



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

POKROČILÉ HETEROSTRUKTURNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY

ADVANCED HETEROSTRUCTURED CERAMIC MATERIALS

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. DANIEL DRDLÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.

BRNO 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 (výťažky 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, výťažky 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 odklánění 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.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pokročilá keramika, elektroforetická depozice, kompozitní keramické materiály

KEY WORDS

Advanced ceramics, electrophoretic deposition, composite ceramic materials

DRDLÍK, D. *Pokročilé heterostrukturní keramické materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 81s. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojní VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FSI VUT.

.....
podpis doktoranda

Poděkování

Autor práce děkuje za aktivní pracovní i osobní vedení svému školiteli Prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc. a školiteli specialistovi Ing. Hynku Hadrabovi, PhD. Současně se poděkování vztahuje na kolektiv Odboru keramiky a polymerů na Ústavu materiálových věd a inženýrství na FSI VUT v Brně a Ústavu fyziky materiálů při AV ČR, skupině křehkého lomu za příkladnou duševní, fyzickou i materiální pomoc při řešení této disertační práce.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. SOUČANÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY	3
2.1 Elektroforetická depozice keramických materiálů	3
2.1.1 Princip elektroforetické depozice	3
2.1.2 Teorie koloidních suspenzí	4
2.1.3 Elektrická dvojvrstva	5
2.1.4 Kinetika elektroforetické depozice a elektrokinetické chování částic v suspenzích	7
2.2 Vícesložkové keramické materiály	8
2.2.1 Funkčně gradientní materiály	8
2.2.2 Vlákenné kompozitní materiály	9
2.2.3 Vrstevnaté materiály	11
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	14
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	15
4.1 Materiály	15
4.2 Disperze – složení a příprava	16
4.3 Elektroforetická depozice	17
4.4 Depozice vícesložkových keramických materiálů	18
4.5 Tepelné zpracování připravených keramických materiálů	18
4.6 Hodnocení vlastností připravených keramických materiálů	18
5. VÝSLEDKY A DISKuze	21
5.1 Elektrokinetické chování isopropanolových disperzí obsahující Al ₂ O ₃ nebo ZrO ₂ částice stabilizované kyselinami nebo zásadami	21
5.2 Vliv aniontové stabilizace na elektroforetickou depozici jednosložkových materiálů ..	26
5.2.1 Příprava jednosložkových materiálů elektroforetickou depozicí	26
5.2.2 Struktura jednosložkových materiálů	29
5.2.3 Mechanické vlastnosti jednosložkových materiálů	32
5.3 Kinetika elektroforetické depozice jednosložkových materiálů	34
5.3.1 Metoda přímého vážení depozitu	34
5.3.2 Úprava kinetických parametrů	38
5.3.3 Vliv kinetiky EPD a velikosti částic na fyzikální vlastnosti depozitů	41
5.4 Příprava vícesložkových keramických materiálů	46
5.4.1 Optimalizace přípravy vícesložkových keramických materiálů elektroforetickou depozicí	51
5.5 Studium fyzikálních a mechanických vlastností keramických laminátů	53
5.5.1 Studium vnitřních napětí v keramických laminátech	53
5.5.2 Měření mechanických vlastností keramických laminátů	59
5.5.3 Studium šíření trhlin lamináty ovlivněné vnitřními napětími	61
6. ZÁVĚR	64
7. LITERÁRNÍ ODKAZY	66
SEZNAM ZKRATEK	74
SEZNAM OBRÁZKŮ	75
SEZNAM TABULEK	78
PŘEHLED AKTIVIT DOKTORANDA	79
PŘÍLOHY	81

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]. Jedná se o kombinaci dvou materiálů plynule přecházejících jeden do druhého, tj. s gradientním strukturním a obvykle i chemickým složením. Nejvyšší intenzita výzkumu FGM souvisela s vesmírným inženýrstvím, neboť byl zapotřebí materiál kombinující na jedné straně vlastnosti kovů a vlastnosti keramik na straně druhé [2]. Dosáhnout takového cíle lze několika způsoby. Nejjednodušším postupem může být uniaxiální lisování keramických směsí, kde je celý FGM materiál složen z několika vrstev s různou strukturou [3]. I když je tento přístup efektivní, technologický postup ne vždy zaručí optimální strukturní kompozici a po slinutí může docházet v krajních případech k delaminaci. Jiným přístupem může být použití tvarování funkčně gradientního materiálu ze suspenzí pomocí metody páskového lití [4, 5] a máčení [6] nebo použití sedimentačních metod: suspenzního lití [7], nástřiku suspenze [8], tisknutí ze suspenze [9]. Funkčně gradientní materiály nemusí být připravovány jen jako rozměrné polotovary, ale mohou být připraveny ve formě vrstev metodami CVD (chemical vapor deposition) [10] nebo PVD (physical vapor deposition) [11].

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 [12]. V případě pokročilých keramických materiálů se spíše než na hmotnost klade důraz na vylepšení lomové houževnatosti matrice. Ve většině případů se do pevné, ale zároveň křehké matrice přidává materiál s vyšší houževnatostí. Nejčastěji řešeným problémem je zvýšení houževnatosti matrice oxidu hlinitého částicemi oxidu zirkoničitého [12]. Zvýšení lomové houževnatosti ovšem není jediným případem použití výztužného materiálu. Vláknové kompozitní materiály se často používají pro zvýšení tribologických vlastností [13]. Přidáním vhodných vláken (například uhlíkových nanotrubic [13] a nanovláken [14]) do tvrdé matrice dochází při tření k jejich vytahování z matrice a k postupnému odvalování po třecí ploše. Touto cestou lze koeficient tření až několikanásobně snížit [14].

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 (pevností 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 [15, 16] a pevně [17-20] vázanými vrstvami. Oba dva typy laminátů vykazují rozdílné projevy chování pod zatížením a řada vědeckých prací se zabývá studiem vnitřních napětí [17, 21-23], které

v laminátech vznikají po vysokoteplotním zpracování. Keramické vrstevnaté materiály jsou připravovány pokročilými metodami zpracování např. máčením substrátu v suspenzi [24], odstředivým nanášením [25], válcováním za tepla [26], páskovým litím [27, 28] nebo různými typy lisování [23, 29]. Tyto keramické lamináty jsou velmi zajímavé pro své potenciální využití v solárních a palivových člancích [28], senzorech [30], jako lehké pancíře v armádním průmyslu [31] nebo v lékařství [32].

Efektivní metodou přípravy vícesložkových keramických materiálů je elektroforetická depozice. Jedná se o metodu tvarování keramických polotovarů ze stabilních disperzí pomocí elektrického pole. 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 [33] nebo mohou mít tloušťku několika milimetrů [34]. Variabilita této metody také spočívá v jednoduchosti získání finálního tvaru dílce, který je dán tvarem depoziční elektrody [35] nebo jen její částí [36]. Snadná kontrola elektroforetického děje umožňuje připravovat pokročilé keramické materiály pro různé druhy aplikací: supravodivé materiály [37], součásti palivových [38-41] a solárních [42, 43] článků, součásti fúzních reaktorů [44], biomateriály [45-48], senzory [49] nebo membrány [50]. Touto metodou se připravují pokročilé keramické jednosložkové materiály [34], funkčně gradientní materiály [19, 51-54], vláknové keramické materiály [55-58] nebo lamináty [19, 20, 38, 39, 41, 59-62].

2. SOUČANÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY

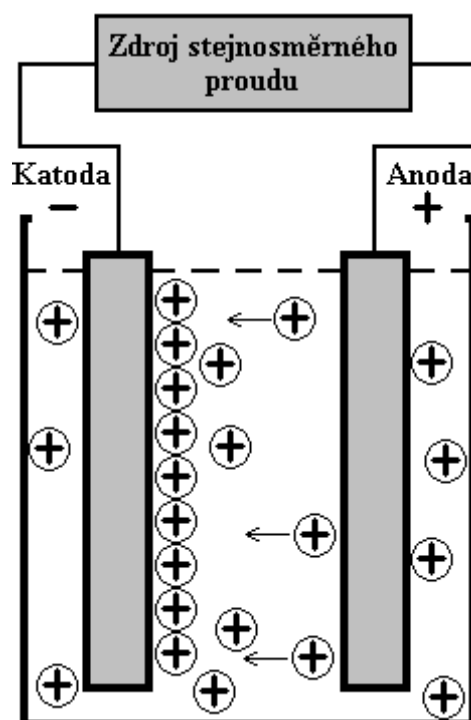
2.1 Elektroforetická depozice keramických materiálů

V současné době existuje pro přípravu vícesložkových keramických materiálů široká škála tvarovacích metod. Využívají se metody kombinující vysoké teploty a konvenční energetická pole k nanášení keramických částic z plynné fáze jako např. radiofrekvenční naprašování, naprašování svazkem iontů, plazmové nanášení apod. Protipólem těchto metod jsou metody tvarování za pokojových teplot. Mezi tyto metody, které bývají laboratorně nenáročné a přitom časově efektivní, řadíme metody jako jsou: máčení substrátu v disperzi, odstředivé nanášení, suspenzní lití, nástřiky, atd. Další relativně konstrukčně jednoduchou a finančně nenáročnou metodou s krátkými depozičními časy je elektroforetická depozice. V porovnání s ostatními metodami je EPD proces flexibilní a může být lehce přizpůsoben konkrétní aplikaci.

2.1.1 Princip elektroforetické depozice

Elektroforetická depozice je fyzikálně-chemický děj, kdy dochází ke vzniku keramických těles ze stabilních koloidních suspenzí pomocí stejnosměrného elektrického pole, viz Obr. 1. 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. Pojem depozice je vyjádřeno ukládání částic do hutné vrstvy na depoziční elektrodě za přispění přitažlivých van der Waalsových sil [63].

K úspěšné elektroforetické depozici je zapotřebí použít zdroj stejnosměrného proudu, elektricky vodivé elektrody a stabilní koloidní suspenzi.



Obr. 1 Schéma elektroforetického děje.

2.1.2 Teorie koloidních suspenzí

Metoda elektroforetické depozice vyžaduje stabilní koloidní roztoky keramických částic. Pro přípravu suspenzí použitelných pro EPD existují dva významné typy stabilizace. Reakce dlouhých polymerních řetězců adsorbovaných na povrchu částice vede k sterické stabilizaci. Z hlediska elektroforetické depozice je významnější elektrostatická stabilizace. Pro tento typ stabilizace je nutné do vhodného polárního rozpouštědla (voda, alkohol) přidat určité množství kyselé nebo zásadité látky (stabilizátoru), které způsobí vznik elektrického náboje na povrchu keramických částic.

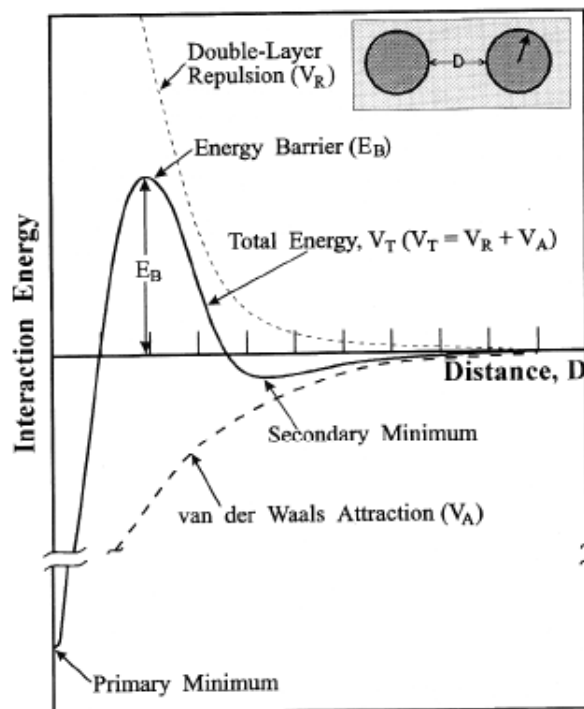
Celkovou stabilitu koloidních systémů popisuje tzv. DVLO teorie, kterou vypracovali Darjaguin, Verwey, Landau a Overbeek. Teorie říká, že stabilitu koloidu lze posoudit na základě celkové energie interakce dvou stejných částic a je ta dána rovnicí:

$$V_T = V_R + V_A, \quad (1)$$

kde symbolem V_T je označena celková energie systému, V_R je odpuzivá elektrostatická energie a V_A je přitažlivá van der Waalsova (VDW) energie interakce dvou částic. VDW energii V_A můžeme vyjádřit vztahem [63]:

$$V_A = -\frac{A}{6D} \cdot \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2}, \quad (2)$$

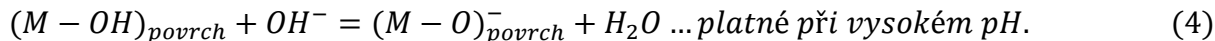
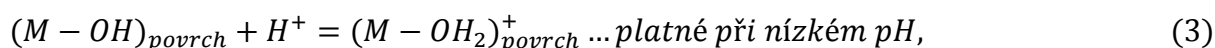
kde A je Hamakerova konstanta, D je vzájemná vzdálenost dvou částic a poloměry obou částic jsou r_1 a r_2 . Znázornění energetické bilance systému pro dvě kulové částice, které se navzájem ovlivňují, lze vidět na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma interakčních energií jako funkce vzdálenosti dvou částic v suspenzi [63].

Protože přitažlivé VDW síly jsou nepřímo úměrné vzdálenosti částic, jsou dominantní na krátké vzdálenosti. Na Obr. 2 můžeme na interakční energetické křivce vidět, že primární minimum nastává při styku dvou částic, tedy při $D = 0$. Jak vzdálenost D mezi částicemi narůstá, začínají převládat odpudivé síly elektrické dvojvrstvy. Tím se na křivce celkové interakční energie objevuje pík s označením E_B . E_B můžeme chápat jako bariéru koagulace částic. Je však důležité, že s rostoucí vzdáleností nastává sekundární minimum na křivce celkové interakční energie, kdy opět převládají přitažlivé síly. Jestliže jsou tedy částice vzdáleny méně, než je vzdálenost charakterizovaná energetickou bariérou (E_B), nastává díky přitažlivým VDW silám nevratná koagulace částic. Jsou-li částice ve vzdálenosti za energetickou bariérou a nacházejí se v oblasti sekundárního minima, může také docházet k flokulaci, nicméně adheze částic je slabá a je vratná [63].

Pevné částice rozptýlené ve vodných suspenzích jsou obalovány (solvatovány) produkty disociace H_2O , tj. H^+ a OH^- ionty a vytváří stabilní koloidní suspenzi (viz také kap. 2.1.3), tedy suspenzi, ve které nedochází k sedimentaci částic. Sarkar a kol. [63] v rovnicích 3 a 4 ukázali, že u oxidových keramik (např. Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) interaguje H^+ s elektronovým párem kyslíku obsaženým v povrchové vrstvě keramické částice, zatímco OH^- interaguje s volným orbitalem kovu (Al^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+}). Na povrchu tak vznikají hydroxylové skupiny, symbolicky zapisované jako $(M-OH)_{povrch}$, kde M je povrchový iont kovu (Al^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+}). Reakce lze zapsat rovnicemi:



Z výše uvedeného plyne, že stabilita vodných koloidních suspenzí je závislá na jejich pH. V případě vodných roztoků je tato závislost dobře popsána [63, 64].

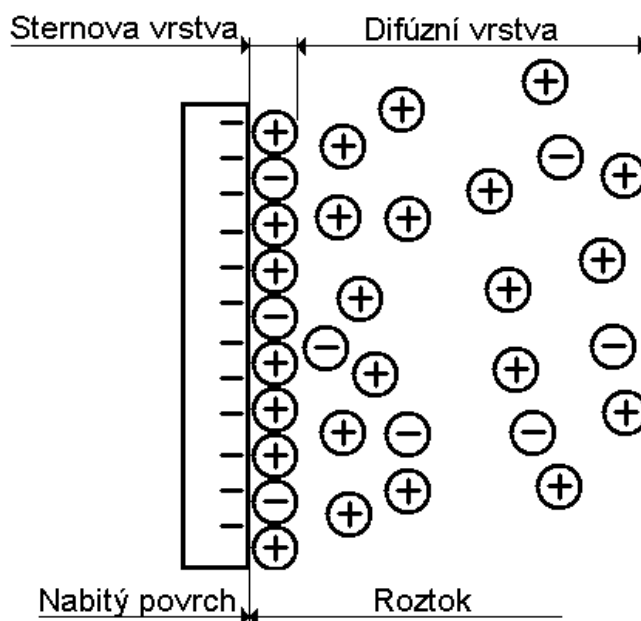
Jako rozpouštědlo není používána jenom voda, ale i alkoholy. Zde již není tak jednoduché popsat elektrokinetické chování suspenzí pouze parametrem pH, neboť standardní stupnice pH pro alkoholy neplatí. Zavádí se proto dodatkové hodnoty chemických potenciálů, protonových aktivit nebo operačního pH, které by přiblížily číselné hodnoty klasické stupnici pH [65-67]. Nicméně zatím nebyl nalezen žádný standard pro měření pH v nevodných prostředích.

V praxi mohou nastat dva případy elektroforetické depozice: anodová nebo katodová. Pokud jsou částice pokryty kladným nábojem, depozice nastává na záporné elektrodě a proces je nazýván jako katodová elektroforetická depozice. Jestliže se depozit tvoří na kladné elektrodě, jsou částice nabitý záporným nábojem a proces je nazýván jako anodová elektroforetická depozice [68].

2.1.3 Elektrická dvojvrstva

Studium elektrické dvojvrstvy je významné z hlediska zabránění sedimentačních a koagulačních procesů koloidních systémů. K vysvětlení elektrické dvojvrstvy nejlépe poslouží model disociovaných iontů H^+ a OH^- ve vodných suspenzích v přítomnosti keramických částic. Oba ionty mohou s povrchem jedné částice reagovat současně. Poté

záleží na povrchovém náboji částice, který je vyrovnáván nábojem opačně nabitých iontů. V okolí takové částice dochází k hromadění opačného náboje a vzniká tzv. elektrická dvojvrstva. Z historického hlediska existují tři teoretické popisy struktury elektrické dvojvrstvy, přičemž za základní považujeme Gouy-Chapmanovu teorii. Tuto teorii dále rozšířil Stern o studii na oxidových materiálech, kdy se na povrchu těchto materiálů vytváří monomolekulární vrstva nabitých částic, která se nazývá Sternova vrstva. Ve větších vzdálenostech od povrchu částice hustota náboje řídne a tvoří se tzv. difúzní Gouy-Chapmanova vrstva, viz Obr. 3.



Obr. 3 Schéma Sternovy dvojvrstvy.

Podle Sterna je první vrstva (a s ní i několik vrstev protiontů) přitahována k povrchu jak elektrostatickými, tak adsorpčními silami. Část protiontů se tudíž udržuje v blízkosti povrchu, ve vzdálenosti řádově 1 až 2 molekulových průměrů. V této vrstvě dochází přirozeně k prudkému poklesu elektrického potenciálu v důsledku nerovnoměrného rozptýlení protiontů, které kompenzují náboj na rozhraní. Zbylé protionty, nutné ke kompenzaci náboje iontů určujících potenciál, vytvoří v důsledku tepelného pohybu difúzní část elektrické dvojvrstvy [69]. Jakmile se v suspenzi dvě stejně nabitě částice začnou přibližovat k sobě, dojde k prolnutí jednotlivých difúzních vrstev obou dvojvrstev. V mezeře mezi povrchy částic se při přibližování mění prostorové rozložení iontů a tím i profily potenciálů a místní hustoty náboje. Elektrický potenciál v daném místě je dán součtem jednotlivých potenciálů dvojvrstev, přičemž při snižování mezery mezi oběma částicemi dochází k desorpci iontů, zvýší se Gibbsova energie systému, což vede ke generování odpudivých sil a tudíž k oddálení obou částic a tím i k stabilizaci celého systému.

2.1.4 Kinetika elektroforetické depozice a elektrokinetické chování částic v suspenzích

Pro přípravu vícesložkových keramických materiálů pomocí EPD je nezbytné znát kinetiku elektroforetické depozice a s ní související elektrokinetické chování suspenzí.

Kinetickou rovnici odvodil Zhang [70] pro časovou závislost hmotnosti částic m deponovaných na elektrodu:

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

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. Pomocí této rovnice mohou být konstruovány teoretické předpovědi hmotnostních přírůstků keramických částic a srovnávány s reálným kinetickým chováním elektroforetické depozice.

V rovnici 5 vystupuje v exponentu kinetická konstanta k :

$$k = \frac{\mu \cdot E}{d}, \quad (6)$$

kde součin μE je rychlost částic v suspenzi v [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]. Hodnota intenzity elektrického pole je ovlivňována velikostí napětí U [V] podle vzorce:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (7)$$

přičemž podle Ohmova zákona $U=RI$ je vidět, že se na kinetice elektroforetické depozice dále podílí nejen odpor suspenze R_{disp} [Ω], ale i odpor vrstvy (depozitu) R_{dep} [Ω] a rovnice 6 může být přepsána do podoby:

$$k = \frac{\mu \cdot (R_{disp} + R_{dep}) \cdot I}{d^2}. \quad (8)$$

Tento komplexní popis kinetiky elektroforetické depozice se dále rozšiřuje o elektrokinetické chování suspenzí, které je vyjádřeno elektroforetickou mobilitou μ , neboť podle [71] platí Henryho vztah:

$$\mu = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \xi}{\eta} f(R, \kappa^{-1}), \quad (9)$$

kde ε [$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$] je permitivita prostředí, η [Pa.s] je dynamická viskozita prostředí, κ^{-1} [m] je Debye-Hücklerův parametr mající fyzikální význam tloušťky elektrické dvojvrstvy, člen $f(R, \kappa^{-1})$ je funkce závislá na poloměru částice R [m] a tloušťky elektrické dvojvrstvy κ^{-1} [m].

Symbolem ζ (zeta) označujeme elektrický potenciál, který vzniká v důsledku usmýknutí elektrického náboje mezi dvouvrstvou a okolním rozptýleným nábojem při pohybu částice suspenzí a nazýváme jej zeta potenciál. ζ -potenciál je parametr, který zhruba odpovídá povrchovému náboji částic, a který v případě suspenzí rozhoduje o jejich stabilitě. Jediným možným parametrem v elektrickém poli o intenzitě E zjistitelným přímým měřením je elektroforetická mobilita. Z elektroforetické mobility můžeme podle rovnice 9 vypočítat velikost ζ -potenciálu.

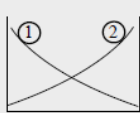
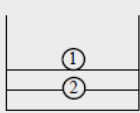
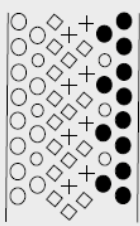
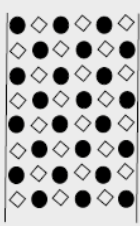
Z výše uvedeného vyplývá, že kontrola kinetiky elektroforetické depozice je náročný proces, který podléhá na jedné straně nastaveným fyzikálním podmínkám EPD (parametry d , E), na druhé straně elektrokinetickým projevům koloidních suspenzí, přičemž tyto jsou časově proměnné.

2.2 Vícesložkové keramické materiály

Vícesložkové keramické materiály chápeme jako materiály, které mají ve struktuře přítomnou více než jednu složku. Z materiálového hlediska můžeme tyto materiály nazývat kompozity. Mezi keramické kompozitní materiály nejčastěji zahrnujeme částicové kompozity, které mohou vykazovat určitý stupeň organizace struktury a označujeme je obvykle jako funkčně gradientní. Další skupinou materiálů jsou keramické matrice vyztužené vlákny materiálů s odlišnou strukturní podstatou s cílem zlepšení chemických, mechanických popř. fyzikálních vlastností. Poslední skupinou jsou keramické lamináty, u kterých je struktura tvořena jednotlivými vrstvami dvou a více typů keramických materiálů, přičemž toto uspořádání může být zdrojem dalších užitných vlastností (např. SOFC) oproti běžně používaným materiálům. Vhodnou metodou pro přípravu vícesložkových materiálů je elektroforetická depozice. Pro EPD je důležité, aby částice deponovaných fází měly stejný náboj a podobnou velikost ζ -potenciálu.

2.2.1 Funkčně gradientní materiály

Materiály, které ve své struktuře mají plynulou změnu strukturního a/nebo chemického složení od jedné fáze ke druhé, nazýváme funkčně gradientní (FGM). Základní ideou těchto materiálů je získat odlišné vlastnosti v různých místech materiálového objektu (viz Obr. 4).

Funkce/ Vlastnost	Mechanická pevnost ①		
	Tepelná vodivost ②		
Struktura/ Textura	Jednotlivé prvky: Keramika ○ Kov ● Vlákno +◇ Mikropór ○		
	Materiály	Příklad	FGM non-FGM

Obr. 4 Charakterizace funkčně gradientních materiálů [72].

Nejčastějším využitím těchto materiálů jsou aplikace, kdy je vyžadována odolnost proti vysokým teplotám. Vysokých teplot je například dosahováno na povrchu vesmírných plavidel, přičemž samotná vnitřní konstrukce letounu je namáhána teplotami podstatně nižšími. Je tedy žádoucí používat takový materiál, který je z jedné strany velmi odolný proti tepelnému zatížení a z druhé strany má vhodnou houževnatost a pevnost, aby nedošlo k fatálnímu porušení při průletu zemskou atmosférou. Dobrou volbou pro tuto konkrétní aplikaci může být FGM ve formě desek na bázi SiC-SiC [72]. Mnoho vědeckých prací se zaměřuje na zlepšení mechanických vlastností (tvrdosti, pevnosti, lomové houževnatosti) [73, 74]. Existuje však i řada dalších odvětví, kde se uplatňují i jiné než mechanické vlastnosti FGM: spojování (povolný přechod) kovu a keramiky [75], vysoce tvrdé, houževnaté, teplotně stálé FGM pro řezné materiály [76], zařízení pro elektrické [77-79] a optické aplikace nebo kloubní náhrady v implantologii [80].

Při přípravě FGM může být kromě inženýrských přístupů použito i modelů, které slouží k predikci profilu strukturního gradientu v závislosti na použitých práškových materiálech, elektrokinetických vlastnostech koloidních suspenzí a podmínkách elektroforetické depozice [81, 82]. Kromě funkčně gradientních keramických materiálů jsou elektroforetickou depozicí nezdělaná připravována také keramicko-kovové funkčně gradientní materiály jako na příklad v pracích Puta a kol. [83] a Windese a kol. [84], kde byla řešena příprava stabilních suspenzí pro přípravu FGM na bázi WC-Co a Ni-Al₂O₃ a hodnoceny jejich vlastnosti. Problematickou částí přípravy FGM je tepelné zpracování depozitů. Jestliže mají materiály použité k přípravě FGM rozdílný koeficient teplotní roztažnosti, může docházet při slinování tělesa a/nebo při jeho chladnutí k tvorbě lokálních trhlin. Ma a kol. [75] ve své práci konstatovali, že řešením problému může být snížení teploty slinování, což je ve většině případů provázeno snížením relativní hustoty FGM tělesa. Jelikož je tento důsledek aplikačně nežádoucí, jsou do výchozích práškových materiálů přidávány slinovací přísady, které při slinování vytváří kapalnou fázi, která přispívá k vyššímu zhutnění funkčně gradientních těles. Torrecillas a kol. [85] nabídli řešení kombinací práškových materiálů a úpravou depozičních podmínek, které vedlo k podobným relativním hustotám a koeficientům teplotní roztažnosti. Na základě teoretických předpokladů, disponují FGM plynulou změnou vlastností v závislosti na strukturním profilu depozitů. Jeden z důkazů předložil Sarkar a kol. [86], když připravili keramický FGM, který kombinoval vysokou tvrdost oxidu hlinitého s vysokou lomovou houževnatostí ytrem stabilizovaného oxidu zirkoničitého.

Mechanické vlastnosti nejsou jediným studovaným projevem výhod, které FGM poskytují. Mohou být také studovány např. chemické vlastnosti, kdy je ve struktuře vytvářena nová složka během slinování [75] nebo elektrické vlastnosti [77, 78].

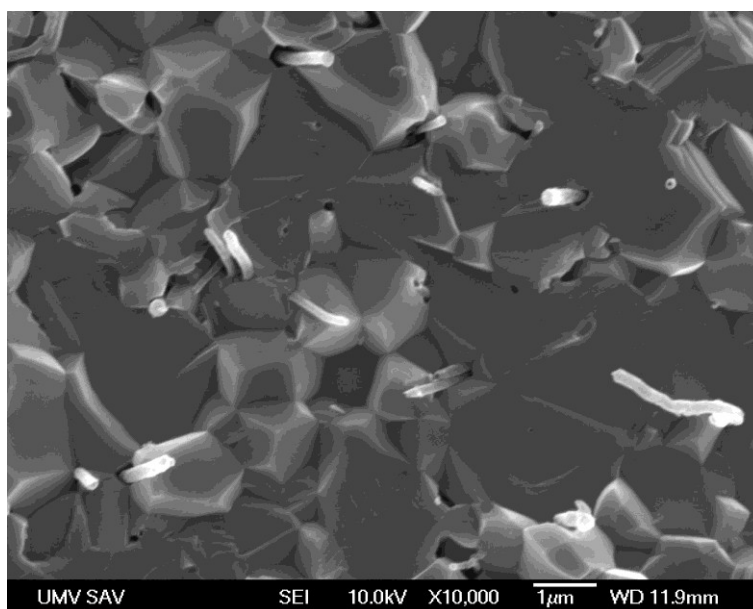
2.2.2 Vláknové kompozitní materiály

Zajímavými pokročilými vícesložkovými materiály jsou také keramické nebo skelné matrice s přidávkou keramických, polymerních nebo kovových vláken. Volba matrice závisí na druhu aplikačních požadavků kladených na tyto kompozity. U vláken, která jsou do matrice přidávána jako výztuž s cílem zlepšení mechanických vlastností kompozitů, je důležitá teplotní stálost, přičemž polymerní vlákna je možné použít pro aplikace s maximální provozní teplotou okolo 300°C, kovová vlákna do teplot 900°C a pro vysoké teploty (do 1800°C) je

možné využít pouze keramická vlákna [87]. Z hlediska teplotní stálosti jsou nejstálejší keramická vlákna.

