



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VLIV PARAMETRŮ ELEKTROFORETICKÉ DEPOZICE NA  
KONEČNÉ VLASTNOSTI KERAMIKY  
INFLUENCE OF PARAMETERS OF ELEKTROPHORETIC DEPOSITION ON PROPEROTIES  
OF CERAMICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ROMAN HUSÁK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. HYNEK HADRABA, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/12

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Roman Husák

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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 bakalářské práce:

### **Vliv parametrů elektroforetické depozice na konečné vlastnosti keramiky**

v anglickém jazyce:

### **Influence of parameters of electrophoretic deposition on properties of ceramics**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem práce je popsat vliv elektrických podmínek v průběhu elektroforetické depozice ve stejnosměrném poli na elektroforézu (pohyb nabitých částic v kapalném prostředí) a depozici (ukládání částic na požadovaném místě v požadovaném tvaru) keramických vrstev na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Zr O<sub>2</sub>.

Cíle bakalářské práce:

V této práci bude sledován vliv velikosti elektrického proudu na průběh elektroforetické depozice a konečné vlastnosti keramických vrstev. Student zvládne také experimentální provedení elektroforetické depozice keramických vrstev na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, následné zpracování keramických vzorků keramografickými metodami a indentačními zkouškami bude studovat mechanické vlastnosti připravených keramických materiálů.

Seznam odborné literatury:

- [1] Maca, K., Hadraba, H., Cihlář, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - I. Single-component systems, *Ceramics International* 30 (2004) pp. 843-852.
- [2] Hadraba, H., Maca, K., Cihlář, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - II. Two-component systems, *Ceramics International* 30 (2004) pp. 853-863.
- [3] Hadraba, H., Klimeš, J., Maca, K.: Crack propagation in layered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites prepared by electrophoretic deposition, *Journal of Materials Science* 42 (2007) pp. 6404-6411.
- [4] Hadraba H., Drdlík D., Maca K.: Effect of electrophoretic deposition conditions on density of alumina and zirconia nanoparticle deposits. 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Krakow (Poland). Polish Ceramic Society (2009) 1. ISBN 978-83-60958-45-2.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/12.

V Brně, dne 28.3.2012



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.  
Děkan

---

### *Abstrakt*

Elektroforetická depozice je experimentálně nenáročná tvarovací metoda umožňující připravit keramické materiály ze stabilní suspenze částic pomocí stejnosměrného elektrického pole. Cílem práce bylo ověřit, jak velikost elektrického proudu a tudíž rychlost ukládání částic na elektrodu ovlivňují mikrostrukturu a finální vlastnosti keramiky. Byly připraveny vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  ze stabilních suspenzí prášků v isopropanolu stabilizovaných kyselinou monochloroctovou. Bylo zjištěno, že skutečná časová závislost rychlosti ukládání částic na elektrodu se lišila od teoretické předpovědi pro dané elektrické podmínky. Z měření kinetiky elektroforetické depozice byla proto stanovena aktuální elektroforetická pohyblivost částic a efektivní hmotnost částic účastnících se depozice. Bylo zjištěno, že s rostoucím elektrickým proudem klesala skutečná elektroforetická pohyblivost částic a naopak rostl podíl částic v suspenzi ukládající se na elektrodě. Rostoucí rychlost částic při vyšších elektrických proudech také vedla k horšímu uspořádání částic na elektrodě, což se projevilo v růstu pórů a v růstu celkové hustoty depozitů. Tyto mikrostrukturní změny se projeví v poklesu tvrdosti keramiky nanesené vyššími proudy, a to v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  až o 300HV5.

### *Klíčová slova*

elektroforetická depozice,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$

### *Abstract*

Electrophoretic deposition is experimentally undemanding shaping method enabling preparation of ceramic material from stable suspension of ceramic particles by means of direct electric current. The aim of the work was to describe effect of electric current magnitude on velocity and final microstructural and mechanical properties of the ceramics. The alumina and zirconia layers were prepared by electrophoretic deposition from stable suspensions of ceramic particles in the isopropanol stabilised with monochloroacetic acid. It was found that the real time dependance of particle deposition differs from the theoretical prediction for given electrical conditions. By precise measurement of kinetics of the electrophoretic deposition the actual electrophoretic mobility of the particles and the actual amount of particles taking part in the deposition process were found. It was found that with increasing the electrical current the actual electrophoretic mobility was decreased and actual amount of particles taking part in the deposition process was increased. The increasing velocity of particles under higher electrical currents led to the deterioration of particle arrangement in the electrode and thus to the increasing of the pore sizes and final densities of the deposits. These microstructural changes reflected in the lowering of the hardness of the deposited ceramics of about 300HV5 in the case of alumina.

### *Key words*

electrophoretic deposition, alumina, zirconia

*Bibliografická citace*

HUSÁK, R. *Vliv parametrů elektroforetické depozice na konečné vlastnosti keramiky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 33 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

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

V Brně dne .....

.....  
Roman Husák

Děkuji Ing. Hynku Hadrabovi, PhD za odborný dohled a pomoc s vypracováním této bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Danielu Drdlíkovi za pomoc a odborný dohled během přípravy experimentů v laboratořích.

## OBSAH

1. Úvod .....	2
2. Cíle práce .....	3
3. Teoretická část .....	4
3.1 Základní vlastnosti pokročilých keramik .....	4
3.2 Tvarování keramických materiálů .....	5
3.3. Elektroforetická depozice ( EPD) .....	7
3.4 Východiska práce .....	13
4. Experimentální část .....	14
5. Výsledky a diskuze .....	17
6. Závěr .....	29
7. Seznam použité literatury .....	31
8. Seznam použitých veličin a zkratk .....	33

# 1. Úvod

Keramické materiály našly využití jako konstrukční materiál v mnoha aplikacích, jako jsou například řezné destičky do soustružnických nožů, těsnění v pákových bateriích, žáruvzdorné materiály, apod. V současné době se začínají pokročilé keramické materiály používat i v aplikacích, kde bychom si před několika lety dokázali představit pouze materiály kovové. Keramika se používá například do neprůstřelných vest, které jsou odolné vůči střelám z pušek většího kalibru. Keramické materiály mají však některé vlastnosti, které doslova volají po tom, abychom jimi nahradili doposud užívané materiály, ať už se jedná o kloubní náhrady, nebo již zmiňované břitové destičky. Tyto vlastnosti jsou dány především chemickými vazbami, díky kterým keramické materiály vykazují vysoký bod tání, dobrou otěruvzdornost, vysokou tvrdost, apod. Naproti tomu mají keramické materiály i nevýhody. Kvůli nepřítomnosti dostatečného množství skluzových rovin a vysokému Peierls-Nabarrovu napětí je keramika velmi křehká, což značně omezuje možnosti jejího použití.

Největší nevýhodou výroby dílů z keramických materiálů je obtížné a nákladné následné opracování vyrobené součásti. Proto se musí keramické dílce vyrábět s co největší přesností. Keramické materiály se vyrábí z práškového polotovaru postupy práškové metalurgie. Rozeznáváme postupy suchého tvarování, mokrého tvarování a plastického tvarování keramického prášku. S ohledem na tvarovou přesnost a mikrostrukturní homogenitu keramického dílce jsou výhodné metody tvarování v mokřem stavu. V případě těchto metod je zaručena, vedle vysoké přesnosti výrobku, také vysoká hutnost výrobku.

Tato práce je zaměřena hlavně elektroforetickou depozicí (EPD), reprezentující koloidní metody tvarování keramických částic. Metoda EPD se řadí mezi koloidní metody. To znamená, že je keramika vytvářena ze suspenze (koloidu), který se skládá z pevné látky, která je rozptýlena v kapalině. Elektroforetická depozice využívá pohyb nabitých keramických částic v elektrickém poli (elektroforéza) a jejich ukládání na elektrodě opačného náboje (depozice) po přiložení stejnosměrného napětí na elektrody ponořené do stabilní suspenze keramických částic. Využití této metody je rozsáhlé, protože umožňuje, vedle nanášení povlaků i výrobu plochých dílců (laminátní materiály, kyslíkové palivové články, atd.) i složitě tvarovaných dílců.

Experimentálně bylo zjištěno, že ne všechny částice, které dosáhnou elektrody, se podílí na tvorbě vrstvy. Efektivita nanášení částic na elektrodu je při popisu kinetiky elektroforetické depozice zohledněn užitím parametru účinnosti  $f$  nabývajících hodnot  $0 \leq f \leq 1$  (jestliže všechny částice, které dosáhnou elektrody, se podílí na vzniku depozitu, potom  $f = 1$ ). Jak naznačuje detailní analýza kinetiky elektroforetické depozice, druhým faktorem ovlivňujícím účinnost elektroforetické depozice je rychlost pohybu částic v suspenzi: čím nižší byla rychlost pohybu částic, tím nižší byla účinnosti elektroforetické depozice.

Cílem této práce bylo sledovat vliv velikosti elektrického proudu na průběh elektroforetické depozice a konečné vlastnosti keramických vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Reynolds RC HP DBM) a  $\text{ZrO}_2$  (Tosoh TZ-3YSE). V průběhu elektroforetické depozice byly sledovány elektrické parametry v průběhu nanášení. Konečné vlastnosti keramiky byly hodnoceny z hlediska uspořádání částic (hustota a porozita) a mechanických vlastností (tvrdost). Následnou analýzou kinetiky elektroforetické depozice byla odhadnuta změna elektroforetické pohyblivosti částic a parametr účinnosti v závislosti na elektrických podmínkách elektroforetické depozice.

## 2. Cíle práce

Cílem práce bylo studium a popis jednosložkové elektroforetické depozice tvořené za různých proudů ze suspenze isopropanolu za přítomnosti kyseliny monochloroctové. Pro výrobu depozitů byly použity komerčně dostupné práškové keramické materiály na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Reynolds RC HP DBM) a  $\text{ZrO}_2$  (Tosoh TZ-3YSE). Poté byly depozity podrobeny několika druhům zkoušek pro zjištění kinetických a mechanických vlastností v závislosti na proudu.

- Vypracování literární rešerše na dané téma.
- Příprava jednosložkových depozitů na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ .
- Popis kinetiky elektroforetické depozice v závislosti elektrickém proudu.
- Popis mikrostrukturních parametrů získaných depozitů.
- Popis mechanických vlastností depozitů v závislosti na elektrickém proudu.

### 3. Teoretická část

V moderní době začínají být nároky na používané materiály stále vyšší a náročnější. Týká se to nejen požadavků na výsledné vlastnosti (tvrdost, lomová houževnatost, dobré antikorozi schopnosti atd.), ale také se snažíme najít co nejefektivnější postupy výroby těchto materiálů.

Díky svým vhodným vlastnostem se do popředí dostávají stále více keramické materiály, které jsou schopny v některých případech plně nahradit materiály kovové.

#### 3.1 Základní vlastnosti pokročilých keramik

Keramika je nejčastěji definovaná jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso vyrobené uměle, nebo tvarováním pomocí vysokoteplotního procesu. K výrobě pokročilých keramik se používají materiály na bázi oxidů (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{MgO}$ ), boridů, nitridů a karbidů. Mezi pokročilou keramikou jsou zařazeny také skla, slinité karbidy, monokrystaly atd.

Vlastnosti pokročilých keramik jsou dány především typem chemické vazby, která se vyskytuje ve sloučenině. Mohou se zde vyskytovat 3 typy těchto vazeb a to vazba iontová, kovalentní a vazba tvořená ze dvou předešlých vazeb. Ta se pak nazývá vazbou smíšenou. Tyto vazby jsou odpovědné za to, že se keramické materiály vykazují zcela jiné chování, než jaké mají kovy. Největší vliv se projeví u vlastností, které jsou primárně závislé na elektronové struktuře. Nepřítomnost volných elektronů je příčinou toho, že elektrická a tepelná vodivost keramik je řádově nižší než vodivost v kovech. Typ vazby má také výrazný vliv na pohyb dislokací. Je velmi snížena schopnost plastické deformace, která je v kovových materiálech způsobena právě pohybem dislokací. Díky omezení tohoto pohybu je keramika velmi křehká. Konkrétní typ krystalové mřížky v keramice určuje specifické vlastnosti každého keramického materiálu. Keramika má v porovnání s ostatními materiály vlastnosti, které jsou lepší, ale má také vlastnosti, které jsou výrazně horší. Mezi její přednosti patří zejména vysoký bod tání, tvrdost, pevnost v tlaku, otěruvzdornost a chemická odolnost. Ovšem vlastnosti, které keramiku omezují, jsou křehké chování, citlivost k tepelným šokům a obtížná výroba a náklady na opracování.

#### *Příprava keramických prášků*

Každý keramický prášek se musí nejprve upravit, podle toho jaký postup výroby byl zvolen. Existuje několik druhů metod pro vytvarování keramického prášku do výsledného tvaru. Každý práškový materiál je možno pořídit v určitém stupni granulometrie, tj. velikosti a tvaru částic a jistém stupni aglomerace. Velké aglomeráty částic jsou pro výrobu polotovarů nevhodné. Proto se musí prášek, například před jednoduchým lisováním mlít v kulovém mlýnu, abychom tyto aglomeráty rozrušili. Některé metody vyžadují nejprve výrobu suspenze, která se dále používá ve výrobě polotovarů.

## 3.2 Tvarování keramických materiálů

Tvarování keramických materiálů je proces, při kterém získáváme z keramického prášku těleso (tzn. green body), které má díky slabým vazbám (London-van der Wallsovy vazby) již určitou manipulační pevnost. Při některých postupech se před tvarováním musí keramický prášek zdrobnit (mletím v kulových mlýnech) nebo namísit s vodou nebo jinými pojivy, které se později odstraní během procesu žíhání a slinování.

