. 267.
- [20] SHAN, W., ZHANG, Y. H., YANG, W. L., KE, C., GAO, Z., YE, Y. F., TANG, Y. Electrophoretic deposition of nanosized zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite membranes, *Micropor Mesopor Mat*, 2004, vol. 69, pp. 35.
- [21] ASKARI, E., MEHRALI, M., METSELAAR, I. H. S. C., KADRI, N. A., RAHMAN, M. M. Fabrication and mechanical properties of Al₂O₃/SiC/ZrO₂ functionally graded material by electrophoretic deposition, *J Mech Behav Biomed*, 2012, vol. 12, pp. 144.
- [22] HADRABA, H., MACA, K., CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - II. Two-component systems, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 853.
- [23] DRDLÍK, D., HADRABA, H., CHLUP, Z., CIHLAR, J. Studium přípravy a tepelného zpracování keramických částicových kompozitů na bázi Al₂O₃ a w-SiC, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů '11*, 2011, vol. 1, pp. 135.
- [24] LEE, S.-B., CHOI, O., LEE, W., YI, J.-W., KIM, B.-S., BYUN, J.-H., YOON, M.-K., FONG, H., THOSTENSON, E. T., CHOU, T.-W. Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, vol. 42, pp. 337.

- [25] MACA, K., HADRABA, H., CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 843.
- [26] 623-2, Č. E.; Český normalizační institut: Praha, 1995.
- [27] IZUTSU, K.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009, p 0.
- [28] SAFARIK, L., STRÁNSKÝ, Z. *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*; Elsevier Science Publ. : Amsterdam 1986; Vol. XXII
- [29] WESTBY, W. S., KOONER, S., FARRIES, P. M., BOOTHER, P., SHATWELL, R. A. Processing of Nextel 720/mullite composition composite using electrophoretic deposition, *J Mater Sci*, 1999, vol. 34, pp. 5021.
- [30] XU, H., SHAPIRO, I. P., XIAO, P. The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension, *J Eur Ceram Soc*, 2010, vol. 30, pp. 1105.
- [31] CIHLAR, J., DRDLIK, D., CIHLAROVA, Z., HADRABA, H. Effect of acids and bases on electrophoretic deposition of alumina and zirconia particles in 2-propanol, *J Eur Ceram Soc*, 2013, vol. 33, pp. 1885.
- [32] GUO, F. W., SHAPIRO, I. P., XIAO, P. Effect of HCl on electrophoretic deposition of yttria stabilized zirconia particles in organic solvents, *J Eur Ceram Soc*, 2011, vol. 31, pp. 2005.
- [33] FERRARI, B., MORENO, R. The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition, *Mater Lett*, 1996, vol. 28, pp. 353.
- [34] JI, C. Z., LAN, W. H., XIAO, P. Fabrication of yttria-stabilized zirconia coatings using electrophoretic deposition: Packing mechanism during deposition, *J Am Ceram Soc*, 2008, vol. 91, pp. 1102.
- [35] HAMAKER, H. C., VERWEY, E. J. W. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, vol. 36, pp. 180.
- [36] ZHANG, Z. T., HUANG, Y., JIANG, Z. Z. Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media, *J Am Ceram Soc*, 1994, vol. 77, pp. 1946.
- [37] HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I., CIHLAR, J. Laminated alumina/zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition, *J Eur Ceram Soc*, 2012, vol. 32, pp. 2053.
- [38] HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I. Control of Electrophoretic Deposition Kinetics for Preparation of Laminated Alumina/Zirconia Ceramic Composites, *Key Eng Mater*, 2012, vol. 507, pp. 209.
- [39] HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I., CIHLAR, J. Layered ceramic composites via control of electrophoretic deposition kinetics, *J Eur Ceram Soc*, 2013, vol., pp.
- [40] HILLMAN, C., SUO, Z. G., LANGE, F. F. Cracking of laminates subjected to biaxial tensile stresses, *J Am Ceram Soc*, 1996, vol. 79, pp. 2127.
- [41] GREEN, D. J., CAI, P. Z., MESSING, G. L. Residual stresses in alumina-zirconia laminates, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, pp. 2511.
- [42] CHLUP, Z., HADRABA, H., DRDLIK, D., MACA, K., DLOUHY, I. Development of Internal Stresses in Alumina-Zirconia Laminates, *Key Eng Mater*, 2012, vol. 507, pp. 221.
- [43] CHLUP, Z., HADRABA, H., SLABAKOVA, L., DRDLIK, D., DLOUHY, I. Fracture behaviour of alumina and zirconia thin layered laminate, *J Eur Ceram Soc*, 2012, vol. 32, pp. 2057.

CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Daniel Drdlík

Datum a místo narození: 24.9. 1984, Brno

Pracoviště: FSI VUT v Brně, Ústav materiálového inženýrství, Odbor keramiky a polymerů

Postavení na pracovišti: PhD student

Vzdělání:

- 2009 Magisterské v oboru Materiálových věd a inženýrství na Fakultě strojní VUT v Brně. Diplomová práce: Vrstevnaté keramické kompozitní materiály – příprava, struktura a vlastnosti.
- 2009-dosud PhD studium v oboru Fyzikální a materiálové inženýrství na Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojní VUT v Brně. Disertační práce: Pokročilé heterostrukturní keramické materiály.

Zaměstnání:

- 2006-2009 produkt manažer firmy Železářství Oldřich Barták, spol. s.r.o.
- 2007-2013 technicko hospodářský pracovník na Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.
- 2009-dosud PhD studium v oboru Fyzikální a materiálové inženýrství na Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojní VUT v Brně.
- 2013-dosud výzkumný pracovník – student PhD na Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.

Mezinárodní stáže:

- 2010 měsíc na Slovenské akademii věd, Ústav materiálového výzkumu v Košicích, program DEMATEN
- 2011 měsíc na Vitrum Laugaricio, Joint Glass Centre, Trenčín, Slovensko

Mezinárodní konference:

1. D. Drdlík, H. Hadraba. Influence of internal stresses on strength of α -Al₂O₃ / t-ZrO₂ microlaminate, *Second Workshop RP DEMATEN*, 2010, Ouranopoli, Greece.
2. D. Drdlík, H. Hadraba, Z. Chlup, v. Puchy. The study of alumina/CNF ceramic composites produced by electrophoretic deposition, *Final Workshop RP DEMATEN*, 2011, Brno, Czech Republic.
3. D. Drdlík, J. Cihlar, Z. Cihlarova, H. Hadraba. The effect of acids and bases on the electrophoretic deposition of alumina and zirconia particles in isopropanol, *E-MRS Fall Meeting*, 2012, Warsaw, Poland.
4. D. Drdlík, E. Bartonickova, H. Hadraba, J. Cihlar. Influence of anionic stabilization of alumina particles in 2-propanol medium on the electrophoretic deposition and mechanical properties of deposits, *Fractography*, 2013, Smolenice, Slovakia.

Vybrané publikace:

1. H. Hadraba, D. Drdlík, Z. Chlup, K. Maca, I. Dlouhy, J. Cihlar: "Laminated Alumina/zirconia Ceramic Composites Prepared by Electrophoretic Deposition", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **32**, 2053-2056 (2012).
2. Z. Chlup, H. Hadraba, L. Slabakova, D. Drdlík, I. Dlouhy: "Fracture Behaviour of Alumina and Zirconia Thin Layered Laminate", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **32**, 2057-2061 (2012).

3. H. Hadraba, D. Drdlik, Z. Chlup, K. Maca, I. Dlouhy: "Control of Electrophoretic Deposition Kinetics for Preparation of Laminated Alumina/Zirconia Ceramic Composites", *Key Engineering Materials*, **507**, 209-213 (2012).
4. P. Hvizdos, V. Puchy, D. Drdlik, J. Cihlar: " Mechanical and Tribological Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 Based Composites Prepared by EPD", *Key Engineering Materials*, **507**, 191-195 (2012).
5. Z. Chlup, H. Hadraba, D. Drdlik, K. Maca, I. Dlouhy: "Development of Internal Stresses in Alumina-Zirconia Laminates", *Key Engineering Materials*, **507**, 221-226 (2012).
6. J. Cihlar, D. Drdlik, Z. Cihlarova, H. Hadraba: " Effect of Acids and Bases on Electrophoretic Deposition of Alumina and Zirconia Particles in 2-propanol", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **33**, 1885-1892 (2013).
7. H. Hadraba, D. Drdlik, Z. Chlup, K. Maca, I. Dlouhy, J. Cihlar: "Layered Ceramic Composites via Control of Electrophoretic Deposition Kinetics", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **33**, 2305-2312 (2013).