Můžeme je rozdělit na dva základní typy. Prvním typem jsou vlákna s vysokým podílem iontové vazby, nejčastěji reprezentována oxidovými keramikami na bázi oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého. Tato vlákna se vyznačují nízkou pórovitostí (vysokou hustotou), vysokou čistotou a dobrou tepelnou stálostí. [87].

Druhým typem jsou keramická vlákna s kovalentním charakterem vazeb. Nejčastějšími představiteli těchto materiálů jsou SiC, uhlíková nanovlákna a nanotrubky (CNF a CNT), jejichž přidáním do matrice dochází ke zvýšení houževnatosti díky změně typu lomového chování [55, 88] stíněním nebo rozptylem trhliny [87], zvýšení pevnosti [88], tvrdosti [55, 88, 89], zvýšení tribologických vlastností [90, 91], zlepšení odolnosti proti teplotním šokům [76] a zvýšené tepelné stálosti. Příkladem takové struktury je keramický kompozit skládající se z Al_2O_3 matrice a CNF vláken ukázaný na Obr. 5.



Obr. 5 SEM mikrofotografie lomové plochy keramického kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}$.

Nevýhodou těchto kovalentních keramik je obtížné slinování. Pro získání dobrých mechanických vlastností je nutné použít vysokých slinovacích teplot a tlaků např. slinování metodou lisování za horka [76, 88, 92]. Baron a kol. [93] neměli horký lis k dispozici, avšak pro uspokojivé hustoty připravených vláknových kompozitů stačilo lisovat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ směsi pomocí uniaxiálního lisu. Existují ovšem i případy, kdy tlaku nelze použít ani při přípravě ani při slinování. V těchto případech je důležité homogenně dispergovat keramická vlákna v matrice [81]. S tímto problémem se potýká celá řada řešitelů výzkumných projektů. Jednu z cest, jak vyřešit tento problém, naznačuje článek Boccacciniho a kol. [94]. Autorský kolektiv zde konstatoval, že nejefektivnější metodou je dispergace uhlíkových nanotrubek v kapalném prostředí s přidávkou tenzidů za současného působení ultrazvukového pole.

V dalším článku stejný autor, s odkazem na četnou literaturu, uvedl, že EPD je silný a přizpůsobivý nástroj pro přípravu keramických nanokompozitů pro rozmanité aplikace [95]. Například v práci Zhanga a kol. [70] byl pomocí elektroforetické depozice získán kompozit w-SiC/TZP, přičemž byl také sledován a diskutován efekt elektrického pole, viskozity,

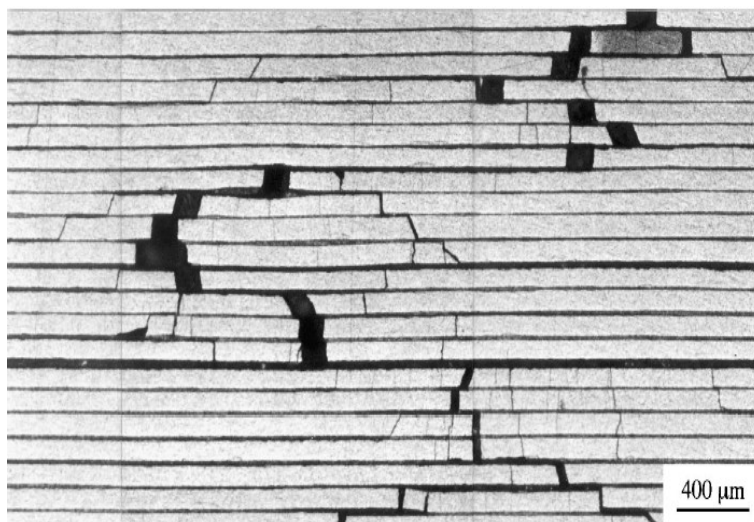
dielektrické konstanty, zeta potenciálu na elektroforetický proces. Dalším příkladem jsou novější práce Kayay a kol. [57], ve kterých byl elektroforetickou depozicí připraven uspořádaný systém uhlíkových vláken povlakovaných Ni v matrici z oxidu hlinitého.

Výzkum organizovaných a neorganizovaných vláknových keramických kompozitů je slibnou cestou k získání lehkých strukturovaných materiálů kombinujících vysokoteplotní pevnost se zlepšenou lomovou houževnatostí, vyšší odolností proti porušení a odolností proti tepelným šokům [56].

2.2.3 Vrstevnaté materiály

Vrstvením jednoho materiálu na druhý (předpokládáme u nich rozdílné chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti) můžeme také dosáhnout změny trajektorie trhliny nebo disipaci její energie. Podle strukturního uspořádání rozeznáváme dva typy keramických vrstevnatých materiálů (laminátů).

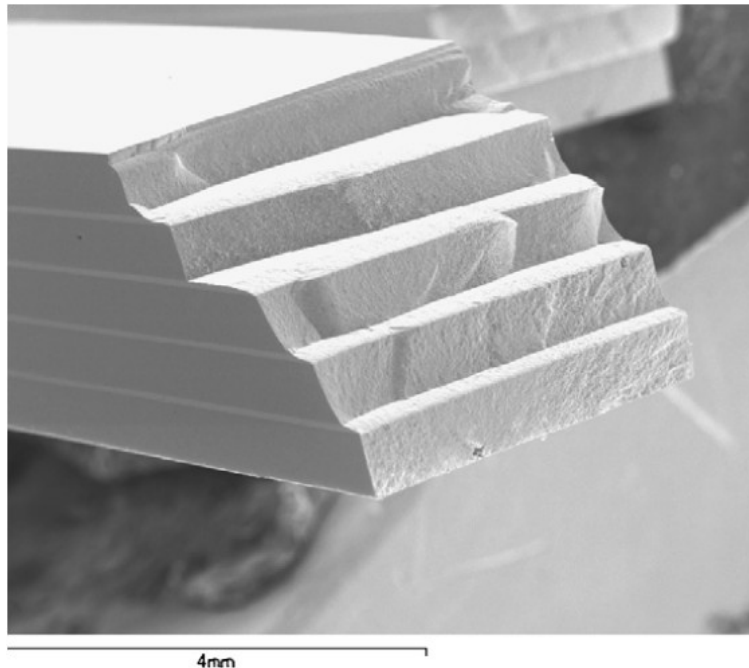
Prvním typem jsou lamináty se slabě vázaným rozhraním jednotlivých vrstev. Trhlina šířící se objemem kompozitu při průchodu rozhraním nepokračuje do další vrstvy, ale dále se šíří po slabě vázaném rozhraní a způsobuje tak delaminaci jednotlivých vrstev. Druhým typem jsou lamináty s pevně vázaným rozhraním. Většinou se jedná o kombinaci materiálů chemicky příbuzných, které mohou mít rozdílné fyzikální vlastnosti, jako je třeba koeficient teplotní roztažnosti. V těchto materiálech je tedy z důvodu rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti obou keramických materiálů při chladnutí ze slinovací teploty vytvářeno napěťové pole, které zůstává zachováno až do pokojových teplot. Díky tomu mají tyto kompozity unikátní vlastnosti při kritickém zatížení, kdy se jejich objemem šíří trhlina. Na rozhraní dochází k odklánění trhliny a změna trajektorie se posléze projeví zvýšením lomové houževnatosti (resp. pevnosti).



Obr. 6 Mikrofotografie vrstevnaté struktury Al₂O₃/SiC po ohybovém testu [16].

První druh chování laminátu pod zatížením popisuje práce She a kol. [16], ve které byl použit laminát Al₂O₃/SiC připravený metodou lisování za horka ve vakuu a následně podroben ohybovým testům. Z Obr. 6 můžeme pozorovat, že trhliny, které se při zatížení šířily skrze celý průřez laminátu, způsobily značnou delaminaci. Nicméně i přesto nebyl pozorován náhlý

katastrofický lom a byly naměřeny hodnoty ohybové pevnosti (563 MPa), lomové houževnatosti ($15,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) a lomové energie (3335 J/m^2).



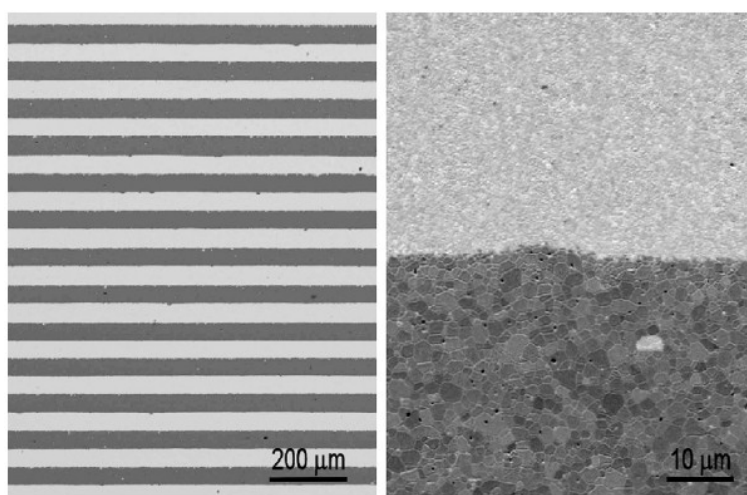
Obr. 7 SEM mikrofotografie lomové plochy Al₂O₃/ZrO₂ laminátu s pevně vázaným rozhraním připraveného metodou suspenzního lití po ohybovém testu [17].

Naproti tomu můžeme na Obr. 7 z práce Náhlíka [17] vidět keramickou vrstevnatou strukturu Al₂O₃/ZrO₂ (vycházející z práce Bermeja a kol. [18]) s pevně vázaným rozhraním jednotlivých vrstev po ohybovém testu. V této práci byl sledován vliv vnitřních tlakových napětí na rozvoj trhliny při zatížení keramického laminátu v ohybu. Dále byl sledován vliv tloušťky vrstvy na rozvoj směru šíření trhliny. Byla vytvořena simulace ohybového testu metodou konečných prvků a srovnána s experimentálními daty. Ukázalo se, že numerický výpočet byl ve shodě s naměřenými hodnotami. Podrobný výzkum trajektorie šířících se trhlín objemem vrstevnatého keramického materiálu Al₂O₃/ZrO₂ s pevně vázaným rozhraním provedl Hadraba a kol. [22]. Zjistil, že je trhlina (generovaná z hrany vtisku Vickersova indentoru) šířící se z vrstvy Al₂O₃ do ZrO₂ odkláněna z původního směru do směru rovnoběžného s vrstvou a při přechodu z vrstvy ZrO₂ do Al₂O₃ docházelo k odklánění trhliny směrem na rozhraní.

Výsledkem vnitřních napětí v keramických laminátech je, že tlaková napětí brání rozvoji trhliny a usměrňují ji z předchozího směru nebo ji přesměrují na rozhraní vrstev, či ji úplně zastaví. To může vést až k delaminaci, která jinak u kompozitů s pevně vázaným rozhraním nenastává [21].

EPD je metodou vhodnou k přípravě keramických vrstevnatých struktur jak se slabě vázaným rozhraním [16, 62] tak i se silně vázaným rozhraním [19, 22, 61, 62, 96, 97]. Například You a kol. [61] úspěšně deponovali materiály SiC a TiC do vrstevnaté struktury metodou EPD. Nicméně, po beztlakém slinování neměl laminát hustotu vyšší než 90,2 % t.h., což naznačuje neuspokojivé mechanické vlastnosti. Možnou optimalizací by bylo přidání slinovacích činidel do deponované pevné keramické fáze [61].

Pro přípravu keramických laminátů metodou EPD je třeba znát kinetiku depozičního procesu. Již Sarkar a kol. [96] ve své práci zjistili, že s konstantním napětím mezi elektrodami a konstantním časem depozice se dva rozdílné keramické materiály nanášejí do jednotlivých vrstev rozdílnou rychlostí. Tedy, že tloušťky vrstev obou materiálů nejsou stejné. Dobrá znalost kinetického chování jednotlivých materiálů přispívá k přesnému designu následně připravených vrstevnatých kompozitů. Výzkum na toto téma podnikli Hadraba a kol. Ve své dřívější práci [34] popsali kinetiku jednotlivých depozic z keramických materiálů na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 a poté publikovali druhou práci [19], kde představili keramický laminát ze stejných materiálů. Tento laminát měl podobnou strukturu, jakou ve své práci ukázal Sarkar [96]. Detailní analýzou a aplikací všech poznatků byli posléze Hadraba a kol. [20] schopni připravit keramický laminát s přesně definovanou tloušťkou vrstev. Na Obr. 8 je ukázán výřez z keramického laminátu čítajícího 100 alternujících vrstev $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.



Obr. 8 Mikrofotografie vrstveného $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátu [20].

Značná pozornost vědecké veřejnosti je zaměřena na hodnocení vnitřních napětí a šíření trhlin v těchto kompozitech [17, 21, 98]. Nejsou to ale jediné hodnocené vlastnosti. Dále byla hodnocena také např. chemická stabilita za vysokých teplot [99], tribologické vlastnosti [100] nebo elektrické vlastnosti [101] keramických laminátů.

Nejzajímavějším aplikačním směrem se pro keramické lamináty zdají být pevné kyslíkové palivové články. Při přípravě SOFC složeného ze tří keramických vrstev (anoda, elektrolyt a katoda) bývá využívána také metoda EPD [39, 102]. Obvykle je uniaxiálním lisováním vyroben porézní vodivý substrát na bázi cermetu Ni/ZrO_2 sloužící jako anoda, na který je pak elektroforetickou depozicí nanášena vrstva hutného elektrolytu (např. ScSZ – skandiem stabilizovaný oxid zirkoničitý). Tento postup byl použit v práci Yamaji a kol. [39], kde jako katoda sloužila vrstva (povlak) $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). Majhi a kol. [38] na stejném systému s velmi podobným postupem přípravy dosáhli zlepšených výsledků. Při teplotě 800°C naměřili proudovou hustotu $624 \text{ mW}/\text{cm}^2$ při napětí $1,03 \text{ V}$ v obvodu. Velmi zajímavým z hlediska budoucího výzkumu by byla příprava kompletního funkčního pevného kyslíkového palivového článku pouze metodou EPD.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem této disertační práce 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.

Experimentální práce byla realizována na Odboru keramiky a polymerů na Ústavu materiálových věd a inženýrství na FSI VUT v Brně a na Ústavu fyziky materiálů na AV ČR v Brně.

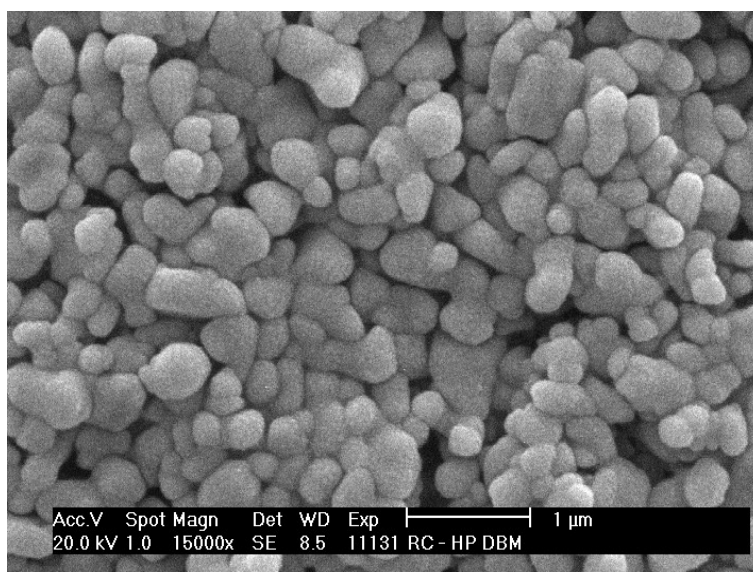
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Materiály

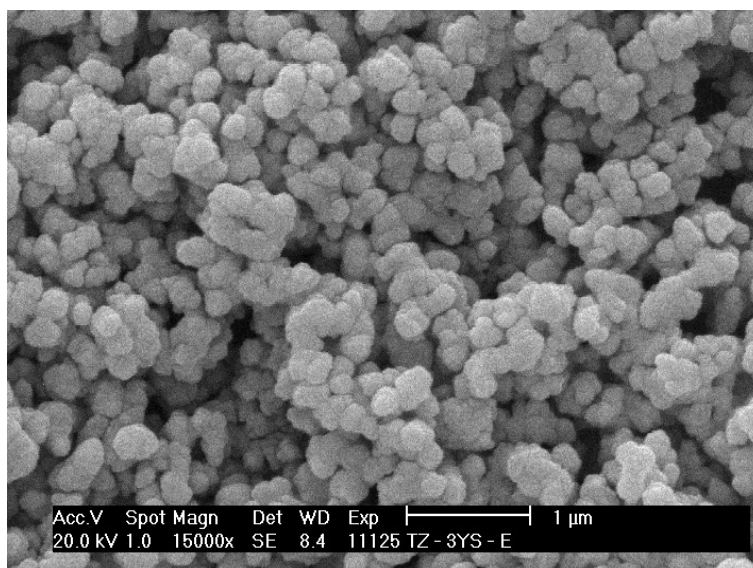
Pro studium mechanismu stabilizace a přípravu keramických depozitů pomocí elektroforetické depozice byly použity amfoterní oxidy na bázi oxidu hlinitého (Al_2O_3 , RC HPDBM, Malakoff, Ind., USA) a oxidu zirkoničitého (ZrO_2 , TZ-3YS-E, Tosoh, Japonsko) stabilizovaného 3 mol% Y_2O_3 . Keramické prášky byly před použitím sušeny v horkovzdušné sušárně při 100°C po dobu minimálně 1h. Distribuce velikosti keramických částic byla určena laserovou difrakční analýzou (Horiba LA-500, Japonsko). Shrnutí použitých keramických materiálů se zjištěnými fyzikálními hodnotami je přehledně vyobrazeno v Tabulce 1. Morfologie keramických částic byla studována rastrovací elektronovou mikroskopií. Morfologie částic prášků oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého jsou ukázány na Obr. 9 a 10.

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



Obr. 9 SEM fotografie částic oxidu hlinitého (RC HPDBM).



Obr. 10 SEM fotografie částic oxidu zirkoničitého (TZ-3YS-E).

V keramických disperzích jako rozpouštědlo sloužil isopropanol (p.a., Lachner, Česká republika). Isopropanol byl před použitím přesušen vápníkem a redestilován z důvodů snížení obsahu vody na minimum.

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.

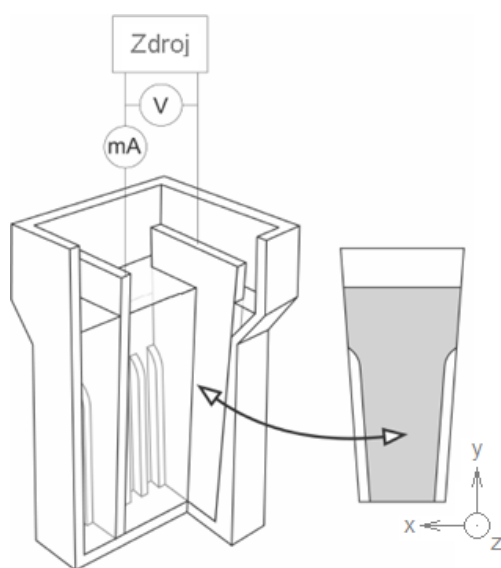
4.2 Disperze – složení a příprava

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. Měření elektrokinetických vlastností na připravených disperzích bylo provedeno LDV (Laser Doppler Velocimetry) metodou pomocí přístroje Zetasizer (3000 HS, Malvern Instruments, UK). Měření probíhalo na 100x ředěných suspenzích a hodnota ζ -potenciálu byla vypočítána pomocí Henryho rovnice [66]. Měření každé hodnoty ζ -potenciálu bylo 15-30x opakováno. Disperze byly také 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.

V prvním kroku přípravy stabilních koloidních disperzí byl smíchán isopropanol se stabilizační látkou. Po 5 minutovém míchání rozpouštědla a stabilizátoru byla elektrická vodivost roztoku změřena vodivostní sondou (InLab 710, Mettler Toledo, Švýcarsko) na přístroji Seven Compact Conductivity (S230, Mettler Toledo, Švýcarsko) a pH elektrodou (InLab Science Pro, Mettler Toledo, Švýcarsko) na přístroji Seven Compact pH/Ion (S220, Mettler Toledo, Švýcarsko). V dalším kroku byly do roztoku přidány keramické částice a 5 minut mechanicky míchány v disperzi. Po skončení míchání byla elektrická vodivost disperze změřena vodivostní sondou. Disperze byla poté umístěna do ultrazvukové pračky a po 30 minut mechanicky míchána v ultrazvukovém poli. Následně bylo odebráno malé množství disperze (cca 15 ml) a po odstředění bylo změřeno pH roztoku elektrodou kalibrovanou vodními standardy. Tímto postupem připravené disperze byly použity pro elektroforetickou depozici.

4.3 Elektroforetická depozice



Obr. 11 Schéma elektroforetické cely [34].

Do elektroforetické cely zobrazené na Obr. 11 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 korozi-vzdorné 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.

4.4 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.

4.5 Tepelné zpracování připravených keramických materiálů

Depozity byly po skončení elektroforetické depozice sušeny ve vodorovné poloze na elektrodě po 24 hod při pokojové teplotě v exsikátoru. Následně byl depozit sejmut z elektrody a žihán při teplotě $800^\circ\text{C}/1\text{h}$ na vzduchu. Slinování probíhalo při teplotě $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ na vzduchu v superkanthalové peci (Heraeus, Německo). Část keramických materiálů byla pro potřeby vizualizace struktury keramograficky zpracována a posléze tepelně leptána při teplotě $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ na vzduchu v superkanthalové peci (Heraeus, Německo).

4.6 Hodnocení vlastností připravených keramických materiálů

Vybrané fyzikální vlastnosti oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého jsou pro přehlednost shrnuty v Tabulce 3.

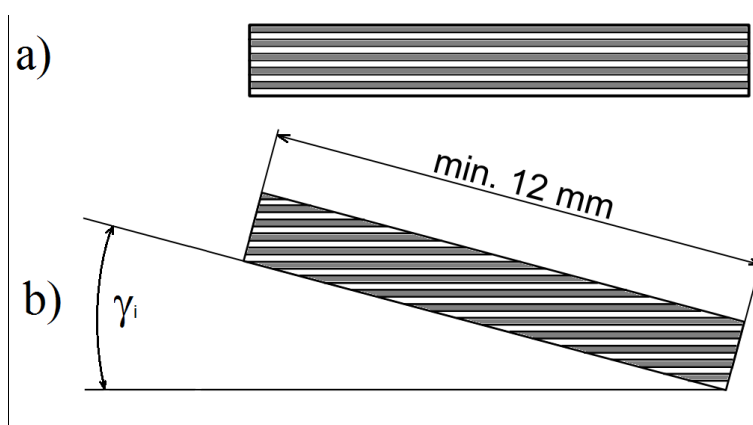
Tabulka 3 Základní fyzikální vlastnosti použitých složek keramických materiálů.

Materiál	Označení	CTE [K^{-1}]	E_{teor} [GPa]	ν [-]
Al_2O_3	RC HPDBM	$9 \cdot 10^{-6}$	380	0,26
ZrO_2	TZ-3YS-E	$10,3 \cdot 10^{-6}$	210	0,31

Hodnoty hustot připravených depozitů po žihání byly stanoveny metodou nasákavosti. Hustoty po slinování byly změřeny Archimédovou metodou dvojího vážení ve vodě [103]. 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). Keramické lamináty byly měřeny vysokoteplotním dilatometrem (L75/50, Linseis, Německo) pro určení koeficientů tepelných roztažností. 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 (viz orientační systém na Obr. 11). Na keramických laminátech s celkovým počtem vrstev v rozmezí 100 až 150 byl měřen modul pružnosti nedestruktivní frekvenčně rezonanční metodou (MK5, Grindsonic, J. W. Lemmens N. M., Belgie). Zkušební tělesa pro zkoušku pevnosti v ohybu byla vyřezána z keramického laminátu pomocí diamantového kotouče a keramograficky zpracována do průřezu $2 \times 1,5\text{ mm}$ a délky 12 mm (viz Obr. 12a,b). Pro zkoušku lomové houževnatosti bylo využito zkušebních těles s V-vrubem připraveným pomocí ostří žiletky a diamantové pasty.

Kromě standardní orientace těles (vrub kolmý na rozhraní vrstev) bylo pro popis šíření trhlin, které nejsou k rozhraní kolmé (různě skloněné k rozhraní) provedena modifikace odběru zkušebních těles, viz Obr. 12b). Sklonění zkušební tělesa o úhel γ_i zabránilo v počátečním stádiu kolmému šíření trhliny vůči rozhraní, což umožnilo pozorování odklonu trhliny při průchodu rozhraním v jednotlivých vrstvách.

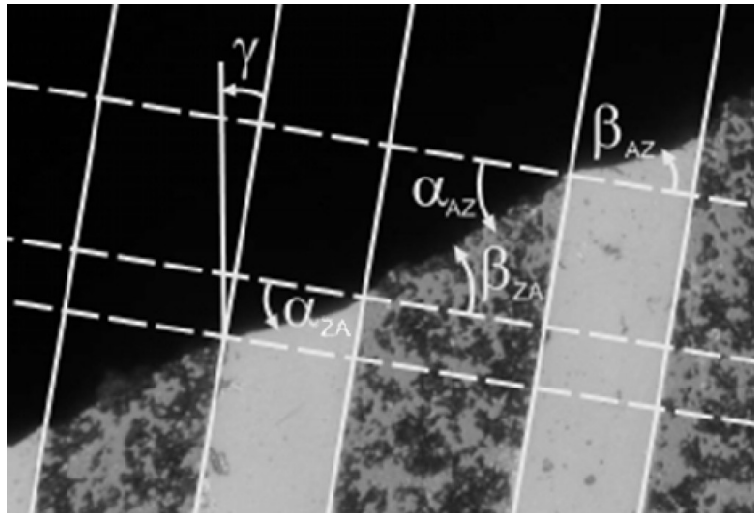
Tříbodový ohyb (vzdálenost podpor 10 mm) provedený na stroji Z050 (Zwick/Roell, Německo) sloužil k určení ohybové pevnosti podle EN 843-1 se zátěžnou rychlostí 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. Tříosá deformace povrchu vzorku byla měřena na bezkontaktním ESPI systému Q300 (DantecDynamic, Německo). Takto byla získána informace dovolující výpočet deformace a modulu pružnosti podle standardu EN 843-2. Čtyřbodový ohyb (vzdálenost vnějších podpor 10 mm a vnitřních 5 mm) standardních a modifikovaných těles (vrub skloněn o 12° vůči normále) byl použit pro studium šíření trhliny a lomové houževnatosti při zátěžné rychlosti 20 $\mu\text{m}/\text{min}$. Oba ohybové testy byly provedeny na stejném zařízení jako v případě tříbodového ohybu.



Obr. 12a,b) Zkušební těleso připravené z keramického laminátu a) pro zkoušku pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti b) modifikovanou zkoušku lomové houževnatosti.

Připravené keramické materiály byly po keramografickém zpracování tepelně leptány a podrobeny pozorování na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM) (XL 30, Philips, Holandsko) a (JEOL 6460, Japonsko). Fraktografická obrazová analýza na zlomených zkušebních tělesech byla provedena na konfokálním mikroskopu (Lext OLS3100, Olympus, Japonsko), který umožnil trojrozměrnou rekonstrukci lomových ploch. Na stejném přístroji byla také měřena drsnost povrchů keramických depozitů.

Popis změny trajektorie trhliny probíhalo na principu lomu světla při průchodu mezifázovým rozhraním. Určované úhly jsou schématicky zobrazeny na Obr. 13. Vstupní úhel α_{AZ} a výstupní úhel β_{AZ} popisují přechod trhliny z vrstvy Al_2O_3 (A) do vrstvy ZrO_2 (Z) a naopak vstupní úhel α_{ZA} a výstupní úhel β_{ZA} určují přechod trhliny z vrstvy ZrO_2 (Z) do vrstvy Al_2O_3 (A). V obrázku je vyznačen i počáteční úhel sklonění γ_i .

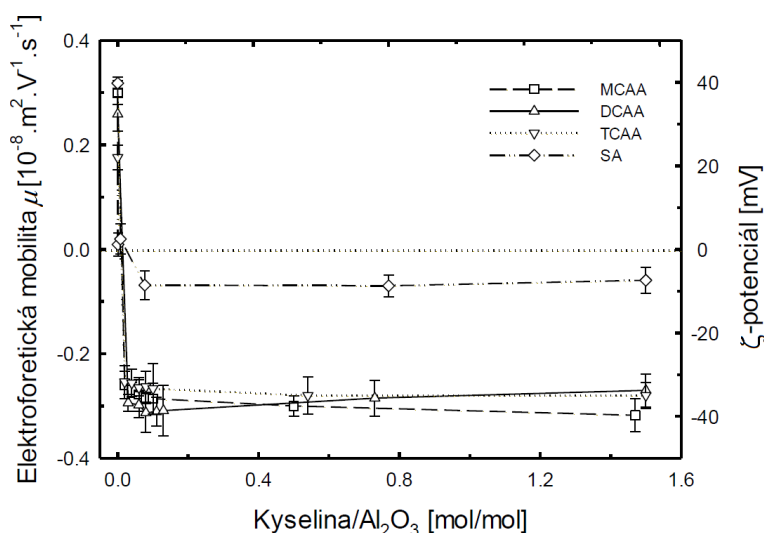


Obr. 13 Schéma stanovení a označování úhlů při odklánění trhliny, boční pohled na lomovou plochu, trhlina se šířila směrem zleva doprava [104].