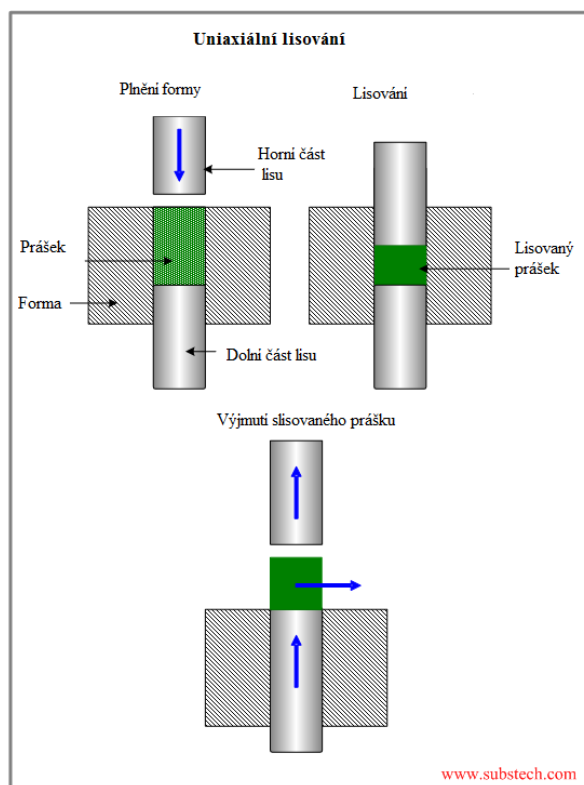
Tvarování keramik můžeme rozdělit do tří základních procesů a to podle toho v jakém stavu je keramika použita a také podle toho jakým způsobem se dostane keramický prášek nebo jeho směs do tvarovací formy. Jedná se o suchou a mokrou cestu tvarování a plastické tvarování.

### *Suchá cesta tvarování keramiky*

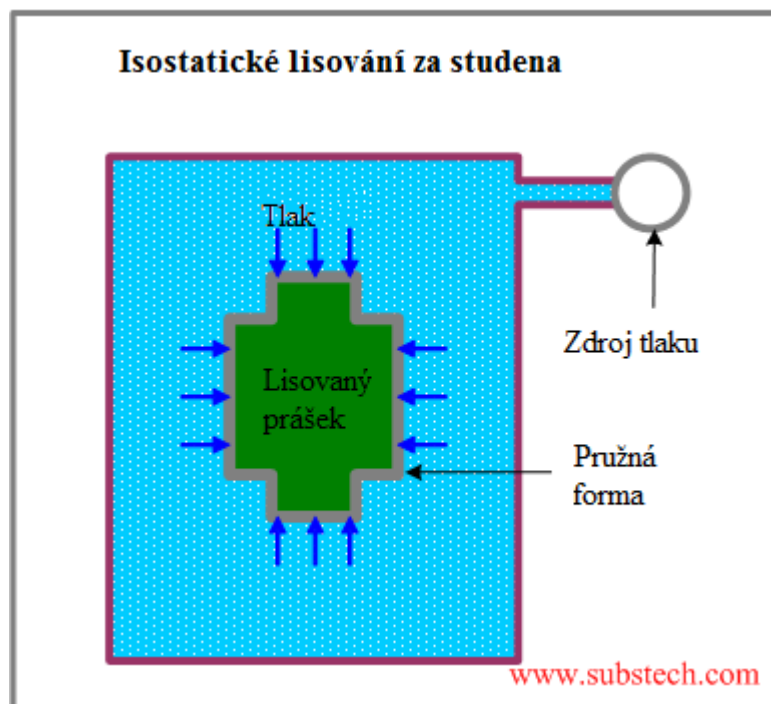
Mezi procesy, které můžeme nazvat, jako suchou cestu tvarování keramických materiálů zařadíme především proces uniaxiálního lisování a proces isostatického lisování (dělí se ještě na lisování ta tepla a za studena).

Jednoduchost metody za sucha tkví především v tom, že se keramický prášek nemusí nějak speciálně připravovat. Jediná úprava spočívá v mletí prášku, abychom rozrušili případné aglomeráty částic. Metodou tvarování za sucha se vyrábí díly jednoduchých tvarů, jako jsou například keramické kuchyňské nože, vyráběné firmou

Kyocera.



**Obr. 3.2.1.** Schéma uniaxiálního lisování [1].

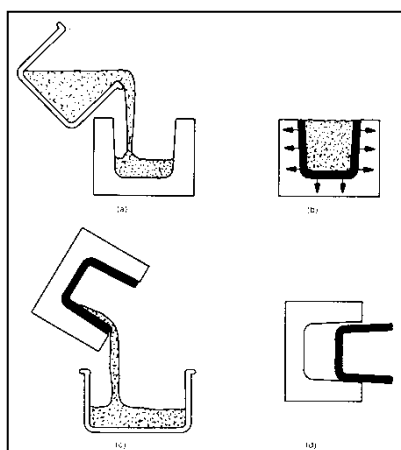


Obr 3.2.2. Schéma isostatického lisování za studena[1].

### *Mokrý cesta tvarování keramiky*

Při mokré cestě je základním materiálem pro vznik keramického dílu tzv. keramická břečka. Většinou se jedná o suspenzi z keramického prášku, kapalného média (voda, alkohol atd.) a v některých procesech se přidávají stabilizátory a pojiva. Mezi procesy mokré cesty můžeme zařadit například suspenzní odlévání, tape casting a metody přímé konsolidace. Mezi licí techniky mokré cesty můžeme také zařadit metody centrifugálního lití a poté metodu elektroforetické depozice. Tyto metody vykazují obvykle gradient hustoty a mohou být použity také k výrobě funkčně gradovaných materiálů.

U suspenzního odlévání (slip casting) je princip v celku jednoduchý. Do porézní, například sádrové, formy se vlije keramická břečka, která se usadí na stěnách formy a zde se do formy vsákne kapalné medium a na stěnách formy zůstane námi požadovaný polotovár. Přebytková břečka se z formy vylíje ven.



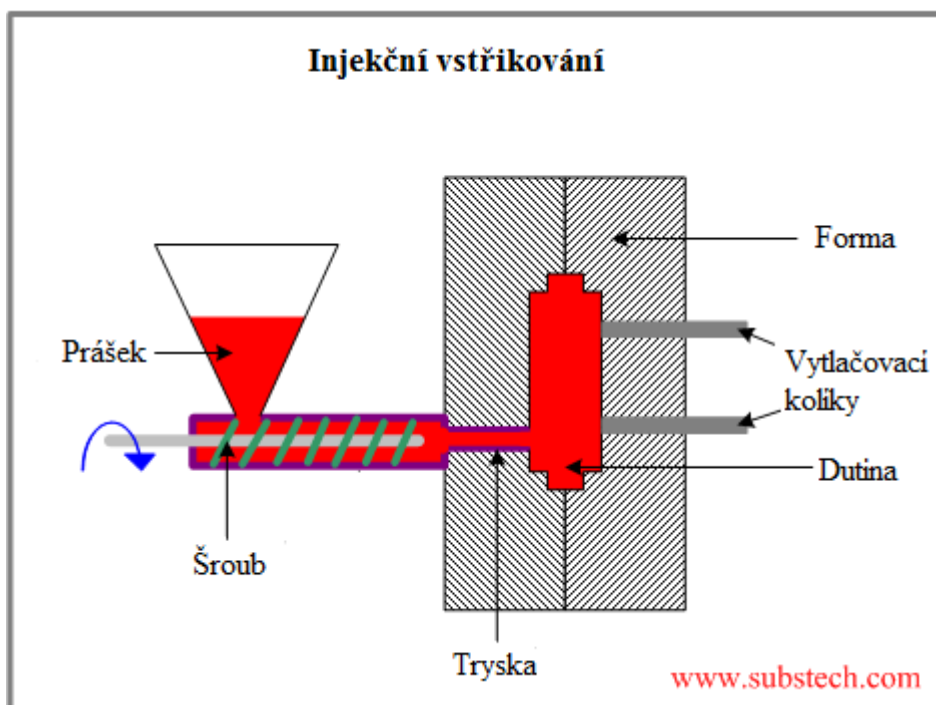
Obr. 3.2.3 Schéma suspenzního lití [2].

V mokré cestě můžeme také narazit na metodu gelového lití, u které se využívá fázový přechod solů obsahujícího keramické částice na tuhý gel. Tento přechod je indukován buď teplotně nebo chemicky, při použití organických nebo vodních pojiv, které nám umožní další lití suspenzí do neporézních forem.

Pomocí suspenzí se dají také odlívat tenké folie metodou tape casting. Při této metodě je suspenze litá na nekonečný běžící pás.

### *Plastické tvarování keramiky*

Nejvíce požívanou metodou plastického tvarování je v současné době metoda injekčního vstřikování keramického těsta, které se skládá z keramického prášku a pojiva na bázi polymerů nebo vosků. Zahřátím této směsi pojivo zkapalní a poté se vstříkne do formy. Finančně je tato metoda velmi nákladná, takže se využívá pouze pro velkosériovou výrobu.



**Obr. 3.2.4.** Schéma injekčního vstřikování [1].

### 3.3. Elektroforetická depozice (EPD)

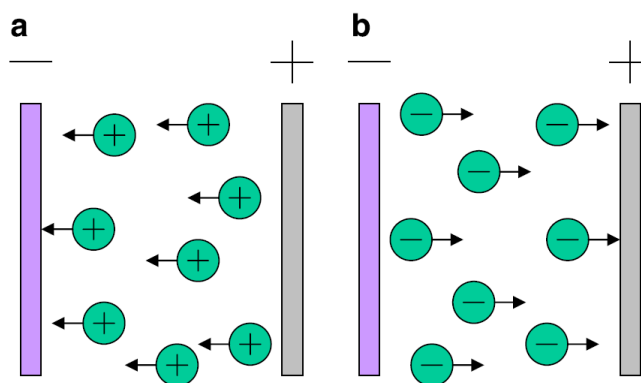
Technika elektroforetické depozice je známá již více než 200 let. Přesněji od roku 1808, kdy ruský vědec Ruess popsal vliv elektrického pole na pohyblivost částic hlíny ve vodě. Avšak první praktické využití této technologie přišlo až v roce 1933, kdy byly depozitovány částice thoria na platinové elektrodě. První kdo popsal EPD keramických materiálů byl Hamaker a až po roce 1980 tato technika začala přitahovat pozornost pro výrobu pokročilých keramik.

#### *Definice elektroforetické depozice*

EPD je jedním z koloidních procesů výroby pokročilých keramik. Její výhody jsou především krátké formovací časy, potřeba jednoduchých zařízení, malé nároky na

tvar podkladu, atd. V porovnání s jinými tvarovacími technikami je EPD velmi univerzální metoda, protože pouze s malými změnami tvaru elektrod a změnou jejich pozic můžeme vytvářet produkty různých tvarů (ploché, cylindrické atd.).

Elektroforetický děj se skládá ze dvou fyzikálních dějů. Z děje elektroforetického, který způsobuje pohyb nabitých částic v elektrickém poli a dále z děje depozičního, který umožňuje koagulaci částic na elektrodě. Hovoříme pak o katodické EPD, jestliže jsou kladně nabitě částice ukládány na záporné elektrodě, a anodické EPD, kdy jsou záporně nabitě částice ukládány na anodě.



Obr 3.3.1. Schéma katodické(a) a anodické (b) EPD[3].

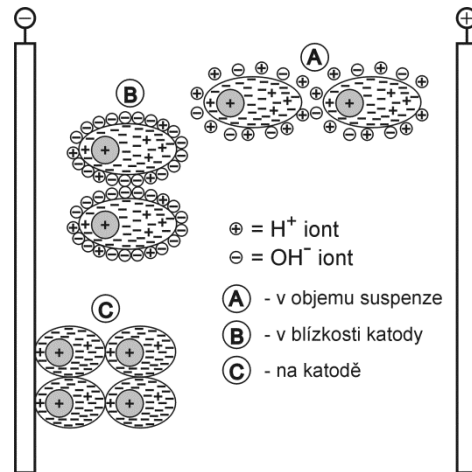
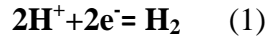
Bylo popsáno velké množství aplikací elektroforetická depozice pro přípravu např. biologicky aktivních materiálů (hydroxiapatit), feroelektrických materiálů, polovodivých materiálů, vysokoteplotně supravodivých materiálů, nebo vysokoteplotně iontově vodivých materiálů. Tloušťka nanesených vrstev se může pohybovat od nanometrických monovrstev až do tlouštěk několika milimetrů.

EPD byla úspěšně použita pro výrobu, luminiscenčních materiálů, tenkých křemíkových filmů, funkčně gradientních materiálů a dalších. Ale co je pro tuto práci nejdůležitější, tak použití EPD pro výrobu vrstevnatých keramik. Pomocí EPD lze vytvářet jednosložkové keramiky, ale je také vhodná pro výrobu vícesložkových keramických kompozitů.

