



**HAL**  
open science

# Caractérisation microstructurale et électrique de couches céramiques obtenues par le dépôt électrophorétique (EPD) : Application à la zircone cubique

Antonia Simone

## ► To cite this version:

Antonia Simone. Caractérisation microstructurale et électrique de couches céramiques obtenues par le dépôt électrophorétique (EPD) : Application à la zircone cubique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. Français. NNT : . tel-00813386

**HAL Id: tel-00813386**

**<https://theses.hal.science/tel-00813386>**

Submitted on 15 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

Presentée par

**Antonia SIMONE**

Pour obtenir le titre de Docteur

en GENIE DE PROCEDES  
Et en SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
et du Politecnico di Torino

***Caractérisation microstructurale et électrique de couches céramiques obtenues  
par le dépôt électrophorétique (EPD):  
application à la zircone cubique***

Soutenue le 23 janvier 2004

**Composition du jury:**

Rapporteurs	C.ESNOUF A.PRIOLA	Professeur (INSA de Lyon) Professeur (Politecnico di Torino)
Co-Directeurs	C.PIJOLAT L.MONTANARO	Professeur (EMSE) Professeur (Politecnico di Torino)
Examineurs	J-P.VIRICELLE A.NEGRO	Ingénieur de Recherche (EMSE) Professeur (Politecnico di Torino)
Invité	G.FANTOZZI	Professeur (INSA de Lyon)

---

**Laboratoire de recherche**

Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica del Politecnico di Torino  
Département Science des Processus Industrielle et Naturels, Centre MICC de L'Ecole des Mines  
de Saint-Etienne

**THESE**

Presentée par

**Antonia SIMONE**

Pour obtenir le titre de Docteur

en GENIE DE PROCEDES

Et en SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
et du Politecnico di Torino

***Caractérisation microstructurale et électrique de couches céramiques obtenues  
par le dépôt électrophorétique (EPD):  
application à la zircone cubique***

Soutenue le 23 janvier 2004

**Composition du jury:**

Rapporteurs	C.ESNOUF	Professeur (INSA de Lyon)
	A.PRIOLA	Professeur (Politecnico di Torino)
Co-Directeurs	C.PIJOLAT	Professeur (EMSE)
	L.MONTANARO	Professeur (Politecnico di Torino)
Examineurs	J-P.VIRICELLE	Ingénieur de Recherche (EMSE)
	A.NEGRO	Professeur (Politecnico di Torino)
Invité	G.FANTOZZI	Professeur (INSA de Lyon)

---

**Laboratoire de recherche**

Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica del Politecnico di Torino  
Département Science des Processus Industrielle et Naturels, Centre MICC de L'Ecole des Mines  
de Saint-Etienne

*Ce travail a été effectué au groupe STEPS du département de Sciences des Matériaux et de Génie Chimique du Politecnico de Torino . Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Negro et Mme le Professeur Montanaro pour leur encadrement tout au long de cette thèse et pour avoir été guidée avec compétence .*

*J' exprime la même reconnaissance à M. le Professeur Pijolat pour m' avoir accueillie dans le laboratoire du groupe MICC au centre SPIN de l' Ecole des Mines de St .Etienne . J' ai aussi bénéficié de la gentillesse tout l' équipe et en particulier je tiens à remercier David, Marc et Béatrice pour avoir rendu agréable le temps de mon séjour.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur Priola du Politecnico de Torino ainsi que M. le Professeur Esnouf de l' Insa de Lyon qui m' ont fait l' honneur d' être les rapporteurs de ce travail.*

*Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance pour leur participation à mon jury à M. Viricelle et à M. le Professeur Fantozzi de l' INSA de Lyon que je remercie en plus pour m' avoir bien accueillie dans le laboratoire du Groupe GEMPPM de l' INSA de Lyon où une part très importante de ce travail a été conduite.*

*Un grand merci à toute mon groupe de travail de ces années d' études au Politecnico pour m' avoir donné amitié et bonne humeur et pour avoir rendu l' ambiance de travail aussi riche sur le plan professionnel que sur le plan humain.*

## Introduzione

La possibilità di rivestire le superfici ha consentito di donare loro proprietà particolari e ne ha incrementato il tempo di vita. Per questa ragione, negli ultimi tempi, la ricerca si è votata sia all'ottenimento di rivestimenti con particolari proprietà, talvolta anche uniche, sia allo sviluppo di metodologie di produzione che garantissero elevata qualità e facilità di produzione.

Tuttavia, l'abbinamento di una elevata qualità del deposito a costi di produzione compatibili con la produzione di massa difficilmente si realizza nella stessa tecnica di deposizione.

In quest'ottica la deposizione elettroforetica (*electrophoretic deposition, EPD*) si presenta come una valida risposta a queste esigenze. È una tecnica versatile con notevoli potenzialità e con un facile trasferimento alla produzione industriale.

In questa tesi di dottorato l'EPD è stata impiegata per ottenere film a base di zirconia drogata con ittria da utilizzarsi come elettrolita solido nelle pile a combustibile solido "*solid oxide fuel cell*" (SOFC).

Le celle a combustibile ("*fuel cells*") si collocano nel panorama dei sistemi di produzione energetica come uno dei più innovativi e potenziali. Il punto di forza delle *fuel cells* consiste nell'elevata efficienza di conversione elettrochimica. Inoltre, la ridotta produzione di inquinanti di scarico, la possibilità di applicazione nella cogenerazione, la costruzione modulare, l'alta efficienza anche a carico parziale, l'ingombro ridotto fanno sì che la *fuel cells* siano un modo nuovo di pensare e produrre energia elettrica.

Ad oggi esistono quattro tipi di celle a combustibile: quelle che utilizzano elettroliti ossidici solidi vengono denominate "*SOFC*". Tali pile presentano il tasso di conversione più elevato; per questo, sono oggetto di intensa ricerca. Uno dei punti più dibattuti è come migliorare le prestazioni dell'elettrolita solido, solitamente costituito da zirconia ittriata, soprattutto attraverso un adeguato sviluppo microstrutturale ed il controllo dello spessore del film. In altre casi, invece, si propone l'uso di elettroliti alternativi quali  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  drogata con calcia e/o ittria,  $\text{ZrO}_2$  drogata con scandia,  $\text{LaGaO}_3$  o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Nell'ambito di una composizione tradizionale dell'elettrolita solido, quindi a base di YSZ, l'EPD può essere utilizzata per perseguire tale miglioramento prestazionale in quanto essa garantisce l'ottenimento di film a spessore controllato e di elevata qualità. Per questo motivo è stata investigata nel corso dell'attività di questa tesi di dottorato, che è strutturata nei seguenti 5 Capitoli.

Nel Capitolo 1 si fornisce una panoramica sui vari tipi di rivestimenti atti a conferire specifiche proprietà ai componenti, con particolare attenzione all'uso della zirconia drogata all'8% molare di ittria, come elettrolita solido nel campo delle pile a combustibile solido (SOFC).

L'attenzione è stata focalizzata anche sulle metodologie di deposizione, commentandone criticamente, per ognuna, vantaggi e svantaggi, al fine di illustrare chiaramente le motivazioni che hanno spinto ad approfondire la deposizione elettroforetica (*Electrophoretic deposition, EPD*) che viene pertanto descritta più in dettaglio, illustrandone anche sinteticamente le molteplici applicazioni.

Dato che una condizione necessaria alla realizzazione di una deposizione elettroforetica è l'ottenimento di una sospensione stabile della polvere ceramica da depositare, il capitolo si completa con una breve trattazione dei fondamenti teorici della stabilità delle sospensioni in mezzo liquido.

Il Capitolo 2 è dedicato alla descrizione delle tecniche strumentali utilizzate per caratterizzare gli strati depositati tramite EPD, al fine di mettere in luce le loro proprietà

microstrutturali ed elettriche. Per questo motivo, sono affrontate più in dettaglio le tecniche di Microscopia Elettronica e di Spettroscopia di Impedenza.