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

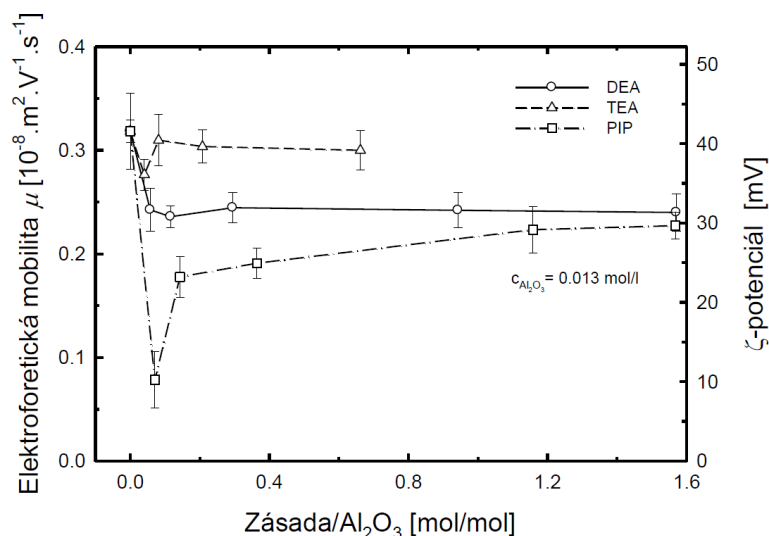
5.1 Elektrokinetické chování isopropanolových disperzí obsahující Al_2O_3 nebo ZrO_2 částice stabilizované kyselinami nebo zásadami

Počátečním tématem bylo studium elektrokinetického chování isopropanolových disperzí obsahující oba typy keramických materiálů, které byly stabilizovány vybranými typy kyselin nebo zásad. Studium bylo zaměřeno na kvantitativní 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 ředěných disperzí, ve kterých byla měřena elektroforetická mobilita μ a z těchto hodnot byly následně získány údaje o velikosti ζ -potenciálu.



Obr. 14 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) Al_2O_3 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 (MCAA-kyselina monochloroctová, DCAA-kyselina dichloroctová, TCAA-kyselina trichloroctová, SA-kyselina sírová).

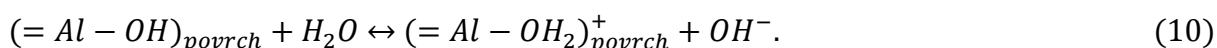
Na Obr. 14 je uvedena závislost elektroforetické mobility μ na ζ -potenciálu Al_2O_3 částic v isopropanolu a v přítomnosti kyseliny monochloroctové, dichloroctové, trichloroctové a sírové. Elektroforetická mobilita Al_2O_3 částic v isopropanolu měla hodnotu $0,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ζ -potenciál se rovnal + 42 mV). Přítomnost MCAA, DCAA a TCAA v isopropanolové disperzi Al_2O_3 částic se projevila změnou kladného ζ -potenciálu Al_2O_3 částic na záporný již při molárním poměru kyselina/ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,1$. V přítomnosti MCAA měly částice Al_2O_3 hodnotu ζ -potenciálu rovnou -39 mV, -38 mV v přítomnosti DCAA a -37 mV v disperzi obsahující TCAA. Hodnoty ζ -potenciálu se prakticky neměnily v rozmezí molárních poměrů kyselina/ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,1-1,0$ (TCAA) a $0,1-1,5$ (MCAA, DCAA). Také částice Al_2O_3 v isopropanolových disperzích stabilizovaných kyselinou sírovou získaly záporný ζ -potenciál (-7 mV) při molárním poměru $\text{SA}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,1$. Elektroforetická mobilita Al_2O_3 částic v isopropanolových disperzích v přítomnosti diethanolaminu, triethanolaminu a piperidinu je uvedena na Obr. 15.



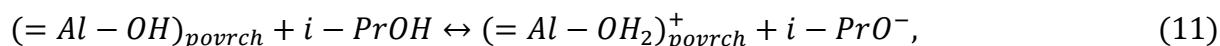
Obr. 15 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) Al_2O_3 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru zásada/ Al_2O_3 (DEA-diethanolamin, TEA-triethanolamin, PIP-piperidin).

Z Obr. 15 je vidět, že počáteční pozitivní náboj částic Al_2O_3 (+42 mV) zůstal pozitivní i v přítomnosti zásad až do molárního poměru zásada/ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 1,5$ (DEA, PIP). Po počátečním poklesu ζ -potenciálu, který byl nejvýraznější v přítomnosti piperidinu, se ζ -potenciál mírně (DEA, TEA) nebo výrazně (PIP) zvýšil a dosáhl hodnoty v rozmezí +25 až +40 mV.

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

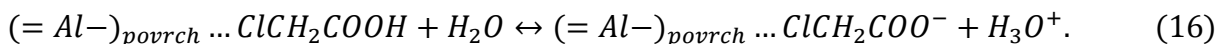
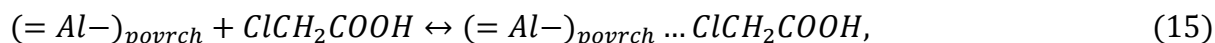
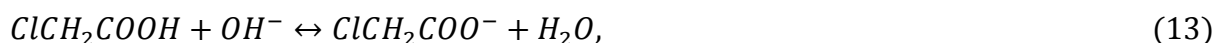
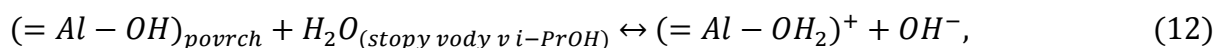


Tato reakce je pravděpodobnější než reakce isopropanolu s povrchem Al_2O_3 podle rovnice:

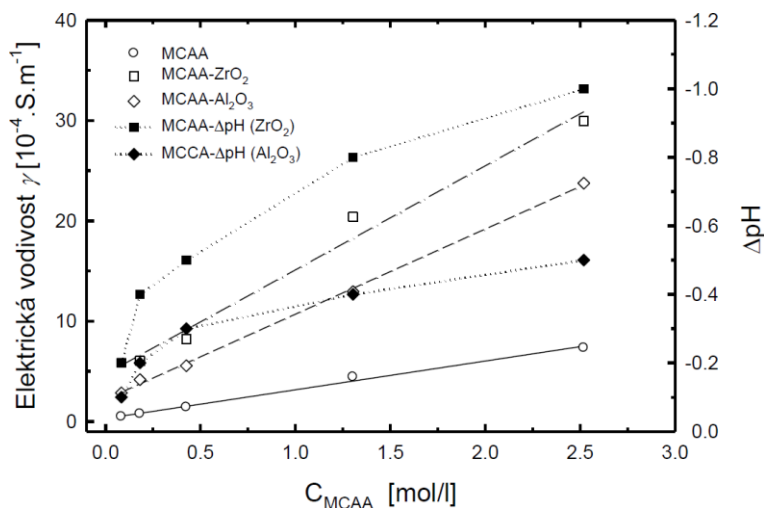


protože disociační konstanta vody je o více než 6 řádů vyšší, než je tomu u isopropanolu [105]. Z tohoto důvodu vznik záporného povrchového náboje Al_2O_3 částic v isopropanolu v přítomnosti vybraných kyselin nebo kladného náboje v přítomnosti zásad souvisí s nízkou relativní permitivitou isopropanolu ($\epsilon_r = 20,1$). Při tak nízké hodnotě ϵ_r nastává výrazná asociace i tzv. silných elektrolytů, tvorba iontových párů, tripletů a multipletů [106]. Tyto jevy způsobují, že silné elektrolyty se stávají slabými (neúplně disociované) a disociační konstanty slabých elektrolytů v isopropanolu jsou o mnoho řádů nižší než ve vodném prostředí [105]. 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 povrchově aktivním látkám založeným na hydroxykarboxylových kyselinách a alkylaminech [107]. Chlor deriváty kyseliny octové mají také ve své molekule dvě polární centra: karboxylové skupiny, které mohou disociovat a C-Cl polární vazby, 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.

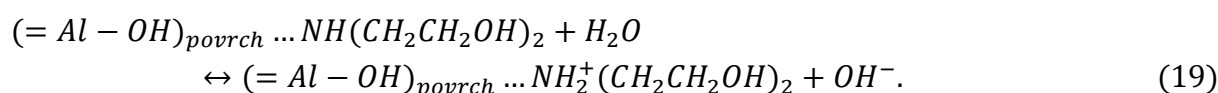
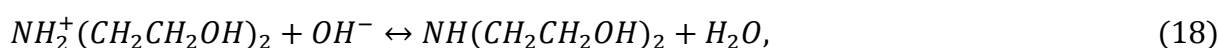
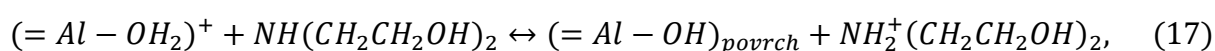
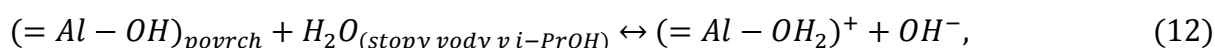


Obr. 16 Závislost elektrické vodivosti a změny pH isopropanolové disperze na koncentraci MCAA bez a s přidavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 .

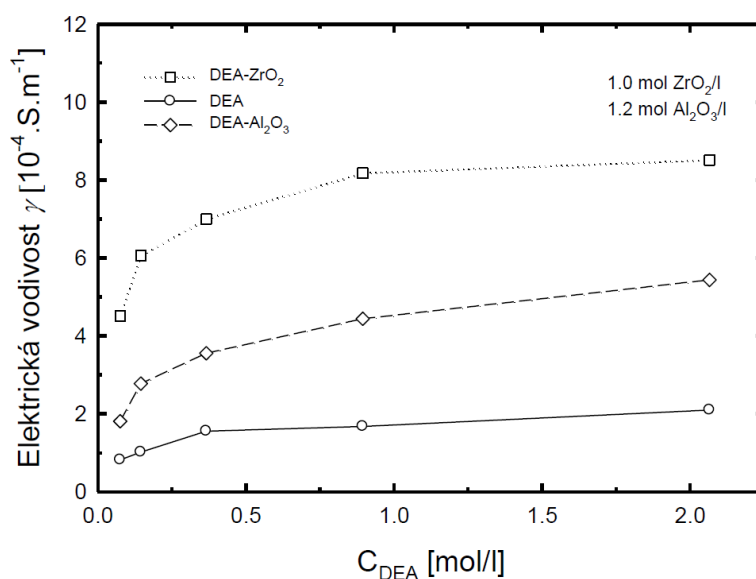
Na Obr. 16 je uvedena závislost elektrické vodivosti a změny pH v isopropanolovém roztoku v závislosti na koncentraci MCAA bez a s přidavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 . Disperze Al_2O_3 částic v isopropanolu s přidavkem MCAA měly vyšší elektrickou vodivost než samotný isopropanolový roztok MCAA. Přídavek Al_2O_3 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.

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. [108]. Mechanismus interakce diethanolaminu s povrchem Al_2O_3 částice může být popsán rovnicemi:

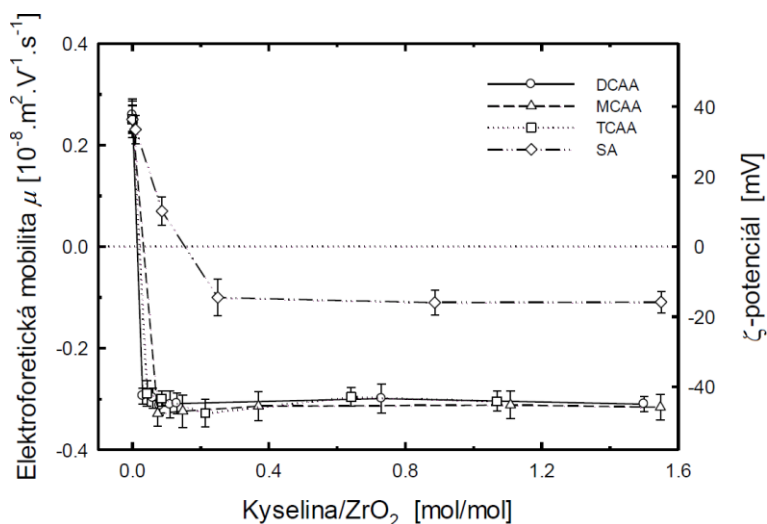


Také z tohoto mechanismu vyplývá, že přidavek zásady do disperze Al_2O_3 částic by měl snížit elektroforetickou mobilitu nebo ζ -potenciál v limitním případě až na nulovou hodnotu a při vyšší koncentraci zásady způsobit růst elektrické vodivosti roztoku v důsledku uvolněných OH^- iontů. Toto chování, tj. pokles elektroforetické mobility při nízkých molárních poměrech zásada/ Al_2O_3 , je vidět na Obr. 15. Zvýšení elektrické vodivosti isopropanolové disperze Al_2O_3 (ZrO_2) po přidání diethanolaminu je vidět na Obr. 17.

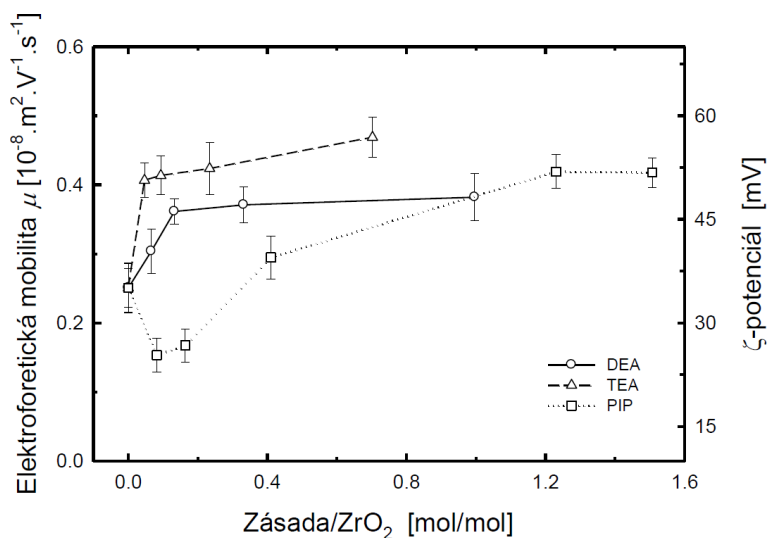


Obr. 17 Závislost elektrické vodivosti isopropanolové disperze na koncentraci DEA bez a s přidavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 .

Elektrokinetické chování kyselých isopropanolových disperzí ZrO_2 bylo podobné jako chování Al_2O_3 disperzí (viz Obr. 18). Částice ZrO_2 v čistém isopropanolu nesly kladný náboj (ζ -potenciál asi +33 mV). Po přidání kyseliny monochloroctové, dichloroctové nebo trichloroctové došlo ke změně náboje částic na zápornou hodnotu (ζ -potenciál dosáhl hodnoty asi -45 mV). Částice v přítomnosti kyseliny sírové měly ζ -potenciál asi -17 mV. Záporný náboj částic zůstal prakticky konstantní při molárních poměrech kyselina/ $ZrO_2 > 0,25$.



Obr. 18 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) ZrO_2 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru kyselina/ ZrO_2 (MCAA-kyselina monochloroctová, DCAA-kyselina dichloroctová, TCAA-kyselina trichloroctová, SA-kyselina sírová).



Obr. 19 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) ZrO_2 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru zásada/ ZrO_2 (DEA-diethanolamin, TEA-triethanolamin, PIP-piperidin).

Také chování zásaditých isopropanolových ZrO_2 disperzí (viz Obr. 19) bylo podobné jako chování Al_2O_3 disperzí. ζ -potenciál ZrO_2 částic rostl v rozmezí molárního poměru zásada/ $ZrO_2 = 0-0,1$, kdy dosáhl hodnoty +50 mV (diethanolamin), +58 mV (triethanolamin) a

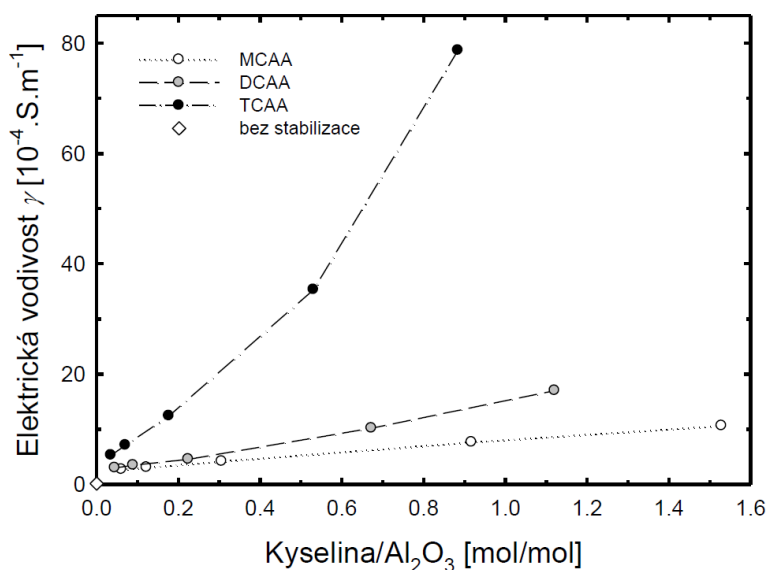
+52 mV (piperidin). Elektrokinetické chování isopropanolových ZrO_2 disperzí je proto možné popsat mechanismem, který byl uveden pro isopropanolové disperze Al_2O_3 .

5.2 Vliv aniontové stabilizace na elektroforetickou depozici jednosložkových materiálů

Vzhledem k předchozím výzkumům byla experimentální pozornost soustředěna na studium elektroforetické depozice oxidu hlinitého v prostředí isopropanolového rozpouštědla a kyselého stabilizátoru (kyselina monochloroctová, dichloroctová a trichloroctová). Na připravených jednosložkových depozitech byl hodnocen vliv aniontové stabilizace na fyzikální a mechanické vlastnosti. Tímto způsobem bylo hledáno nejvhodnější složení disperzí pro přípravu vícesložkových keramických materiálů.

5.2.1 Příprava jednosložkových materiálů elektroforetickou depozicí

Elektroforetická depozice oxidu hlinitého probíhala z isopropanolových disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou (MCAA), dichlorocotovou (DCAA) nebo trichloroctovou (TCAA). Na Obr. 20 je ukázána závislost elektrické vodivosti disperzí na množství a typu stabilizátoru. U všech tří typů disperzí docházelo se zvyšující koncentrací MCAA, DCAA nebo TCAA k růstu elektrické vodivosti. Podobné chování disperzí bylo také popsáno v jiných pracích [22, 109]. Nejmenší nárůst elektrické vodivosti byl zaznamenán u kyseliny monochlorocotové, zatímco k výraznému nárůstu elektrické vodivosti došlo v disperzích stabilizovaných kyselinou trichlorocotovou a to již při relativně nízkém množství kyseliny v disperzi. Tento vývoj elektrických vodivostí může být spojen s rozdílnými disociačními konstantami kyselin. Kyseliny monochloroctová a dichloroctová mají relativně nižší konstanty ($pK_A=2,86$ a $1,35$ – platné pro vodu) než kyselina trichloroctová ($pK_A=0,66$ – platná pro vodu).

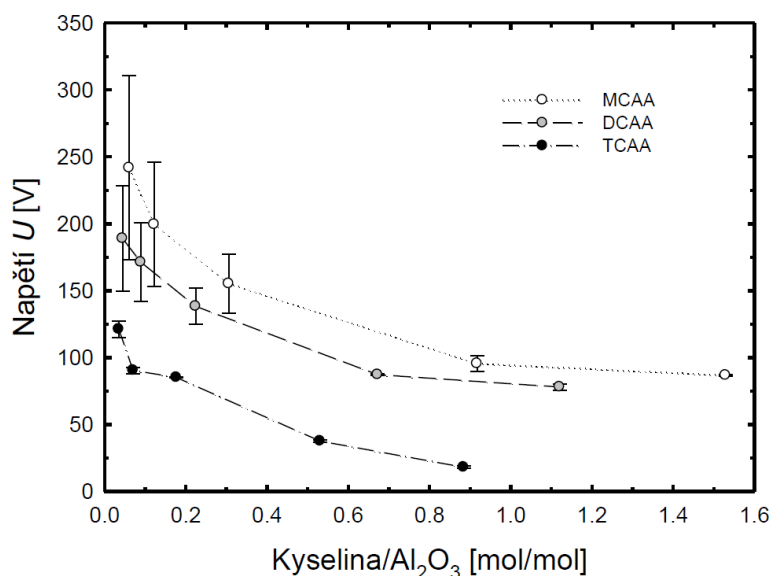


Obr. 20 Závislost elektrické vodivosti disperzí stabilizovaných MCAA, DCAA nebo TCAA na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

V předchozí kapitole bylo ukázáno, že hodnoty ζ -potenciálů jsou již od velmi malých koncentrací kyselin v disperzích na téměř konstantních hodnotách: MCAA $\sim 39,5$ mV, DCAA $\sim 37,5$ mV, TCAA $\sim 36,5$ mV. Tento výsledek potvrzuje typ aniontově stabilizovaných částic oxidu hlinitého. Zároveň se ukázalo, že jen malé množství disociovaných molekul kyselin je nutné k zajištění dostatečného potenciálu na povrchu částic oxidu hlinitého. Zbytek disociovaných i nedisociovaných molekul pak při elektroforetické depozici zajišťuje elektrickou vodivost disperzního systému.

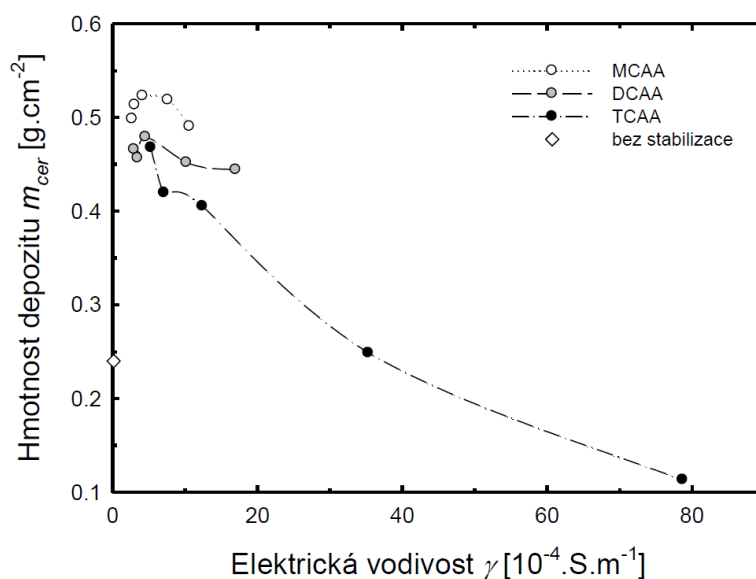
Tento předpoklad byl experimentálně potvrzen měřením průběhu napětí během elektroforetické depozice ukázaný na Obr. 21, na kterém je zobrazena závislost průměrného napětí během elektroforetických depozic oxidu hlinitého z isopropanolových disperzí stabilizovaných různými koncentracemi MCAA, DCAA nebo TCAA. Chybové úsečky v tomto obrázku mají funkci záznamu poklesu napětí během EPD pro jednotlivé depozice. Je zřejmé, že průměrné napětí klesá s rostoucím molárním poměrem kyselina/ Al_2O_3 , což je v souladu s růstem elektrické vodivosti ukázaném na Obr. 20.

Hustota depozitů závisí na uspořádání částic do hutné vrstvy na depoziční elektrodě. Vysoké aplikované napětí mezi elektrodami způsobuje vysokou rychlost pohybu částic v disperzi, což má za následek nižší hustotu depozitů [20]. Ji a kol. [110] ve své práci uvedli, že hustota depozitů závisí na přeuspořádávajících procesech během depozice. Pokud je napětí během depozice v elektroforetické cele vysoké, vzrůstá rychlost tvorby depozitu a také se zvyšuje elektro-osmotický tok. Tyto procesy pak mají za následek, že se hustota depozitů snižuje. Z Obr. 21 vyplývá, že pokles napětí v disperzích nastává s rostoucím molárním poměrem kyselina/ Al_2O_3 a s rostoucí hodnotou disociační konstanty. Kyseliny, které mají vyšší hodnotu disociační konstanty jsou lépe disociovány, což má za následek zvýšení koncentrace iontů v disperzi.



Obr. 21 Závislost měřeného průměrného napětí během elektroforetických depozic oxidu hlinitého z isopropanolových disperzí stabilizovaných různými koncentracemi MCAA, DCAA nebo TCAA na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

Na Obr. 22 je ukázáno, jak elektrická vodivost ovlivňuje elektroforetickou depozici, resp. její výtěžky (množství depozitu na elektrodě po EPD, $t=70$ min, $I=5$ mA). Obecně nejvyšších výtěžků bylo dosaženo z disperzí stabilizovaných kyselinou monochlorocotvou a to v celém rozsahu molárních poměrů. Z disperzí stabilizovaných kyselinou dichlorocotovou byly připraveny depozity mající o cca $0,5 \text{ g.cm}^{-2}$ nižší výtěžky než tomu bylo u disperzí stabilizovaných pomocí MCAA. U kyseliny trichlorocotové 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 optimální elektrická vodivost disperze, při které se elektroforetická depozice jeví jako nejúčinnější, což je v souladu s dříve publikovanými výsledky [111]. V případě MCAA a DCAA byly dosaženy nejvyšší výtěžky $0,52 \text{ g.cm}^{-2}$, resp. $0,47 \text{ g.cm}^{-2}$ při přibližně stejné elektrické vodivosti disperzí v rozsahu $4,0 - 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ a molárních poměrech kyselina/oxid hlinitý=0,31, resp. 0,22. V případě kyseliny trichlorocotové je toto maximum pravděpodobně také v prezentovaném intervalu elektrických vodivostí dané prvním bodem na šrafované křivce, tedy při nejnižším použitém molárním poměru TCAA/ Al_2O_3 . Při nižších molárních poměrech by i zde nejspíše došlo k poklesu výtěžků elektroforetické depozice podobně jako u MCAA a DCAA disperzí.

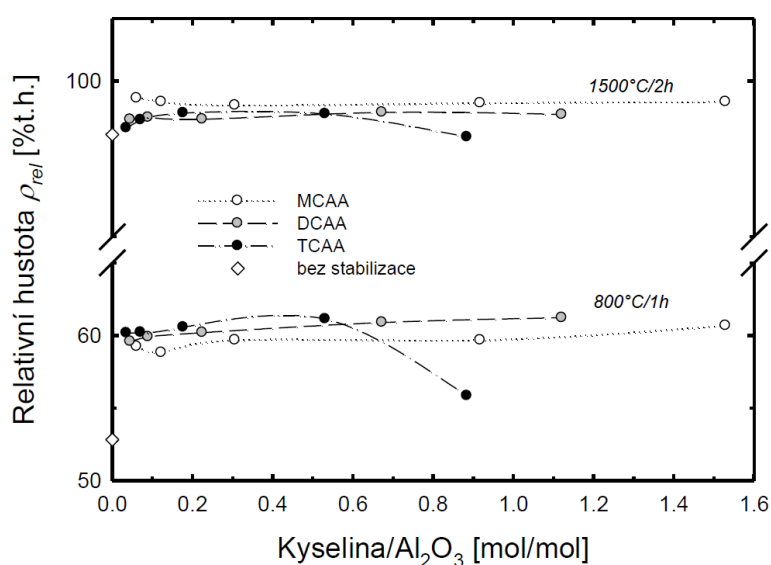


Obr. 22 Závislost hmotnosti depozitu měřeného po elektroforetické depozici na elektrické vodivosti použitých disperzí.

Na depozitech připravených elektroforetickou depozicí z disperzí s rostoucím množstvím MCAA, DCAA nebo TCAA byla měřena hustota po žihání a slinování ukázaná na Obr. 23. S rostoucím množstvím kyselého stabilizátoru a tedy i rostoucí elektrické vodivosti disperzí (viz Obr. 20) 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. U těchto depozitů v posledním měřeném bodě došlo k výraznému poklesu relativní

hustoty, který byl pravděpodobně spojen s malou tloušťkou/hmotností depozitu (viz Obr. 22), která zapříčinila velkou chybu při měření hustoty žíhaného a následně také slinutého depozitu. Pokles hustoty byl pozorován u depozitu připraveného z nestabilizované disperze. Tento pokles byl pravděpodobně způsoben rozdílným způsobem stabilizace. Náboj u nestabilizované disperze lze popsat acidobazickou rovnováhou mezi Al-OH skupinami na povrchu částic a stopami vody přítomnými v isopropanolu. Náboj na povrchu částic amfoterního oxidu je poté kladný a má hodnotu zeta potenciálu 41,52 mV [60]. Nízká elektrická vodivost a vysoké napětí během depozice ($U=1200$ V) způsobily vysokou rychlost Al_2O_3 částic v disperzi a tím i nízkou hustotu po žíhání a slinování.

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 uspořádacím mechanismu částic během elektroforetické depozice.



Obr. 23 Závislost žíhané a slinuté hustoty depozitů na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

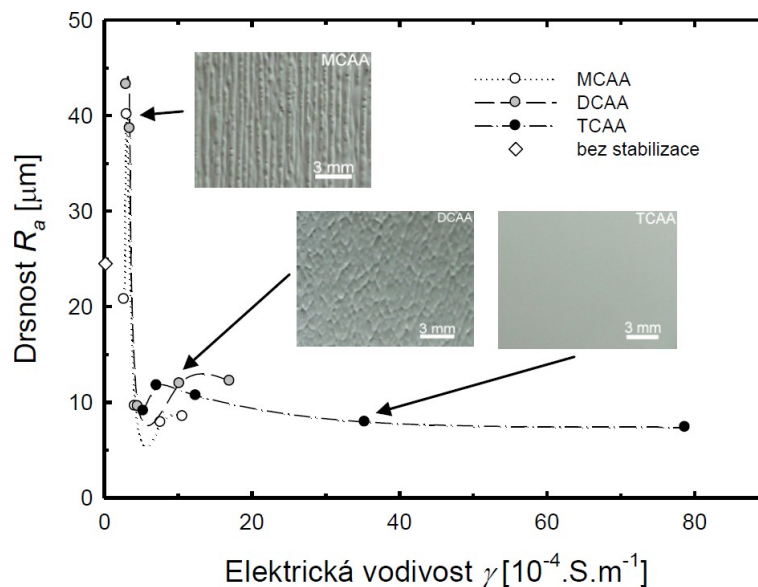
5.2.2 Struktura jednosložkových materiálů

První vysvětlení mechanismu depozice, kde částice jsou do depozitu ukládány díky tlaku vnějších vrstev depozitu vyvolaného silou aplikovaného elektrického pole působící na částice, bylo publikováno Hamakerem a Verweym [112]. Tento mechanismus byl dále upřesněn Sarkarem a Nicholsnem [63], kteří do toho modelu přidali koagulaci částic pomocí Van der Waalsových sil způsobenou ztenčováním iontového obalu okolo částic. Na depoziční elektrodě tedy existují dva děje: koagulace částic a externí tlak pohybujících se částic. Externí tlak je dán rychlostí pohybu částic a je tedy přímo úměrný elektrické vodivosti disperze.