#### *Ukládání částic na elektrodě*

Ukládání částic na elektrodě vzniká za předpokladu, že dojde k neutralizaci náboje na povrchu částic tím, jak povrch částice reaguje na elektrodu při vzájemné interakci. Během této interakce ztratí částice svoji elektronovou dvojvrstvu a pomocí Van der Waalsových sil dojde k usazení částic na elektrodě. Z práce Sarkar a Nicholson [4] ovšem vychází, že by částice neměli ztrácet povrchový náboj při styku s elektrodou. V jejich práci také dokázali, že hlavním nositelem náboje v suspenzi nejsou částice samotné, ale ionty. V další práci se Hamaker a Verveij [4] pokusili dokázat, že ukládání částic na elektrodě je způsobeno tlakem, který vzniká z působení částic na částice ve vnější části již uloženého depozitu. Toto svoje tvrzení podpořili také sérií experimentů. Ovšem tato práce nebyla úplně dokonalá, protože byl zanedbán paralelní pohyb iontů. V práci Koelman a Overbeek[4] bylo ukázáno, že když je kon-

centrace elektrolytu u elektrody srovnatelná s koncentrací potřebnou ke koagulaci částic může dojít k lokálnímu zvýšení koncentrace elektrolytu v okolí elektrody, stlačení dvojvrstvy a to zapříčiní koagulaci částic. V práci De a Nicholson [22] je zmíněn model lokálního poklesu koncentrace iontů u elektrody (Obr.3.3.2.). Je před-pokládáno odčerpávání iontů  $H^+$  z roztoku u katody podle rovnice.



Obr. 3.3.2 Schéma lokálního poklesu koncentrace iontů u elektrody[22].

Snížení koncentrace iontů u katody způsobuje místní změnu kyselosti (pH) suspenze. To vše je v souladu s teorií DVLO, kde se také předpokládalo ztenčení elektronické dvojvrstvy a ukládání částic. Toto také nejlépe odpovídalo experimentálním výsledkům.

#### *Keramické suspenze pro EPD*

Podmínkou pro výrobu kvalitního, hutného, pevného a neporézního depozitu je použití stabilní suspenze obsahující dobře dispergovaný keramický prášek. Stabilitu suspenze zajišťuje povrchový náboj na částicích. V práci Sarkar a Nicholson[4] jsou popsány čtyři následující možnosti stabilizace:

- i) disociace nebo ionizace povrchu částic,
- ii) readsorpce iontů určujících potenciál,
- iii) adsorpce ionizovaného povrchu,
- iv) isomorfická substituce.

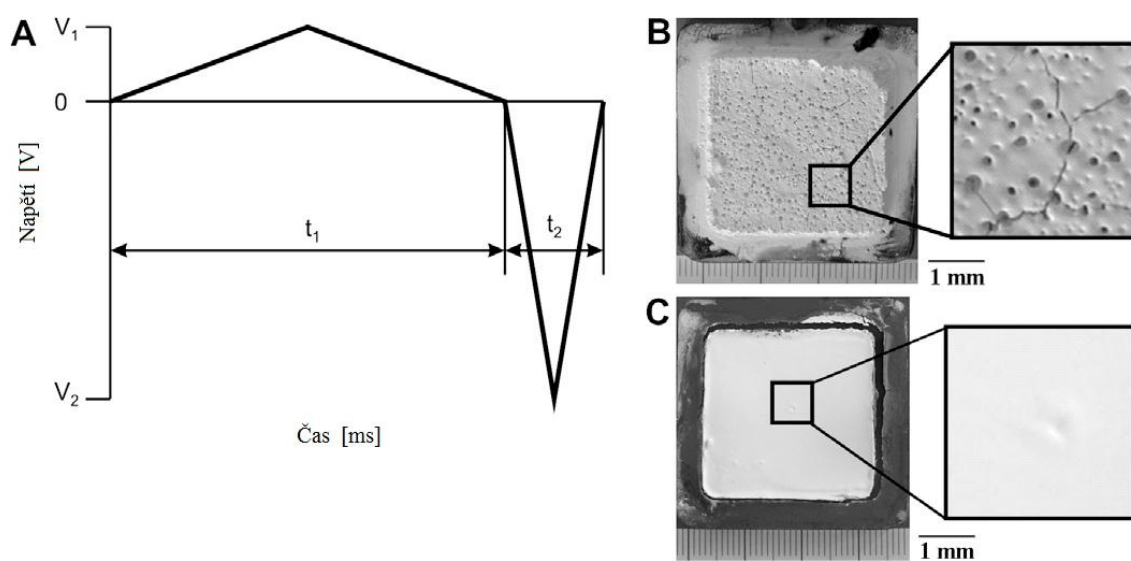
Při EPD se používají dva základní typy suspenzí. Jsou to suspenze vodné (aqueous suspension) a poté jsou to suspenze nevodné (non-aqueous suspension), převážně alkoholové.

#### Vodné suspenze

Asi největší výhodou vodných suspenzí je jejich velmi jednoduchá a rychlá příprava. Tyto suspenze také nezatěžují životní prostředí a pracovní podmínky obsluhy. Elektroforetický děj vodných suspenzí se dá řídit pomocí ovlivnění pH suspenze.

Největší nevýhodou vodných suspenzí je rozklad vody. Na katodě se začne vylučovat plynný vodík a na anodě kyslík. Tyto plyny mají za následek to, že deposit není hutný a obsahuje póry. Tomuto jevu se věnovalo několik studií. Například v práci Testuo Uchikoshiho [6] byli použity elektrody z různých materiálů (korozivzdorná ocel, Ni, Pt, Pd). U většiny materiálů se projevila efekt tvorby vodíkových pórů, až na paladium, které zřejmě omezuje tvorbu vodíkových bublin v depositu. Další možnost jak zamezit elektrolýze vody je použití velmi nízkých proudů. Hodnota proudů musí být nižší, než je mezní hodnota pro elektrolytický rozklad vody. Jako další způsob potlačení tvorby bublin se přidávají do suspenze chemikálie, které potlačí elektrolytickou reakci.

EPD ve vodných suspenzích lze však provádět i za vyšších proudů. V práci Neirinck a kol. [7] bylo popsáno použití asymetrického střídavého elektrického pole.



**Obr. 3.3.3.** Schéma asymetrického pole (A), 100V DC za 1200 sekund(B), 50 Hz 500V<sub>p-p</sub> AC pole[7].

### Alkoholové suspenze

Organické kapaliny se považují všeobecně jako lepší suspenzní media pro EPD než voda. Organické kapaliny jsou preferovány nejen kvůli tomu, že nedochází ke vzniku bublin, ale mají také vyšší hustotu, dobrou chemickou stabilitu a nízkou vodivost.

V své práci se Lyklema[8] snažil zjistit, které metody stabilizace alkoholových suspenzí jsou nejvíce vhodné. Pracoval se všemi čtyřmi způsoby stabilizace, které popsali Sarkar a Nicholson[4] ve své práci. Z jeho práce lze říci, že metoda disociace nebo ionizace povrchu částic a metoda adsorpce ionizovaného povrchu je mnohem významnější a účinnější. Stabilizace pomocí readsopce iontů a isomorfická substituce jsou pro nevodné prostředí nevhodná.

Nicméně i alkoholové suspenze mají své nevýhody. Mezi ty nejzávažnější patří cena, toxicita, hořlavost, nutnost použití vyšších proudů atd. Také likvidace použitých suspenzí je velmi náročná, neboť se musí provádět v odborném zařízení.

Tabulka 1 Přehled používaných alkoholových [3].

<i>Roztok</i>	<i>Nanášený materiál</i>
Aceton	YSZ
Acetylaceton	YSZ
Cyklohexan	YSZ
Isopropylalkohol	Hydroxiapatit
Ethyl alkohol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Methyl ethyl keton	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### *Použití EPD v praxi*

#### Kyslíkové palivové články (Solid oxide fuel cells – SOFC)

Kyslíkové palivové články jsou jedním z možných budoucích zdrojů pro výrobu elektrické energie. Jedná se o čistý, spolehlivý, tichý zdroj elektrické energie s vysokou mírou směšovací účinnosti, dlouhodobě stabilní a v neposlední řadě také všestranný.

SOFC se skládá ze tří základních částí, které jsou vyrobeny buď z čisté keramiky (ytrem, nebo skandiem stabilizovaný oxid zirkoničitý – YSZ, ScSZ), nebo z kombinace keramiky a kovu (tzv. cermet). Pevný elektrolyt, anoda a katoda dohromady tvoří jednu buňku SOFC. Elektrolyt musí být pevný a hutný, aby se předešlo úniku plynů. Na druhou stranu elektrody musí být porézní, aby byl umožněn přístup paliva a okysličovačla k jednotlivým elektrodám.

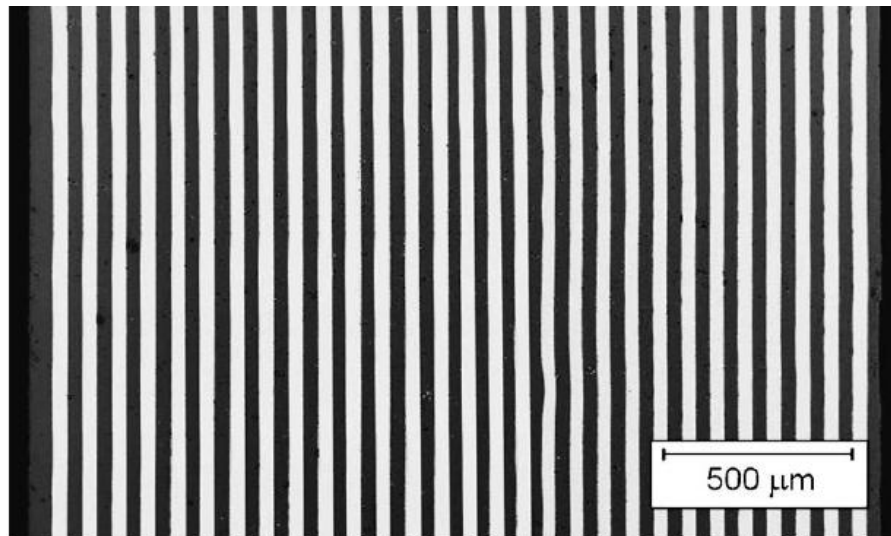
K výrobě elektrolytu se používá nejčastěji ZrO<sub>2</sub> (většinou ve formě YSZ a ScSZ). Tato keramika se používá především pro kombinaci vlastností, jako jsou například vysoká chemická a tepelná stabilita a iontová vodivost v širokém pásmu hodnot. ZrO<sub>2</sub> skvěle odolává vysokým teplotám, které se při výrobě elektrické energie pomocí SOFC pohybují v rozmezí kolem 900-1000°C.

Bohužel náklady na výrobu SOFC jsou zatím velmi vysoké a proto tato technologie zatím nenašla komerční využití. K výrobě materiálů, které by měli odpovídající vlastnosti pro SOFC se musí nejprve zdokonalit výroba a formování porézních elektrod a hutných elektrolytů. Jako jedna z možností se nabízí používání koloidních procesů. Jedná se o procesy dip coating, sprejové nanášení vrstev a v neposlední řadě EPD. Tyto metody mají především vysoký ekonomický potenciál z hlediska výroby tenkých, hutných a plynově těsných elektrolytů.

#### Vrstvená (laminátová) keramika

EPD je, vedle metody slip casting, asi nevhodnější postup pro výrobu vrstevnatých keramik (např. ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). V práci Hadraba a kol. [10] je popsána výroba takovéto laminátové keramiky. Depozice probíhala střídavě v suspenzi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ZrO<sub>2</sub>. Z výsledků práce Klimeš [11] můžeme říct, že tyto vrstevnaté materiály dokáží na

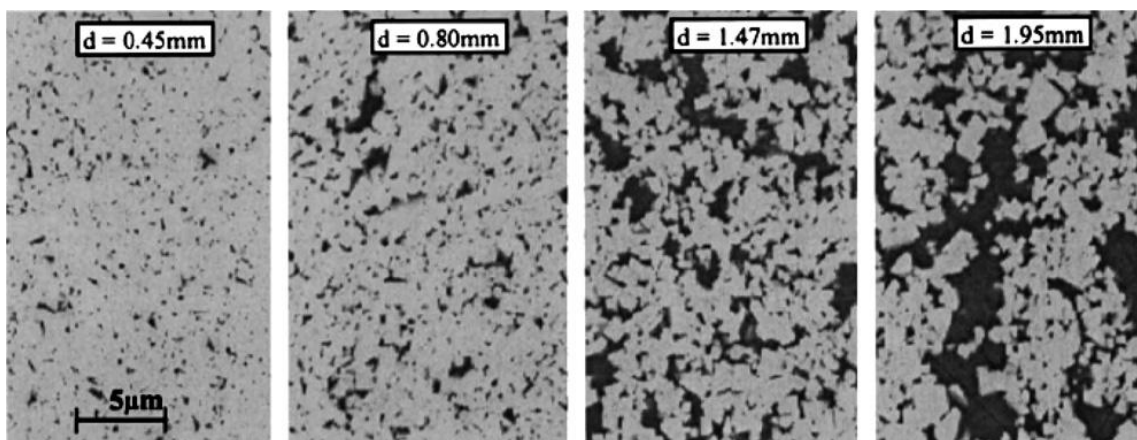
rozhraní vrstev odklonit šikmo vedoucí trhliny. Tento odklon trhlín byl popsán pomocí analogie lomu světelného paprsku na rozhraní dvou prostředí. Na tomto rozhraní se díky rozdílnému koeficientu délkové roztažnosti jednotlivých fází vyskytují residuální napětí o velikosti až 675 MPa.



Obr. 3.3.4. Fotografie vrstevnaté keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [10].

#### Funkčně gradientní materiály

Zatímco vrstvené materiály, popsané výše, byly připraveny střídavou elektroforetickou depozicí v různých suspenzích, funkčně gradientní materiály lze připravit elektroforetickou depozicí ze suspenze, jejíž složení se v průběhu nanášení mění. Ve své práci tuto techniku ukázal např. Sarkar a kol.[12] Gradientní materiál byl vytvořen tak, že během depozice byla do suspenze na bázi ethanolu s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  přidávána suspenze obsahující  $\text{ZrO}_2$ . Ve výsledku byl pozorován postupný nárůst obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v depozitu.