Il Capitolo 3 è dedicato all'attività sperimentale che ha condotto alla messa a punto dell'impianto laboratoriale per la deposizione elettroforetica di polveri ceramiche su supporti conduttori od isolanti. Tale sviluppo è stato dapprima condotto su polveri di mullite, al fine di approfittare del know-how già disponibile nel laboratorio di accoglienza e, in seguito, una volta definita la metodologia di lavoro, l'attività si è focalizzata sulla deposizione di polveri di zirconia ittrata.

In vista dell'ottenimento di strati riproducibili ed a elevata qualità superficiale sono stati ottimizzati i parametri operativi di deposizione concernenti la preparazione di una sospensione stabile, quali concentrazione delle polveri, additivi e mezzi di stabilizzazione ed omogenizzazione.

Il Capitolo 4 concerne lo studio dell'influenza dei parametri cosiddetti "elettrici" quali campo elettrico applicato, superficie attiva alla deposizione e tempo di deposizione, espressi nell'equazione di Hamaker, sugli aspetti "elettroforetici" e microstrutturali dei depositi crudi e trattati termicamente a 1200°C.

La qualità dei depositi, significativamente dipendente da tali parametri, è stata poi correlata alle prestazioni funzionali valutate attraverso una caratterizzazione elettrica di base, condotta presso i laboratori del centro SPIN dell'Ecole des Mines di St.Etienne (France) nell'ambito della co-tutela di tesi di Dottorato.

Lo studio delle proprietà elettriche è stato condotto tramite la Spettroscopia di Impedenza, i cui fondamenti teorici e le metodologie sperimentali di misura sono ormai solidamente consolidati per la caratterizzazione di componenti massivi. Le problematiche relative alla trasposizione di questa tecnica alla caratterizzazione di materiali sotto forma di film hanno richiesto un lavoro preliminare di messa a punto delle procedure e del sistema di misura.

Questo lavoro, seppure oneroso, ha nel seguito permesso il confronto fra le proprietà elettriche di depositi elettroforetici e di film spessi serigrafici.

La collaborazione con il gruppo CECM (Centre d'études et de caractérisations microstructurales) dell'INSA di Lyon (France) ha permesso di completare la caratterizzazione microstrutturale degli strati elettroforetici chiarendo l'influenza della temperatura di sinterizzazione sulle prestazioni di film ceramici. Tale lavoro, descritto nel Capitolo 5, ha messo in luce l'influenza di ogni tappa del processo elettroforetico, l'interazione potenziale con il supporto a base di  $\alpha$ -allumina ed ha permesso di comprendere i meccanismi responsabili della trasformazione di fase della zirconia osservata durante il trattamento termico.

La tesi si completa, dopo le conclusioni generali, con due appendici; l'appendice A è dedicata alle caratteristiche della zirconia ittrata mentre l'appendice B illustra brevemente, per confronto, la tecnica di deposizione serigrafica.

## **Introduction**

La possibilité de revêtir les surfaces a permis d'offrir à eux des propriétés particulières et il en a éteindré le temps de vie. Pour cette raison, dans les derniers temps, la recherche on a voté tant à l'obtention de revêtements avec des particulières propriétés, parfois même uniques, qu'au développement de méthodologies de production que vont à garantir des élevées qualité et facilité de production.

Toutefois, l'union d'une élevée qualité du dépôt à des coûts de production compatibles avec la production de masse difficilement se réalise dans la même technique de déposition.

Dans cette optique le dépôt par électrophorèse (*electrophoretic deposition, EPD*) se présente comme une valide réponse à ces exigences. Elle est une technique éclectique avec des considérables potentialités et avec un facile transfert à la production industrielle.

Dans cette thèse de doctorat l'EPD a été employée pour obtenir film à base de zircone dopée avec yttrine à s'utiliser comme électrolyte solide dans les piles à combustible solide "*solid oxide fuel cell*" (SOFC).

Les piles à combustible ("*fuel cells*") se placent dans le domaine des systèmes de production énergétique comme un plus innovés et potentiels. Le point de force des *fuel cells* consiste dans la haute efficacité de conversion électro-chimique.

En outre, réduite production de polluants de déchargement, la possibilité d'application dans la cogénération, la construction modulaire, la haute efficacité même à chargement partiel, l'encombre réduit font en sorte que le *fuel cells* soient une mode nouvelle de penser et produire de l'énergie électrique.

A aujourd'hui ils existent quatre types de piles à combustible : celles qui utilisent des électrolytes oxydiques solides sont dénommés "SOFC". Des telles piles présentent le taux de conversion plus élevé ; pour ceci, ils sont objet d'intense recherche. Un des points plus débattus est comme améliorer les prestations de l'électrolyte solide, habituellement constitué de zircone yttrée, surtout à travers développement adapté micro structurel et le contrôle du épaisseur du film. Dans autres cas, par contre, il se propose l'emploi d'électrolytes alternatifs vous quelle  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  dopée avec calcine et/ou yttrine,  $\text{ZrO}_2$  dopée avec scandia,  $\text{LaGaO}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Dans le domaine d'une composition traditionnelle de l'électrolyte solide, donc à base de YSZ, EPD peut être utilisé pour poursuivre telle amélioration des prestations puisqu'elle garantit l'obtention de film à épaisseur contrôlé et d'élévée qualité. Pour ce motif on l'a étudié dans le cours de l'activité de cette thèse de doctorat, qui est structuré dans les suivants 5 Chapitres.

Dans le Chapitre 1 on fournit une panoramique sur les divers types de revêtements aptes à conférer des particulières propriété aux composantes, avec détail attention à l'emploi de la zircone dopée au 8% molaire d'yttrine, comme électrolyte solide dans le champ des piles à combustible solide (SOFC).

L'attention a été focalisée même sur les méthodologies de déposition, en commentant critiquement, pour chacune, les avantages et les désavantages, au fin d'illustrer clairement les motivations qu'elles nous ont fait décidé à approfondir le dépôt par électrophorèse que par conséquent, il est décrit plus en détail, en illustrant même synthétiquement ses multiples applications.

Vu que une condition nécessaire à la réalisation d'un dépôt par électrophorèse est l'obtention d'une suspension stable de la poudre céramique à déposer, le chapitre se complète avec un bref résumé des fondements théoriques de la stabilité des suspensions en moyen liquide.

Le Chapitre 2 est dédiée à la description des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les couches déposées par EPD, au fin de mettre en évidence leurs propriétés microstructurelles et électriques. Pour ce motif, les techniques de Microscopie Electronique et de Spectroscopie d'Impédance sont affrontées plus en détail.

Le Chapitre 3 est dédiée à l'activité expérimentale qui a mené à la mise au point de l'appareillage de laboratoire pour le dépôt par électrophorèse de poudres céramiques sur des supports conducteurs ou isolants. Tel développement a été d'abord mené sur des poudres de mullite, au fin de profiter du know-how déjà disponible dans le laboratoire d'accueil et, en suite, autrefois définie le méthodologie de travail, l'activité s'est focalisée sur la déposition de poudres de zircone yttrée

En vue de l'obtention de couches reproductibles et à d'élévée qualité superficielle ont été optimisés les paramètres opérationnels de déposition concernant la préparation d'une suspension stable, celle concentration des poudres, additifs et moyen d'homogénéisation.

Le Chapitre 4 concerne étudie de l'influence des paramètres soi-disant "électriques" cela champ électrique appliqué, surface active à la déposition et au temps de déposition, exprimés dans l'équation de Hamaker, sur les aspects "électrophorétiques" et microstructuraux des dépôts crus et traités thermiquement à 1200°C.

La qualité des dépôts sont , significativement en fonction de tels paramètres, a été ensuite corrélée aux prestations fonctionnelles évaluées à travers une caractérisation électrique de bas, menée près des laboratoires du centre SPIN de l'Ecole des Mines de St. Etienne (France) dans le cadre de la Co- tutelle de thèse de Doctorat.