V našich experimentech byla objevena významná závislost povrchové drsnosti na elektrické vodivosti isopropanolových disperzí, která je ukázána na Obr. 24. Podobné pozorování při vysokých napětích bylo zmíněno, ale nediskutováno, v práci Ji a kol. [110]. 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. Při elektroforetické depozici z disperze stabilizované DCAA, která měla elektrickou

vodivost o hodnotě $2,98 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ ($0,05 \text{ mol/mol}$), k tvorbě povrchového reliéfu již po 5 minutách. Při přidání kyseliny do disperze na molární poměr $\text{DCAA}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,09$ se elektrická vodivost zvýšila na $3,46 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ a reliéf se objevil po 10 minutách od zahájení depozice. Další přidání kyseliny zvýšilo elektrickou vodivost na $4,55 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ a deposit se stal reliéfním po 15 minutách depozice. Následné zvyšování množství kyseliny vedlo k méně reliéfnímu povrchu.

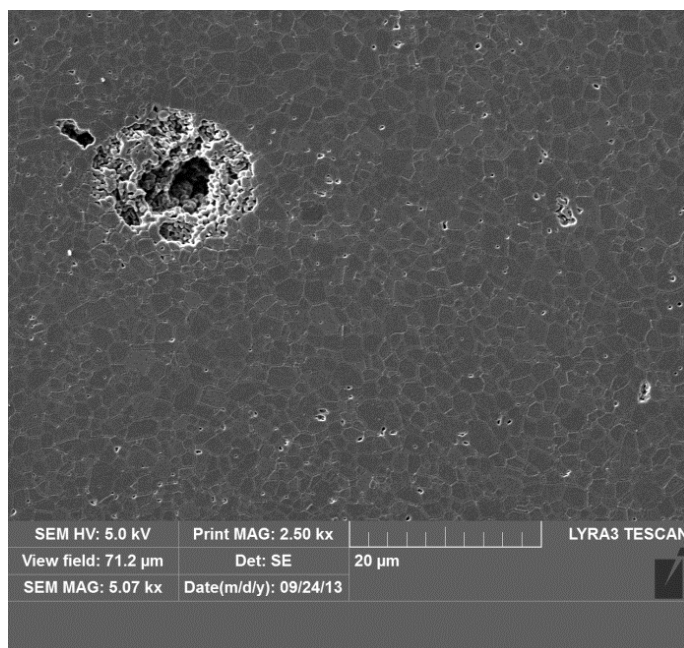
Z naměřených dat lze usuzovat, že pro všechny tři typy disperzí existuje jisté optimální rozmezí elektrických vodivostí, ve kterém lze připravit deposit s relativně hladkým povrchem. Podobný trend byl již zmíněn v souvislosti s výtěžky elektroforetické depozice, viz Obr. 22. Hodnota elektrické vodivosti disperze je tedy důležitá nejen pro úspěšnou a efektivní elektroforetickou depozici keramických částic, ale i pro vhodné uspořádávání těchto částic do depositu. 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.



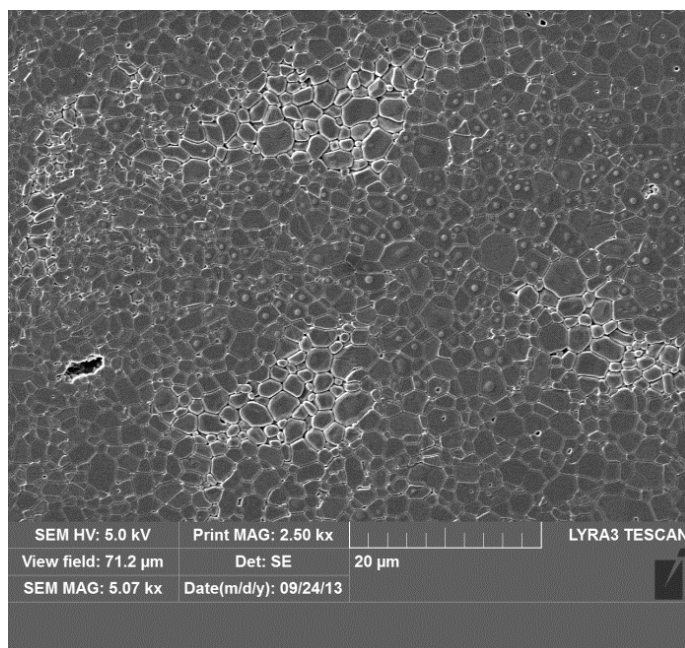
Obr. 24 Závislost drsnosti povrchu depositů na elektrické vodivosti disperze.

Na Obr. 25a-c) jsou ukázány mikrofotografie struktury oxidu hlinitého připraveného z isopropanolových disperzí s nízkým množstvím kyselého stabilizátoru (nízká elektrická vodivost) a) MCAA, b) DCAA a vysokým množstvím kyselého stabilizátoru (vysoká elektrická vodivost) c) TCAA. Na Obr. 24 je ukázáno, že při nízkých elektrických vodivostech docházelo k tvorbě drsného povrchu depositů. Na Obr. 25a,b) byly identifikovány shluky neslinutých částic (místa o nízké relativní hustotě), které pravděpodobně způsobují tvorbu reliéfu na povrchu depositu v průběhu depozice. Vznik těchto klastřů souvisí s elektrickou vodivostí disperze, kdy při nízké elektrické vodivosti je relativní rychlost částic a depozice vysoká [109, 111]. 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 [112] zachycen na povrchu depositu, ale již u něj není možné uspořádání do optimální polohy. Tím dochází k tvorbě výběžku, který

je posléze gradován dalšími deponovanými částicemi, případně klastry viz Obr. 25b). V průběhu tepelného zpracování překračuje velikost pórů v klastru kritickou velikost pórů a nedochází k slnutí 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 nedeponují nebo sedimentují vlivem gravitace ke dnu cely.

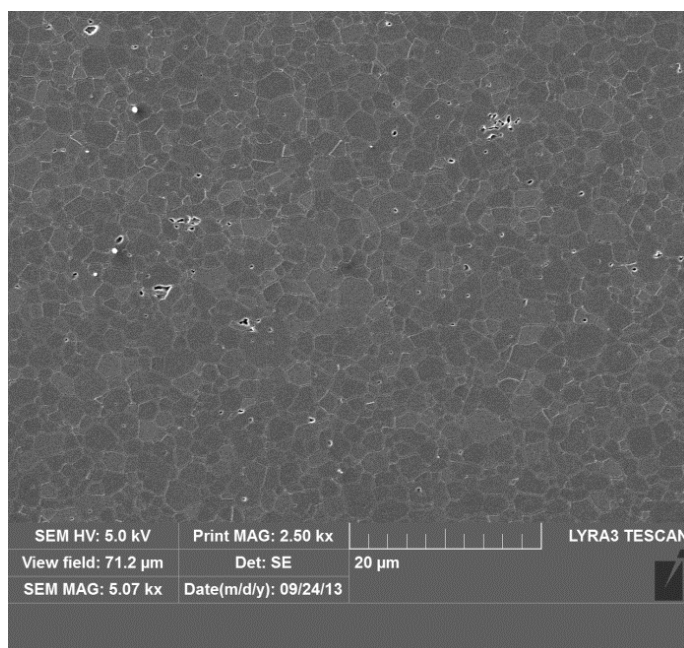


Obr. 25a) SEM fotografie struktury Al_2O_3 deponitu připraveného pomocí EPD z MCAA disperze o nízké elektrické vodivosti.



Obr. 25b) SEM fotografie struktury Al_2O_3 deponitu připraveného pomocí EPD z DCAA disperze o nízké elektrické vodivosti.

Na Obr. 25c) je ukázána struktura depozitu připraveného z disperze stabilizovaným relativně vysokým množstvím TCAA (0,53 mol/mol). Tento depozit měl hladký povrch (viz Obr. 24, $35,30 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$) a ani v jeho struktuře nebyla zaznamenána přítomnost klastrů.



Obr. 25c) SEM fotografie struktury Al_2O_3 depozitu připraveného pomocí EPD z TCAA disperze o vysoké elektrické vodivosti.

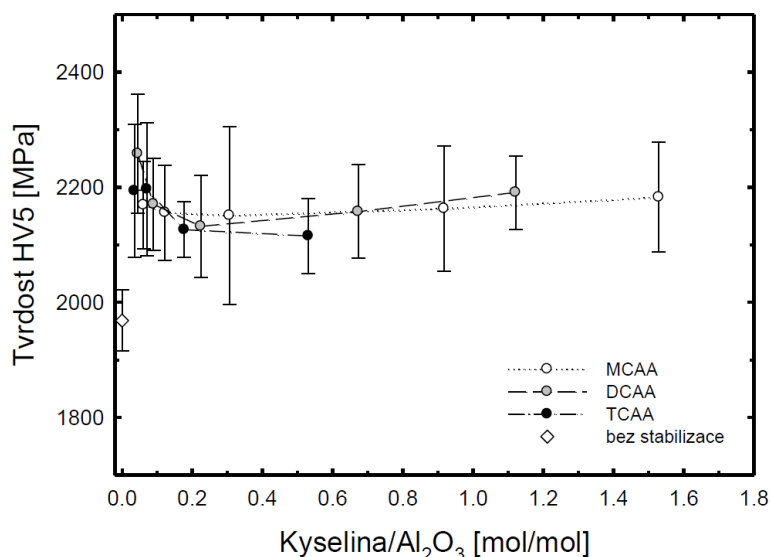
5.2.3 Mechanické vlastnosti jednosložkových materiálů

Na Obr. 26 je ukázáno měření tvrdosti pro depozity připravené z disperzí se zvyšující koncentrací MCAA, DCAA nebo TCAA v disperzi. Ze zobrazených křivek tvrdostí vyplývá, že hodnoty tvrdostí jsou pro všechny tři stabilizátory ve zkoumaném rozsahu molárních poměrů kyselina/ Al_2O_3 v podstatě shodné. Vzhledem k chybě měření je těžké vyvozovat závěry o možných trendech průběhu tvrdosti. Nicméně při nižších molárních poměrech a tedy nižší elektrické vodivosti disperze se zdá být průměrná hodnota tvrdosti vyšší až o 100 HV než je tomu u vyšších molárních poměrů. Důležitým faktem je také porovnání hodnot tvrdostí depozitů připravených ze stabilizovaných disperzí s hodnotami tvrdostí u depozitu připravených z nestabilizované disperze, která je na Obr. 26 zobrazena symbolem prázdného kosočtverce. Rozdíl tvrdostí mezi depozity připravených ze stabilizovaných a z nestabilizovaných disperzí byl přibližně o 200 HV. Tento fakt byl pravděpodobně způsoben rozdílnou hodnotou finální hustoty depozitů po slinování (viz Obr. 23).

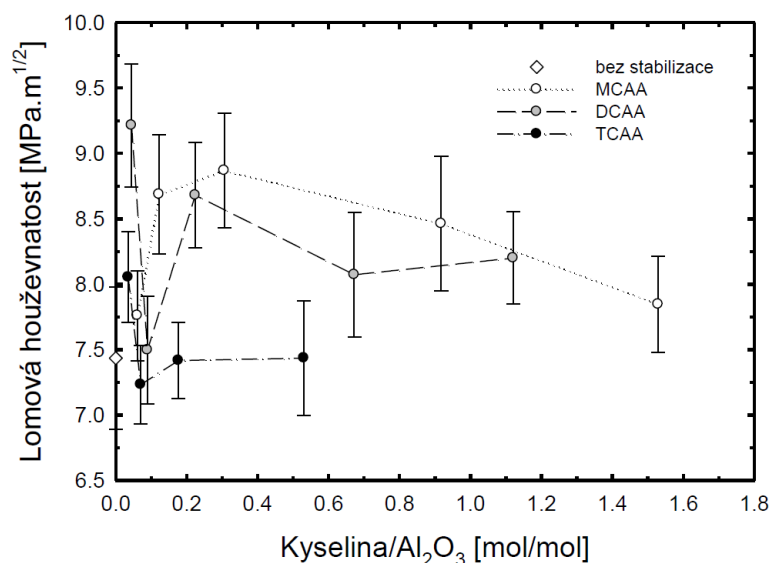
Na Obr. 27 je ukázáno měření lomové houževnatosti získané měřením délek trhlin po indentačním měření tvrdosti v závislosti na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 připravených disperzí. Pro výpočet hodnoty K_{Ic} byla použita rovnice Anstis [113]:

$$K_{Ic} = 0.018 \cdot \sqrt{\frac{E}{HV}} \cdot \frac{F}{c^{3/2}}, \quad (20)$$

kde F je aplikovaná zátěž, E je Youngův modul, HV je Vickersova tvrdost a c je délka trhliny měřená z hran po otisku indentoru v materiálu. U depositů připravených z disperzí stabilizovaných pomocí MCAA došlo k zvýšení hodnot lomové houževnatosti $7,76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ při nejnižších molárních poměrech kyselina/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0,06$ na hodnotu lomové houževnatosti $8,87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 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 depositů připravených z disperzí stabilizovaných pomocí DCAA a TCAA byl vývoj hodnot lomové houževnatosti podobný. Nejvyšších hodnot lomové houževnatosti $9,21$, resp. $8,05 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 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 lepší hodnoty lomové houževnatosti lze dosáhnout při nižších molárních poměrech, což je velmi podobné chování jako u výtěžků EPD, povrchové drsnosti a tvrdosti.



Obr. 26 Závislost Vickersovy tvrdosti depositů na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .



Obr. 27 Závislost lomové houževnatosti na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

5.3 Kinetika elektroforetické depozice jednosložkových materiálů

V této kapitole byla pozornost zaměřena na popis a rozbor parametrů ovlivňující kinetiku EPD jednosložkových materiálů. Dobrá znalost kinetiky EPD jednosložkových materiálů je důležitá pro přípravu vícesložkových materiálů. Na základě předchozích výsledků byla pro studium kinetiky vybrána disperze obsahující 15 hm.% Al_2O_3 stabilizovaná 12,75 hm.% MCAA v isopropanolu ($I=5 \text{ mA}$). Studium vlivu kinetiky na vlastnosti depozitů bylo rozšířeno o ZrO_2 disperzi se stejným množstvím stabilizátoru.

5.3.1 Metoda přímého vážení depozitu

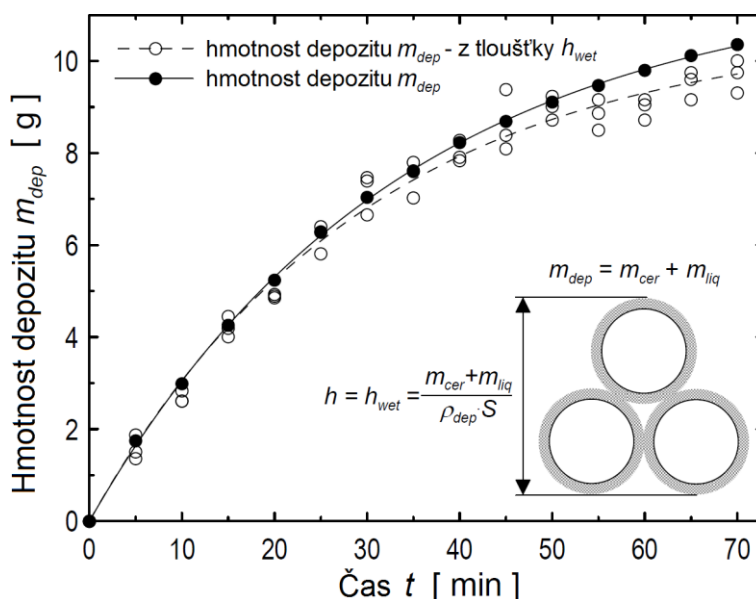
Pro elektroforetickou depozici za konstantního proudu je kinetika procesu nanášení částic na elektrodu dána Zhangovou [70] rovnicí 5 přírůstku depozitu v čase depozice. Tato rovnice může být přepsána do závislosti přírůstku tloušťky v čase $h(t)$ [cm], kterou navrhli Maca a spol. [34]:

$$m(t) \cdot \frac{1}{m_0} = h(t) \cdot \frac{S \cdot \rho_{dep}}{100 \cdot m_0} = \left(1 - e^{-\frac{\mu \cdot E}{d} \cdot t}\right), \quad (21)$$

kde ρ_{dep} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] je hustota depozitu a S [cm^2] je plocha depozice. Skutečnou hustotu depozitu ρ_{dep} lze následně vyjádřit:

$$\rho_{dep} = \rho_{cer} \cdot \rho_{rel}, \quad (22)$$

kde ρ_{cer} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] je teoretická hustota deponované keramiky a ρ_{rel} [% t.h.] je relativní hustota keramického tělesa ρ_{rel} [% t.h.]. Na Obr. 28 je zobrazena závislost přírůstku hmotnosti depozitu z oxidu hlinitého v čase elektroforetické depozice.



Obr. 28 Časová závislost přírůstku hmotnosti depozitu z Al_2O_3 získaná vážením depozitu a měřením tloušťky depozitu v průběhu depozice.

Bílými kolečky je naznačen hmotnostní přírůstek získaný měřením tloušťky ve třech definovaných místech na elektrodě s depozitem [34]. Tyto hodnoty byly po depozici přepočítány pomocí rovnice 21 a graficky vyjádřeny na Obr. 28. Je vidět, že hodnoty vykazují rozptyl, který byl způsoben metodikou měření, protože přítlačná síla měřícího nástroje na depozit o hustotě $\rho_{rel-g}=59,7\%$ t.h. (teoretická hustota Al_2O_3 je $\rho_{cer}=3,99 \text{ g.cm}^{-3}$) nebyla vždy konstantní. Vzhledem k těmto obtížím bylo nutné použití jiné metody získání informace o přírůstku depozitu na elektrodě. V literatuře se setkáváme s různými přístupy měření hmotnostních dat jako je vážení elektrody bez depozitu před depozicí a s nanesenou vrstvou po depozici [114], monitorování hmotnosti pomocí mikrovah řízených křemíkovým krystalem [115] nebo měření hmotnosti elektrody během depozice pomocí elektronických vah [56, 116-118]. V těchto metodách je hodnocení hmotnosti depozitu ztíženo vztlakem a mění se hustotou disperze během depozice. K překonání těchto negativních jevů byla vyvinuta metoda přímého vážení hmotnosti depozitu. Jedná se o metodu vážení elektrody s depozitem v časových intervalech během depozice v roztoku rozpouštědla a stabilizátoru. Změřená hmotnost depozitu m_{dep} [g] se pak skládá z hmotnosti keramiky m_{cer} [g] a hmotnosti kapaliny m_{liq} [g] uzavřené mezi keramickými částicemi:

$$m_{dep} = m_{cer} + m_{liq}. \quad (23)$$

Analogicky můžeme rovnici zapsat pro objem depozitu V_{dep} [cm^3], který se skládá z objemu pevných částic V_{cer} [cm^3] a objemu uzavřené kapaliny V_{liq} [cm^3]:

$$V_{dep} = V_{cer} + V_{liq}. \quad (24)$$

Jelikož je objem keramiky V_{cer} uvnitř tělesa po elektroforetické depozici nepřímo úměrný relativní hustotě depozitu, můžeme objem depozitu vyjádřit rovnicí:

$$V_{dep} = \frac{V_{cer}}{\rho_{rel-g}} \cdot 100. \quad (25)$$

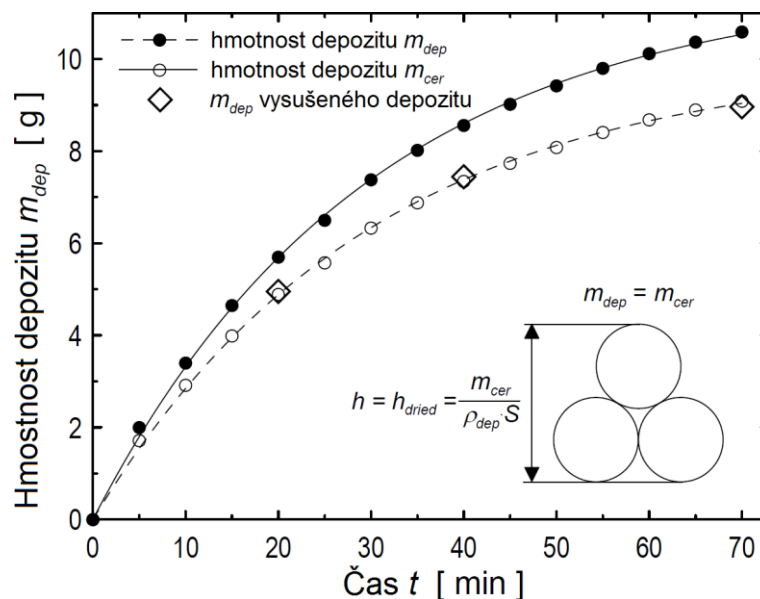
Objem kapalné fáze V_{liq} uvnitř depozitu může být vyjádřen z rovnice 24 jako:

$$V_{liq} = V_{cer} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{rel-g}} - 1 \right). \quad (26)$$

Hmotnost kapaliny uzavřené uvnitř keramického tělesa může být vyjádřena jako součin hustoty kapaliny a objemu kapaliny, který je dán rovnicí 26. Po příslušné substituci a zjednodušení lze získat rovnici popisující hmotnost depozitované keramiky m_{cer} jako funkci hmotnosti depozitu m_{dep} , hustoty disperzního media ρ_{liq} , teoretické hustoty depozitované keramiky ρ_{cer} a relativní hustoty depozitovaného keramického tělesa ρ_{rel-g} :

$$m_{cer} = \frac{m_{dep}}{1 + \left(\frac{\rho_{liq}}{\rho_{cer}}\right) \cdot \left(\left(\frac{100}{\rho_{rel-g}}\right) - 1\right)}. \quad (27)$$

Použitím metody přímého vážení vznikla na Obr. 28 křivka vyznačená černými kolečky. Tvar obou křivek je v podstatě shodný, nicméně hodnoty hmotnosti získané metodou přímého vážení byly mírně vyšší. Tato neshoda obou měřících metod byla způsobena tlakovou silou měřících čelistí při měření tloušťky depozitu, kde při měření došlo ke stlačení kapaliny ve volném prostoru mezi a na povrchu částic, a hodnota skutečné hmotnosti byla z toho důvodu podhodnocena. Depozitovaná mokrá hmotnost může být přepočítána podle rovnice 27 na suchou hmotnost, viz Obr. 29.

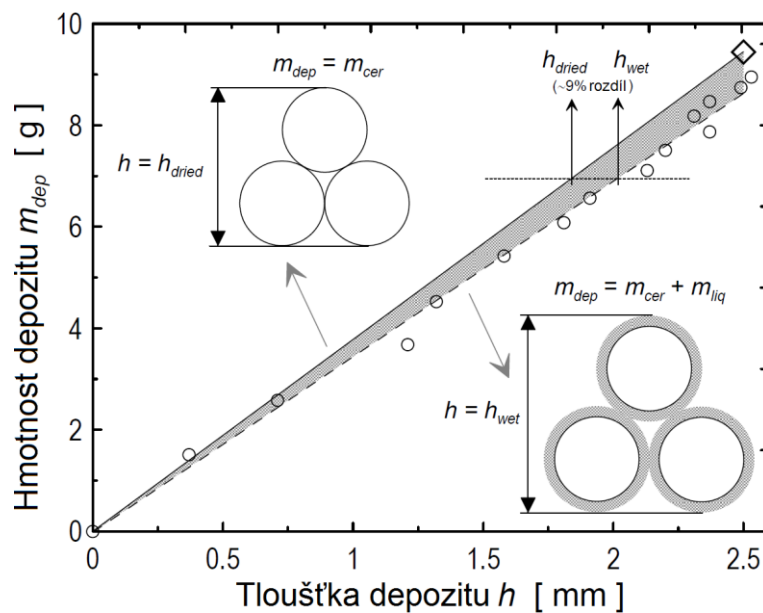


Obr. 29 Časová závislost přírůstků depozitu v čase depozice zjištěná metodou přímého vážení a její přepočet pomocí rovnice 27 na skutečnou hmotnost keramického materiálu.

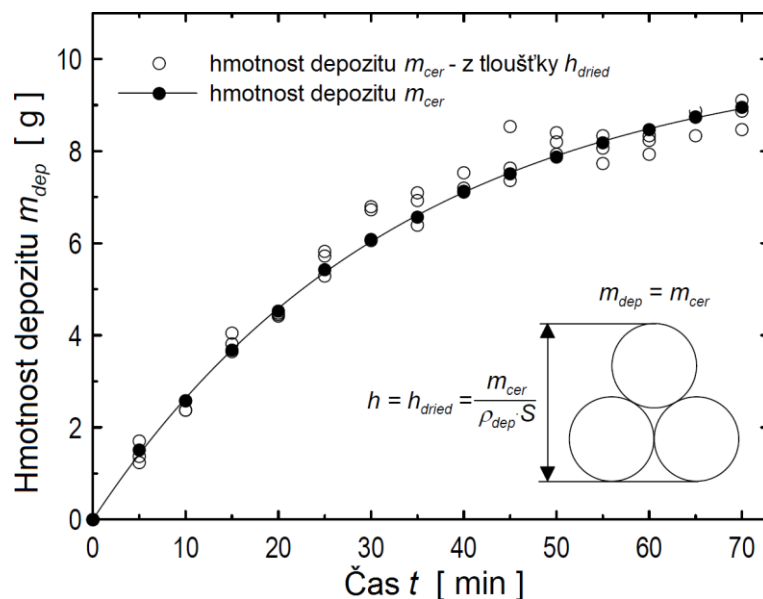
Na Obr. 29 jsou černou křivkou naznačena experimentální data získaná během elektroforetické depozice Al_2O_3 z disperze obsahující 15 hm.% Al_2O_3 , 12,75 hm.% MCAA a isopropanol, $I=5$ mA. Tato data byla přepočítána rovnicí 27 na suchou hmotnost a vynesena do grafu v podobě kroužků. Pro potvrzení platnosti rovnice 27 byly provedeny tři elektroforetické depozice s depozičními časy 20, 40 a 70 min. Po depozicích byly depozity vysušeny a zvážena jejich konečná hmotnost po odpaření veškeré kapaliny. Získané hodnoty byly zaneseny do grafu v podobě kosočtverců. Z Obr. 29 je vidět, že experimentální data jsou v korespondenci s teoretickým přepočtem mokré hmotnosti na suchou hmotnost depozitu a platnost rovnice 27 byla ověřena. Jak již bylo zmíněno dříve, bylo měření tloušťky depozitu ovlivněno přítlačnou silou měřících čelistí. Přímé měření hmotnosti poskytuje tedy podstatně lepší informace o aktuální hmotnosti depozitu, které může být na tloušťku přepočítáno. Rozdíl hodnot mokré a suché hmotnosti na Obr. 29 činil zhruba 15%, tj. mokrý depozit obsahoval 15% kapalnou fázi. Tloušťka depozitu h [cm] je úměrná hmotnosti m [g], hustotě ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] a povrchu S [cm^2] depozitu:

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot S \cdot h. \quad (28)$$

Pokud přepočteme závislost hmotnosti a tloušťky z Obr 28 a 29, můžeme získat lineární závislost na Obr. 30. Směrnice obou přímk je úměrná hustotě násobené plochou podle rovnice 28. Hustota vysušeného depositu $\rho_{rel-dryied}$ získaná z Obr. 30 činí 63,2% t.h., což je velmi blízko Archimedovou metodou měřené hustotě ρ_{rel-g} 60,18% t.h. žíhaného depositu Al_2O_3 . V Obr. 30 je ukázán rozdíl hodnot tloušťek depositu pro stejnou hmotnost depositu, kde se tloušťka depositu vypařováním kapaliny snižší o 9%. Tuto hodnotu lze použít pro prvotní měření tloušťky v Obr. 28 a naměřené hodnoty navýšit o 9% rozdíl stlačené kapaliny a přepočítat na hmotnost depositované keramiky podle rovnice 5.



Obr. 30 Závislost tloušťky depositu na hmotnosti depositované keramiky.



Obr. 31 Porovnání metody přímého vážení a modifikované metody měření tloušťky depositu.

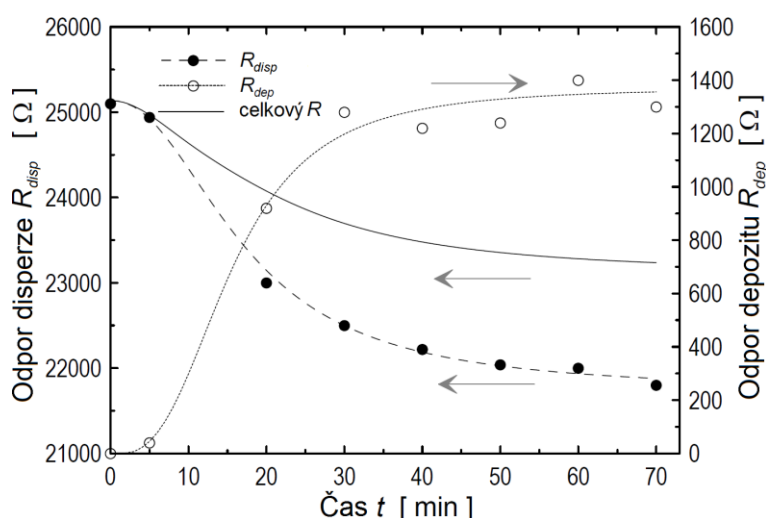
Na Obr. 31 je porovnání obou měřících metod. Bílými kroužky je znázorněna metoda měření tloušťky [34] redukovaná o kapalinu přítomnou v mezičásticových prostorech a černými kolečky je zobrazeno měření přímého vážení. Na základě grafické schody křivek lze konstatovat, že obě metody jsou vzájemně porovnatelné.