Obr. 3.3.5. Fotografie funkčně gradientního materiálu pořízená pomocí SEM [3].

### 3.4 Východiska práce

Tato práce je zaměřena na tvorbu depozitů z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  při nízkých proudech. Byla použita isopropanolová suspenze s příměsí monochloroctové kyseliny, jejíž vlastnosti, složení a chování při elektroforetické depozici byly popsány v publikacích Ústavu keramiky a polymerů ÚMVI.

Práce byla inspirována prací Hadraby a kol. [13], ve které byla naznačena možnost, že když snižujeme intenzitu elektrického pole, tak se zvyšuje homogenita depozitu a to vede k nárůstu hustoty u slinutých vzorků a růstu tvrdosti. Měnila se také kinetika depozice. Při překročení určité hodnoty proudu, začala velmi výrazně klesat účinnost elektroforetické depozice (podíl částic účastnících se depozice), zatímco elektroforetická pohyblivost naopak rostla. Předpokládalo se, že za použití nízkého elektrického proudu jsou nanášeny na elektrodu pouze určité velikosti částic. Toto výběrové nanášení společně s pomalou pohyblivostí, mohlo vést k lepšímu usazování části, protože z následujících měření bylo zjištěno zvýšení hustoty a zmenšení velikosti pórů. Experimenty byly však provedeny jen pro úzké rozmezí proudů a jeden materiál. Vzhledem k tomu, že tyto poznatky mohou vést k rozšíření použitelnosti metody elektroforetické depozice například pro nanášení nanokrystalických materiálů, bylo v této práci přikročeno k důkladnému prověření těchto předpokladů a rozšíření experimentů o další materiály a podmínky nanášení.

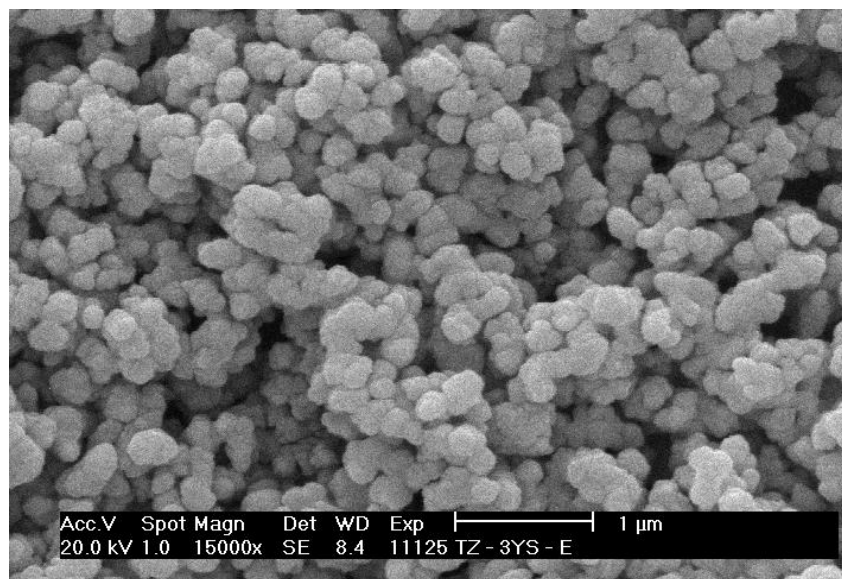
## 4. Experimentální část

### *Materiály*

Na přípravu depozic byly použity dva typy oxidových keramických prášků na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ . Jejich přehled a charakterizace je uvedena v Tabulce 2.

Tabulka 2 Přehled prášků použitých pro EPD [10,14,15].

<i>chemické složení</i>	<i>měrný povrch[m<sup>2</sup>/g]</i>	<i>střední velikost částic[nm]</i>	<i>název</i>	<i>výrobce</i>	<i>teoretická hustota[g/cm<sup>3</sup>]</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,01	500	RC - HPDBM	Reynolds, Malakof Ind., USA	3,987
$\text{ZrO}_2$	7	140	TZ-3YS-E	Tosoh Co., Japonsko	6,08



**Obr. 4.1.** Tvar a distribuce částic TZ-3YS-E pořízené SEM[14].



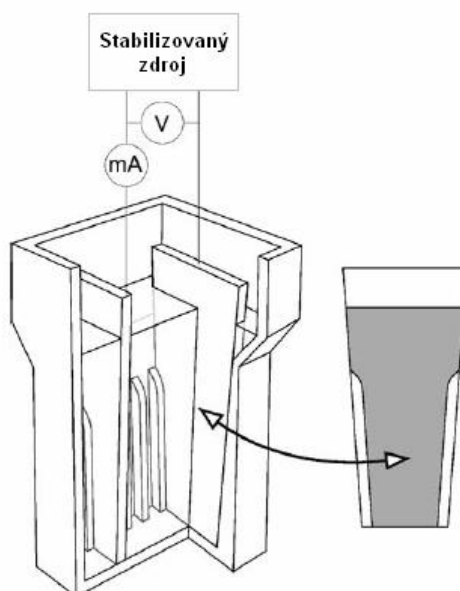
**Obr. 4.2.** Tvar a distribuce částic RC-HPDBM pořízené SEM[14].

Suspenze použité pro elektroforetickou depozici byly připraveny rozmícháním 15 hm. % keramického prášku, 72,25 hm. % isopropanolu ( p.a., Lachner, Česká republika) a 12,75 hm. % kyseliny monochloroctové (p.a., Penta, Česká republika). Složení suspenze vyházelo z předchozích experimentů, které byly provedeny v práci Hadraba a kol [10,15].

Suspenze byla důkladně míchána po dobu 30 minut vrtulovou míchačkou za současného ozařování v ultrazvukové lázni.

### *Elektroforetická depozice*

Pro přípravu jednoho depozitu bylo vždy použito 80 ml suspenze umístěné do elektroforetické cely, mezi dvě elektrody z korozivzdorné oceli. Povrch elektrod byl vyleštěn do zrcadlového lesku. Vzdálenost mezi elektrodami byla konstantní, a to 26 mm. Účinná plocha elektrod byla 15 cm<sup>2</sup>. Jako zdroj napětí byl použit zdroj PS310 (1250V – 25W, Stanford Research System, USA). Čas nanášení čas byl u jednotlivých depozic odlišný a pohyboval se v rozmezí od 20 do 200 minut. Elektroforetická depozice probíhala při konstantním proudu 250  $\mu$ m – 48mA. V průběhu depozice bylo monitorováno elektrické napětí. Kinetika elektroforetické depozice byla zjišťována vážením depozitu vytaženého ze suspenze, Z toho důvodu byla depozice každých pět minut přerušena. Vážení probíhalo na digitálních váhách PM2000 (Mettler, USA). Při přerušování depozice a vážení elektrody byla depozice důkladně promíchána, aby se suspenzi zabránila sedimentace.



**Obr. 4.3.** Schéma elektroforetické cely [15].

### *Hodnocení vlastností*

Elektrody byla i s depozitem přemístěna do exikátoru, aby se vrstva vysušila. Poté se depozit opatrně sundal z elektrody a převážil. Následně se depozit vyžihán při 800°C/1hod a slinut při 1500°C/2 hod.

Poté se měřila hustota jak slinutého, tak žíhaného depozitu pomocí Archimedovy metody dvojího vážení ve vodě [20,21] na elektronických vahách AG64 (Mettler, USA).

Distribuce velikosti pórů ve vyžíhaných keramických tělesech byla měřena rtuťovou porozimérií (Pascal 440, Porotec, Německo).

Keramografické výbrusy byly provedeny standartními keramografickými metodami broušením na diamantových kotoučích s vázaným zrnem a leštěním diamantovými suspenzemi.

Tvrdost slinutých keramik byla měřena metodou Vickers HV5 instrumentovaným tvrdoměrem Zwick Z2.5 osazeným tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2 (Zwick/Roell, Německo).

## 5. Výsledky a diskuze

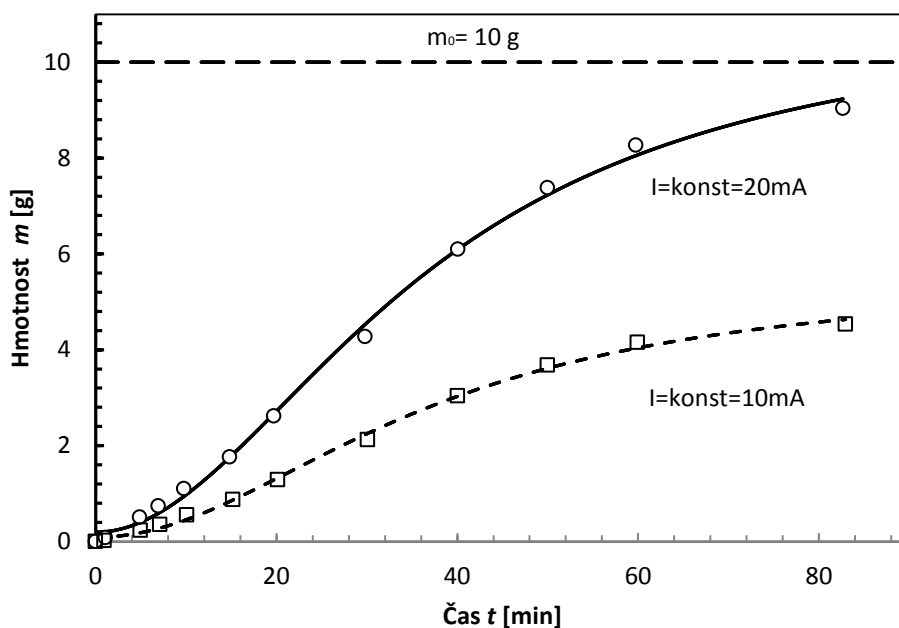
### Popis kinetiky elektroforetické depozice

Kinetika elektroforetické depozice, tj. časová závislost nanesené hmotnosti prášku  $m(t)$ , je popsána, v případě depozice při konstantním proudu, rovnicí odvozenou Zhangem [23]:

$$m(t) = m_0 \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\mu E}{d} t} \right), \quad (2)$$

kde  $m_0$  [g] je hmotnost keramického prášku v suspenzi,  $d$  [mm] je vzdálenost mezi elektrodami,  $E$  [V/m] je intenzita elektrického pole a  $\mu$  [ $\text{m}^2/\text{V}$ ] je elektroforetická pohyblivost. Časová závislost nanesené hmotnosti má exponenciální průběh a limitně se blíží k hmotnosti prášku  $m_0$  obsažené v suspenzi mezi dvěma elektrodami.

Motivací této práce byla analýza kinetických dat z článků Ferarri [16,17], popisujících elektroforetickou depozici  $\text{ZrO}_2$  ve vodném prostředí. Na obrázku 5.1 jsou uvedeny kinetické křivky získané analýzou dat z výše uvedených článků. Při proudu 20 mA dosáhla hodnota  $m_0$  takřka plných 10 gramů, což bylo množství prášku skutečně dodané do suspenze. Při depozici polovičním proudem se kinetická křivka této hodnotě ani zdaleka nepřiblížila, i když depozice probíhala za jinak zcela shodných podmínek a v identických celách.



Obr. 5.1. Závislost hmotnosti depozitu na čase ve vodném prostředí (podle [16,17]).

Hmotnost nanesené vrstvy byla v průběhu depozice monitorována metodou vyvinutou na Odboru keramiky ÚMVI, a to tzv. přímým vážením depozitu. Každých pět minut byla depozice přerušena, suspenze byla mechanicky promíchána a elektroda s depozitem byla vyjmuta ze suspenze a zvážena. Interval pěti minut byl nalezen jako optimální z hlediska zabránění sedimentace částic v suspenzi v předchozích pracích Odboru keramiky ÚMVI [10, 15]. Takto byla získána hmotnost mokrého depozitu  $m_{dep}$