L'étude des propriétés électriques a été menée par la Spectroscopie d'Impédance, les fondements théoriques et les méthodologies expérimentaux de mesure maintenant sont solidement consolidées pour la caractérisation de composants massifs. Les problématiques relatives à la transposition de cette technique à la caractérisation de matériels sous forme de film ont demandé un travail préliminaire de mise au point des procédures et du système de mesure.

Ce travail, si toutefois lourde, a , après, permis la comparaison entre les propriétés électriques de dépôts électrophorétiques et de films épais sérigraphiés.

La collaboration avec le groupe CECM (Centre études et de caractérisations microstructurales) de INSA de Lyon (France) a permis de compléter la caractérisation microstructurale des couches électrophorétiques en éclaircissant l'influence de la température de frittage sur les prestations de films céramiques. Tel travail, décrit dans le Chapitre 5, a mis en lumière l'influence de chaque étape du processus électrophorétique, l'interaction potentielle avec les supports à bas de alumine- $\alpha$  et a permis de comprendre les mécanismes responsables de la transformation de phase de la zircone observée pendant le traitement thermique.

La thèse se complète, après les conclusions générales, avec deux annexes; l'appendice A est dédiée aux caractéristiques de la zircone yttrée pendant que l'appendice B illustre brièvement, pour comparaison, la technique de déposition sérigraphique.

# Capitolo 1

## Metodologie di produzione di rivestimenti ceramici e la tecnica di deposizione elettroforetica

### 1.1 Generalità sui rivestimenti ceramici

I componenti strutturali vanno soggetti a vari fenomeni di degrado per usura, corrosione, cicli di fatica elevati, che si manifestano e si propagano a partire dalle superfici più esposte alle condizioni di lavoro variamente aggressive. Di conseguenza, al fine di estendere il loro tempo di vita, è necessario modificare o rivestire la superficie<sup>1</sup>; attraverso questi trattamenti, infatti, si possono conferire a componenti metallici e non metallici proprietà quali più elevata durezza, migliore resistenza all'usura ed alla corrosione, accresciuta resistenza ad ambienti termicamente e/o chimicamente aggressivi, un aspetto esteticamente migliore. Inoltre, per molte applicazioni tecnologiche, le operazioni di rivestimento vengono effettuate per impartire alle superfici proprietà speciali e talora del tutto uniche rispetto alla massa.

### 1.1 Généralités sur les couches céramiques

Les composants structurels sont sujets à divers phénomènes de dégradation par usure ou par corrosion ou bien encore à cause d'un nombre élevé de cycles de fatigue, qui commencent et se propagent à partir des surfaces les plus exposées aux conditions de travail, plus ou moins agressives. Par conséquent pour étendre leur durée de vie il est nécessaire de modifier ou d'en revêtir leur surface<sup>1</sup>; grâce ces traitements, on peut conférer à des composants métalliques ou non des propriétés telles qu'une: une dureté très élevée, une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion, une plus grande résistance à des milieux thermiquement et/ou chimiquement agressifs, un meilleur aspect esthétique. En outre, pour beaucoup d'applications technologiques, les opérations de revêtement sont effectuées pour donner aux surfaces des propriétés spéciales et parfois uniques et originales.

#### 1.1.1 Tipi di rivestimento

Le applicazioni dei rivestimenti sono molteplici:

- meccaniche (anti-attrito, anti-erosione, anti-usura)
- termiche (barriere termiche)
- chimiche (anti-corrosione, ad azione catalitica)
- ottiche (per laser, antiriflesso, filtri solari)
- elettriche (con funzione di conduttori o isolanti)
- mediche (materiali biocompatibili)
- decorative

La scelta dei materiali da usare come rivestimento, a base ceramica, polimerica o metallica, è funzione del tipo di applicazione richiesta.

I rivestimenti sono solitamente complessi, prevedendo talora l'interposizione, tra lo strato esterno (*Top Coat*) ed il substrato, di uno o più strati intermedi (*Bond Coat*), la cui funzione è di favorire una buona adesione fra rivestimento e substrato, ad esempio agendo come ammortizzatore delle differenze tra i coefficienti di dilatazione termica che possono indurre delaminazione all'interfaccia. Il *Bond Coat* ha talora lo scopo di evitare anche interazioni chimiche e modificazioni strutturali indesiderate all'interfaccia.

I rivestimenti forniscono al materiale di substrato comportamenti particolari in base sia alla funzionalità da esplicare sia all'ambiente in cui lavorano.

Per questo non è possibile operare una classificazione netta fra i vari rivestimenti, in quanto essi possono partecipare a modificare più proprietà contemporaneamente. Ad esempio, essi possono fungere sia da barriere termiche (*thermal barrier coatings, TBC*) sia da barriere ambientali (*environmental barrier coatings, EBC*) nei confronti degli ambienti aggressivi di lavoro, in condizioni nelle quali possa instaurarsi corrosione a caldo. D'altro canto, per esempio, uno strato sottile anticorrosivo può essere facilmente rimosso in condizioni logoranti ad usura<sup>1</sup>.

In generale i materiali ceramici possiedono proprietà in termini di stabilità termica, resistenza alla corrosione ed all'usura maggiori di quelle dei materiali metallici. Ricordiamo, infatti, che i metalli comunemente impiegati per applicazioni tecnologiche non possono in genere operare a temperature superiori a 1000°C, pena il loro deterioramento, e che i metalli refrattari presentano un'inadeguata resistenza chimica.

Il rivestimento ceramico viene solitamente applicato su superfici metalliche, ma talora anche a materiali ceramici dei quali si vogliono modificare le proprietà superficiali, senza rinunciare alle proprietà di massa. Un esempio è rappresentato dal rivestimento a base di  $ZrSiO_4$  o di mullite su SiC per modificarne l'emissività superficiale<sup>2</sup>.

La Figura 1.1 mostra gli intervalli di stabilità in temperatura ed all'ossidazione dei principali materiali di alta tecnologia, progettati per specifiche funzioni. È facilmente notabile come il miglior compromesso tra la resistenza meccanica e le condizioni estreme di lavoro sia raggiunto dai materiali ceramici<sup>3</sup>.

I ceramici avanzati possono essere distinti in ceramici ossidici e non ossidici; in Tabella 1.1 sono sinteticamente ricordate le caratteristiche dei più importanti, limitatamente al settore di applicazione oggetto di questa tesi.

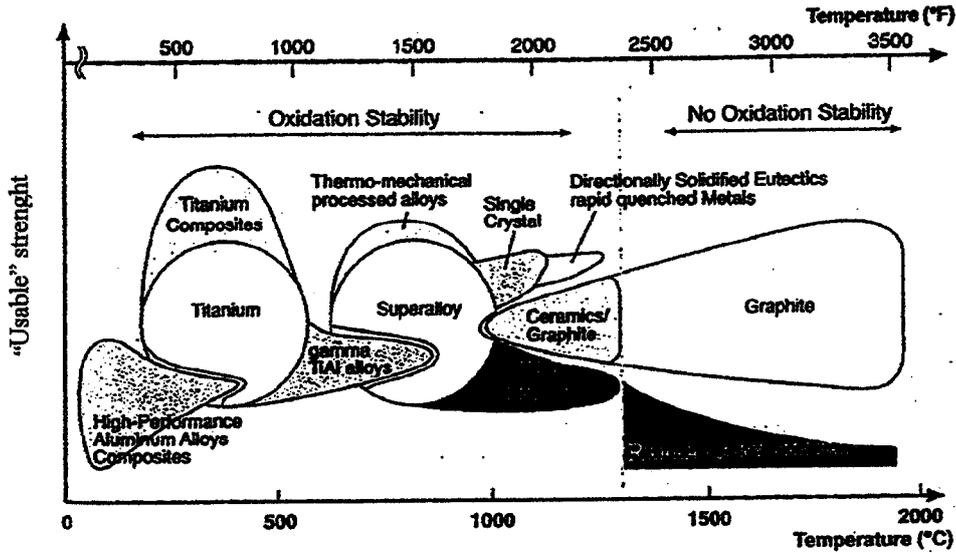


Figura 1.1 Intervallo di stabilità in temperatura ed all'ossidazione di alcuni materiali avanzati <sup>3</sup>