5.3.2 Úprava kinetických parametrů

Pro pochopení elektroforetické depozice je důležitá znalost a popis dějů, které při přípravě jednosložkových nebo vícesložkových materiálů nastávají. Z toho důvodu byl při depozici Al_2O_3 částic studován vliv experimentálních podmínek na kinetiku elektroforetické depozice a její shodu s teoretickým modelem.

Aplikované napětí U [V] během elektroforetické depozice působící mezi elektrodami ponořenými do disperze je podle Ohmova zákona úměrné elektrickému proudu I [A] a odporu R [Ω]. Při elektroforetické depozici můžeme odpor rozdělit na odpor, který je způsoben disperzí R_{disp} [Ω] a depozitem R_{dep} [Ω]:

$$U = R \cdot I = (R_{disp} + R_{dep}) \cdot I \quad (29)$$

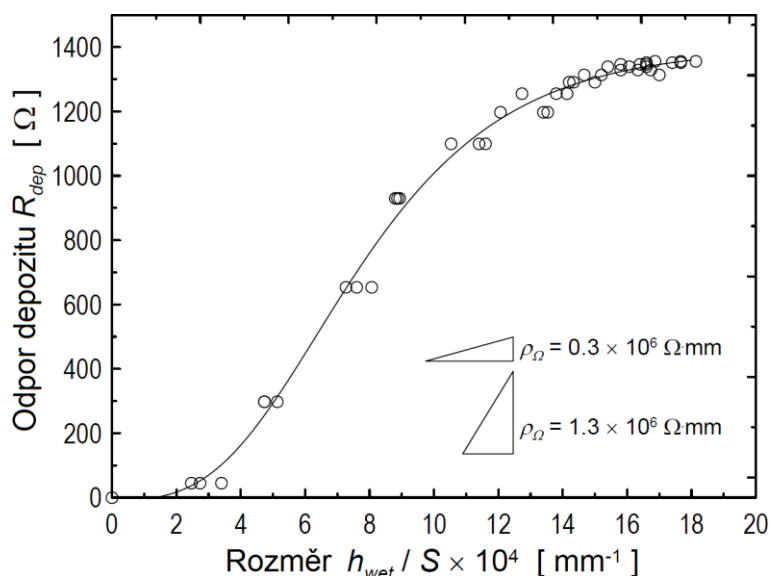


Obr. 32 Závislost odporu disperze a depozitu na čase elektroforetické depozice oxidu hlinitého.

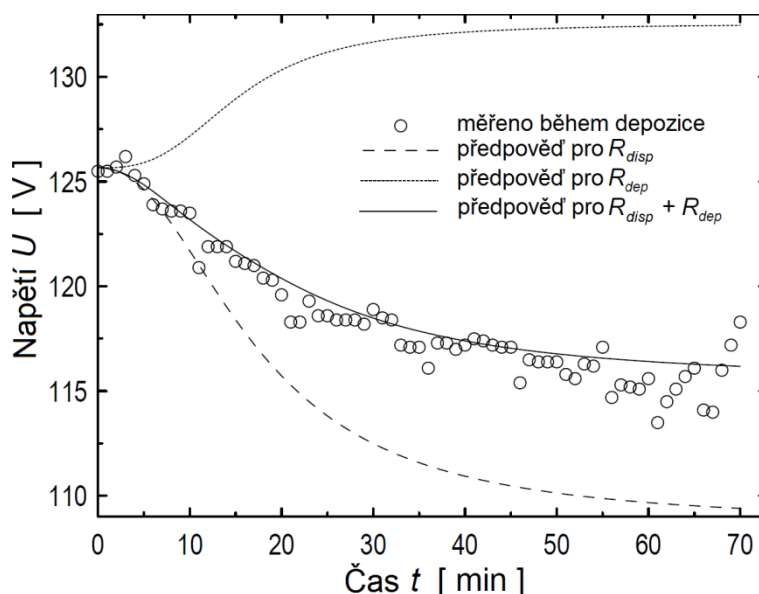
Obr. 32 zobrazuje závislost odporu disperze a depozitu na čase elektroforetické depozice oxidu hlinitého. Z obrázku vyplývá, že na celkový odpor systému v čase depozice má výrazný vliv především pokles odporu disperze (černá kolečka). Na druhou stranu je celkový systém také ovlivňován nárůstem odporu nevodivými keramickými částicemi tvořícími depozit (kroužky), ale ten je oproti odporu disperze o řád nižší. Hodnota celkového odporu tak v průběhu elektroforetické depozice vykazuje klesající charakter. Odpor depozitu R_{dep} lze dále vyjádřit jako měrný elektrický odpor vrstvy $\rho_{\Omega-dep}$ [$\Omega \cdot m$] násobený její tloušťkou h_{wet} [m], dělený plochou depozitu S podle rovnice 30:

$$R_{dep} = \rho_{\Omega-dep} \cdot \frac{h_{wet}}{S} \quad (30)$$

Grafické znázornění rovnice 30 pro elektroforetickou depozici oxidu hlinitého je zobrazeno na Obr. 33, kde směrnice křivky představuje změnu měrného elektrického odporu depozitu $\rho_{\Omega-dep}$ během depozice. Odporová křivka může být rozdělena na tři části: počáteční (0-5 min) a konečnou (40-70 min) část nabývající hodnot měrného elektrického odporu okolo $0,3 \cdot 10^6 \Omega.m$ a prostřední část (5-40 min) s hodnotou měrného elektrického odporu okolo $1,3 \cdot 10^6 \Omega.m$. Změna měrného elektrického odporu depozitu je pravděpodobně spojena se změnou odporu disperze, jak je uvedeno na Obr. 32. Depozit je tvořen propojeným síťovým kanálků (otevřená pórovitost), které jsou vyplněny kapalinou s hodnotou odporu disperze.



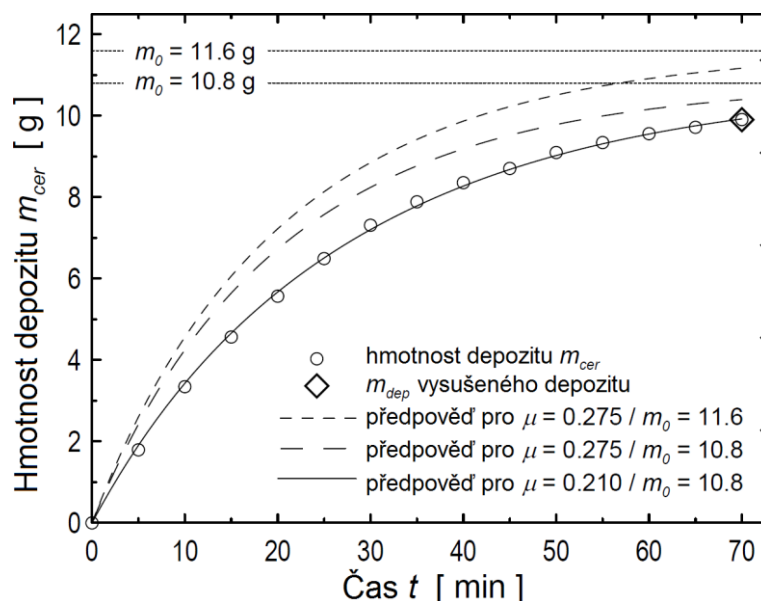
Obr. 33 Změna měrného elektrického odporu v průběhu elektroforetické depozice oxidu hlinitého.



Obr. 34 Časová závislost poklesu napětí během elektroforettické depozice oxidu hlinitého způsobená změnou odporu.

Na Obr. 32 je celkový odpor depozičního systému vyznačen černou křivkou. Předpověď vývoje napětí během elektroforetické depozice oxidu hlinitého založená na měření odporu je zobrazena na Obr. 34. Na tomto obrázku jsou kroužky naznačena experimentální data měřeného napětí během elektroforetické depozice oxidu hlinitého. Pokud do Ohmova zákona dosadíme hodnoty měřených odporů disperze R_{disp} a depozitu R_{dep} , získáme tečkovanou, resp. čárkovanou křivku. Kombinací obou příspěvků odporů byla získána plná křivka teoretické předpovědi napětí, která je v souladu s experimentálními daty viz Obr. 34.

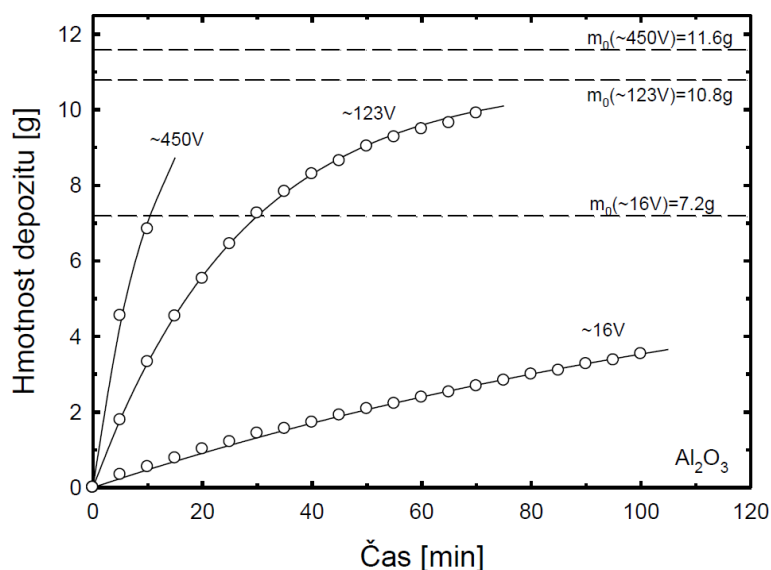
Pro porovnání teoretické předpovědi kinetiky (přírůstků hmotnosti depozitu v čase) elektroforetické depozice s experimentálními hodnotami byla zkonstruována podle rovnice 5 teoretická kinetická předpověď vykreslená čárkovanou čarou na Obr. 35. Tato křivka byla získána na základě zjištěného napětí během depozice (Obr. 34), měřené 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 5 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 [70] navrhl přidání parametru účinnosti f do kinetické rovnice 5 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. 35 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 5 dostaneme v Obr. 35 plnou kinetickou křivku, která je již v dobré shodě s experimentálně získanými hodnotami.



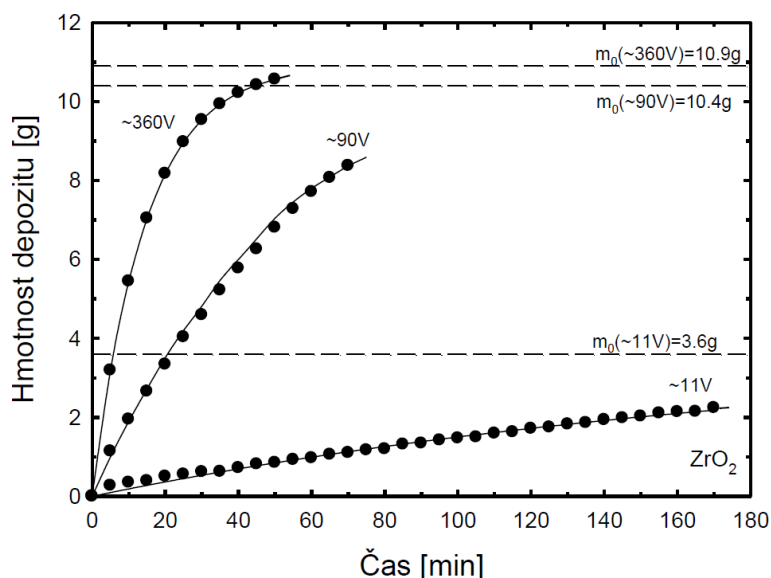
Obr. 35 Srovnání teoretické předpovědi kinetiky EPD s experimentálně získanými daty.

5.3.3 Vliv kinetiky EPD a velikosti částic na fyzikální vlastnosti depozitů

Pro posouzení kinetiky elektroforetické depozice na fyzikální vlastnosti depozitů byly připraveny depozity při konstantních elektrických proudech 0,5, 5, 20, 25 a 40 mA. Na Obr. 36 a Obr. 37 jsou vykresleny kinetické křivky pro elektroforetickou depozici Al_2O_3 , resp. ZrO_2 . Bílými a černými symboly jsou označena kinetická experimentální data ($I=0,5, 5$ a 20 mA) získaná metodou přímého vážení. Čárkované čáry zobrazují hmotnost keramických částic m_0 obsažených v disperzi na počátku depozice. V obou případech můžeme pozorovat zvýšení hmotnostních přírůstků v čase s rostoucím konstantním elektrickým proudem. Experimentální data byla fitována pomocí kinetické rovnice 5 (plné čáry). Postupem popsáním v předchozí kapitole byly vstupní hodnoty m_0 a μ mírně upraveny, aby došlo k překrytí teoretických a experimentálních závislostí.



Obr. 36 Závislost hmotnosti depozitu Al_2O_3 na čase a aplikovaném napětí.

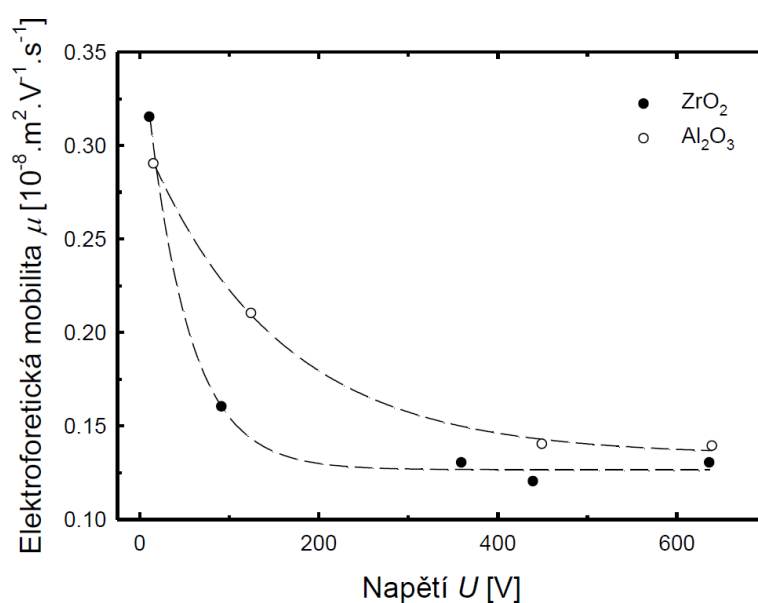


Obr. 37 Závislost hmotnosti depozitu ZrO_2 na čase a aplikovaném napětí.

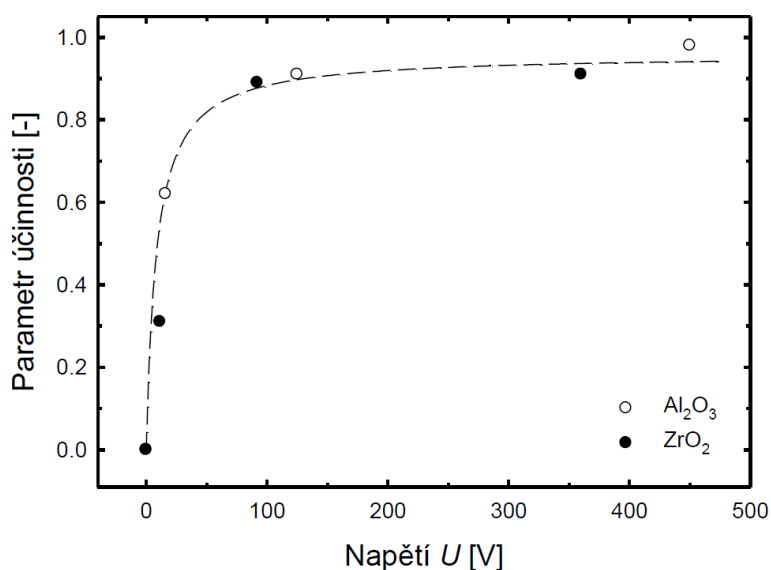
Zhang [70] ve své práci navrhl, aby kinetická rovnice byla doplněna o parametr účinnosti f (nabývající hodnot 0-1), který by lépe popsal skutečnou hmotnost keramických částic v čase depozice. Doplněním parametru účinnosti do rovnice 5, získáme její novou podobu:

$$m(t) = m_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu E}{d} t}\right) \cdot f. \quad (31)$$

Vliv parametru účinnosti a elektroforetické mobility na použitém elektrickém proudu během EPD je ukázána na Obr. 38 a Obr. 39. Rozborem kinetické rovnice 31 může být zkonstruován Obr. 38, ze kterého vyplývá, že při elektrických proudtech (0,5-40 mA) klesá vlivem skutečného napětí elektroforetická mobilita Al_2O_3 a ZrO_2 částic z hodnot okolo $\mu=0,32 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ na hodnotu $\mu=0,13 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 38 Závislost elektroforetické mobility Al_2O_3 a ZrO_2 částic na napětí během EPD.

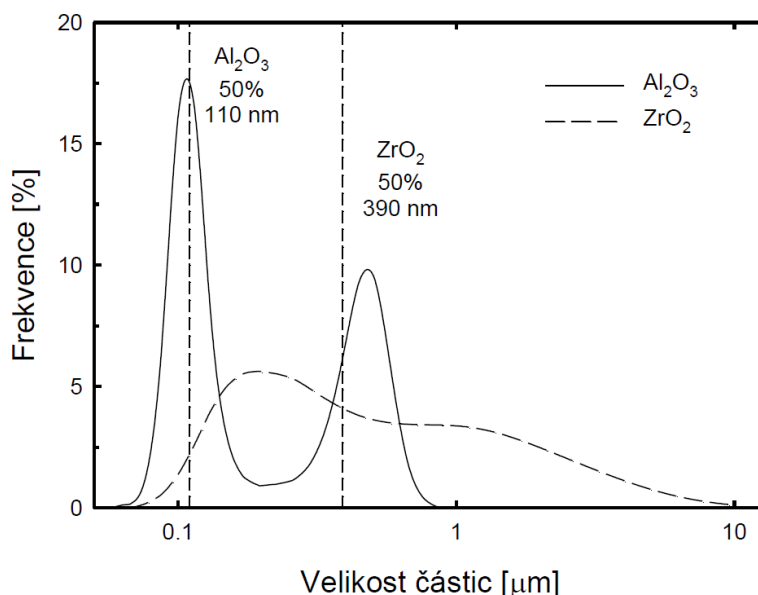


Obr. 39 Závislost parametru účinnosti elektroforetické depozice Al_2O_3 a ZrO_2 částic na napětí.

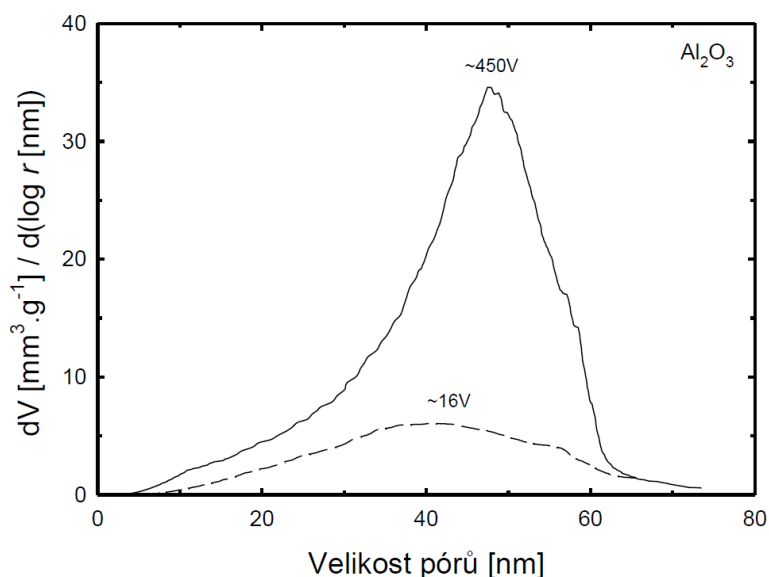
Na Obr. 39 je vynesena závislost účinnosti elektroforetické depozice v závislosti na aplikovaném napětí během depozice. Z obrázku je zřetelný trend poklesu účinnosti při nízkých napětích, tj. jen malá část částic dosáhne depoziční elektrody a podílí se na tvorbě depozitu. Porovnáním s Obr. 38 dojdeme k závěru, že určité procento částic depozitovaných při nízkých napětích musí mít vysokou elektroforetickou mobilitu. Rychlost nabitých částic je rovna součinu aplikovanému napětí a elektroforetické mobilitě podle Hückelovy rovnice:

$$v = \mu \cdot E = \frac{Q(R^2)}{6 \cdot \pi \cdot R \cdot \eta} \cdot E, \quad (32)$$

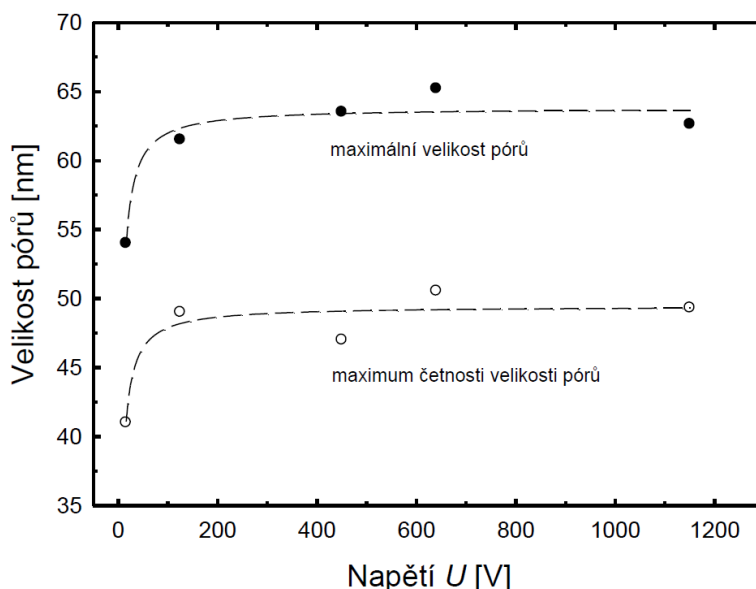
kde Q [C] je povrchový náboj částice, R [m] je poloměr částice a η [Pa.s] je dynamická viskozita disperzního prostředí. Elektroforetická mobilita je nepřímo úměrná poloměru částice R a přímo úměrná velikosti povrchu částice, tedy druhé mocnině poloměru částice. Z toho důvodu by větší částice měly mít vyšší elektroforetickou mobilitu. Z Obr. 39 je vidět, že se při napětí o velikosti nižší než 100 V podílí na depozici 30% ZrO₂ a 60% Al₂O₃ částic. Tyto částice mají dvakrát vyšší elektroforetickou mobilitu a také dvojnásobný poloměr oproti zbytku částic. Velikost částic, které se mohou účastnit elektroforetického děje můžeme vidět na Obr. 40, kde jsou ukázány křivky distribuce velikostí částic keramických prášků Al₂O₃ a ZrO₂. Dispergovaný prášek Al₂O₃ měl bimodální distribuci s prvním maximem s hodnotou přibližně 100 nm a druhým okolo 500 nm. Prášek ZrO₂ obsahoval aglomeráty tvořené z primárních částic o velikosti 200 nm. Dále jsou v obrázku naznačeny hranice 50% kumulativní velikosti částic. Z uvedených dat vyplývá, že při napětí vyšším než 100 V se depozice účastní všechny částice, zatímco při napětí nižších než 100 V depozit tvoří částice s velikostí vyšší než 50% kumulativní velikosti částic.



Obr. 40 Distribuce velikosti Al₂O₃ a ZrO₂ částic.



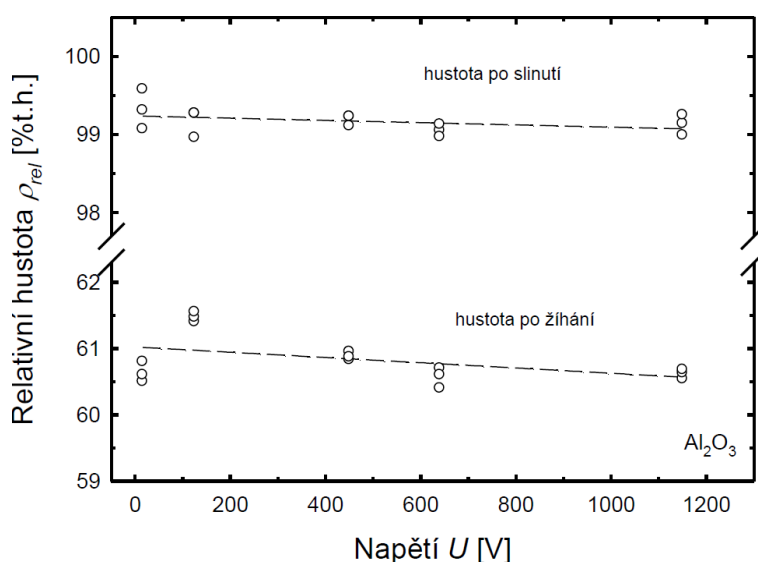
Obr. 41 Graf distribuce velikosti pórů v depozitech připravených při různých elektrických podmínkách.



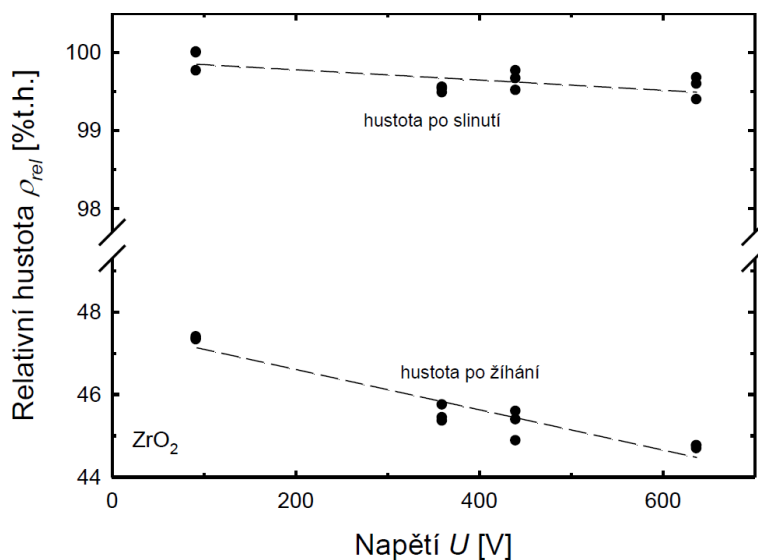
Obr. 42 Závislost maximální a maxima četnosti velikosti pórů v depozitech připravených při různých elektrických podmínkách.

Pro potvrzení předešlých předpokladů bylo provedeno měření velikosti pórů pro depozity z Al_2O_3 připravené při napětích o velikosti ~ 450 V a ~ 16 V ukázané na Obr 41. Porovnáním obou křivek můžeme říci, že depozity připravené při nižším napětí obsahovaly menší objem pórů, než tomu bylo u depozitů připravených vyšším napětím. Závislost na velikosti napětí lze také sledovat na hustotě depozitů, kde hustota klesala s rostoucím napětím (Obr. 43 a Obr. 44). Tento trend se projevil výrazněji v případě aglomerovaného ZrO_2 keramického prášku (Obr. 44). Na Obr. 42 je závislost maximální četnosti velikosti pórů a maximální velikosti pórů na velikosti použitého napětí při EPD. Z obrázku je zřejmé, že maximální a maximum četnosti velikosti pórů roste s rostoucí velikostí napětí přibližně až do 200 V a poté zůstává konstantní. V porovnání s Obr. 39 lze konstatovat, že změna velikostí pórů je

porovnatelná se závislostí parametru účinnosti. Z tohoto faktu vyplývá, že také rychlost částic, které se pohybují disperzí a následně se ukládají do deponované vrstvy, ovlivňuje upořádání částic ve vrstvě [119]. Na formování depozitů připravených při nízkých napětích (~20 V) se podílely převážně velké částice, ale díky lepšímu uspořádání částic v povrchových vrstvách deponátu, ovlivněnému nižší rychlostí částic v disperzi, obsahovaly depozity menší póry. Opačný jev pak nastal při depozicích při vyšších napětích (~400 V). Tyto výsledky jsou vysvětlením a rozšířením předpokladu vysloveným v práci Ferrari a kol. [120].



Obr. 43 Závislost relativní hustoty na různých elektrických podmínkách elektroforetické depozice oxidu hlinitého.



Obr. 44 Závislost relativní hustoty na různých elektrických podmínkách elektroforetické depozice oxidu zirkoničitého.

5.4 Příprava vícesložkových keramických materiálů

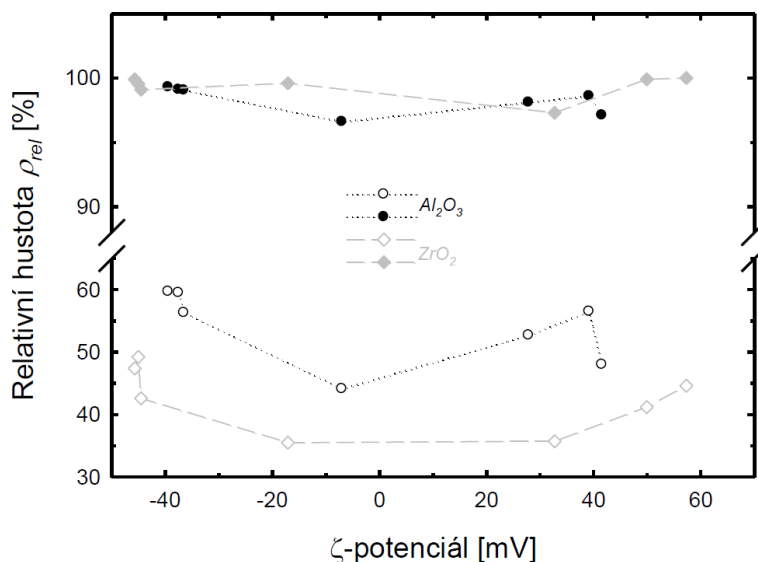
Přípravě vícesložkových keramických laminátů předcházela příprava jednosložkových keramik z disperzí o složení: 15 hm.% Al_2O_3 nebo ZrO_2 , 12,75 hm.% kyselého nebo zásaditého stabilizátoru a 72,25 hm.% isopropanolu, které bylo předchozími experimenty zvoleno jako nejvíce vyhovující pro elektroforetickou depozici obou amfoterních oxidů. Elektroforetická depozice byla hodnocena z hlediska měřeného ζ -potenciálu na Al_2O_3 a ZrO_2 částicích a výtěžků depozitů; připravené jednosložkové materiály byly studovány z hlediska hustoty po žihání a slinování.