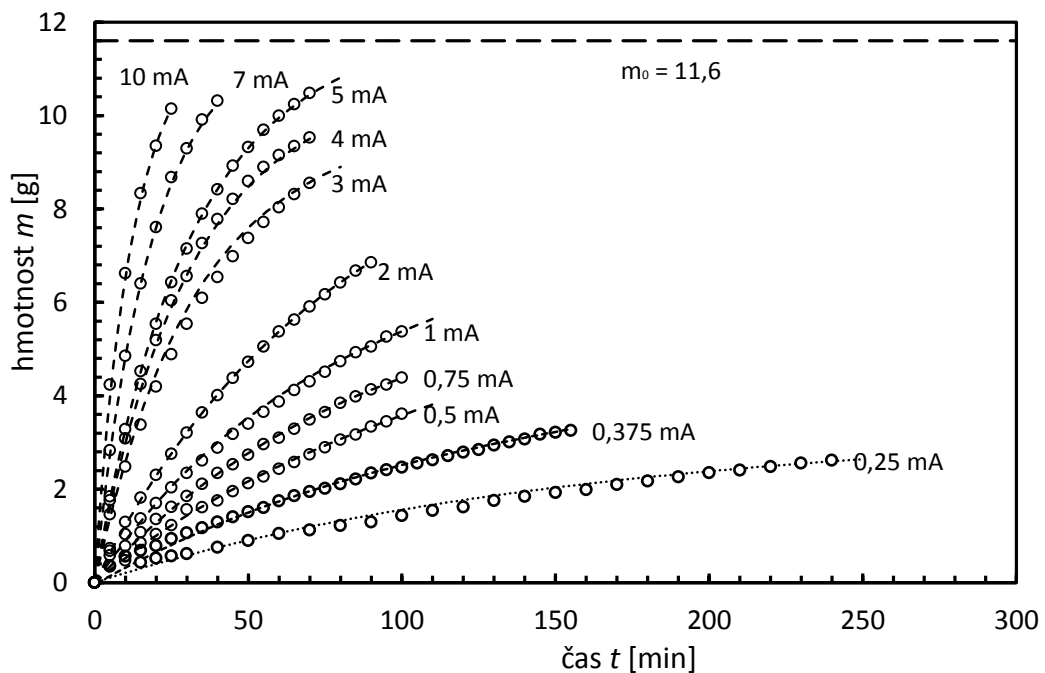
[g] obsahující kapalnou složku, tj. součet hmotnosti porézní keramické fáze  $m_{ker}$  [g] a kapalně fáze obsažené v pórech vrstvy  $m_{kap}$  [g]:

$$m_{dep} = m_{ker} + m_{kap}, \quad (3)$$

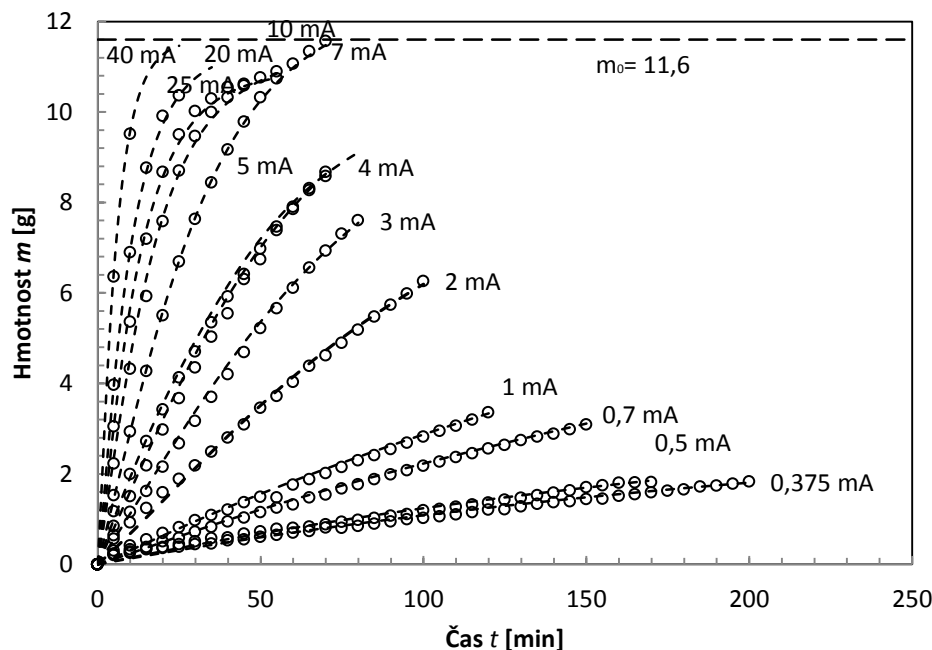
Při znalosti hustoty kapalně složky  $\rho_{kap}$  [g/cm<sup>3</sup>] zachycené v pórech depozitu, teoretické hustoty nanášené keramiky  $\rho_{ker}$  [g/cm<sup>3</sup>] a relativní hustoty depozitu  $\rho_{rel-g}$  [g/cm<sup>3</sup>] lze odvodit vztah pro výpočet hmotnosti nanášené keramiky [14, 13]:

$$m_{ker} = \frac{m_{dep}}{1 + \frac{\rho_{kap}}{\rho_{ker}} \cdot \left( \frac{100}{\rho_{rel-g}} - 1 \right)}. \quad (4)$$

Hustota kapalně složky  $\rho_{kap}$  a relativní hustota depozitů  $\rho_{rel-g}$  byla změřena exaktně pomocí měření na laboratorních vahách. Hustota kapalně složky byla zjištěna jako podíl hmotnosti kapaliny vytlačené tělesem o známém objemu. Hodnoty teoretické hustoty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ZrO<sub>2</sub> keramiky byly převzaty z literatury [10, 15] a jsou uvedeny v tabulce 2. Relativní hustota depozitů byla zjištěna Archimedovou metodou, popsanou v experimentální části práce.

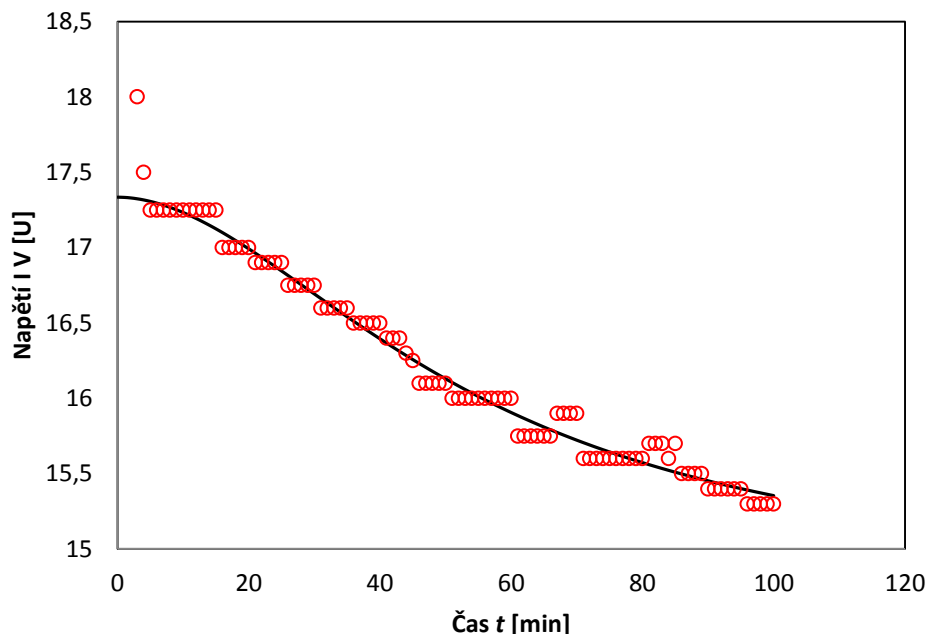


Obr. 5.2. Závislost hmotnosti depozitu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na čase



Obr. 5.3. Závislost hmotnosti depozitu  $ZrO_2$  na čase.

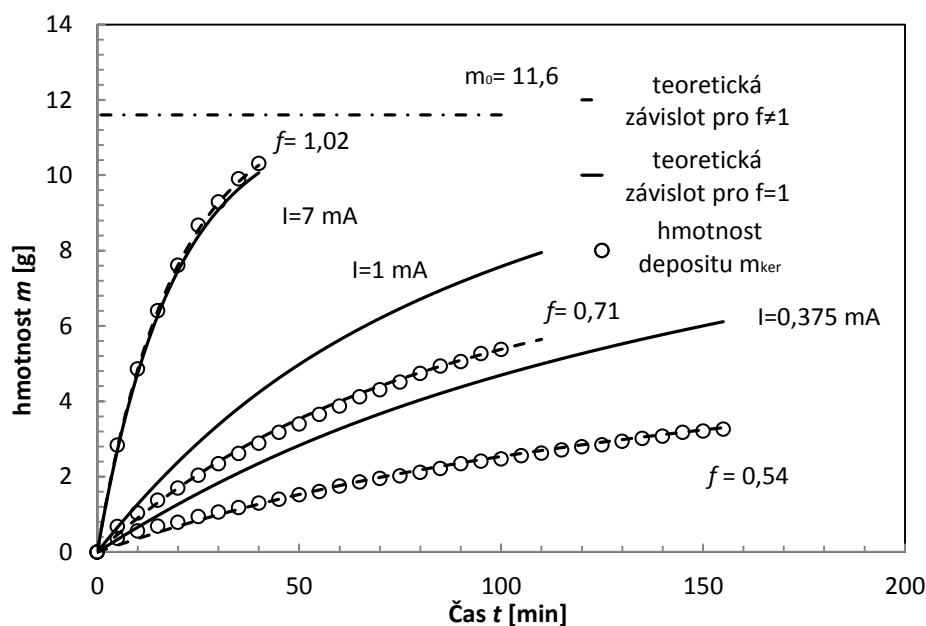
Na obrázku 5.2 a 5.3 jsou uvedeny kinetické křivky, tj. závislost hmotnosti nanesené keramiky  $m_{ker}$  na čase, získané v této práci elektroforetickou depozicí prášku  $Al_2O_3$  a  $ZrO_2$  za konstantního elektrického proudu různé velikosti. V obrázku je u každé kinetické křivky uvedena hodnota elektrického proudu, při kterém depozice probíhala. V horní části obrázku je pak uvedena hodnota  $m_0$ , což je množství keramiky v suspenzi umístěné do depoziční cely. Jedná se tedy o limitní hodnotu hmotnosti, ke které by se měly kinetické křivky limitně blížit. Experimentálně zjištěné hodnoty hmotnosti jsou v obrázku vyneseny jako prázdné kroužky. Čáry spojující experimentálně zjištěné body jsou křivky sestavené pomocí rovnice (3). V této časové závislosti hmotnosti depozitu vystupují vedle konstant ( $m_0$  - hmotnost prášku v suspenzi,  $d$  - vzdálenost mezi elektrodami a  $\mu$  - elektroforetická pohyblivost.) proměnné  $t$  - čas a  $E$  - intenzita elektrického pole. Hmotnost prášku v suspenzi v elektroforetické cele byla vypočtena ze známého složení suspenze a ze známého množství suspenze umístěné do elektroforetické cely a byla 11,6 g. Vzdálenost mezi plochami elektrod byla vždy konstantní a byla 26 mm. Elektroforetická pohyblivost částic v suspenzi byla změřena pomocí přístroje zeta-sizer [15, 24] a byla  $0,312 \mu m \cdot cm/V \cdot s$  pro částice  $Al_2O_3$  a  $0,302 \mu m \cdot cm/V \cdot s$  pro částice  $ZrO_2$ . Tato pohyblivost byla změřena na velmi zředěných suspenzích (byla nízká koncentrace kyseliny monochloroctové) a také elektrické podmínky tohoto měření byly jiné než podmínky, které jsou u samotné depozice. Jak bylo popsáno v práci [24] dochází v průběhu elektroforetické depozice k růstu elektricky nevodivé vrstvy depozitu na elektrodě a současně ke změně elektrické vodivosti suspenze z důvodu výměny vodivostních iontů mezi roztokem a iontovým obalem už nanesených částic. Intenzita elektrického pole byla proto monitorována v průběhu elektroforetické depozice měřením napětí mezi elektrodami v minutových intervalech. Příklad průběhu napětí při elektroforetické depozici je na Obr. 5.4.



**Obr. 5.4. Závislost napětí na čase pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  při proudu 0,5 mA.**

Vzhledem k přesnosti měření použitým voltmetrem oscillovaly získané hodnoty napětí kolem jistého časového průběhu napětí. Hodnoty napětí byly proto proloženy metodou nejmenších čtverců vhodnou křivkou a tak získána hladká křivka vhodná pro predikci kinetické křivky elektroforetické depozice. Na Obr 5.4 jsou uvedeny jak naměřené hodnoty napětí, tak hladká křivka, kterými byly naměřené hodnoty nahrazeny.

Na obrázcích 5.2. a 5.3. můžeme vidět srovnání kinetických křivek pro depozice z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Obr 5.2.) a ze  $\text{ZrO}_2$  (Obr 5.3.). Jednotlivé křivky odpovídají proudům, při kterých byl nanášen depozit. Z obrázků je zřejmé, že stejně jako v případě dat uvedených v pracích Ferarri [16,17], diskutované v úvodu této kapitoly, i zde závisí limitní hodnoty kinetických křivek na elektrickém proudu, při kterém depozice probíhala. Velmi přesně změřené kinetické křivky nám umožnily porovnat experimentálně zjištěné hodnoty hmotnosti depozitu s předpovědí na základě Zhangovi rovnice. Vidíme, že se u některých depozic lišila limitní hodnoty hmotnosti depozitu  $m_0$ , ke které se kinetická křivka limitně blížila.