Tabella 1.1. Proprietà dei principali ceramici usati come rivestimenti <sup>4</sup>

<i>Ceramici ossidici</i>		<i>Ceramici non ossidici</i>	
<i>ossido</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Non ossido</i>	<i>Proprietà</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resistenza alle alte T, alla corrosione, all'usura	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Elevata tenacità a frattura, elevata resistenza meccanica, eccellente resistenza allo shock termico, resistenza all'usura
ZrO <sub>2</sub>	Elevata tenacità a frattura, isolamento termico	BN esagonale	Resistenza alla corrosione, lubrificante solido, eccellente resistenza allo shock termico
cordierite	Basso coefficiente di espansione termica, isolamento termico, eccellente resistenza allo shock termico	BN cubico	Durezza elevatissima, eccellente conduttività termica
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Basso coefficiente di espansione termica, isolamento termico, eccellente resistenza allo shock termico	AlN	Resistenza alle alte T, elevata conduttività termica
mullite	Resistenza alla alta T ed alla corrosione	SiC	Resistenza alle alte T, alla corrosione ed all'usura, elevata conduttività termica
Compositi ossido/ossido	Elevata tenacità a frattura, elevata resistenza meccanica	C (grafite)	Resistenza alle alte T, alla corrosione, eccellente lubrificante solido
		C (diamante)	Durezza elevatissima, eccellente conduttività termica
		Compositi non ossido/non ossido	Elevata tenacità a frattura, elevata resistenza meccanica

1.1.2 Tecniche di deposizione di rivestimenti

Le tecniche di deposizione di rivestimenti sono molteplici e dipendono dal tipo di materiale da depositare, dalla natura del substrato, dagli spessori desiderati, dalle applicazioni previste.

Le varie tecniche utilizzate possono essere classificate, in funzione della modalità di deposizione, in tecniche per:

- Via chimica o elettrochimica
- Via ionica
- Via fisica o chimico-fisica
- Via termica
- Via sol-gel
- Via elettrodeposizione

Nelle tecniche per via chimica e elettrochimica possono essere individuate metodologie comuni quali la fosfatazione, la cromatazione per strati di conversione, la deposizione di ossidi metallici, tra le quali una delle più note è l'anodizzazione delle leghe di Al che permette lo sviluppo di uno strato protettivo di  $Al_2O_3$ , avendo posto il componente metallico come anodo in un'opportuna cella elettrolitica.

Tra le tecniche per via ionica possiamo citare l'implantazione ionica (*Ion implantation* o rivestimento sotto vuoto). Essa viene utilizzata per rivestimenti inorganici, soprattutto in campo aerospaziale, dove è richiesta la presenza di una ridotta zona modificata e di uno strato intermedio, in modo tale che vi sia un passaggio graduale fra le proprietà del rivestimento e quelle del substrato.

Ioni di metalli o metalloidi, pari a  $10^6-10^7$  ioni/cm<sup>2</sup>, vengono implantati sulla superficie da rivestire, per produrre spessori di rivestimento dell'ordine di 50-100 nm<sup>5</sup>.

In Figura 1.2 si presenta uno schema di un apparato per implantazione ionica.

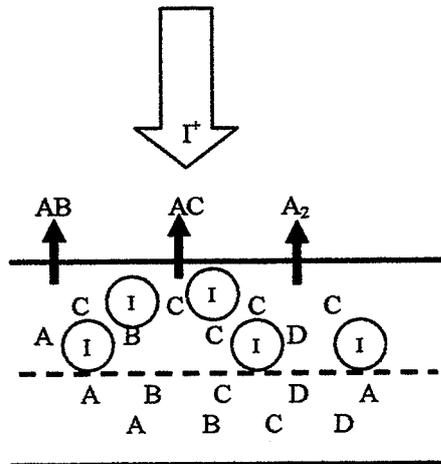


Figura 1.2 Schema della implantazione ionica: gli ioni  $I^+$  penetrano attraverso la superficie, liberando talora specie volatili ( $AB, BC, A_2$ )<sup>3</sup>

Le tecniche per via fisica e chimico-fisica più note sono la deposizione fisica in fase vapore (*Physical Vapor Deposition, PVD*) e la deposizione chimica in fase vapore (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) e le loro varianti.

Nella PVD, il materiale da depositare viene preventivamente vaporizzato in opportuni ambienti e fatto condensare sui substrati freddi per ottenere il rivestimento.

Si possono depositare rivestimenti su forme autoportanti e lo spessore dei depositi può variare da frazioni di nanometro a diversi micron. E' una tecnica versatile adatta a materiali inorganici, metalli, leghe, composti puri e miscele.

Esistono differenti tecnologie PVD; una delle più note è l'atomizzazione sotto vuoto (*Sputtering*) di ossidi ceramici (Figura 1.3).

Atomi, ioni, piccole molecole sono espulse da una o più superfici target<sup>6</sup> dopo bombardamento e viaggiano attraverso il flusso di gas fino al substrato dove si depositano.

È la tecnica ideale per controllare la crescita di strutture non in equilibrio quali ad esempio fasi ceramiche con punti di fusione prossimi alla temperatura ambiente oppure metastabili, strati di ceramici nanostrutturati e strutture ceramico-metallo<sup>1</sup>.

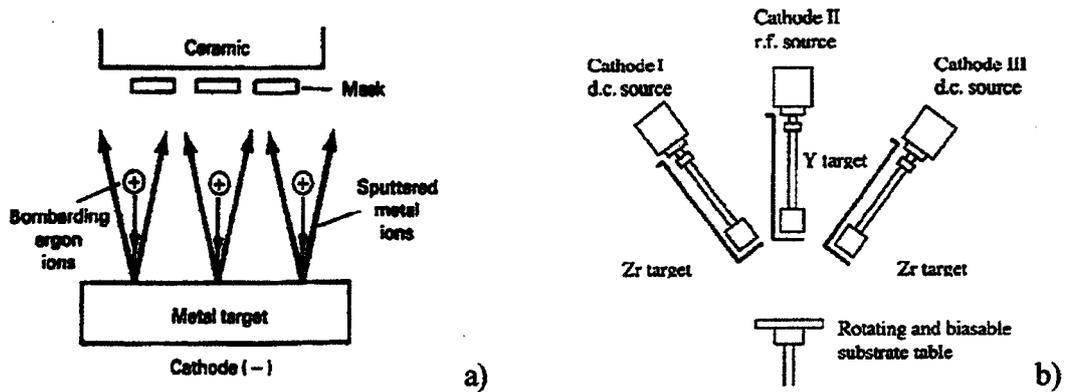


Figura 1.3 Schema della tecnica sputtering: a) con una superficie target<sup>6</sup>, b) con più superfici target<sup>7</sup>

Nella tecnologia CVD un film solido è depositato su un substrato a partire da una miscela di gas (precursori) attraverso reazioni chimiche che si manifestano in fase gassosa.

Il prodotto di reazione condensa sul substrato da rivestire dando vita ad uno strato di natura ceramica o metallica (Figura 1.4).