Tabulka 4 Polarita částic a výtěžky elektroforetické depozice v závislosti na použitém kyselém nebo zásaditém stabilizátoru.

		stabilizátor	polarita elektrody	ζ potenciál [mV]	standardní odchylka	výtěžek [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$]	hustota po žihání [%]	hustota po slinutí [%]
Al_2O_3	Kyseliny	MCAA	+	-39,42	2,08	0,52	59,67	99,29
		DCAA	+	-37,51	3,41	0,45	59,51	99,10
		TCAA	+	-36,50	4,53	0,14	56,26	99,05
		SA	+	-7,02	2,69	0,11	44,13	96,64
	bez stabilizace		-	41,52	1,43	0,35	47,95	97,12
	Zásady	DEA	-	32,12	2,14	0,14	49,41	98,38
		TEA	-	39,15	2,56	0,52	56,47	98,62
PIP		-	27,86	2,37	0,13	52,71	98,11	
ZrO_2	Kyseliny	MCAA	+	-45,69	4,31	0,46	47,35	99,92
		DCAA	+	-45,01	3,53	0,44	49,24	99,54
		TCAA	+	-44,51	2,94	0,19	42,58	99,07
		SA	+	-17,10	3,42	0,18	35,45	99,59
	bez stabilizace		-	32,71	4,20	0,23	35,70	97,28
	Zásady	DEA	-	49,87	3,19	0,13	41,17	99,89
		TEA	-	57,28	2,72	0,35	44,56	99,98
PIP		-	51,69	2,29	0,04	-	-	

Polarita elektrody, na které se uložil depozit Al_2O_3 , odpovídala zjištěnému ζ -potenciálu částic Al_2O_3 v disperzi v případě, že v disperzi nebyla přítomna žádná kyselina nebo byla přítomna kyselina monochloroctová, dichloroctová, trichloroctová, sírová nebo zásada piperidin, diethanolamin nebo triethanolamin (viz Tabulka 4). Největší výtěžky depozice Al_2O_3 byly stanoveny u isopropanolové disperze stabilizované kyselinou monochloroctovou a triethanolaminem ($0,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Nižších výtěžků bylo dosaženo v disperzi stabilizované kyselinou dichloroctovou ($0,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a u nestabilizované disperze ($0,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ostatní kyselé a zásadité stabilizátory měly výtěžky přibližně 4x nižší než kyselina monochloroctová. ZrO_2 částice se ukládaly na elektrodu v souladu se zjištěným ζ -potenciálem částic a výtěžky depozic byly obecně nižší než v disperzích s oxidem hlinitým. Stejně jako v případě Al_2O_3 byl nejvyšší výtěžek depozice ZrO_2 zjištěn u disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou ($0,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a triethanolaminem ($0,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$), přičemž vysokého výtěžku

bylo také dosaženo pomocí kyseliny dichloroctové ($0,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ostatní stabilizátory měly výtěžky 2 až 3x nižší než dříve zmíněné kyseliny a zásada. V případě piperidinu nemohl být výtěžek zjištěn, protože vrstva ZrO_2 částic nelnula k elektrodě a došlo k jejímu posunu na dno elektroforetické cely vlivem gravitace.

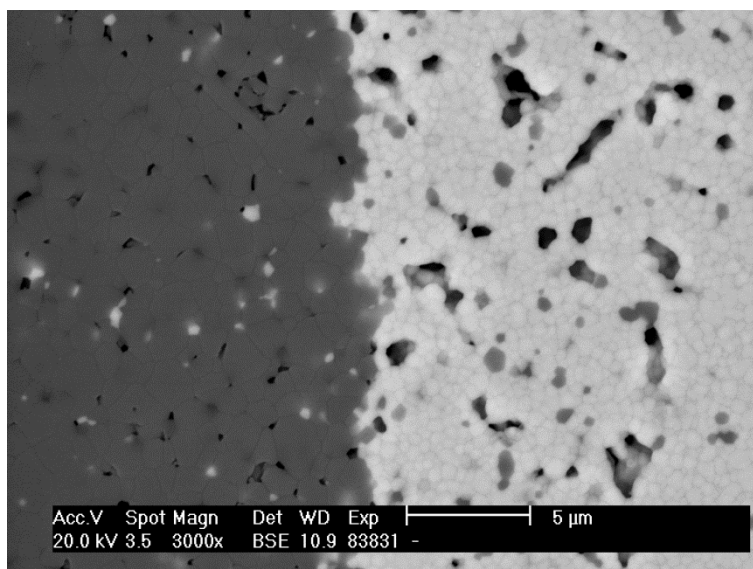


Obr. 45 Závislost relativní hustoty depozitů na ζ -potenciálu.

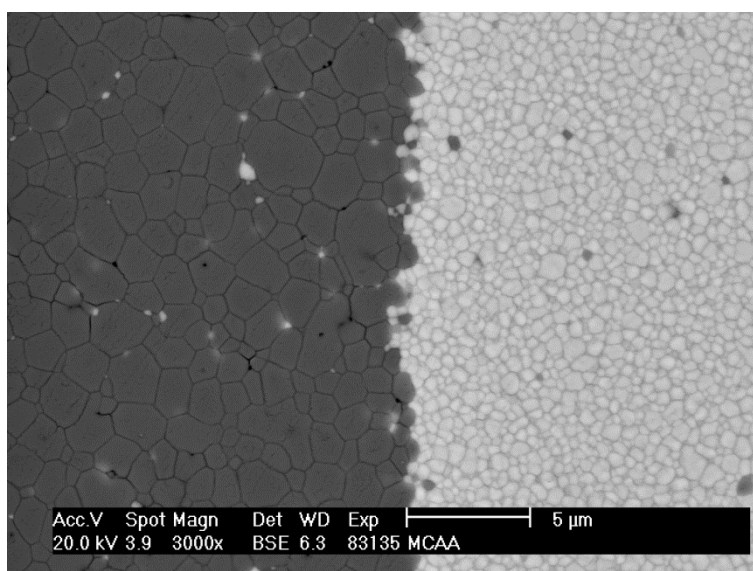
Z Tabulky 4 je patrné, že nejvyšší relativní hustotu po žíhání i po slinutí měly depozity Al_2O_3 nebo ZrO_2 nanesené s vysokým nebo průměrným výtěžkem (ze suspenzí stabilizovaných MCAA, TCAA, DEA a TEA). Z Obr. 45 můžeme odvodit, že hustota depozitů závisí na absolutní hodnotě ζ -potenciálu, neboť depozity s nejvyšší hodnotou hustoty byly připraveny při nejvyšších hodnotách ζ -potenciálů. Prakticky všechny tyto depozity také měly hladký povrch bez defektů.

Vliv kyselin a zásad na morfologii rozhraní Al_2O_3 a ZrO_2 kompozitů je vidět na Obr. 46a-h). Na Obr. 46a) 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. 46b-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, ale pórovitost se objevila na rozhraní, které bylo neostré. Tento jev byl zřejmě způsoben malou soudržností částic na povrchu depozitu ve chvíli výměny elektrody s depozitem mezi disperzemi obsahujícími odlišné typy keramických částic. Tím došlo k uvolňování těchto částic do druhé disperze a tvorbě defektního neostrého rozhraní (viz Obr. 46d). Podobné chování může platit i pro laminát připravený z disperze stabilizované kyselinou sírovou na Obr. 46e), kde nelze již o rozhraní hovořit. 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. 46f-h). Z obrázků vyplývá, že studium elektrokinetických vlastností disperzí a depozičních podmínek je důležité pro přípravu bezdefektních vícesložkových keramických materiálů s ostrým

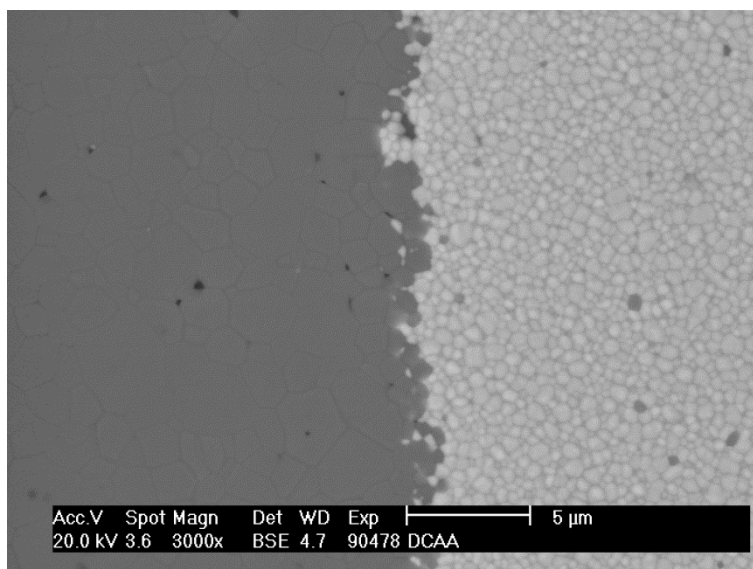
rozhraním vrstev. Z hlediska uvedených výsledků byly pro další přípravu keramických laminátů používány disperze stabilizované pomocí MCAA.



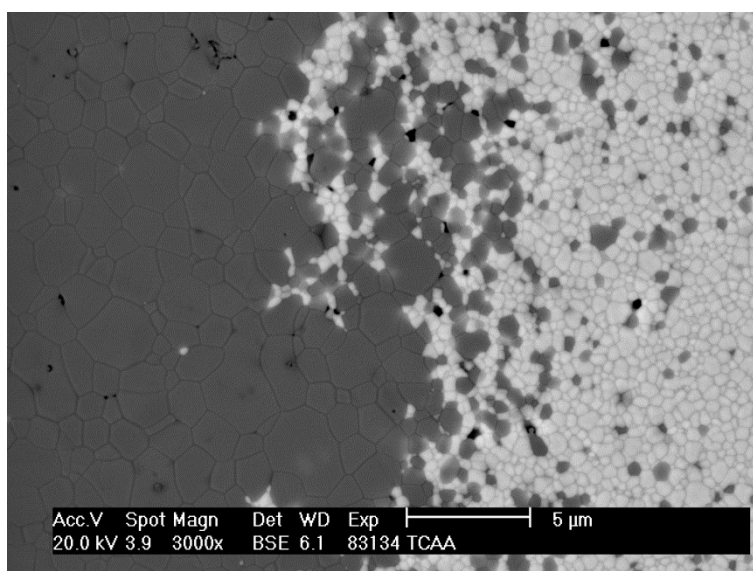
Obr. 46a) Morfologie rozhraní Al₂O₃/ZrO₂ kompozitu připraveného z nestabilizovaných disperzí.



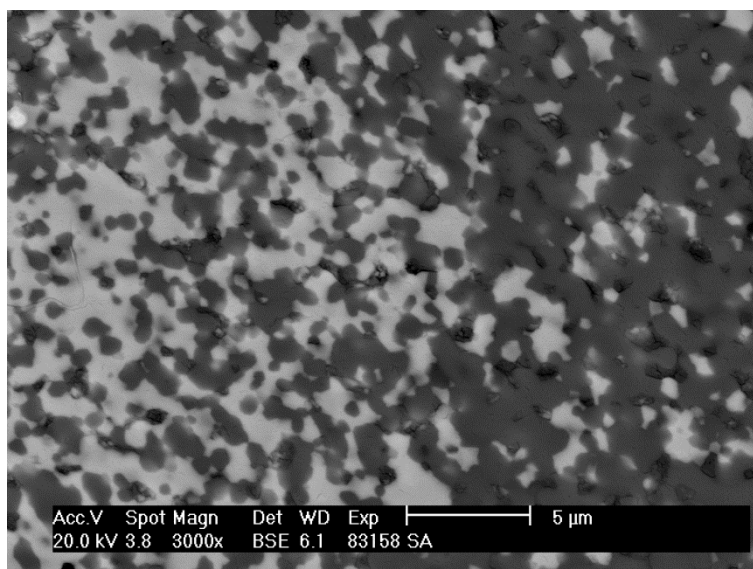
Obr. 46b) Morfologie rozhraní Al₂O₃/ZrO₂ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny monochloroctové.



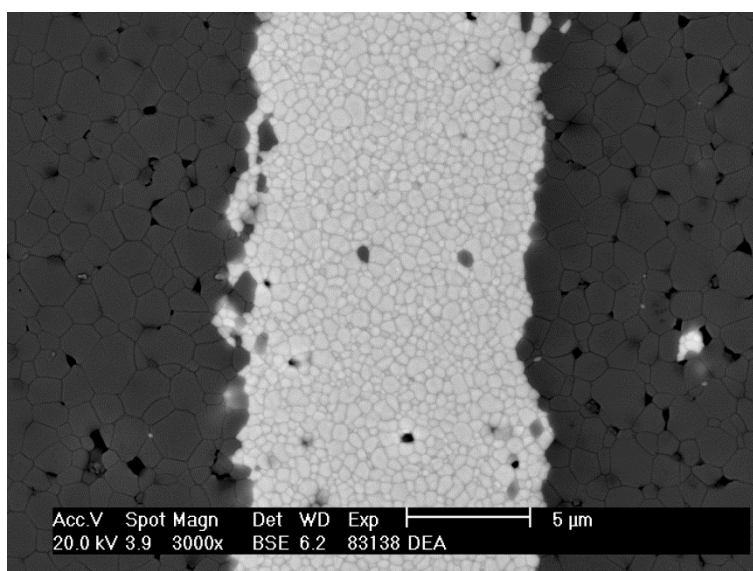
Obr. 46c) Morfologie rozhraní Al₂O₃/ZrO₂ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny dichloroactové.



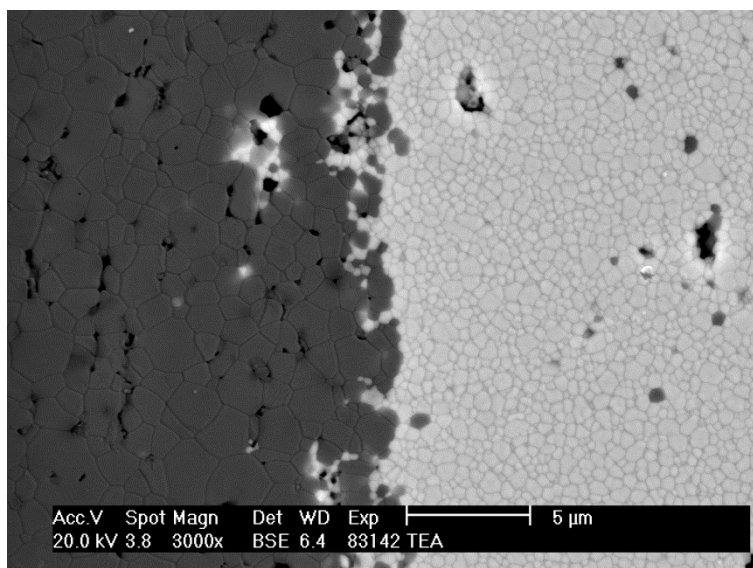
Obr. 46d) Morfologie rozhraní Al₂O₃/ZrO₂ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny trichloroactové.



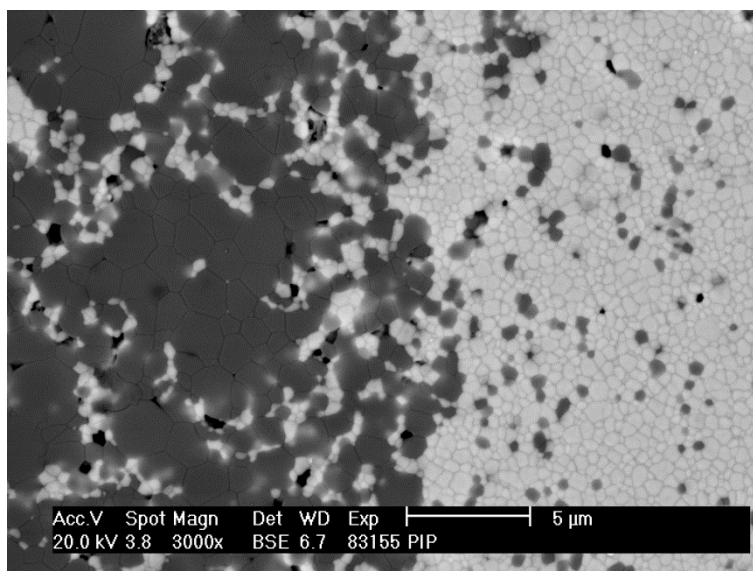
Obr. 46e) Morfologie rozhraní Al₂O₃/ZrO₂ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny sírové.



Obr. 46f) Morfologie rozhraní Al₂O₃/ZrO₂ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí diethanolaminu.



Obr. 46g) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí triethanolaminu.

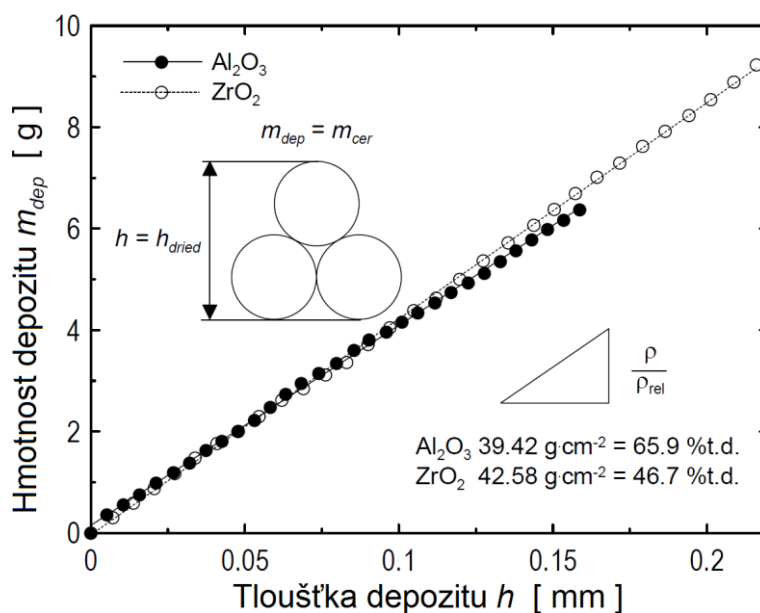


Obr. 46h) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí piperidinu.

5.4.1 Optimalizace přípravy vícesložkových keramických materiálů elektroforetickou depozicí

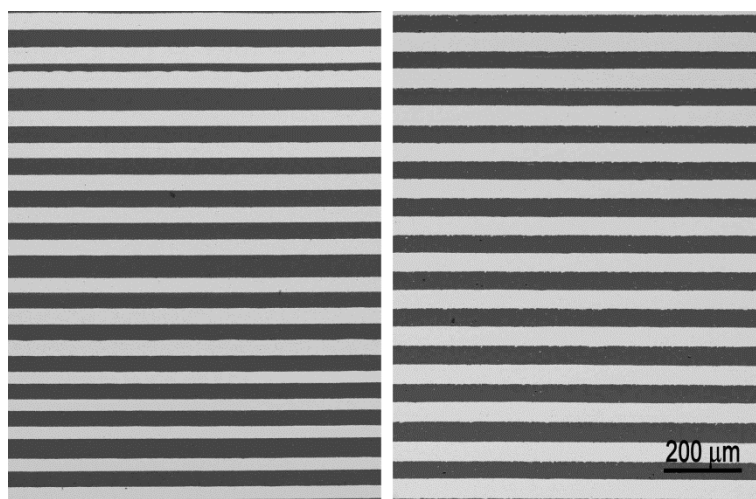
Jak bylo v předchozí kapitole dokumentováno, velmi důležitým faktorem pro přípravu laminátů s definovanými vlastnostmi je kontrola hustoty jednotlivých vrstev. Neméně důležitým problémem je znalost závislosti tloušťky depozitu na nanášené hmotnosti keramických částic. Kumulativní závislost hmotnosti Al_2O_3 a ZrO_2 vrstev na tloušťce vrstev v laminátu s objemovým poměrem vrstev 1:1 připraveném z disperzí stabilizovaných MCAA je uvedena na Obr. 47. Obě přímky byly získány přímým vážením hmotnosti jednotlivých vrstev při přípravě laminátu elektroforetickou depozicí a zpětným přepočtem těchto hodnot na tloušťku vrstev. Sklon obou přímek určuje hustotu Al_2O_3 a ZrO_2 v laminátu. Touto grafickou

metodou získané hustoty Al_2O_3 a ZrO_2 jsou porovnatelné s hustotami zapsanými v Tabulce 5. Z hlediska technologie přípravy laminátů je důležité zachovat stejnou hustotu Al_2O_3 a ZrO_2 vrstev v celém průřezu laminátu.



Obr. 47 Závislost hmotnosti Al_2O_3 a ZrO_2 depositů na tloušťce depositů.

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 využita dobrá znalost kinetiky EPD procesu.



Obr. 48 Mikrofotografie keramických $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátů připravených z disperzí stabilizovaných MCAA před (vlevo) a po (vpravo) optimalizaci přípravy elektroforetickou depozicí.

Depoziční proces laminátu byl předpovězen na základě aktuální změřené hodnoty elektroforetické mobility μ a známého faktoru účinnosti f pro každou disperzi. Optimalizace struktury laminátu je zřetelně vidět na Obr. 48, kde se v pravé části nalézají lamináty bez optimalizačního procesu a v levé části je zobrazena mikrofotografie laminátu získaného po důkladném studiu a popisu kinetiky EPD.

5.5 Studium fyzikálních a mechanických vlastností keramických laminátů

5.5.1 Studium vnitřních napětí v keramických laminátech

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 [121]. 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 vyžihány pro získání manipulační pevnosti, následně byly depozity rozřezány na vzorky pro studium hustoty po žihání a slinování a ke studiu vnitřních napětí.

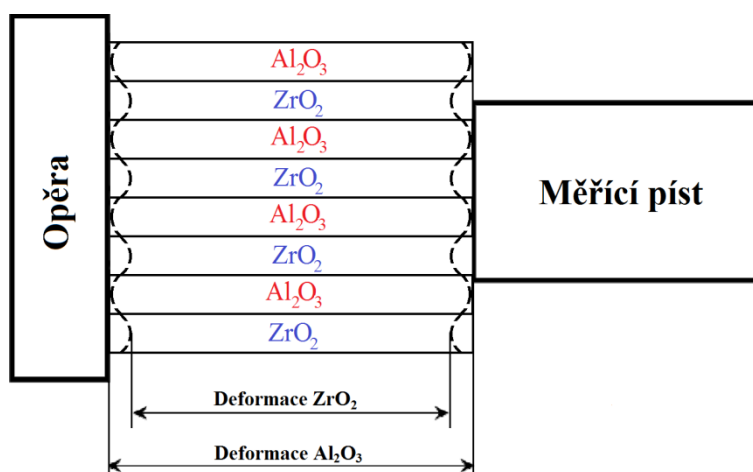
Na tepelně zpracovaných depozitech bylo provedeno měření hustoty zaznamenané do Tabulky 5. Z tabulky je patrné, že depozit připravený z Al_2O_3 měl nejvyšší hustotu po žihání (60,18% t.h.), zatímco depozit ZrO_2 měl hustotu výrazně nižší (47,59% t.h.). Tento rozdíl byl způsoben horším uspořádáním částic ZrO_2 při EPD, protože ZrO_2 keramický prášek obsahoval aglomeráty s velikostí do 10 μm . Keramický laminát (Obr. 48 vpravo) obsahující periodicky se střídající vrstvy Al_2O_3 a ZrO_2 o tloušťce 50 μm měl hustotu po žihání 52,85% t.h. Tato hodnota je blízká průměru hodnot jednosložkových depozitů Al_2O_3 a ZrO_2 (53,89% t.h.). Po slinutí se hustota laminátu (99,30% t.h.) a hustota čistého Al_2O_3 (99,25% t.h.) téměř rovnaly, zatímco hustota čistého ZrO_2 dosáhla téměř teoretické hustoty (99,96% t.h.).

Tabulka 5 Relativní hustota depozitů před a po slinutí.

	$\rho_{\text{rel-g}}$ [%]	$\rho_{\text{rel-f}}$ [%]
Al_2O_3	60,18	99,25
ZrO_2	47,59	99,96
Laminát	52,82	99,30

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 . Směrová orientace použitá pro dilatometrická měření je zobrazena v kapitole 4.3 na

Obr. 11. 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. Schéma dilatometrického měření je ukázáno na Obr. 49.



Obr. 49 Dilatometrické ustavení vrstevnatého vzorku v ose x .

Délkovou změnu připravených depozitů můžeme matematicky odvodit znalostí poměru konečného objemu V [m^3] a počátečního objemu V_0 [m^3] depozitu podle rovnice:

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \varepsilon_x) + (1 + \varepsilon_y) + (1 + \varepsilon_z), \quad (33)$$

kde ε [%] je relativní délková změna depozitu v x , y a z směru a platí, že konečná délka l_i [m] depozitu po slinutí je dána:

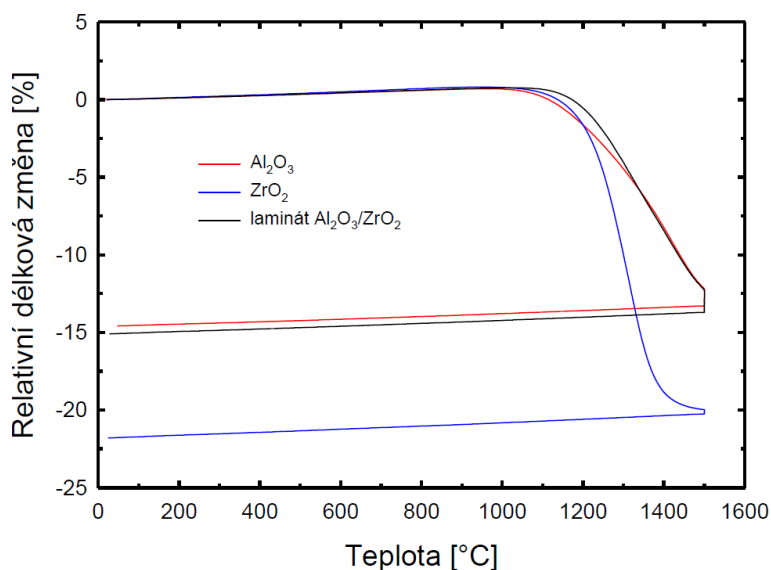
$$l_i = l_{i0} \cdot (1 + \varepsilon_i) \quad \dots \text{pro } i = x, y, z, \quad (34)$$

kde l_{i0} [m] je délka vyžíhaného depozitu v x , y a z směru a ε_i [%] je relativní délková změna depozitu a pomocí zákona zachování hmotnosti může být odvozeno, že poměr hustoty po žihání ρ_{rel-g} a hustoty po slinování ρ_{rel-f} je úměrný poměru konečného objemu V [m^3] a počátečního objemu V_0 [m^3] depozitu:

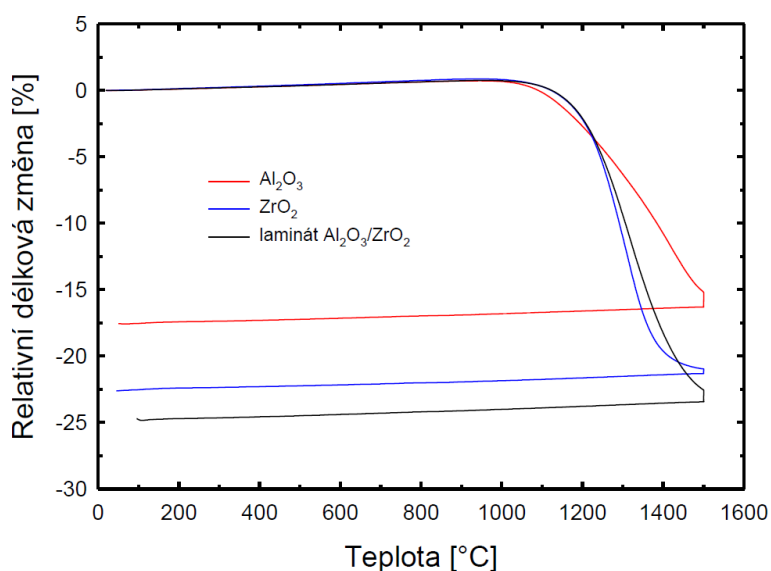
$$\frac{V}{V_0} = \frac{\rho_{rel-g}}{\rho_{rel-f}}. \quad (35)$$

Matematický zápis můžeme použít pro typické znázornění dilatometrických měření ve směru x zobrazené na Obr. 50 a měření ve směru z zobrazené na Obr. 51. Pro doplnění informací o dilatometrickém měření relativní délkové změny je třeba zmínit, že dilatometrické křivky pro směr x a y byly v dobré shodě. Proto je v této práci uveden pouze směr x na Obr. 50, kde bylo nejvyšší relativní délkové změny dosaženo v ZrO_2 (-21,81%), přičemž Al_2O_3 měl relativní délkovou změnu $\varepsilon_i = -14,61\%$. 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 měřicího tělesa byly vybroušeny pro dokonalý styk měřicího 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 naznačené v Obr. 49. 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 .