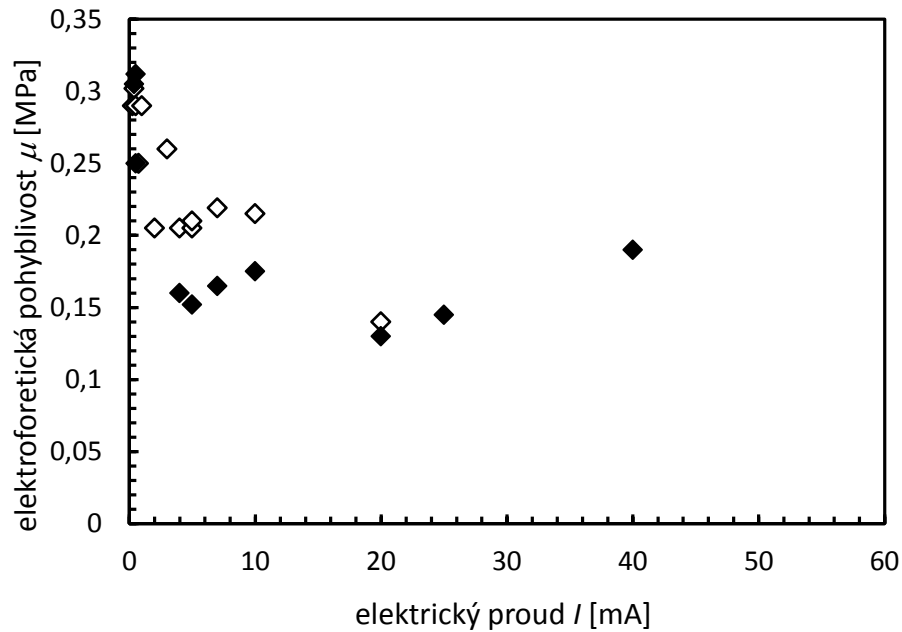


**Obr. 5.5. Závislost tloušťky vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na době depozice – vliv proudové hustoty na kinetiku depozice.**

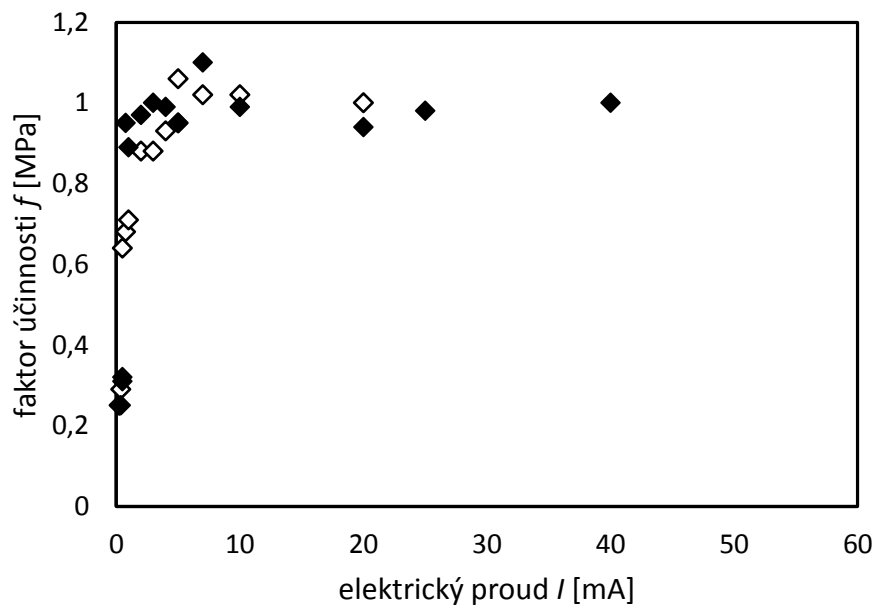
Na Obr. 5.5. jsou uvedeny kinetické křivky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zjištěné v této práci depozicí při konstantním proudu  $I = 0,375 \text{ mA}$ ,  $1 \text{ mA}$  a  $7 \text{ mA}$ . Prázdné kroužky představují hmotnost keramiky v depozitu zjištěnou přímým vážením a následně přepočtenou pomocí vztahu (4). Plné křivky představují teoretické závislosti hmotnosti keramiky na čase dle vztahu (2) pro daný proud a pro počáteční hmotnost prášku v suspenzi  $m_0 = 11,6 \text{ g}$ . Z Obr. 5.5. je zřejmé, že experimentálně zjištěný průběh hmotnosti se značně odchyloval od teoretické předpovědi. To je způsobeno různým aktivním podílem prášku v suspenzi a tudíž odlišnou hmotností  $m_0$  vstupující do rovnice (2). Tento rozdíl je v kinetické rovnici (2) zohledněn zavedením parametru účinnosti  $f$ , který nabývá hodnoty 0-1. Tyto optimalizované kinetické křivky jsou v Obr. 5.5. uvedeny tečkovanými čarami. Koeficient účinnosti  $f$  není u všech depozic stejný. V případě depozice při  $7 \text{ mA}$  hodnotu 1,02. Jak je z Obr. 5.5. patrné, s klesajícím proudem při depozici klesá také koeficient účinnosti  $f$ . V případě depozice při  $1 \text{ mA}$  klesl na hodnotu 0,71 a v případě depozice při  $0,375 \text{ mA}$  na hodnotu 0,54. Faktor účinnosti  $f$  ovlivňuje především limitní hodnotu  $m_0$ , které může kinetická křivka dosáhnout. Z obrázku je také zřejmý rozdíl tvaru experimentální kinetické křivky ve srovnání s teoretickou předpovědí. Ještě lepší shody lze dosáhnout změnou hodnoty elektroforetické pohyblivosti použité pro predikci elektroforetické depozice. Při proudu  $7 \text{ mA}$  dosahuje  $\mu$  hodnoty 0,302, při  $1 \text{ mA}$  hodnoty 0,29 a při  $0,375 \text{ mA}$  hodnoty 0,219.

Závislost takto zjištěné elektroforetické pohyblivosti  $\mu$  a faktoru účinnosti  $f$  na elektrickém proudu jsou znázorněny na obrázcích 5.9. a 5.10. Hodnoty elektroforetické pohyblivosti  $\mu$  a faktoru účinnosti  $f$  pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  byly natolik stejné, že jsou v obrázcích prezentovány současně. Faktor účinnosti dosahoval v rozmezí proudů 40-4 mA hodnoty mezi 1-0,95. Při dalším snižování proudu začne účinnost velmi prudce klesat až k hodnotám 0,25. Toto platí pro oba materiály. Na druhé straně hodnoty pohyblivosti se u vyšších proudů pohybuje kolem hodnoty 0,19. Hodnota pohyblivosti s klesajícím proudem roste po exponenciále. Při proudech dosahují hodnot

stovek  $\mu\text{A}$  hodnota pohyblivosti dosahovala až 0,30. Je zřejmé, že tyto dvě závislosti, se komparativně doplňují: když klesá elektroforetická pohyblivost, roste úměrně tomu účinnost elektroforetické depozice.

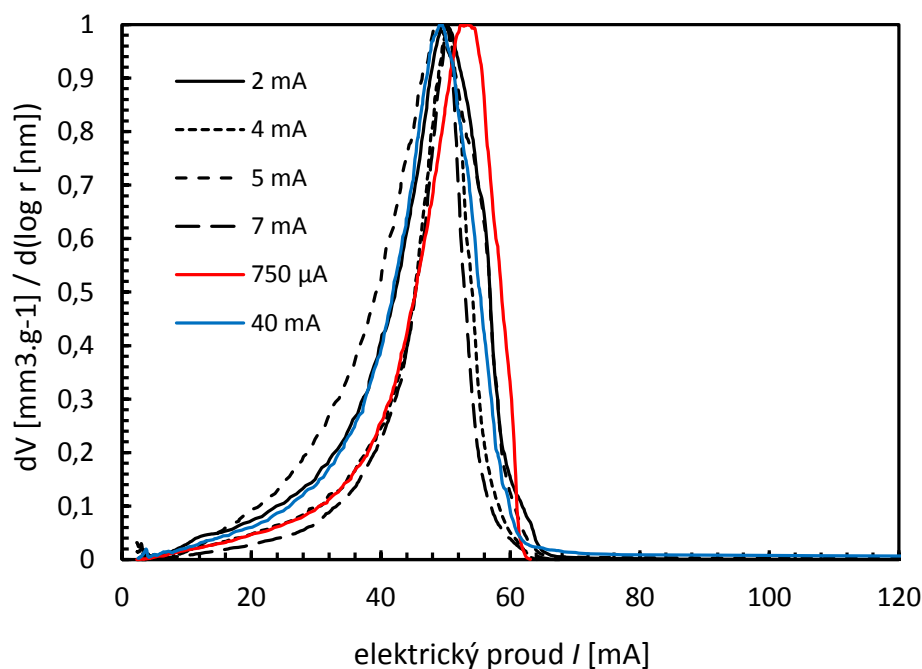


Obr. 5.6. Závislost elektroforetické pohyblivosti na proudu (černá ZrO<sub>2</sub>, bílá Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



Obr. 5.7. Závislost faktoru účinnosti na proudu (černá ZrO<sub>2</sub>, bílá Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

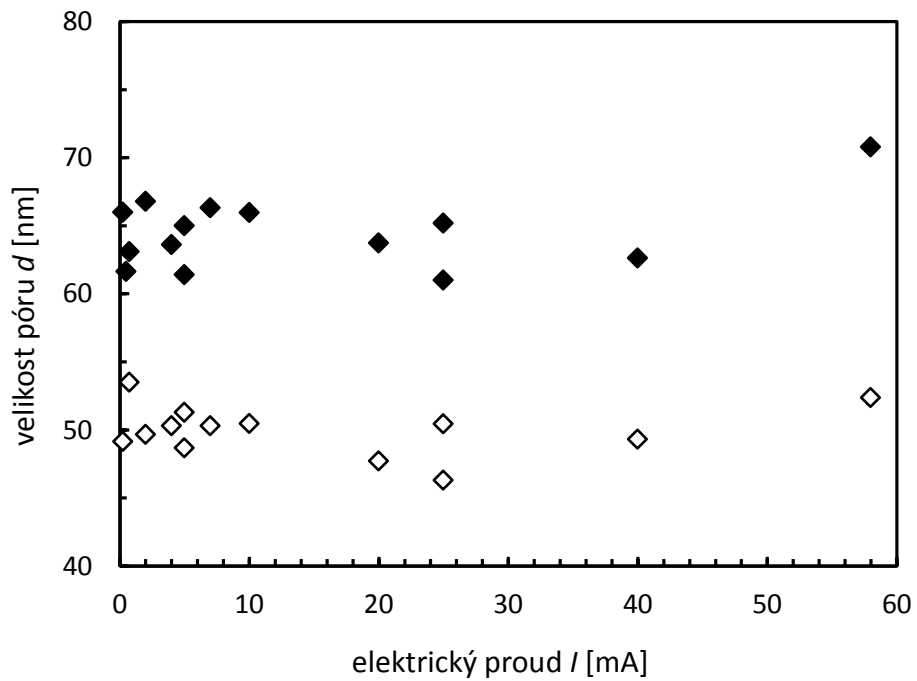
### Vliv proudu na uspořádání částic



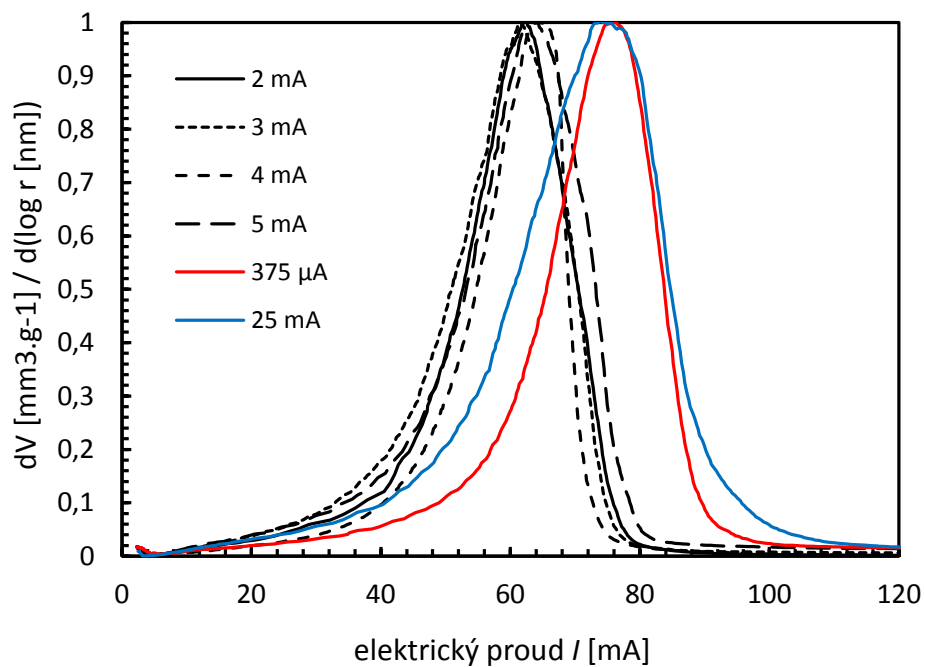
Obr. 5.8. Distribuce velikosti pórů v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvách před vyžháním.