A seguito di queste reazioni si origina, infatti, un componente non volatile che condensa sul substrato. Una reazione tipo è rappresentata dalla deposizione CVD di allumina (equazione.1.1):

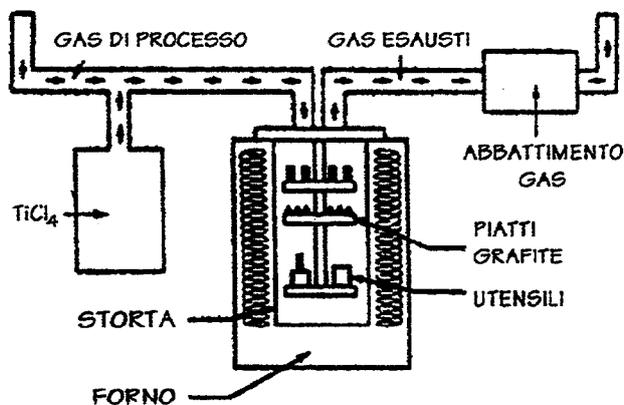
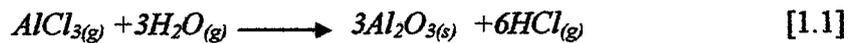


Figura 1.4 Schema di un impianto CVD<sup>6</sup>

Alle metodologie per via termica fanno riferimento moltissime tecniche diverse. In questa sezione si approfondiranno principalmente le tecniche *Thermal Spray* e la sintesi ad alta temperatura (*Self-propagating High Temperature Synthesis, SHS*)

I processi *thermal spray* comprendono un gruppo di tecniche in cui una sorgente calda converte materiali metallici o non metallici nello spray di particelle fuse o semifuse che si depositano sul substrato. I materiali scelti non devono decomporsi alle temperature richieste<sup>§</sup>.

Le tecniche di spruzzatura termica permettono di rivestire parti metalliche da impiegarsi ad alta temperatura ed in ambienti aggressivi con materiali ceramici refrattari e resistenti alla corrosione<sup>§</sup>. Tali rivestimenti comportano la risoluzione di due problemi non facili, quali l'aderenza tra ceramico e metallo e la compattezza e la non permeabilità ai gas del rivestimento.

Il primo problema è volto a minimizzare gli effetti del diverso coefficiente di dilatazione termica fra ceramico e metallo; per superare il secondo, si deve pervenire al controllo della microstruttura del rivestimento al fine di renderlo non permeabile ai gas.

La Tabella 1.2 mostra le funzioni ed applicazioni dei metodi di rivestimento ottenuti tramite *Thermal Spray*.

Tabella 1.2 Funzioni ed applicazioni dei *Thermal Spray coatings*<sup>§</sup>

Funzioni	Applicazioni	Rivestimento
Resistenti all'usura: ✓ usura adesiva ✓ usura abrasiva ✓ usura per fatica ✓ erosione	Cuscinetti, fasce elastiche, cuscinetti per presse idrauliche Guide per barre, camme, motori a getto, anelli d'usura Pompe per slurry, dissipatore per gas esausti, Camera a polvere	Ossido di Cr, Babbitt <sup>°</sup> , acciaio al C Carburo di W, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , acciaio Carburo di W, leghe Ni-Cu-In, carburo di Cr Carburo di W, Stellite <sup>§</sup>
Resistenti al calore	Camere termiche, gas turbine, canali per gas esausti	PSZ
Resistenti all'ossidazione	Marmitte di scarico gas, apparecchi termici, valvole	Al, Hastelloy*
Resistenti alla corrosione	Pompe, contenitori di stoccaggio, contenitori per trasporto cibo	Acciaio inox 316, Al, Inconel <sup>#</sup> , Hastelloy*
Conduktività elettrica	Contatti elettrici, connettori di terra	Cu
Resistenza elettrica	Tubi isolanti, punte per saldatura Rulli per stampaggio, cuscinetti passanti	Allumina Acciai al C, acciaio inox

<sup>§</sup> Deloro-Stellite Co

\*Haynes International Co.

<sup>#</sup> Inco Alloys International

<sup>°</sup> lega a base di Sn

Le varie tecniche sono caratterizzate dal tipo di sorgente usata, di cui le prime due sono le più comuni:

- A fiamma
- A plasma
- A arco
- A denotazione

Nella spruzzatura a fiamma (*gas flame spray*) il materiale da spruzzare è fuso o semifuso da una fiamma (che usa comunemente gas combustibile, solitamente acetilene in presenza di ossigeno) e depositato con l'ausilio di aria compressa. Si possono anche utilizzare precursori in soluzione del rivestimento che sono pirolizzati dal calore della fiamma per produrre specie

reattive intimamente miscelate. Le principali caratteristiche della *flame spray* possono essere così sintetizzate:

- temperatura di fiamma <math>< 2850^{\circ}\text{C}</math>
- velocità di spruzzo non elevata
- bassa adesione e coesione fra rivestimento-substrato
- alta temperatura del substrato
- tecnologia semplice
- qualità dei rivestimenti bassa a causa dell'alta porosità

Il *plasma spraying* usa un gas ionizzato (plasma, che può essere generato tramite arco, radiofrequenze) che può raggiungere temperature molto elevate nell'ordine dei  $10000^{\circ}\text{C}$  e le sue caratteristiche principali sono:

- elevata T delle particelle spruzzate
- alta velocità delle particelle
- elevata coesione substrato-rivestimento
- elevata densità
- bassa produttività
- alti costi
- elevato inquinamento acustico
- possibilità di depositare anche su materiali bassofondenti

Le particelle, che si trovano allo stato fuso, incontrando la superficie fredda del substrato<sup>8</sup> (in quanto solo una piccola parte del calore del plasma è trasferito al substrato), vi aderiscono immediatamente. La porosità del rivestimento è dell'ordine del 5-20% ed è solitamente maggiore quando le polveri sono solo parzialmente fuse per azione del plasma.

Per esempio un TBC costituito da zirconia cubica stabilizzata con ittria (*yttria stabilized zirconia, YSZ*) (0.6mm) e da una lega Ni-Co-Cr-Al-Y, quale *bond coat* (0.15 mm) su substrati di una superlega (Inconel 617) possiede una porosità variabile fra 13-17%<sup>7</sup>.

La Figura 1.5 schematizza la microstruttura di un TBC ottenuto per plasma spraying; si nota la presenza di pori, particelle parzialmente fuse, cricche, spruzzi ("*splats*")<sup>9</sup>.

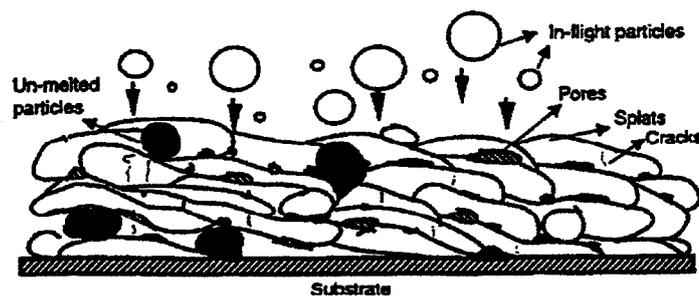


Figura 1.5 Schema della microstruttura di un TBC ottenuto per plasma spraying<sup>9</sup>

I gradienti di temperatura fra substrato e rivestimento sono piuttosto marcati e possono dare origine a sollecitazioni residue e conseguente formazione di microcricche; in questo caso al fine di evitare delaminazione all'interfaccia debbono essere usati opportuni strati intermedi di *bond coat*<sup>6</sup>.

Quando le particelle da depositare sono metalli o leghe, è possibile che in parte siano presenti in forma ossidata e la percentuale di ossidazione dipende fortemente dalle condizioni di processo<sup>8</sup>.

Inoltre, come già accennato, le caratteristiche di uno strato depositato tramite plasma sono controllate in maniera decisiva dai parametri operativi che debbono essere ottimizzati in funzione del materiale prescelto (es. corrente, voltaggio, flusso dei gas primari e secondari, composizione del flusso di gas inerte, distanza dalla superficie del campione, etc)<sup>10</sup>.

La Figura 1.6 mostra lo schema di processo per una deposizione per gas flame e plasma spraying.