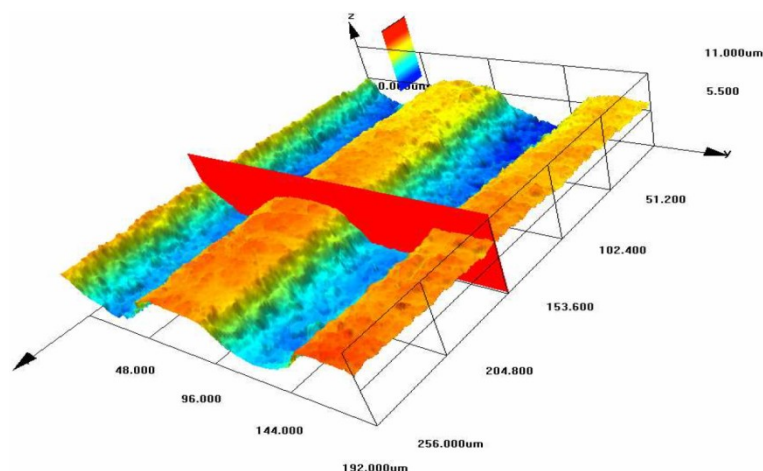
Obr. 50 Dilatometrické křivky jednosložkových materiálů a laminátu ve směru x .



Obr. 51 Dilatometrické křivky jednosložkových materiálů a laminátu ve směru z .

Pro potvrzení vzniku reliéfu na měřicích plochách vzorku byla použita 3D rekonstrukce povrchu laminátu pomocí konfokální mikroskopie. Na Obr. 52 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. 52 3D rekonstrukce povrchu laminátu v ose x .

V Tabulce 6 jsou uvedeny hodnoty relativního smrštění Al_2O_3 a ZrO_2 depozitů a Al_2O_3/ZrO_2 laminátu měřené pomocí vysokoteplotní dilatometrie. Z měření ve třech směrech vyplynulo, že pro všechny materiály je hodnota relativního smrštění ve směru z vyšší než ve směrech x a y viz Obr. 51. Tento jev byl způsoben větším volným prostorem mezi částicemi v z směru, ve kterém se částice hůře uspořádávají během EPD. Další negativní faktor, který mohl ovlivnit dilatometrické měření nastává již při elektroforetické depozici, kdy je elektroda s depozitem vytahována z disperze během míchání disperze nebo její výměny. Na rozhraní vrstva-disperze dochází působením kapilárních sil k stékání částic při vytahování elektrody z disperze.

Tabulka 6 Relativní smrštění depozitů měřené vysokoteplotní dilatometrií.

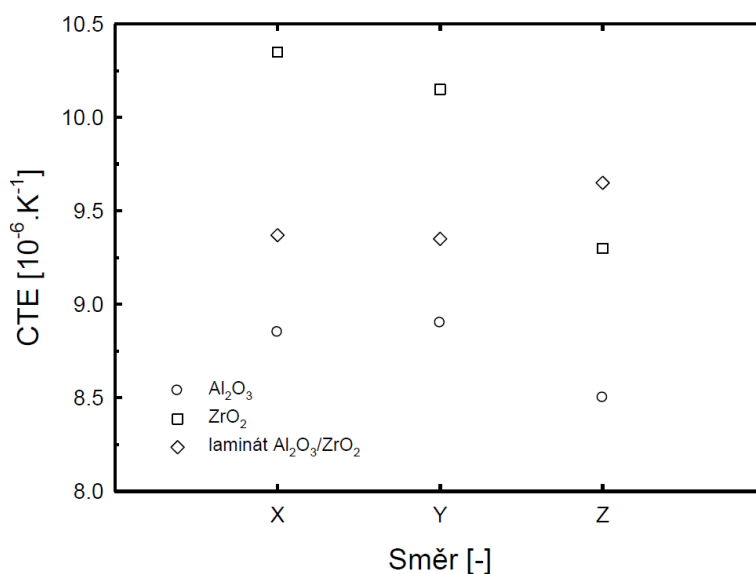
	ϵ_x [%]	ϵ_y [%]	ϵ_z [%]	V/V_0
Al_2O_3	-14,61	-14,12	-17,60	0,60
ZrO_2	-21,81	-21,82	-22,77	0,47
Laminát	-15,15	-19,40	-24,51	0,52

Ze získaných dilatometrických křivek byly vypočítány hodnoty napětí pro pokojovou teplotu. Tato napětí byla přepočítána do koeficientů teplotních roztažností (CTE – coefficient of thermal expansion) pro teplotní rozsah 20-1500°C. Všechna získaná napětí a CTE jsou shrnuta v Tabulce 7. Přehled vypočtených dat je ukázán na Obr. 53. Na tomto obrázku je pozorovatelný mírný pokles hodnot koeficientu tepelné roztažnosti pro směry x a y vůči směru z . Důvod poklesu přímo souvisí s metodikou přípravy depozitů pomocí metody elektroforetické depozice. Při elektroforetické depozici keramických částic dochází k synergickému efektu elektrické a gravitační síly působící na částici, který ovlivňuje uspořádání částic do vrstvy, což má následný vliv na zhutňování depozitu při slinování. Toto chování je platné zejména pro oba jednosložkové materiály viz Obr. 53. V případě laminátu jsou hodnoty koeficientu tepelné roztažnosti pro směry x a y prakticky totožné, ale ve směru z došlo k nárůstu této hodnoty nad hodnotu CTE jednosložkových Al_2O_3 i ZrO_2 .

Tento jev může být vysvětlen velkým počtem rozhraní vrstev Al_2O_3 a ZrO_2 . Takto získaná experimentální data lze spojit s vzniklými vnitřními napětími díky rozdílným koeficientům tepelné roztažnosti při ochlazení ze slinovací teploty.

Tabulka 7 Experimentálně zjištěné dilatometrické hodnoty napětí a CTE ve třech směrech pro jednosložkové materiály a laminát v teplotním intervalu 20-1500°C.

Materiál	Směr	Napětí [-] (měřené)	CTE [10^{-6}K^{-1}] (měřené)
Al_2O_3 (A)	x	0,01319	8,91
	y	0,01320	8,92
	z	0,01265	8,55
ZrO_2 (Z)	x	0,01538	10,39
	y	0,01504	10,16
	z	0,01388	9,38
Laminát	x	0,01387	9,37
	y	0,01384	9,35
	z	0,01427	9,64



Obr. 53 Vliv směrů měření na hodnoty CTE.

Pro výpočet vnitřních napětí v laminátech se silně vázanými vrstvami byly kromě již testovaných materiálů připraveny lamináty s poměrem tlouštěk 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 [122]:

$$\sigma_i^{res} = \frac{E_i}{1 - \nu_i} (\alpha_t - \alpha_i) \Delta T, \quad (36)$$

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. Hodnotu efektivního (průměrného) koeficientu délkové teplotní roztažnosti α_t můžeme stanovit ze vztahu:

$$\alpha_t = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{E_i t_i \alpha_i}{1 - \nu_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{E_i t_i}{1 - \nu_i}}, \quad (37)$$

kde t je tloušťka jednotlivých vrstev.

Rovnici pro výpočet vnitřních napětí lze zjednodušit za předpokladu deskového vrstevnatého systému o vysokém počtu vrstev tvořených dvěma materiály. Potom lze konstatovat, že velikost vnitřního napětí je závislá pouze na objemovém podílu složek bez ohledu na tloušťky jednotlivých vrstev:

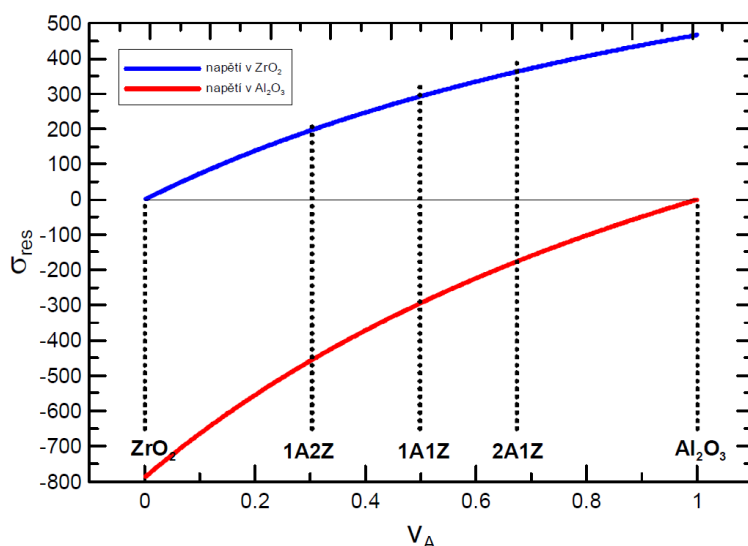
$$\sigma_i^{res} = f_i \left(\frac{V_Z}{V_A} \right), \quad (38)$$

kde v laminátu je V_A objem vrstev Al_2O_3 a V_Z objem vrstev ZrO_2 .

Tabulka 8 Základní vlastnosti připravených laminátů a vypočtené odpovídající.

Označení	Tloušťka vrstev [μm]	Poměr tlouštěk 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

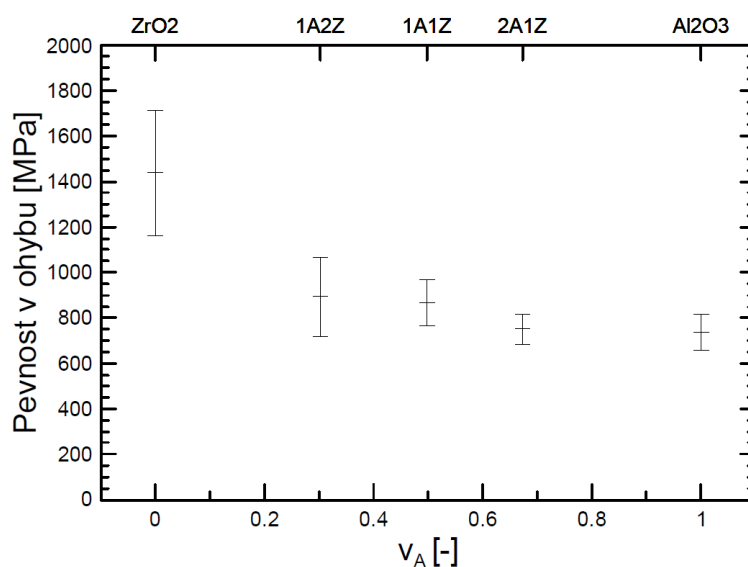
Po dosazení příslušných hodnot do výpočtové rovnice získáme hodnoty vnitřních napětí uvedené v Tabulce 8 a může být vykreslena závislost uvedená na Obr. 54. Díky ní lze zvolit optimální poměr tlouštěk vrstev v závislosti na požadovaných vnitřních napětích, například pro maximální dovolené tahové napětí ve vrstvě.



Obr. 54 Závislost vnitřních napětí na objemovém podílu jednotlivých složek zkoumaného systému s vyznačením připravených materiálů.

5.5.2 Měření mechanických vlastností keramických laminátů

Vliv vnitřních napětí na šíření trhliny může být očekáván i při měření mechanických vlastností. Vzhledem k vypočítaným vnitřním napětím (viz Obr. 54) lze v připravených laminátech předpokládat odklon šířící se trhliny od kolmice vedené na rozhraní vrstev při tlakových napětích a při tahových napětích lze předpokládat opětovné přilnutí ke kolmici [123]. V případě $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátů nastávají tlaková napětí ve vrstvách tvořených Al_2O_3 a tahová napětí ve vrstvách ZrO_2 .



Obr. 55 Závislost pevnosti v ohybu na objemovém podílu Al_2O_3 .

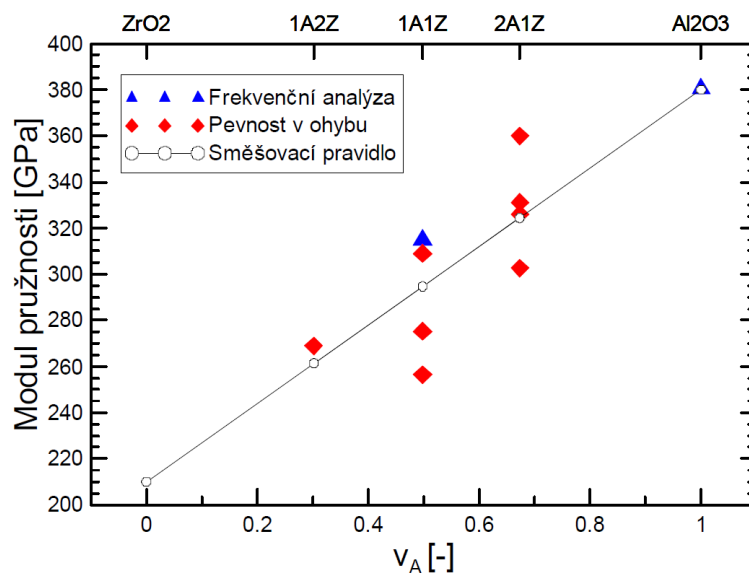
Na Obr. 55 je ukázáno měření pevnosti v ohybu pro jednosložkové Al_2O_3 a ZrO_2 a lamináty s tloušťkami vrstev v poměru 1:1, 2:1 a 1:2. Z hlediska pevnosti v ohybu dosahoval nejvyšších hodnot ZrO_2 (1200-1700 MPa). Al_2O_3 dosahoval polovičních hodnot pevnosti (600-800 MPa). Podle směšovacího pravidla měly experimentální hodnoty pevnosti laminátů

ležet v rozmezí pevností čistých Al_2O_3 a ZrO_2 složkách. Experimentální data ale ukázala posun pevností laminátů blíže k hodnotám Al_2O_3 (cca 700-1100 MPa). Tento jev může být vysvětlen pomocí napěťové analýzy zkušebního tělesa. 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 tohoto důvodu nevedla konstrukce laminátu k vylepšení pevnostních charakteristik připraveného keramického materiálu. Zlepšení vlastností by se dalo očekávat při návrhu laminátu s větší tloušťkou vrstev.

Z naměřených závislostí deformací a síly byl při zkoušce v pevnosti v ohybu stanoven modul pružnosti na Obr. 56 vyznačen červenými kosočtverci. Vysoký rozptyl hodnot byl způsoben nepřesnostmi při měření deformací. Z Obr. 56 je vidět, že se vrůstajícím podílem Al_2O_3 ve vrstvách laminátů dochází ke zvyšování experimentálně změřeného modulu pružnosti ve shodě s hodnotami teoretického modulu pružnosti vyobrazeného bílými kolečky získaného směšovacími pravidlem podle rovnice:

$$E_{lam} = v_A E_A + (1 - v_A) E_B. \quad (39)$$

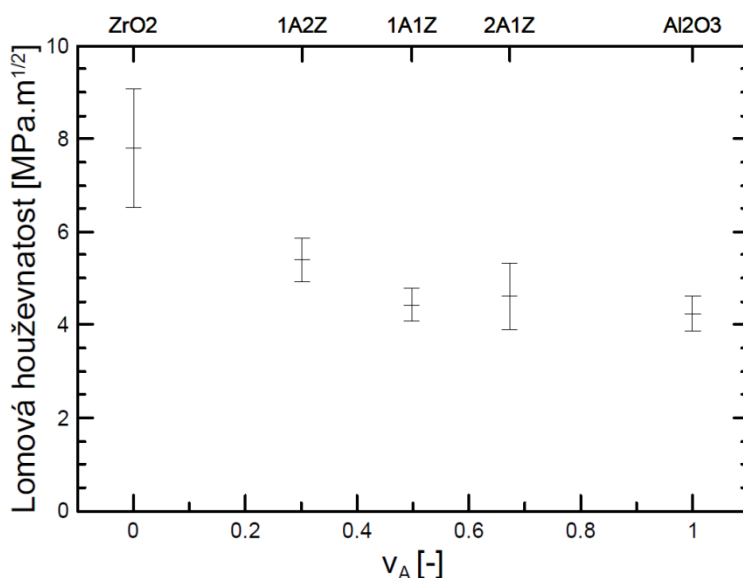
Pro potvrzení hodnot modulu pružnosti byla použita nezávislá dynamická metoda měření pomocí frekvenční analýzy u Al_2O_3 a laminátu s poměrem $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ 1:1 (v Obr. 56 označeny modrými symboly). Bylo zjištěno, že Al_2O_3 je ve shodě s teoretickou hodnotou modulu pružnosti viz Tabulka 2. V případě laminátu byla hodnota modulu pružnosti získaná frekvenční analýzou o 8% vyšší než teoretická hodnota vypočítaná pomocí směšovacího pravidla. Obecně lze říci, že teoretická i experimentální data jsou ve velmi dobré shodě.



Obr. 56 Závislost modulu pružnosti na objemovém podílu Al_2O_3 .

Poslední studovanou mechanickou charakteristikou bylo měření lomové houževnatosti v závislosti na objemovém podílu Al_2O_3 . Z Obr. 57 vyplývá podobný trend jako v případě

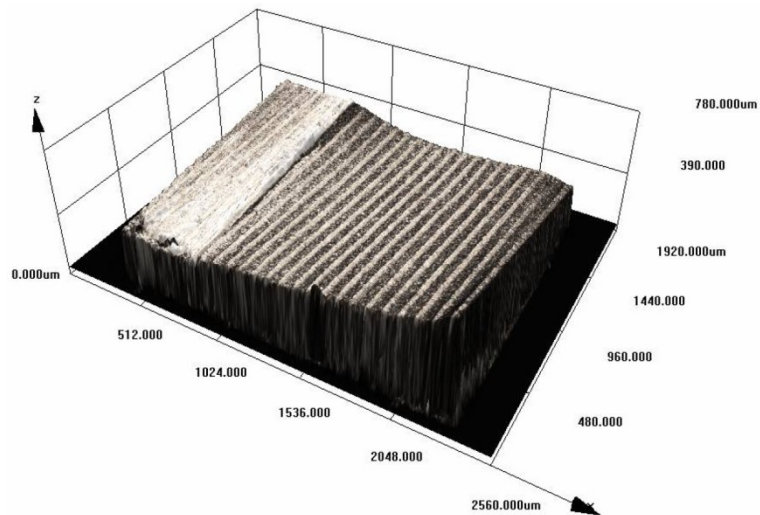
ohybové pevnosti. Elektroforetickou depozicí připravený ZrO_2 měl výslednou hodnotu lomové houževnatosti přibližně $7,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, zatímco Al_2O_3 dvojnásobně nižší ($4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Hodnoty laminátů se stejně jako v případě ohybové pevnosti neřídily směšovacími pravidly, 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. Z experimentálního hlediska není možné připravit keramické těleso, jehož vrub by ležel pouze v jedné vrstvě. Dále je nutné podotknout, že i když je technika V-vrubu hojně rozšířenou a standardizovanou metodou stanovení lomové houževnatosti u jednosložkových keramik, vypovídá pouze o iniciačním stádiu trhliny vedoucí k porušení. V případě kompozitních materiálů má takto stanovená hodnota spíše orientační charakter.



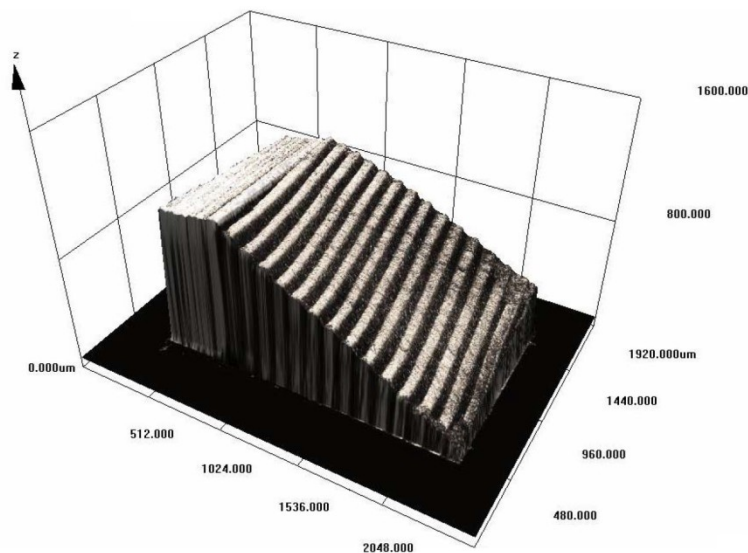
Obr. 57 Závislost lomové houževnatosti na objemovém podílu Al_2O_3 .

5.5.3 Studium šíření trhlin lamináty ovlivněné vnitřními napětími

Aby bylo možné posoudit vliv vnitřních napětí na průchod trhliny objemem keramických těles, byla vhodně upravená keramická tělesa podrobena zkoušce lomové houževnatosti metodou zatěžování ve čtyřbodovém ohybu, protože je u této metody zatížena větší oblast stejným napětím. Při testování Al_2O_3 a ZrO_2 keramik 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 vrstevnatým keramickým materiálem. Na Obr. 58 a Obr. 59 jsou uvedeny makroskopické trojrozměrné rekonstrukce lomových ploch dvou typů vrstevnatých materiálů s rozdílným objemovým podílem Al_2O_3 a ZrO_2 ve vrstvách (2A1Z a 1A2Z). Porovnáním obou obrázků můžeme vidět výraznou tendenci v odklánění trhliny u jednoho typu laminátu a méně výraznou schopnost odklonu u druhého typu laminátu. Výrazný odklon trhliny je charakteristický pro lamináty s přítomností vyšších hodnot tlakových napětí ve vrstvách, které zajišťují odklon směru šíření trhliny od kolmice.

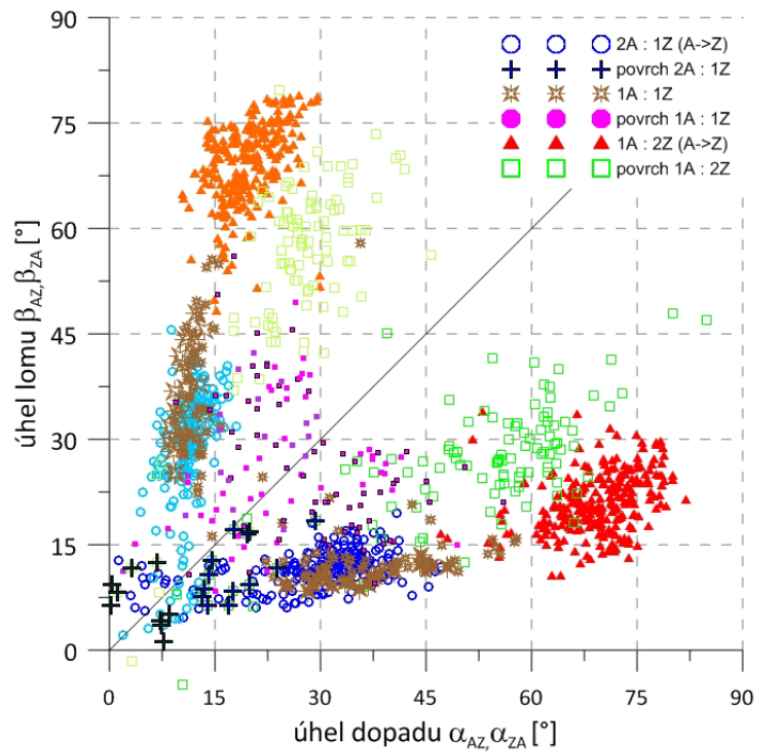


Obr. 58 3D rekonstruovaná lomová plocha laminátu 2A1Z.



Obr. 59 3D rekonstruovaná lomová plocha laminátu 1A2Z.

Pro posouzení celkového vlivu vnitřních napětí v objemu laminátu na šíření trhliny, tj. získání informace o schopnosti vnitřních napětí odklánět trhlínu stejně ve vrstvách blízko povrchu a uprostřed laminátu, bylo provedeno měření vstupních a výstupních úhlů viz kapitola 4.6 (Obr. 13). Na základě změřených změn úhlů na povrchu i uvnitř lomové plochy těles, které měly různý počáteční úhel γ_i , bylo možné sestavit závislost výstupních úhlů (úhlů lomu) na širokém rozsahu vstupních úhlů (úhlů dopadu) viz Obr. 60. Detailním rozбором symbolů v Obr. 60 zjistíme, že na povrchu lomové plochy dochází k menšímu odklánění trhliny než uvnitř tělesa, tj. na povrchu tělesa jsou hodnoty vnitřního napětí minimální. Dále je zřejmé, že největších odklonů trhliny bylo dosaženo u největších vstupních úhlů. Tuto měřicí techniku lze porovnat s daty měřeními indentační technikou [119]. Porovnáním obou souborů dat můžeme vyslovit dílčí závěr, že obě metody poskytují shodné hodnoty výstupních a vstupních úhlů trhliny. Měřením úhlů na lomových plochách ovšem nedostáváme přesnou informaci pouze o vnitřních napětích, protože odklon trhliny je součtem účinků vnitřních napětí a rozdílů v elastických charakteristikách použitých složek tvořících vrstevnatý materiál.



Obr. 60 Závislost úhlů šíření trhliny při přechodu z jedné vrstvy do druhé získané z povrchu a uvnitř lomové plochy.

6. 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 růstem 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 žihání a slinování.

Elektroforetickou depozicí byly připraveny jednosložkové materiály a keramické lamináty z isopropanolových disperzí oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého stabilizovaných kyselinami nebo zásadami. Měření fyzikálních vlastností jednosložkových keramik byly získány pro různé typy stabilizátorů odlišné výsledky, neboť síla interakce mezi aniontem kyseliny nebo kationtem zásady a povrchem oxidové částice závisela na povaze kyseliny nebo zásady a jejich volbou bylo možné ovlivnit vlastnosti připravených depozitů (výtěžky EPD, hustota). Nejlepších výsledků bylo dosaženo u jednosložkových materiálů připravených z disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou. Obrazovou analýzou připravených laminátů bylo potvrzeno předchozí zjištění, že ostrého rozhraní pevně vázaných Al_2O_3 a ZrO_2 vrstev a struktury s minimální pórovitostí bylo docíleno pouze z disperzí stabilizovaných kyselinou monochloroctovou. Pro získání stejné tloušťky jednotlivých vrstev byla využita znalost

kinetiky elektroforetické depozice. Optimalizací doby depozice jednotlivých vrstev bylo dosaženo stejné tloušťky vrstev v celém průřezu slinutého laminátu.

Elektroforetickou depozicí připravené jednosložkové materiály byly studovány z hlediska objemové deformace pomocí vysokoteplotní dilatometrie ve směrech x , y a z . U keramických jednosložkových materiálů i laminátu byly pro jednotlivé materiály hodnoty CTE ve směru x a y téměř shodné, zatímco v ose z se lišily. U jednosložkových materiálů došlo ke snížení hodnoty CTE, což bylo vysvětleno uspořádáním keramických částic během elektroforetické depozice. Opačný jev byl nalezen v případě laminátu, kde hodnota CTE v ose z rostla. Tento jev byl vysvětlen přítomností rozhraní mezi vrstvami a existencí vnitřních napětí. 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 odklánění trhliny měla tlaková vnitřní napětí, tj. čím větší byl podíl tlakových napětí v laminátu, tím větší byl odklon trhliny. Studium velikosti vnitřních napětí v celém průřezu laminátů bylo zjištěno, že dochází k vymizení vnitřních napětí směrem k volnému povrchu laminátu. 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. Toto chování bylo vysvětleno velkým počtem tenkých vrstev laminátů. Modul pružnosti byl měřen dvěma nezávislými metodami a pro tento parametr byla platnost směšovacího pravidla potvrzena.

Celkově lze konstatovat, že metodou elektroforetické depozice byly v této práci připraveny jednosložkové i vícesložkové materiály z nevodných disperzí, které díky aniontové stabilizaci umožnily přípravu keramických materiálů s dobrými fyzikálními i mechanickými vlastnostmi. Studium vícesložkových materiálů přispělo k novým směrům v oblasti návrhu nových vrstevnatých materiálů.

7. 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, *J Am Ceram Soc*, 1996, vol. 79, pp. 3003.
- [3] SURESH, S., GIANNAKOPOULOS, A. E., ALCALA, J. Spherical indentation of compositionally graded materials: Theory and experiments, *Acta Materialia*, 1997, vol. 45, pp. 1307.
- [4] YEO, J. G., JUNG, Y. G., CHOI, S. C. Zirconia-stainless steel functionally graded material by tape casting, *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, vol. 18, pp. 1281.
- [5] LIU, Z., LIU, M. F., NIE, L. F., LIU, M. L. Fabrication and characterization of functionally-graded LSCF cathodes by tape casting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, pp. 1082.
- [6] CUI, J. L., ZHAO, X. B., ZHAO, W. M., LU, Y. P. Preparation, thermoelectric properties and interface analysis of n-type graded material FeSi₂/Bi₂Te₃, *Mat Sci Eng B-Solid*, 2002, vol. 94, pp. 223.
- [7] MARPLE, B. R., BOULANGER, J. Graded Casting of Materials with Continuous Gradients, *J Am Ceram Soc*, 1994, vol. 77, pp. 2747.
- [8] KAWASAKI, A., WATANABE, R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials, *Ceramics International*, 1997, vol. 23, pp. 73.
- [9] MOTT, M., EVANS, J. R. G. Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing, *Mat Sci Eng a-Struct*, 1999, vol. 271, pp. 344.
- [10] SASAKI, M., HIRAI, T. Thermal Fatigue Resistance of CVD Sic/C Functionally Gradient Material, *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, vol. 14, pp. 257.
- [11] WU, C. P., KUO, C. H. A unified formulation of PVD-based finite cylindrical layer methods for functionally graded material sandwich cylinders, *Appl Math Model*, 2013, vol. 37, pp. 916.
- [12] 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.
- [13] LIM, D. S., YOU, D. H., CHOI, H. J., LIM, S. H., JANG, H. Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina-CNT composites, *Wear*, 2005, vol. 259, pp. 539.
- [14] BORRELL, A., TORRECILLAS, R., ROCHA, V. G., FERNANDEZ, A., BONACHE, V., SALVADOR, M. D. Effect of CNFs content on the tribological behaviour of spark plasma sintering ceramic-CNFs composites, *Wear*, 2012, vol. 274, pp. 94.
- [15] 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.
- [16] SHE, J. H., INOUE, T., UENO, K. Multilayer Al₂O₃/SiC ceramics with improved mechanical behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 1771.

- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] HADRABA, H., MACA, K., CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - II. Two-component systems, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 853.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] SAJGALIK, P., LENCES, Z., DUSZA, J. Layered composites with self-diagnostic ability, *Compos Part B-Eng*, 2006, vol. 37, pp. 515.
- [24] SIAU, S., VERVAET, A., DEGRANDE, S., SCHACHT, E., VAN CALSTER, A. Dip coating of dielectric and solder mask epoxy polymer layers for build-up purposes, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 245, pp. 353.
- [25] GALINDO, R. E., SCHUT, H., VAN VEEN, A., RASTOGI, R., VELLINGA, W. P., MEIJER, H. E. H. Interface detection in poly-ethylene terephthalate-metal laminates using variable energy positron annihilation, *Thin Solid Films*, 2005, vol. 478, pp. 338.
- [26] KONG, F. T., CHEN, Y. Y., ZHANG, D. L. Interfacial microstructure and shear strength of Ti-6Al-4V/TiAl laminate composite sheet fabricated by hot packed rolling, *Mater Design*, 2011, vol. 32, pp. 3167.
- [27] LENCES, Z., SAJGALIK, P., TORIYAMA, M., BRITO, M. E., KANZAKI, S. Multifunctional Si₃N₄/(beta-SiAlON+TiN) layered composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 347.
- [28] MYUNG, J. H., KO, H. J., PARK, H. G., HWAN, M., HYUN, S. H. Fabrication and characterization of planar-type SOFC unit cells using the tape-casting/lamination/co-firing method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 498.
- [29] RATTANACHAN, S., MIYASHITA, Y., MUTOH, Y. Fabrication of piezoelectric laminate for smart material and crack sensing capability, *Sci Technol Adv Mat*, 2005, vol. 6, pp. 704.
- [30] GIANG, D. T. H., DUC, P. A., NGOC, N. T., DUC, N. H. Geomagnetic sensors based on Metglas/PZT laminates, *Sensor Actuat a-Phys*, 2012, vol. 179, pp. 78.
- [31] ORLOVSKAYA, N., LUGOVY, M., KO, F., YARMOLENKO, S., SANKAR, J., KUEBLER, J. SiC/SiCwoven (fabric) laminates: Design, manufacturing, mechanical properties, *Compos Part B-Eng*, 2006, vol. 37, pp. 524.
- [32] TOH, C. G., SETCOS, J. C., WEINSTEIN, A. R. Indirect Dental Laminate Veneers - an Overview, *J Dent*, 1987, vol. 15, pp. 117.

- [33] ZHAO, S. Y., LEI, S. B., CHEN, S. H., MA, H. Y., WANG, S. Y. Assembly of two-dimensional ordered monolayers of nanoparticles by electrophoretic deposition, *Colloid Polym Sci*, 2000, vol. 278, pp. 682.
- [34] MACA, K., HADRABA, H., CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia - I. Single-component systems, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 843.
- [35] BONNAS, S., RITZHAUPT-KLEISSL, H. J., HAUSSELT, J. Electrophoretic deposition for fabrication of ceramic microparts, *J Eur Ceram Soc*, 2010, vol. 30, pp. 1159.
- [36] OGATA, N., VAN TASSEL, J., RANDALL, C. A. Electrode formation by electrophoretic deposition of nanopowders, *Mater Lett*, 2001, vol. 49, pp. 7.
- [37] YI, G., SCHWARZACHER, W. Single crystal superconductor nanowires by electrodeposition, *Appl Phys Lett*, 1999, vol. 74, pp. 1746.
- [38] 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.
- [39] YAMAJI, K., KISHIMOTO, H., XIONG, Y., HORITA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H. Performance of anode-supported SOFCs fabricated with electrophoretic deposition techniques, *Fuel Cells Bulletin*, 2004, vol. 2004, pp. 12.
- [40] BOZZA, F., POLINI, R., TRAVERSA, E. High performance anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte films prepared by electrophoretic deposition, *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, pp. 1680.
- [41] ZHITOMIRSKY, I., PETRIC, A. Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications, *J Eur Ceram Soc*, 2000, vol. 20, pp. 2055.
- [42] ATTYGALLE, D., FAN, Q. H., ZHANG, S. B., INGLER, W. B., LIAO, X. B., DENG, X. M. Fabrication and Performance of Highly Textured Electrodeposited ZnO Back Reflector for nc-Si Solar Cells, *Mater Res Soc Symp P*, 2009, vol. 1123, pp. 41.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] MA, J., WANG, C., PENG, K. W. Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold, *Biomaterials*, 2003, vol. 24, pp. 3505.
- [46] 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.
- [47] PAITAL, S. R., DAHOTRE, N. B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, *Mat Sci Eng R*, 2009, vol. 66, pp. 1.
- [48] YILDIRIM, O. S., AKSAKAL, B., CELIK, H., VANGOLU, Y., OKUR, A. An investigation of the effects of hydroxyapatite coatings on the fixation strength of cortical screws, *Med Eng Phys*, 2005, vol. 27, pp. 221.

- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] BALAMURUGAN, A., BALOSSIER, G., MICHEL, J., FERREIRA, J. M. F. Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 1192.
- [53] HVIZDOŠ, P., JONSSON, D., ANGLADA, M., ANNÉ, G., VAN DER BIEST, O. Mechanical properties and thermal shock behaviour of an alumina/zirconia functionally graded material prepared by electrophoretic deposition, *J Eur Ceram Soc*, 2007, vol. 27, pp. 1365.
- [54] HUANG, J. C., NI, Y. J., WANG, Z. C. Preparation of hydroxyapatite functionally gradient coating on titanium substrate using a combination of electrophoretic deposition and reaction bonding process, *Surf Coat Tech*, 2010, vol. 204, pp. 3387.
- [55] DRDLIK, 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.
- [56] BOCCACCINI, A. R., KAYA, C., CHAWLA, K. K. Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review, *Compos Part a-Appl S*, 2001, vol. 32, pp. 997.
- [57] KAYA, C., KAYA, F., BOCCACCINI, A. R., CHAWLA, K. K. Fabrication and characterisation of Ni-coated carbon fibre-reinforced alumina ceramic matrix composites using electrophoretic deposition, *Acta Mater*, 2001, vol. 49, pp. 1189.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] YOU, C., JIANG, D. L., TAN, S. H. SiC/TiC laminated structure shaped by electrophoretic deposition, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 813.

- [62] VANDEPERRE, L., VAN DER BIEST, O., CLEGG, W. J. Silicon Carbide Laminates with Carbon Interlayers by Electrophoretic Deposition, *Key Engineering Materials*, 1997, vol. 127-131, pp. 567.
- [63] SARKAR, P., NICHOLSON, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics, *J Am Ceram Soc*, 1996, vol. 79, pp. 1987.
- [64] DE BEER, E., DUVAL, J., MEULENKAMP, E. A. Electrophoretic Deposition: A Quantitative Model for Particle Deposition and Binder Formation from Alcohol-Based Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, vol. 222, pp. 117.
- [65] WANG, G. H., SARKAR, P., NICHOLSON, P. S. Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol, *J Am Ceram Soc*, 1997, vol. 80, pp. 965.
- [66] WIDEGREN, J., BERGSTROM, L. The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol, *J Eur Ceram Soc*, 2000, vol. 20, pp. 659.
- [67] RONDININI, S. pH measurements in non-aqueous and aqueous-organic solvents - definition of standard procedures, *Anal Bioanal Chem*, 2002, vol. 374, pp. 813.
- [68] BESRA, L., LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, 2007, vol. 52, pp. 1.
- [69] VOJUCKIJ, S. S. *Kurs koloidní chemie*; SNTL: Praha, 1984; Vol. 1.
- [70] 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.
- [71] HIEMENZ, P. C., RAJAGOPLAN, R. *Principles of colloid and surface chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1997; Vol. 1.
- [72] KOIZUMI, M. FGM activities in Japan, *Compos Part B-Eng*, 1997, vol. 28, pp. 1.
- [73] LEE, C. S., LEMBERG, J. A., CHO, D. G., ROH, J. Y., RITCHIE, R. O. Mechanical properties of Si₃N₄-Al₂O₃ FGM joints with 15 layers for high-temperature applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 1743.
- [74] WANG, R. G., PAN, W., JIANG, M. N., CHEN, J., LUO, Y. M. Investigation of the physical and mechanical properties of hot-pressed machinable Si₃N₄/h-BN composites and FGM, *Mat Sci Eng B-Solid*, 2002, vol. 90, pp. 261.
- [75] MA, J., TAN, G. E. B. Processing and characterization of metal-ceramics functionally gradient materials, *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, vol. 113, pp. 446.
- [76] KO, Y. M., KWON, W. T., KIM, Y.-W. Development of Al₂O₃-SiC composite tool for machining application, *Ceramics International*, 2004, vol. 30, pp. 2081.
- [77] MARKOVIĆ, S., JOVALEKIĆ, Č., VESELINOVIĆ, L., MENTUS, S., USKOKOVIĆ, D. Electrical properties of barium titanate stannate functionally graded materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 1427.
- [78] CHEN, Y. H., MA, J., LI, T. Electrophoretic deposition and characterization of a piezoelectric FGM monomorph actuator, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 1807.
- [79] CHEN, Y. H., MA, J., LI, T. A functional gradient ceramic monomorph actuator fabricated using electrophoretic deposition, *Ceram Int*, 2004, vol. 30, pp. 683.
- [80] WATANABE, Y., IWASA, Y., SATO, H., TERAMOTO, A., ABE, K., MIURA-FUJIWARA, E. Microstructures and mechanical properties of titanium/biodegradable-polymer FGM for bone tissue fabricated by spark plasma sintering method, *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, vol. 211, pp. 1919.

- [81] CORNI, I., RYAN, M. P.,BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *J Eur Ceram Soc*, 2008, vol. 28, pp. 1353.
- [82] PUT, S., VLEUGELS, J.,VAN DER BIEST, O. Gradient profile prediction in functionally graded materials processed by electrophoretic deposition, *Acta Mater*, 2003, vol. 51, pp. 6303.
- [83] PUT, S., VLEUGELS, J.,VAN DER BIEST, O. Functionally graded WC-Co materials produced by electrophoretic deposition, *Scripta Mater*, 2001, vol. 45, pp. 1139.
- [84] WINDES, W. E., ZIMMERMAN, J.,REIMANIS, I. E. Electrophoretic deposition applied to thick metal-ceramic coatings, *Surf Coat Tech*, 2002, vol. 157, pp. 267.
- [85] TORRECILLAS, R., ESPINO, A. M., BARTOLOME, J. F.,MOYA, J. S. Functionally graded zircon-molybdenum materials without residual stresses, *J Am Ceram Soc*, 2000, vol. 83, pp. 454.
- [86] SARKAR, P., HUANG, X. N.,NICHOLSON, P. S. Zirconia-Alumina Functionally Graded Composites by Electrophoretic Deposition Techniques, *J Am Ceram Soc*, 1993, vol. 76, pp. 1055.
- [87] CARTER, C. B.,NORTON, M. G. *Ceramic materials - Science and Engineering*; Springer Science + Business Media: New York, 2007; Vol. 1.
- [88] SHI, X. L., XU, F. M., ZHANG, Z. J., DONG, Y. L., TAN, Y., WANG, L.,YANG, J. M. Mechanical properties of hot-pressed Al₂O₃/SiC composites, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, vol. 527, pp. 4646.
- [89] REVERON, H., ZAAFRANI, O.,FANTOZZI, G. Microstructure development, hardness, toughness and creep behaviour of pressureless sintered alumina/SiC micronanocomposites obtained by slip-casting, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 1351.
- [90] AHMAD, I., KENNEDY, A.,ZHU, Y. Q. Wear resistant properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites, *Wear*, 2010, vol. 269, pp. 71.
- [91] HVIZDOS, P., PUCHY, V., DRDLIK, D.,CIHLAR, J. Mechanical and Tribological Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Based Composites Prepared by EPD, *Key Eng Mater*, 2012, vol. 507, pp. 191.
- [92] DONG, Y. L., XU, F. M., SHI, X. L., ZHANG, C., ZHANG, Z. J., YANG, J. M.,TAN, Y. Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al₂O₃/SiC composites, *Materials Science and Engineering: A*, 2009, vol. 504, pp. 49.
- [93] BARON, B., KUMAR, C. S., LE GONIDEC, G.,HAMPSHIRE, S. Comparison of different alumina powders for the aqueous processing and pressureless sintering of Al₂O₃-SiC nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, pp. 1543.
- [94] BOCCACCINI, A. R., CHO, J., ROETHER, J. A., THOMAS, B. J. C., JANE MINAY, E.,SHAFFER, M. S. P. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes, *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 3149.
- [95] BOCCACCINI, A. R., CHO, J., SUBHANI, T., KAYA, C.,KAYA, F. Electrophoretic deposition of carbon nanotube–ceramic nanocomposites, *J Eur Ceram Soc*, 2010, vol. 30, pp. 1115.
- [96] SARKAR, P., HUANG, X. N.,NICHOLSON, P. S. Structural Ceramic Microlaminates by Electrophoretic Deposition, *J Am Ceram Soc*, 1992, vol. 75, pp. 2907.

- [97] POPA, M., HVIZDOS, P., ANNE, G., CALDERÓN-MORENO, J. M. Thermal residual stress gradients in an alumina–zirconia composite obtained by electrophoretic deposition, *J Eur Ceram Soc*, 2006, vol. 26, pp. 553.
- [98] 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.
- [99] KUO, D. H., KRIVEN, W. M. Chemical stability, microstructure and mechanical behavior of LaPO₄-containing ceramics, *Mat Sci Eng a-Struct*, 1996, vol. 210, pp. 123.
- [100] HADAD, M., BLUGAN, G., KÜBLER, J., ROSSET, E., ROHR, L., MICHLER, J. Tribological behaviour of Si₃N₄ and Si₃N₄-%TiN based composites and multi-layer laminates, *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 634.
- [101] ZHANG, S.-T., ZHANG, Y., LUO, Z.-L., LU, M.-H., GU, Z.-B., CHEN, Y.-F. Multiferroic properties of Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃/CoFe₂O₄ multilayer thin films, *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, pp. 5092.
- [102] STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renew Sust Energ Rev*, 2002, vol. 6, pp. 433.
- [103] 623-2, Č. E.; Český normalizační institut: Praha, 1995.
- [104] CHLUP, Z., SLABAKOVA, L., DRDLIK, D., HADRABA, H., DLOUHY, I. Lomové chování keramických laminátů se silně vázanými vrstvami, *Křehký lom 2010*, 2010, vol. 1, pp. 133.
- [105] IZUTSU, K.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009, p 0.
- [106] SAFARIK, L., STRÁNSKÝ, Z. *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*; Elsevier Science Publ. : Amsterdam 1986; Vol. XXII
- [107] 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.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] 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.
- [111] FERRARI, B., MORENO, R. The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition, *Mater Lett*, 1996, vol. 28, pp. 353.
- [112] 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.
- [113] JIS R 1607. "Testing Methods for Fracture Toughness of High Performance Ceramics", 1990, vol., pp.
- [114] CORNI, I., NEUMANN, N., NOVAK, S., KÖNIG, K., VERONESI, P., CHEN, Q., RYAN, M. P., BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of PEEK-nano alumina

- composite coatings on stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, pp. 1349.
- [115] VU, Q.-T., PAVLIK, M., HEBESTREIT, N., PFLEGER, J., RAMMELT, U., PLIETH, W. Electrophoretic deposition of nanocomposites formed from polythiophene and metal oxides, *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, pp. 1117.
- [116] CIOU, S.-J., FUNG, K.-Z., CHIANG, K.-W. The mathematical expression for kinetics of electrophoretic deposition and the effects of applied voltage, *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 358.
- [117] CIOU, S.-J., FUNG, K.-Z., CHIANG, K.-W. A comparison of the artificial neural network model and the theoretical model used for expressing the kinetics of electrophoretic deposition of YSZ on LSM, *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 175, pp. 338.
- [118] LEBRETTE, S., PAGNOUX, C., ABÉLARD, P. Fabrication of titania dense layers by electrophoretic deposition in aqueous media, *J Eur Ceram Soc*, 2006, vol. 26, pp. 2727.
- [119] CHLUP, Z., HADRABA, H. Alumina and Zirconia Based Layered Composites: Part 2 Fracture Response, *Key Eng Mat*, 2009, vol. 412, pp. 227.
- [120] FERRARI, B., MORENO, R. Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips, *J Eur Ceram Soc*, 1997, vol. 17, pp. 549.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] HATTON, B., NICHOLSON, P. S. Design and fracture of layered Al₂O₃/TZ3Y composites produced by electrophoretic deposition, *J Am Ceram Soc*, 2001, vol. 84, pp. 571.

SEZNAM ZKRATEK

- EPD – elektroforetická depozice (electrophoretic deposition)
- FGM – funkčně gradientní materiály (functionally graded materials)
- SOFC – pevný palivový článek (solid oxide fuel cell)
- CNT – uhlíkové nanotrubky (carbon nanotube)
- CNF – uhlíkové nanovlákná (carbon nanofiber)
- SEM – rastrovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
- MCAA – kyselina monochloroctová (monochloracetic acid)
- DCAA – kyselina dichloroctová (dichloracetic acid)
- TCAA – kyselina trichloroctová (trichloracetic acid)
- SA – kyselina sírová (sulphuric acid)
- DEA – dietanolamin (diethanolamine)
- TEA – trietanolamin (triethanolamine)
- PIP – piperidin (piperidine)
- CTE – koeficient teplotní roztažnosti (coefficient of thermal expansion)

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Schéma elektroforetického děje.
- Obr. 2 Schéma interakčních energií jako funkce vzdálenosti dvou částic v suspenzi [63].
- Obr. 3 Schéma Sternovy dvojvrstvy.
- Obr. 4 Charakterizace funkčně gradientních materiálů [72].
- Obr. 5 SEM mikrofotografie lomové plochy keramického kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNF}$.
- Obr. 6 Mikrofotografie vrstevnaté struktury $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ po ohybovém testu [16].
- Obr. 7 SEM mikrofotografie lomové plochy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátu s pevně vázaným rozhraním připraveného metodou suspenzního lití po ohybovém testu [17].
- Obr. 8 Mikrofotografie vrstveného $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátu [20].
- Obr. 9 SEM fotografie částic oxidu hlinitého (RC HPDBM).
- Obr. 10 SEM fotografie částic oxidu zirkoničitého (TZ-3YS-E).
- Obr. 11 Schéma elektroforetické cely [34].
- Obr. 12a,b) Zkušební těleso připravené z keramického laminátu a) pro zkoušku pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti b) modifikovanou zkoušku lomové houževnatosti.
- Obr. 13 Schéma stanovení a označování úhlů při odklánění trhliny, boční pohled na lomovou plochu, trhlina se šířila směrem zleva doprava [104].
- Obr. 14 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) Al_2O_3 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 (MCAA-kyselina monochloroctová, DCAA-kyselina dichloroctová, TCAA-kyselina trichloroctová, SA-kyselina sírová).
- Obr. 15 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) Al_2O_3 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru zásada/ Al_2O_3 (DEA-diethanolamin, TEA-triethanolamin, PIP-piperidin).
- Obr. 16 Závislost elektrické vodivosti a změny pH isopropanolové disperze na koncentraci MCAA bez a s přídavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 .
- Obr. 17 Závislost elektrické vodivosti isopropanolové disperze na koncentraci DEA bez a s přídavkem Al_2O_3 nebo ZrO_2 .
- Obr. 18 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) ZrO_2 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru kyselina/ ZrO_2 (MCAA-kyselina monochloroctová, DCAA-kyselina dichloroctová, TCAA-kyselina trichloroctová, SA-kyselina sírová).
- Obr. 19 Závislost elektroforetické mobility (resp. ζ -potenciálu) ZrO_2 částic v isopropanolové disperzi na molárním poměru zásada/ ZrO_2 (DEA-diethanolamin, TEA-triethanolamin, PIP-piperidin).
- Obr. 20 Závislost elektrické vodivosti disperzí stabilizovaných MCAA, DCAA nebo TCAA na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .
- Obr. 21 Závislost měřeného průměrného napětí během elektroforetických depozic oxidu hlinitého z isopropanolových disperzí stabilizovaných různými koncentracemi MCAA, DCAA nebo TCAA na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .
- Obr. 22 Závislost hmotnosti depozitu měřeného po elektroforetické depozici na elektrické vodivosti použitých disperzí.
- Obr. 23 Závislost žíhané a slinuté hustoty depozitů na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .
- Obr. 24 Závislost drsnosti povrchu depozitů na elektrické vodivosti disperze.

Obr. 25a) SEM fotografie struktury Al_2O_3 depozitu připraveného pomocí EPD z MCAA disperze o nízké elektrické vodivosti.

Obr. 25b) SEM fotografie struktury Al_2O_3 depozitu připraveného pomocí EPD z DCAA disperze o nízké elektrické vodivosti.

Obr. 25c) SEM fotografie struktury Al_2O_3 depozitu připraveného pomocí EPD z TCAA disperze o vysoké elektrické vodivosti.

Obr. 26 Závislost Vickersovy tvrdosti depozitů na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

Obr. 27 Závislost lomové houževnatosti na molárním poměru kyselina/ Al_2O_3 .

Obr. 28 Časová závislost přírůstku hmotnosti depozitu z Al_2O_3 získaná vážením depozitu a měřením tloušťky depozitu v průběhu depozice.

Obr. 29 Časová závislost přírůstků depozitu v čase depozice zjištěná metodou přímého vážení a její přepočtení pomocí rovnice 27 na skutečnou hmotnost keramického materiálu.

Obr. 30 Závislost tloušťky depozitu na hmotnosti depozitované keramiky.

Obr. 31 Porovnání metody přímého vážení a modifikované metody měření tloušťky depozitu.

Obr. 32 Závislost odporu disperze a depozitu na čase elektroforetické depozice oxidu hlinitého.

Obr. 33 Změna měrného elektrického odporu v průběhu elektroforetické depozice oxidu hlinitého.

Obr. 34 Časová závislost poklesu napětí během elektroforetické depozice oxidu hlinitého způsobená změnou odporu.

Obr. 35 Srovnání teoretické předpovědi kinetiky EPD s experimentálně získanými daty.

Obr. 36 Závislost hmotnosti depozitu Al_2O_3 na čase a aplikovaném napětí.

Obr. 37 Závislost hmotnosti depozitu ZrO_2 na čase a aplikovaném napětí.

Obr. 38 Závislost elektroforetické mobility Al_2O_3 a ZrO_2 částic na napětí během EPD.

Obr. 39 Závislost parametru účinnosti elektroforetické depozice Al_2O_3 a ZrO_2 částic na napětí.

Obr. 40 Distribuce velikosti Al_2O_3 a ZrO_2 částic.

Obr. 41 Graf distribuce velikosti pórů v depozitech připravených při různých elektrických podmínkách.

Obr. 42 Závislost maximální a maxima četnosti velikosti pórů v depozitech připravených při různých elektrických podmínkách.

Obr. 43 Závislost relativní hustoty na různých elektrických podmínkách elektroforetické depozice oxidu hlinitého.

Obr. 44 Závislost relativní hustoty na různých elektrických podmínkách elektroforetické depozice oxidu zirkoničitého.

Obr. 45 Závislost relativní hustoty depozitů na ζ -potenciálu.

Obr. 46a) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z nestabilizovaných disperzí.

Obr. 46b) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny monochloroctové.

Obr. 46c) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny dichloroctové.

Obr. 46d) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny trichloroctové.

Obr. 46e) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí kyseliny sírové.

Obr. 46f) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí diethanolaminu.

Obr. 46g) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí triethanolaminu.

Obr. 46h) Morfologie rozhraní $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozitu připraveného z disperzí stabilizovaných pomocí piperidinu.

Obr. 47 Závislost hmotnosti Al_2O_3 a ZrO_2 depositů na tloušťce depositů.

Obr. 48 Mikrofotografie keramických $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátů připravených z disperzí stabilizovaných MCAA před (vlevo) a po (vpravo) optimalizaci přípravy elektroforetickou depozicí.

Obr. 49 Dilatometrické ustavení vrstevnatého vzorku v ose x .

Obr. 50 Dilatometrické křivky jednosložkových materiálů a laminátu ve směru x .

Obr. 51 Dilatometrické křivky jednosložkových materiálů a laminátu ve směru z .

Obr. 52 3D rekonstrukce povrchu laminátu v ose x .

Obr. 53 Vliv směrů měření na hodnoty CTE.

Obr. 54 Závislost vnitřních napětí na objemovém podílu jednotlivých složek zkoumaného systému s vyznačením připravených materiálů.

Obr. 55 Závislost pevnosti v ohybu na objemovém podílu Al_2O_3 .

Obr. 56 Závislost modulu pružnosti na objemovém podílu Al_2O_3 .

Obr. 57 Závislost lomové houževnatosti na objemovém podílu Al_2O_3 .

Obr. 58 3D rekonstruovaná lomová plocha laminátu 2A1Z.

Obr. 59 3D rekonstruovaná lomová plocha laminátu 1A2Z.

Obr. 60 Závislost úhlů šíření trhliny při přechodu z jedné vrstvy do druhé získané z povrchu a uvnitř lomové plochy.

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Keramické materiály použité pro elektroforetickou depozici.

Tabulka 2 Typy zvolených stabilizačních činidel.

Tabulka 3 Základní fyzikální vlastnosti použitých složek keramických materiálů.

Tabulka 4 Polarita částic a výtěžky elektroforetické depozice v závislosti na použitém kyselém nebo zásaditém stabilizátoru.

Tabulka 5 Relativní hustota depozitů před a po slinutí.

Tabulka 6 Relativní smrštění depozitů měřené vysokoteplotní dilatometrií.

Tabulka 7 Experimentálně zjištěné dilatometrické hodnoty napětí a CTE ve třech směrech pro jednosložkové materiály a laminát v teplotním intervalu 20-1500°C.

Tabulka 8 Základní vlastnosti připravených laminátů a vypočtené odpovídající.

PŘEHLED AKTIVIT DOKTORANDA

Zkoušky v doktorském studijním programu

Název	Termín splnění	Splněno	Známka
Anglický jazyk	30.6.2011	16.2.2011	C
Kurz koloidní chemie	30.6.2010	4.8.2011	A
Nekovové materiály	30.6.2010	4.8.2011	A
Nanotechnologie	30.6.2010	9.8.2010	A
Statistika	30.6.2011	26.1.2010	A

Zahraníční stáže

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

Domácí konference

DRDLÍK, D., HADRABA, H., MACA, K., Vliv podmínek elektroforetické depozice na konečné vlastnosti Al_2O_3 a ZrO_2 keramik, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů*, 2010, Brno, Česká republika.

DRDLÍK, D., HADRABA, H., CHLUP, Z., CIHLÁŘ, J., Studium přípravy a tepelného zpracování keramických částicových kompozitů na bázi Al_2O_3 a w-SiC, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů*, 2011, Brno, Česká republika.

DRDLÍK, D., CIHLÁŘ, J., CIHLÁŘOVÁ, Z., HADRABA, H., Studium přípravy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminátů z kyselých a zásaditých bezvodých isopropanolových suspenzí pomocí EPD, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů*, 2012, Brno, Česká republika.

Mezinárodní konference

DRDLIK, D., HADRABA, H., Influence of internal stresses on strength of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / t- ZrO_2 microlaminate, workshop RP DEMATEN, June 2010, Ouranopoli, Greece.

DRDLIK, D., HADRABA, H., MACA, K., PUCHY, V., CIHLAR, J., Shaping of advanced ceramic materials by electrophoretic deposition, final workshop RP DEMATEN, March 2011, Brno, Czech Republic.

DRDLIK, D., CIHLAR, J., CIHLAROVA, Z., HADRABA, H., The effect of acids and bases on the electrophoretic deposition of alumina and zirconia particles in isopropanol, E-MRS Fall Meeting, 2012, Warsaw, Poland.

DRDLIK, D., BARTONICKOVA, E., HADRABA, H., CIHLAR, J., Influence of anionic stabilization of alumina particles in 2-propanol medium on the electrophoretic deposition and mechanical properties of deposits, *Fractography*, 2013, Smolenice, Slovakia.

Publikace

HVIZDOS, P., PUCHY, V., DRDLIK, D., CIHLAR, J., Mechanical and tribological properties of Al₂O₃-ZrO₂ based composites prepared by EPD, *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 507, pp. 191.

HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I., CIHLAR, J., Laminated alumina/zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, pp. 2053.

HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I., Control of electrophoretic deposition kinetics for preparation of laminated alumina/zirconia ceramic composites, *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 507, pp. 209.

CHLUP, Z., HADRABA, H., SLABAKOVA, L., DRDLIK, D., DLOUHY, I., Fracture behaviour of alumina and zirconia thin layered laminate, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, pp. 2057.

CHLUP, Z., HADRABA, H., DRDLIK, D., MACA, K., DLOUHY, I., Development of internal stresses in alumina-zirconia laminates, *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 507, pp. 221.

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. 2305.

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.

DRDLIK, D., BARTONICKOVA, E., HADRABA, H., CIHLAR, J., Influence of anionic stabilization of alumina particles in 2-propanol medium on the electrophoretic deposition and mechanical properties of deposits, *zasláno do J Eur Ceram Soc*

PŘÍLOHY

HVIZDOS, P., PUCHY, V., DRDLIK, D., CIHLAR, J., Mechanical and tribological properties of Al₂O₃-ZrO₂ based composites prepared by EPD, *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 507, pp. 191.

HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I., CIHLAR, J., Laminated alumina/zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, pp. 2053.

HADRABA, H., DRDLIK, D., CHLUP, Z., MACA, K., DLOUHY, I., Control of electrophoretic deposition kinetics for preparation of laminated alumina/zirconia ceramic composites, *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 507, pp. 209.

CHLUP, Z., HADRABA, H., SLABAKOVA, L., DRDLIK, D., DLOUHY, I., Fracture behaviour of alumina and zirconia thin layered laminate, *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, pp. 2057.

CHLUP, Z., HADRABA, H., DRDLIK, D., MACA, K., DLOUHY, I., Development of internal stresses in alumina-zirconia laminates, *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 507, pp. 221.

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. 2305.

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.