Na Obr. 5.8 a Obr. 5.10 jsou uvedeny příklady distribuce velikosti pórů v depozitech  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resp.  $\text{ZrO}_2$ . Křivky byly vybrány tak, aby reprezentovaly celé rozpětí použitých elektrických podmínek. V případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Obr. 5.8) je zřejmé, že elektrický proud neměl na distribuci velikosti pórů jednoznačný vliv: distribuce velikostí pórů u depozitů nanesených v mikro ampérové oblasti byla v podstatě shodná jako distribuce vzorků připravených elektrickými proudy o velikosti několika miliampérů či několika desítek miliampérů. Tomu také odpovídá závislost nejfrekventovanější velikosti póru (maximum na křivce distribuce velikostí pórů) a maximální velikosti póru na elektrickém proudu uvedená na Obr. 5.9. Hodnoty maximální velikosti póru se pohybovala kolem hodnoty 65 nm a póry, které se ve vzorcích vyskytoval nejčastěji, dosahovali velikosti kolem 52 nm. S růstem elektrického proudu došlo k růstu velikosti pórů až v případě depozice při 58mA a byl způsoben vysokou rychlostí ukládání částic na elektrodu, která trvala cca 3 minuty ve srovnání s 70 minutami depozice při 5 mA. Z hlediska distribuce velikosti pórů tedy nemá velikost elektrického proudu jednoznačný vliv na kvalitu depozitu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  částic. Na Obr. 5.10 jsou uvedeny příklady distribuce velikosti pórů v tělesech  $\text{ZrO}_2$  naneseném při různých proudech. V tomto případě byly zaznamenány rozdíly mezi jednotlivými depozity. Vrstvy nanesené nízkými elektrickými proudy v řádu mikroampér a naopak vrstvy nanesené vysokými proudy v řádu desítek miliampér vykazovaly, oproti vrstvám naneseným elektrickými proudy v jednotkách miliampér, výrazný posuv k větším velikostem pórů (viz, Obr. 5.10). Pokud bychom to měli popsat pomocí čísel, tak vrstvy nanesené nízkými (řádově mikroampéry) dosahovali hodnot kolem 88 nm, v rozmezí hodnot 1-5 mA byla velikost maximálních pórů nejmenší (kolem 79 nm) a od 5mA velikost pórů opět roste a při 40mA dosahuje jejich velikost až 95 nm. Obdobný průběh je i při velikosti pórů, které se v depozitu vyskytovali nejčastěji. V mikroampérových hodnotách byla velikost pórů kolem 67 nm, při proudu 3 mA byla velikost pórů nejmenší a to 61,4nm a poté opět velikost roste až k hodnotě 71,3 nm při proudu 40 mA. Na závislosti velikosti

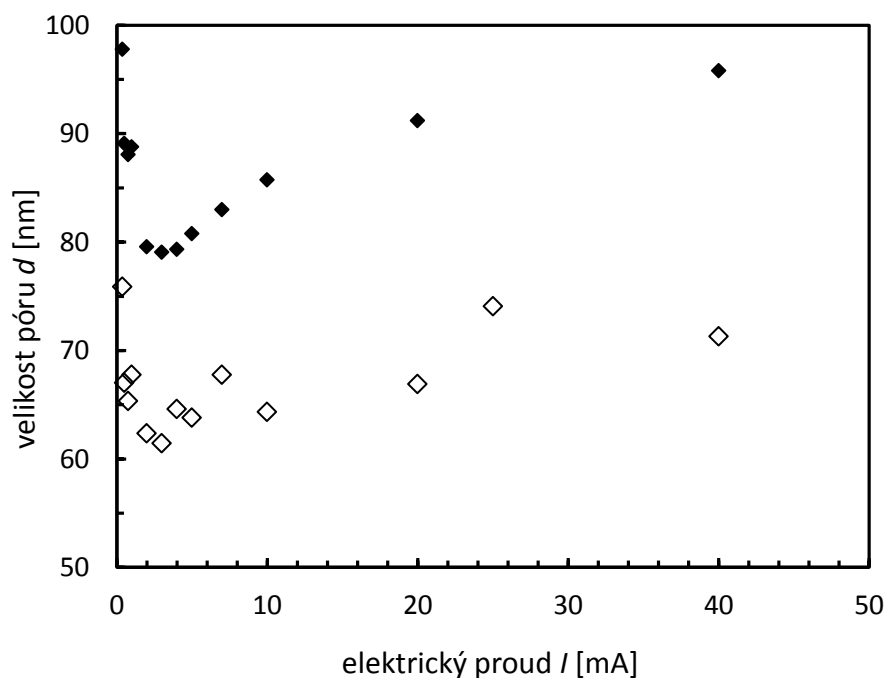
nejčtenějšího a maximálního póru na elektrickém proudu byla pak nalezena oblast, kde byly tyto velikosti minimální (Obr. 5.11), a která leží v oblasti elektrických proudů -5 mA.



Obr. 5.9. Závislost velikosti pórů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na použitém proudu.

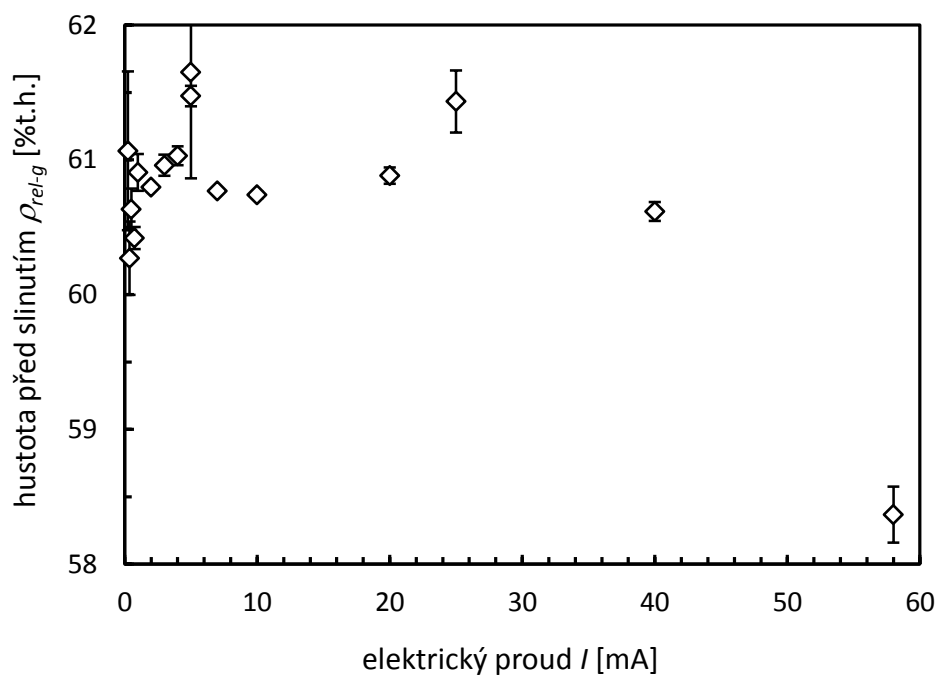


Obr. 5.10. Distribuce velikosti pórů v  $\text{ZrO}_2$  vrstvách před vyžháním.

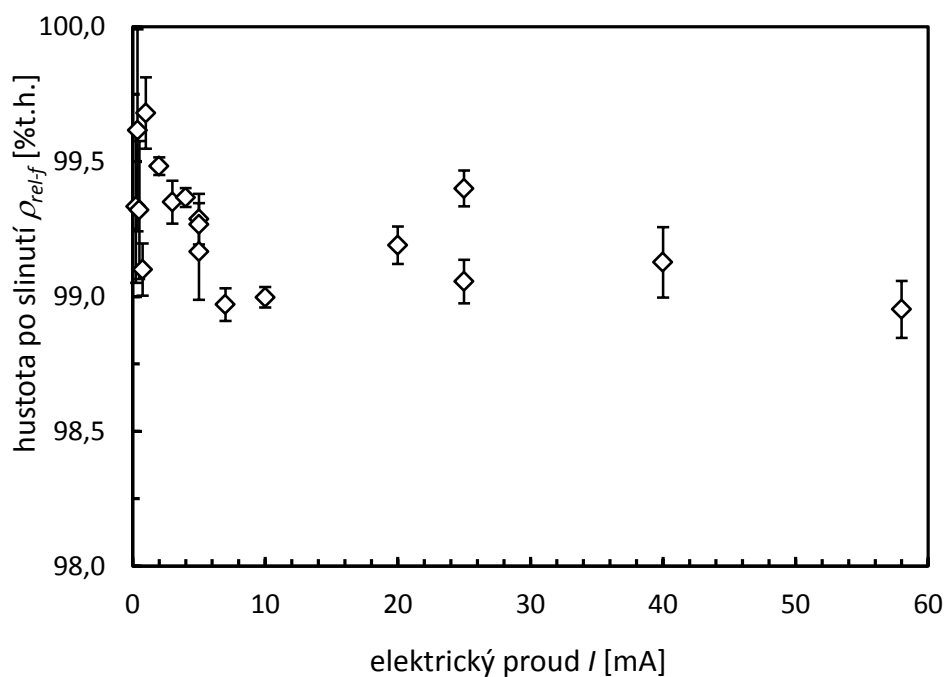


**Obr. 5.11. Závislost velikostí pórů  $ZrO_2$  na použitém proudu.**

Na Obr. 5.11 a Obr. 5.12 jsou uvedeny závislosti hustoty depozitů  $Al_2O_3$  před, resp. po slinutí. Pro žíhané vzorky se hodnota hustot v miliampérových hodnotách proudu moc neměly. Občas se sice odchýlila, většinou ale dosahovali hustoty hodnot kolem 61 %. V mikroampérových proudech hodnota hustoty kolísala (od 60-62 % s velmi vysokými odchylkami). U slinutých vzorků jsme se pohybovali většinou v hustotách mezi 99 a 100%. Když si odmyslíme hodnoty pro velmi nízké elektrické proudy, jejichž velká chyba měření byla bezpochyby ovlivněna malými rozměry vzorků (nanesená vrstvy byly velmi tenké), pak můžeme konstatovat, že hustota před i po slinutí nevykazovala výraznou závislost na použitém elektrickém proudu. Výjimkou je snad hodnota hustoty (jak před slinutím, tak i po slinutí) vzorku naneseného při 58mA, které byly nižší než ostatní hodnoty. To bylo zjevně způsobeno rychlým ukládáním částic na elektrodě při vysokém proudu a tudíž jejich špatným uspořádáním.

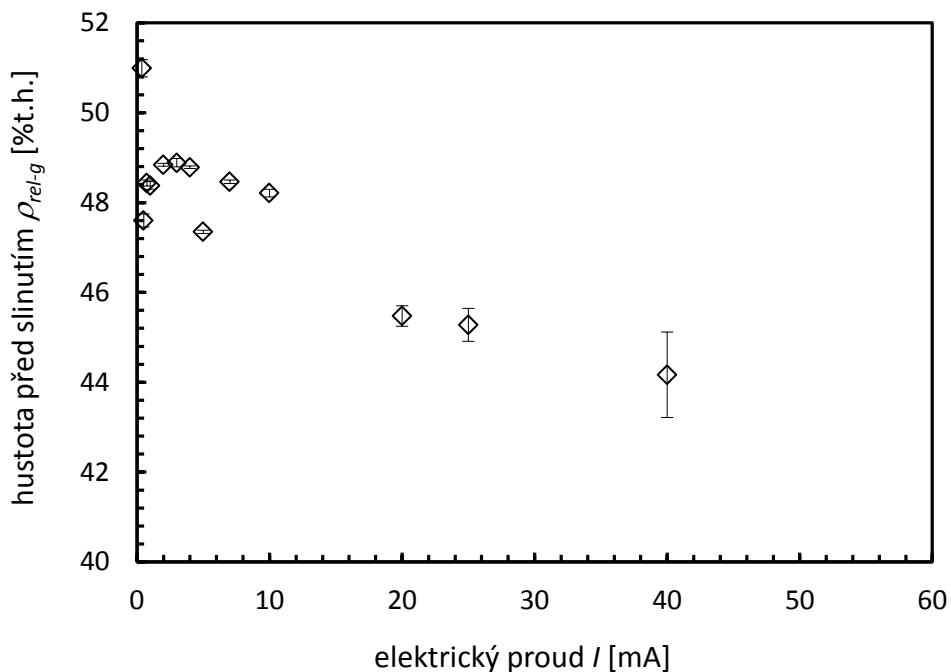


Obr. 5.12. Závislost hustoty před slinutím  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na použitém proudu.

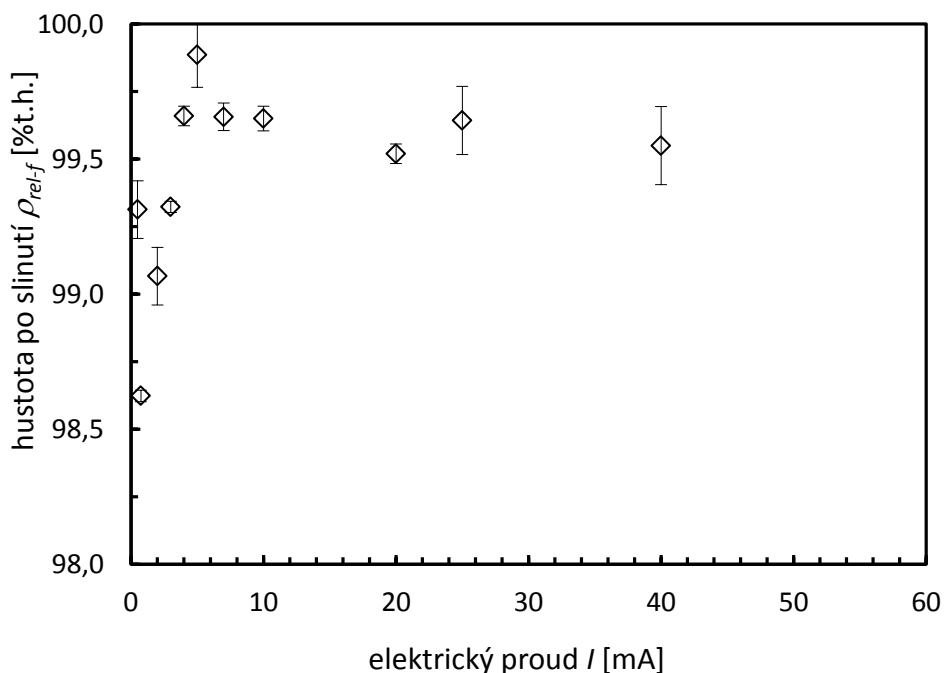


Obr. 5.13. Závislost hustoty po slinutí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na použitém proudu.

V případě  $\text{ZrO}_2$  byl zaznamenán výrazný vliv elektrického proudu na hustotu depositu před slinutím (viz. Obr. 5.14). Opět bylo nalezeno jakési optimum pro 2-5mA, kdy hustota před slinutím dosáhla maxima téměř 50% t.h.. Poté ze zvyšováním elektrického proudu hustota prudce klesá až na hodnotu 44% t.h. pro deposit nanesený při 40mA. V případě hustoty  $\text{ZrO}_2$  vrstev po slinutí už není vliv proudu tak patrný a případný trend je překryt chybou měření hustoty.



Obr. 5.14. Závislost hustoty před slinutím  $ZrO_2$  na použitém proudu.