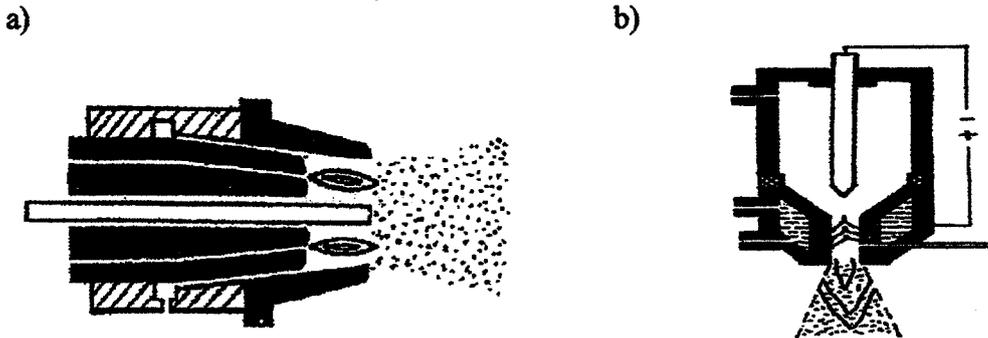


Figura 1.6: Schema della tecnica di spruzzatura assistita da fiamma (a) e plasma (b)<sup>11</sup>

Nella *wire arc spray* il materiale per il rivestimento (sotto forma di un filo) viene fuso grazie alle alte temperature prodotte dallo scocco di una scintilla fra due elettrodi e disperso con un flusso di aria compressa, argon o azoto. L'uso di aria compressa provoca l'ossidazione dei componenti metallici e di conseguenza il rivestimento mostra una percentuale non trascurabile di ossidi metallici. Ciò migliora la durezza e la resistenza del rivestimento ma ne rende più difficile la maneggevolezza.

La velocità di deposizione di questa tecnica è superiore rispetto alle altre ed è funzione della corrente applicata, rendendo il *wire arc spray* relativamente poco oneroso.

Nella *detonation gun* la fusione e la dispersione sul substrato è ottenuta grazie ad una serie intermittente di esplosioni. Le temperature salgono fino a 4000°C ed i rivestimenti prodotti con tale tecnica mostrano eccellente qualità in termini di densità ed adesione ma il processo è molto dispendioso anche perché richiede l'uso di camere di isolamento acustico per limitare i livelli di rumore prodotti che possono superare i 140 decibel.

Nel panorama delle tecniche per via termica anche la SHS gioca un ruolo predominante. In una reazione SHS la miscela delle polveri reagenti è pressata in pastiglia con una certa densità e successivamente sottoposta all'azione del calore fino al punto di ignizione della miscela, innescando una reazione esotermica (solitamente la riduzione, per azione di un agente riducente, in questo caso C, di una polvere metallica in presenza di ossidi)(eq.1.2):



Il profilo termico di una reazione SHS in funzione del tempo e quindi dell'avanzamento del fronte di reazione è presentato nella Figura 1.7, dove  $T_0$  rappresenta la temperatura ambiente,  $T_{ig}$  la temperatura di ignizione e  $T_c$  la temperatura di combustione. L'ignizione può essere provocata da una sorgente di calore, quale l'incandescenza di una resistenza metallica, l'energia di un fascio laser, lo scocco di arco elettrico.

La SHS consente di ottenere sia rivestimenti spessi nell'ordine di 1 mm sia film sottili<sup>1</sup>.

I prodotti della reazione esotermica sono molto porosi, in quanto raggiungono solitamente appena il 50% della densità teorica. Per ottenere la loro densificazione completa bisogna ricorrere a tecniche quali la pressatura a caldo (HIP).

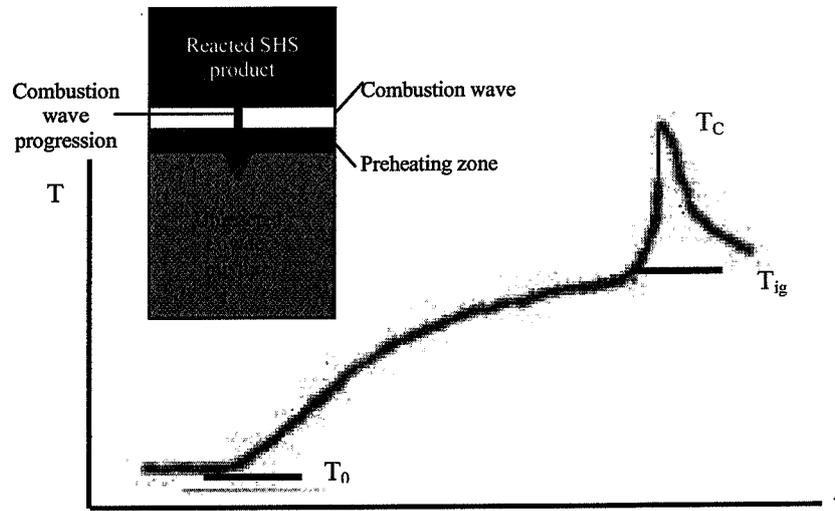


Figura 1.7 Profilo termico di una reazione SHS,  $T_0$  rappresenta la temperatura ambiente,  $T_{ig}$  la temperatura di ignizione e  $T_c$  la temperatura di combustione<sup>1</sup> e particolare dello schema della sintesi<sup>12</sup>

Le tecniche via sol-gel possono essere usate, con successo per ottenere rivestimenti. La formazione del deposito avviene per polimerizzazione molecolare di opportuni composti organometallici (Figura 1.8).

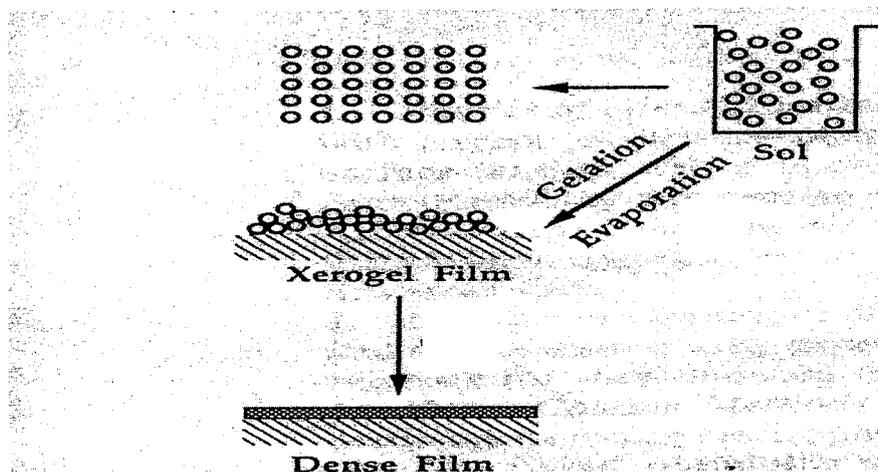
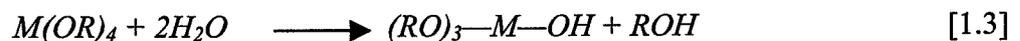


Figura 1.8 Schema della produzione di rivestimenti via sol-gel<sup>13</sup>

I precursori organometallici più comunemente usati sono gli alcossidi di formula  $M(OR)_m$ . A contatto con l'acqua gli alcossidi subiscono idrolisi (con formazione di sol, sospensioni colloidali stabili) secondo la reazione (1.3):



Successivamente avviene la condensazione delle unità idrolizzate in catene polimeriche a ponti di ossigeno (formazione del gel) secondo la reazione (1.4):



A seguito di gelificazione in situ, ovverosia sul substrato, il deposito superficiale viene sottoposto a trattamenti termici per ottenere un rivestimento poroso, detto xerogel. Gli xerogel hanno solitamente porosità dell'ordine del 50-70%, il diametro dei pori è compreso fra 1-50 nm e l'area superficiale specifica spesso eccede i 100m<sup>2</sup>/g. Questo film può essere ulteriormente trattato termicamente fino a produrre un deposito denso.