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá pokročilými keramickými materiály připravenými elektroforetickou depozicí (EPD). Při studiu bylo použito vertikální uspořádání EPD v režimu konstantního proudu. Připravené depozity z oxidu hlinitého (Al_2O_3), oxidu zirkoničitého (ZrO_2) a jejich kompozitů byly hodnoceny po stránce morfologie (obrazové strukturní analýzy), fyzikálních vlastností (výtěžky depozice, hustota, drsnost povrchu depozitu) a mechanických vlastností (tvrdost, lomová houževnatost, modul pružnosti). Ve stabilizovaných isopropanolových disperzích obsahující Al_2O_3 nebo ZrO_2 částice bylo zjištěno, že na povrchu zmíněných amfoterních oxidů dochází v přítomnosti kyselého nebo zásaditého stabilizátoru k tvorbě povrchového náboje opačného znaménka (inverzního náboje) než je tomu v případě vodných disperzí. Byl navržen model „inverzní“ stabilizace částic oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého. Tento typ elektroforetické depozice byl hlouběji prostudován v přítomnosti kyselých stabilizátorů. Na základě získaných výsledků (ζ -potenciál a elektrická vodivost disperze, výtěžky EPD, hustota depozitu, drsnost povrchu depozitu atd.) bylo zjištěno, že nejvhodnějším typem kyselého stabilizátoru je kyselina monochloroctová. Disperze obsahující isopropanol, kyselinu monochloroctovou, Al_2O_3 nebo ZrO_2 byly studovány z hlediska kinetiky EPD zahrnující vývoj nové metodiky měření kinetiky EPD a vlivu kinetiky na finální vlastnosti připravených depozitů. Pomocí dobré znalosti kinetiky EPD byly připraveny optimalizované vrstevnaté materiály ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ – lamináty) s definovanou tloušťkou vrstev. Tyto materiály obsahující 100-150 vrstev Al_2O_3 a ZrO_2 s pevně vázaným rozhraním byly studovány z hlediska vnitřních napětí a jejich vlivu na šíření trhliny keramickým laminátem. Bylo zjištěno, že majoritní podíl na odklání trhliny měla tlaková vnitřní napětí, tj. čím větší byl podíl tlakových napětí v laminátu, tím větší byl odklon trhliny. Tato práce přinesla nové poznatky v oblasti stabilizace keramických disperzí v nevodných prostředích a přípravy pokročilých heterostrukturních keramických materiálů.

ABSTRACT

The doctoral thesis is orientated to preparation of advanced ceramic materials by electrophoretic deposition (EPD). The vertical mode of EPD in constant current regime was used in this study. The morphology of prepared materials (image structural analysis), physical properties (EPD yields, relative density, roughness of deposit surface) and mechanical properties (hardness, fracture toughness, elastic module) were characterized on the prepared deposits from alumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2) or their composites. It was found that the surface charge of alumina or zirconia particles was opposite (inversion charge) in stabilized isopropanolic dispersions than in case of water dispersions. The model of alumina or zirconia particles “inverse” stabilization was proposed. This type of EPD was further studied in presence of different acidic stabilizers. The obtained results from the experimental work (ζ -potential and electric conductivity of dispersions, EPD yields, relative density of deposits, roughness of deposit surface etc.) showed the monochloroacetic acid as the optimal type of acidic stabilizer. The kinetic of EPD process from dispersions containing isopropanol, monochloroacetic acid and Al_2O_3 or ZrO_2 particles and its influence on the final properties of prepared deposits was studied. The new method of kinetic measurement was developed. Due to good knowledge of EPD kinetic the ceramic laminates ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) with optimized layer thickness were prepared. The internal stresses and their influence on crack trajectory in ceramic laminates contained 100-150 strongly bonded layers were studied. It was found that the dominant role of crack deflection played the internal compressive stresses, i.e. with increasing of amount of internal compressive stresses the crack deflection was also increased. This work brought a new knowledge in the area of non-aqueous ceramic dispersion stabilization and preparation of heterostructured ceramic materials.