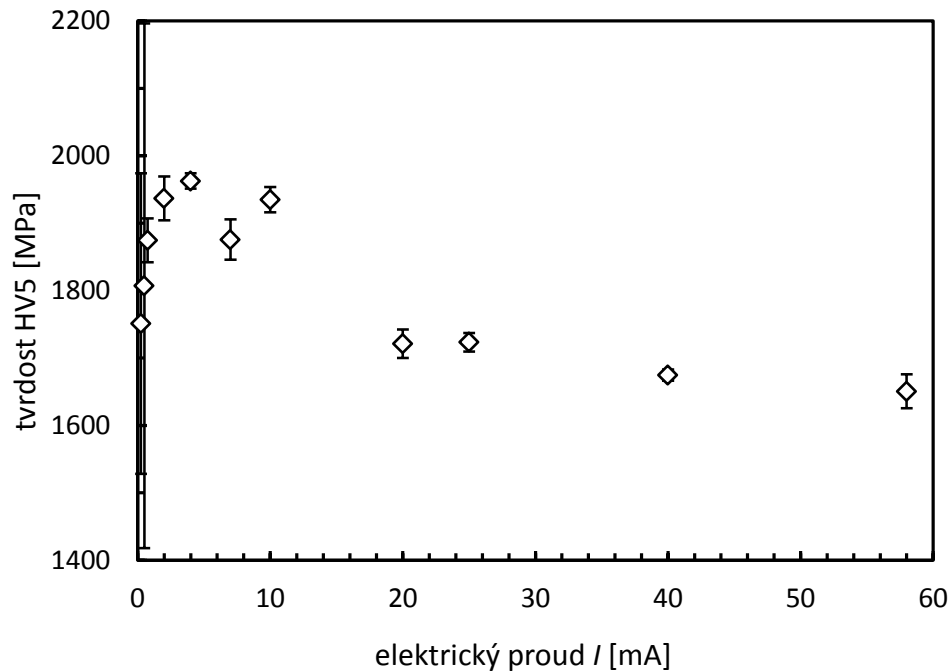


Obr. 5.15. Závislost hustoty po slinutí  $ZrO_2$  na použitém proudu.

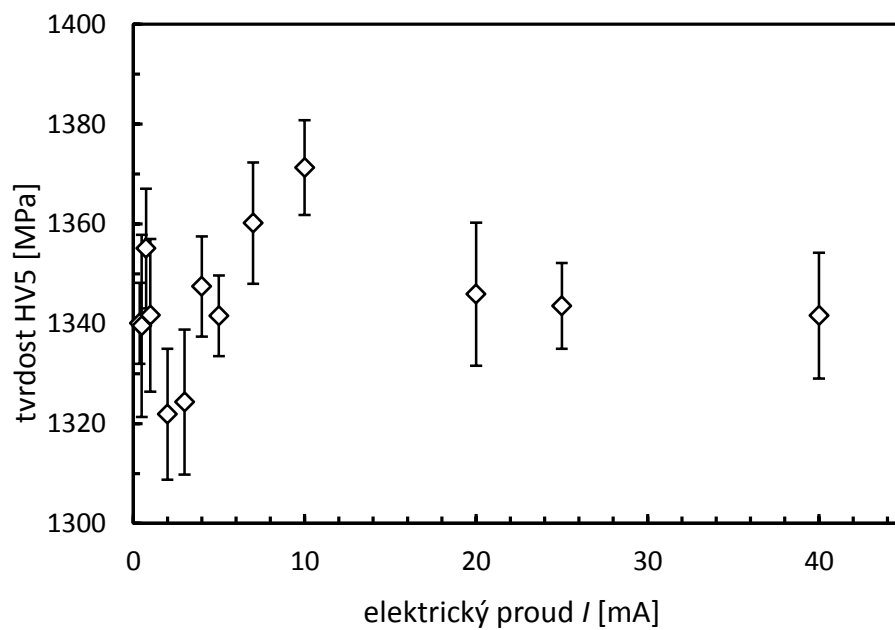
#### *Mechanické vlastnosti nanesených vrstev – tvrdost*

Na Obr. 5.16 a Obr. 5.17 je uvedena závislost tvrdosti HV5 na elektrickém proudu, kterým byl deposit nanesen pro  $Al_2O_3$ , resp.  $ZrO_2$ . Z výsledků měření hustoty depositů, uvedených v předchozí kapitole, je zřejmé, že relativní hustota depositů po slinutí se v obou případech pohybovala v rozmezí 0,5% t.h. Tomuto trendu se vymykaly jen výsledky pro malé elektrické proudy, které však byly do určité míry zkresleny velmi malými rozměry vzorků použitých pro měření hustoty. U vrstev  $ZrO_2$  nebyl ani

v případě tvrdosti HV5 zaznamenán výrazný vliv elektrického proudu na výslednou hustotu a hodnoty tvrdostí se pohybovaly v rozmezí cca 50 HV5. V případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byl však překvapivě nalezen výrazný vliv elektrického proudu na výslednou tvrdost, kdy rozdíl mezi maximální (pro 5mA) a minimální (pro 58mA) hodnotou činil celých 300 HV5.



Obr. 5.16. Závislost tvrdosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na použitém proudu.



Obr. 5.17. Závislost tvrdosti  $\text{ZrO}_2$  na použitém proudu.

## 6. Závěr

Cílem práce bylo ověřit vliv rychlosti ukládání částic keramiky na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  v průběhu elektroforetické depozice na konečné vlastnosti keramiky. Elektroforetická depozice byla provedena za podmínek konstantního proudu z isopropanolových suspenzí komerčně dostupných keramických prášků stabilizovaných kyselinou monochloroctovou. Rychlost pohybu a nanášení částic v suspenzi byla ovlivněna velikostí elektrického proudu, při kterém byla elektroforetická depozice provedena. Konečné vlastnosti keramiky byly studovány pomocí hustoty keramických vrstev před slinutím a po slinutí, měřením distribuce velikostí pórů v keramickém tělese a tvrdosti.

Časový průběh nanášení keramických částic byl popsán měřením přírůstku hmotnosti vrstvy pomocí metody přímého vážení, vyvinuté na Odboru keramiky a polymerů ÚMVI. Tato přesná metoda měření umožnila popsat změnu chování částic v průběhu elektroforetické depozice. Při nanášení velmi nízkými elektrickými proudy v řádu mikroampérů se procesu elektroforetické depozice účastnila pouze část keramických částic přítomných mezi elektrodami, zřejmě kumulativním účinkem sedimentace částic a poklesem rychlosti pohybu částic jisté velikosti. Tento fakt byl popsán faktorem účinnosti v celém rozsahu měřených elektrických proudů. Jak pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tak pro  $\text{ZrO}_2$  byli hodnoty účinnosti prakticky totožné. V hodnotách 4-40 mA se hodnota účinnosti pohybovala v rozmezí 1-0,99. Ale s dalším snižováním proudu začala účinnost prudce klesat až k hodnotě 0,25. Podobně bylo zjištěno, že se změnou účinnosti elektroforetického děje a tudíž s nanášením pouze jisté frakce částic se mění elektroforetická pohyblivost částic v suspenzi. Hodnota elektroforetické pohyblivosti byla při vysokých proudech nízká a to kolem hodnot 0,19. Ovšem se zvyšujícím se proudem začala narůstat po exponenciální křivce až k hodnotám 0,3.

Bylo zjištěno, že velikost elektrického proudu výrazně ovlivnil uspořádání částic především v případě  $\text{ZrO}_2$ . U tohoto materiálu se měnila výrazně porozita. V mikroampérové oblasti byly hodnoty porozity nejvyšší. Maximální pór dosahoval velikosti 97,795 nm a velikost póru s maximální distribucí velikosti 75,901. Poté obě hodnoty klesali až do proudu 3mA. S dalším nárůstem proudu začali narůstat i obě dvě hodnoty velikostí. Hodnota maximální velikosti proudu se zastavila na hodnotě 95,8 nm a hodnota velikosti pórů s největší distribucí dosáhla velikosti 71,3 nm. V případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebyl tento vliv pozorován a s růstem elektrického proudu nedošlo prakticky k žádnému zvýšení hustoty v žíhané ani ve slinutém stavu. Taktéž maximální velikost pórů a velikost nejčastěji vyskytovaných pórů neukázala téměř žádnou závislost na elektrickém proudu. Tento fakt byl vysvětlen tím, že částice  $\text{ZrO}_2$  tvořily aglomeráty až o rozměrech 10  $\mu\text{m}$ , na rozdíl od částic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , které měly ostrou distribuci velikosti částic o střední velikosti kolem 1  $\mu\text{m}$ . V případě  $\text{ZrO}_2$  částic tak bylo možné nalézt jisté optimální rozpětí elektrického proudu, při kterém byly nanášeny vrstvy s minimální velikostí pórů a následně maximální hustotou.

Konečné mechanické vlastnosti nanášených keramických vrstev byly posouzeny měřením tvrdosti metodou Vickers HV5. Jak v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tak  $\text{ZrO}_2$  můžeme konstatovat, že tvrdost depozitů rostla v okolí proudů, nalezených jako optimální z hlediska porozity, resp. konečné hustoty depozitů, tj. 2-5 mA. V případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byl pozorován prudký pokles tvrdosti keramiky až o 300 HV5 s růstem elektrického proudu použitého pro depozici. Tento jev byl zřejmě způsoben horším uspořádáním částic při

vysokých rychlostech ukládání, což bylo potvrzeno i poklesem hustoty takto nanesených vrstev.

## 7. Seznam použité literatury

- [1] <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=methods> of shape forming ceramic powders
- [2] Úvod do materiálových věd a inženýrství, prezentace BUM-09, Keramické materiály.
- [3] BESRA, L.; Liu, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, 52, 2007
- [4] SARKAR P., NICHOLSON PS.: EPD: Mechanisms, kinetics and application to ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[8], 1987-2002(1996).
- [5] YATES DE, LEVINE S, HEALY TW. *J Chem Soc Faraday Trans* 1974; 170:1807–18.
- [6] 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.
- [7] NEIRINCK B.; VAN DER BIEST O.; VLEUGELS J.: Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD), *Electrochemistry Communications*, 11, (2009), 57–60.
- [8] LYKLEMA J.: Principles of the Stability of Lyophobic Colloidal in Nonaqueous Media, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2, 65-114 (1968).
- [9] WANG G, SARKAR P, NICHOLSON PS. Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol. *J Am Ceram Soc* 1997; 80(4):965–72.
- [10] HADRABA, H.; MACA, K.; CIHLAR, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia II. Two-component systems. *Ceram. Int.*, 30, 2004, 853–63 s.
- [11] KLIMEŠ J., Studium šíření trhlin ve vrstevnatém material. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2004, 45 s., Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, PhD.
- [12] NICHOLSON PS, SARKAR P, HAUNG X. Electrophoretic deposition and its use to synthesize zirconia/alumina micro-laminate ceramic/ceramic composites. *J Mater Sci* 1993;28(23):6274–8.
- [13] HADRABA H.; DRDLÍK D.; CHLUP Z.; MACA K.; DLOUHY I.: Control of Electrophoretic Deposition Kinetics for Preparation of Laminated Alumina/Zirconia Ceramic Composites, *Key Engineering Materials*, 507 (2012) 209-213
- [14] 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 Cihlář, CSc.
- [15] MACA, K.; HADRABA, H.; CIHLAR, J.: Electrophoretic deposition of alumina and zirconia I. Single-component systems, *Ceram. Int.*, 30, 2004, 843–52 s.
- [16] FERRARI, B., MORENO, R.: Zirconia thick films deposited on nickel by aqueous electrophoretic deposition, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 2987-2992.
- [17] FERRARI, B., MORENO, R., CUESTA, J.A.: A resistivity model for electrophoretic deposition, *Key Engineering Materials* 314 (2006) 175-180.
- [18] PTÁČEK, L.; a kolektiv.: *Nauka o materiálu II*. 2. vyd. Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [19] 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.

[20] ČSN EN 623-2 (72 7512). Praha: Český normalizační institut, c1995, 11 s.

[21] ČSN EN 993-1 (72 6020). Praha: Český normalizační institut, c1996, 10 s.

[22] DE D.; NICHOLSON PS.: Role of ionic Depletion during Elektrophoretic Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[6], 1451-55 (1999).

[23] ZHANG Z.; HUANG Z.; JIANG Z.: Elektrophoretic deposition forming of SiC-TZP composites in nonaqueous sol media, *J. Am. Ceram Soc.* 77 (1994) 1946-1949.

[24] HADRABA, H.; KLIMEŠ, J.; MACA, K. Crack propagation in layered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites prepared by elektrophoretic deposition., *Journal of Materials Science*, 2007, roč. 42, č. 15, s. 6404-6411. ISSN: 0022- 2461.

## 8. Seznam použitých veličin a zkratk

### *Veličiny*

$d_{stř}$ [mm]	střední průměr částic
$d$ [mm]	vzdálenost elektrod
$d$ [mm]	vzdálenost elektrod
$E$ [V.m-1]	intenzita elektrického pole
$m_{dep}$ [g]	celková hmotnost depozitu
$m_{ker}$ [g]	hmotnost keramiky v depozitu
$m_{kap}$ [g]	hmotnost kapalné složky v depozitu
$\mu$ [m <sup>2</sup> .V-1.s-1]	elektroforetická pohyblivost částic
$\rho_{dep}$ [g.cm-3]	měrná hmotnost depozitu
$\rho_{ker}$ [g.cm-3]	měrná hmotnost keramiky v depozitu
$\rho_{rel-g}$ [%]	relativní měrná hmotnost keramiky v neslinutém stavu (green density)
$t$ [min]	doba depozice

### *Zkratky*

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