La tecnica sol-gel consente di preparare rivestimenti con una grande varietà composizionale e microstrutturale: le limitazioni risiedono nel fatto che lo spessore raramente eccede il micron senza fessurazioni. Inoltre si possono formare fasi metastabili indesiderate durante il riscaldamento e le sospensioni usate per realizzare il rivestimento possono cambiare la loro stabilità con il tempo e con l'esposizione agli agenti atmosferici<sup>1</sup>. La deposizione può avvenire essenzialmente con tre metodologie:

#### a) Dip coating

Il substrato è immerso e successivamente estratto dal sol, a velocità controllata. Per reazione con l'umidità dell'ambiente avviene la gelificazione del deposito. Il processo comprende 5 stadi schematizzati in Figura 1.9: immersione, start-up, deposizione, drenaggio ed evaporazione dei solventi organici. La fase di evaporazione è in genere contemporanea alle altre fasi.

Il processo per dipping può essere sviluppato in continuo. In tal caso si tratta di un processo semplificato perché elimina la fase di start-up e restringe i tempi del drenaggio. Consente di ottenere spessori dell'ordine dei 100nm su superfici non porose. E' possibile un controllo abbastanza rigido dello spessore del rivestimento in quanto esso varia linearmente con la velocità di estrazione<sup>6</sup>. Lo spessore del rivestimento  $H$  dipende dalla velocità di estrazione  $v$  secondo l'equazione (1.5):

$$H = K(v\eta_{sol}/D_{sol})^{0.5} \quad [1.5]$$

dove  $K$  è una costante che dipende dall'angolo della superficie,  $\eta_{sol}$  e  $D_{sol}$  sono rispettivamente la viscosità e la densità del sol.

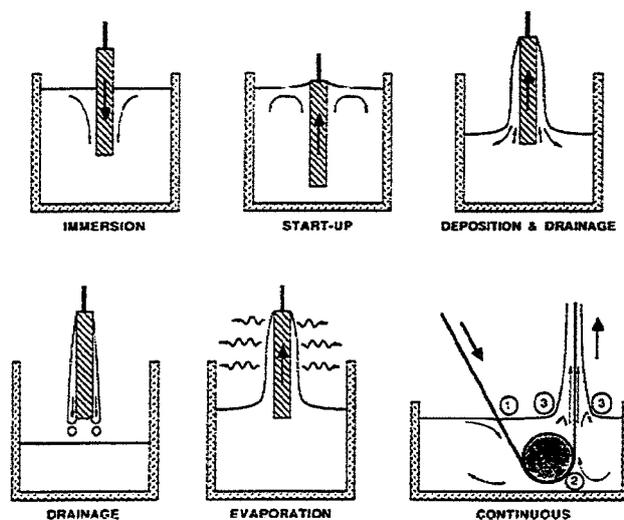


Figura 1.9 Schema della tecnica di dip-coating<sup>13</sup>

### b) Spin coating

Il substrato è messo in rotazione ed il sol viene ripartito grazie all'azione centrifuga indotta. In questo modo è possibile rivestire un solo lato per volta del substrato. Anche questa tecnica comprende 4 fasi: deposizione, spin-on, spin-off ed evaporazione (Figura 1.10). Uno dei vantaggi dello spin coating è rappresentato dall'uniformità dello spessore depositato.

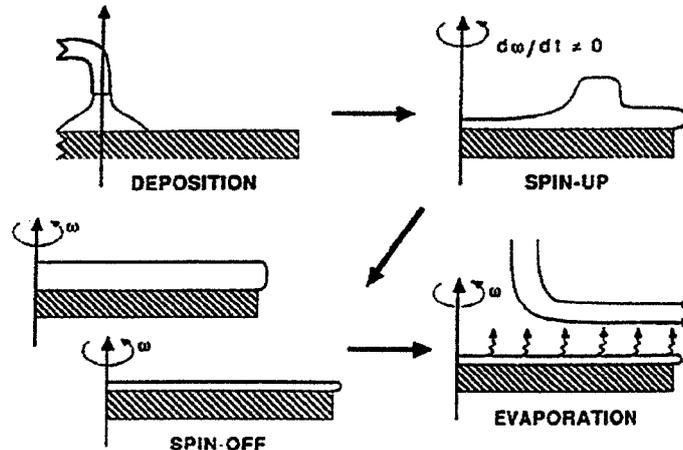


Figura 1.10 Schema della tecnica *spin coating* (A) <sup>13</sup>

### c) Spraying

Il sol viene spruzzato sulla superficie da rivestire che può essere anche fatta ruotare per aumentare l'omogeneità del deposito (Figura 1.11).

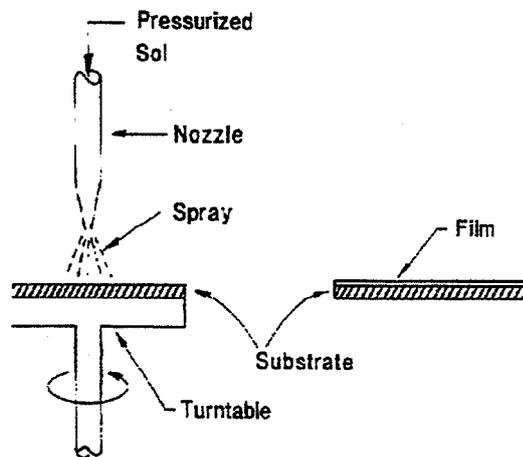


Figura 1.11 Schema di un processo di spraying <sup>6</sup>

L'elettrodeposizione di film ceramici consente di ottenere la formazione di strati uniformi anche su substrati di forma irregolare o di depositare selettivamente solo su alcune aree del substrato; inoltre permette di mantenere il controllo dello spessore del film e della velocità di deposizione, non richiede materiali o apparecchiature costosi e può sostenere facilmente la trasformazione da metodologia di laboratorio a quella su scala industriale.

Comprende essenzialmente due tecniche, riconducibili entrambe alla migrazione delle particelle cariche sotto l'azione di un campo elettrico: la deposizione elettrolitica (*electrolytic*

deposition, ELD), in cui si usano soluzioni di sali metallici e la deposizione per elettroforesi (electrophoretic deposition, EPD), in cui si usano sospensioni di particelle ceramiche<sup>14</sup>.

Le differenze fra le due tecniche, schematizzate in Figura 1.12, sono illustrate nella Tabella 1.5.

Tabella 1.5 Tabella riassuntiva delle differenze fra deposizione elettroforetica e elettrolitica<sup>14</sup>

	<i>Deposizione elettroforetica (EPD)</i>	<i>Deposizione elettrolitica (ELD)</i>
<i>Sistema disperdente</i>	sospensioni	Soluzioni
<i>Specie in movimento</i>	particelle	Ioni o complessi
<i>Reazioni all'elettrodo</i>	nessuna	Elettrogenazione di OH <sup>-</sup> e neutralizzazione
<i>Liquido disperdente preferenziale</i>	Solvente organico	Solventi misti (acqua-organico)
<i>Conduttività richiesta</i>	bassa	alta
<i>Velocità di deposizione</i>	1-10 <sup>3</sup> μm/min	10 <sup>-3</sup> -1 μm/min
<i>Spessore del deposito*</i>	1-10 <sup>3</sup> μm	10 <sup>-3</sup> -10 μm
<i>Uniformità del deposito°</i>	Limitato dalla taglia delle particelle	Scala mm
<i>Stechiometria del deposito</i>	Controllato dalla stechiometria delle polveri usate per la deposizione	Può essere controllato dalla presenza di precursori

\* Controllato dalla variazione di tempo di deposizione, voltaggio o densità di corrente

° Controllato dal campo elettrico

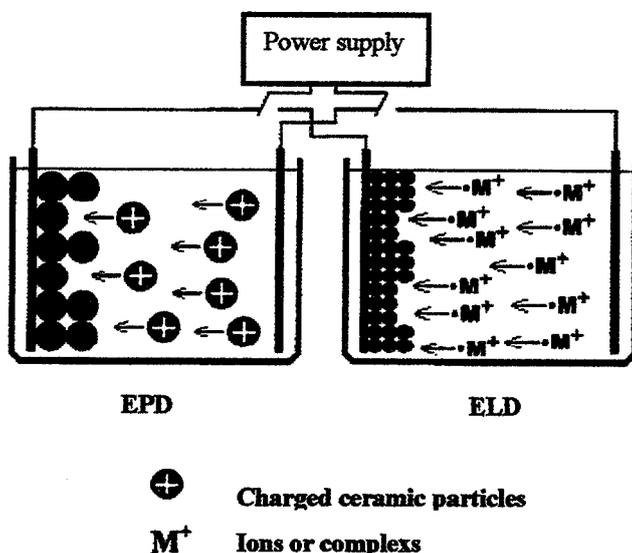
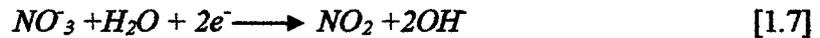


Figura 1.12 Confronto fra il meccanismo della deposizione elettroforetica(EPD), dato dal movimento di particelle cariche e coagulazione, e quello della deposizione elettrolitica (ELD), dato da movimento ed idrolisi degli ioni presenti (M<sup>+</sup>)<sup>15</sup>

La deposizione elettrolitica, anodica o catodica, è caratterizzata dalla presenza di reazioni all'elettrodo. Nel processo catodico gli ioni metallici sono idrolizzati dalla base elettrogenata per poter formare depositi di ossidi, perossidi, idrossidi sul substrato catodico. La base può

essere elettrogenata attraverso diverse reazioni<sup>14,15</sup>, le più comuni delle quali sono riportate nelle equazioni.(1.6-1.8):



Le reazioni di idrolisi portano all'accumulo di particelle colloidali nei pressi dell'elettrodo.

La ELD catodica è governata dalle leggi di Faraday per cui la percentuale di materiale depositato può essere controllata variando tempo di deposizione o densità di corrente.

Rispetto all'EPD è meno veloce; si ottengono conseguentemente spessori meno elevati<sup>14-15</sup> limitati a 1-2µm, anche in presenza di additivi che facilitano l'adesione sul substrato.

Le deposizione elettroforetica offre importanti vantaggi nella deposizione di composti complessi e di laminati ceramici. Trattandosi della metodologia oggetto della presente tesi, una trattazione più estesa le viene dedicata nel Capitolo 1.3. Qui, ci si limita a ricordare brevemente che questa tecnica permette la realizzazione di rivestimenti per migrazione di particelle cariche presenti in sospensione in un mezzo liquido, acquoso od organico. La migrazione avviene per effetto di un adeguato campo elettrico applicato alla sospensione e ad essa segue la deposizione delle particelle migrate sul substrato da ricoprire, che agisce da elettrodo avente carica di segno opposto a quelle delle particelle in migrazione.

È una tecnica di bassa temperatura che forma rivestimenti altamente omogenei e facilmente sinterizzabili; è particolarmente idonea alla deposizione di materiali nanostrutturali.

Molti studi<sup>14-16</sup> hanno dimostrato l'applicabilità dell'elettrodeposizione, in particolare dell'EPD, a numerosi materiali ceramici semplici, quali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o complessi, come i materiali ferroelettrici (BaTiO<sub>3</sub>, PZT), i superconduttori ad alta temperatura (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) ed i biomateriali (idrossiapatite e altri fosfati di calcio).

Un problema è rappresentato dal promuovere l'adesione fra il substrato metallico ed il rivestimento ceramico a basse temperature. Un metodo per ovviare a questo problema<sup>17</sup> consiste nel funzionalizzare la superficie del substrato con un trattamento chimico che permetta la formazione di uno strato intermedio, poroso, per favorire il successivo "ancoraggio" del rivestimento ceramico. Tale strato intermedio, grazie alle sue proprietà, permette di migliorare l'adesione fra substrato e rivestimento già a basse temperature. Un esempio di questo processo è rappresentato dalla funzionalizzazione di acciaio al Fe-17%Cr prima della deposizione di allumina per migliorare la resistenza ad ossidazione. La formazione dello strato intermedio avviene con un trattamento elettrochimico o chimico in una soluzione acida con opportuni additivi; sulla superficie si forma magnetite sostituita con Cr, a vari gradi di ossidazione. Lo strato funzionalizzato è poroso e conduttivo e, quindi, la successiva elettrodeposizione di allumina è facilitata. L'interfaccia tra la superficie metallica e l'allumina risulta essere già rafforzata a 800-1000°C per via della formazione di uno spinello fra l'allumina e gli ossidi (derivanti dalla magnetite)<sup>17,18</sup>.

Nella Tabella 1.6 si è operato un confronto sintetico tra i vantaggi e svantaggi connessi alle varie tecniche precedentemente trattate.

Tabella 1.6. Confronto tra vantaggi e svantaggi di alcune tecniche di deposizione di rivestimenti

<i>Tecnica</i>		<i>Vantaggi</i>		<i>Svantaggi</i>
Sol-gel	✓ ✓ ✓	Elevata purezza ed omogeneità composizionale Basse temperature di sintesi Versatilità nella composizione	✓ ✓ ✓ ✓	Costi elevati per le materie prime Ritiri considerevoli in fase di calcinazione Tempi lunghi Porosità residua Inquinamento da agenti organici
Plasma-spraying	✓ ✓ ✓ ✓	Elevata coesione rivestimento-substrato Elevata densità Possibilità di spruzzare anche materiali refrattari Possibilità di depositare anche su materiali refrattari	✓ ✓ ✓ ✓	Costi elevati Elevato inquinamento acustico Bassa produttività Difficoltà nel depositare su forme irregolari Porosità residua
flame spraying	✓	Tecnologia semplice	✓ ✓	Bassa coesione rivestimento-substrato Temperatura di fiamma non elevata
CVD	✓	Elevata coesione substrato-rivestimento	✓ ✓	Costi elevati Strumentazione impegnativa
EPD	✓ ✓ ✓ ✓	Strumentazione semplice Costi bassi Controllo dello spessore tramite i parametri operativi di deposizione Rivestimento di forme anche irregolari	✓ ✓ ✓	Elettrolisi dell'acqua Deterioramento elettrodi in ambiente acquosi Trattamento termico post deposizione, per garantire adesione

### 1.1.3 Alcuni esempi di rivestimenti

Data la numerosità delle applicazioni e delle tipologie di rivestimento nel seguito ne vengono introdotti solo due, di notevole di interesse ingegneristico, per i quali la tecnica EPD rappresenta o può diventare una valida alternativa alle metodologie di produzione tradizionale per questi rivestimenti specificatamente rivestimenti per biomateriali e TBC-EBC.

I rivestimenti biocompatibili sono utilizzati per sostituire o ricostruire parti del sistema muscolo-scheletrico. Possono essere bioinerti ( es.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ), riassorbibili ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), bioattivi (idrossiapatite, vetri bioattive e vetri-ceramici) oppure porosi, per permettere la ricrescita del tessuto (rivestimenti di idrossiapatite – HA o Hap- su parti metalliche). Vi sono inoltre rivestimenti a base di carbone pirolitico che è un tromboresistente, pertanto usato nelle valvole cardiache.

Il meccanismo di interazione fra tessuto e bioceramico è piuttosto complesso e può prevedere la formazione di un legame nella zona di interfaccia tessuto-bioceramico (fenomeno di fissazione morfologica o biologica)(Tabella 1.7).

L'idrossiapatite, di formula  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , è il materiale più noto, grazie alla sua abilità di legarsi con il tessuto osseo, essendo il maggior costituente minerale dell'osso. È possibile ottenerlo tramite sintesi di laboratorio<sup>19-21</sup> e, grazie alla sua elevata biocompatibilità, può essere usato in tutte quelle situazioni che presentano problemi relativi alla ricrescita del tessuto osseo. Il suo svantaggio maggiore è rappresentato dalle scarse proprietà meccaniche.

Tabella 1.7 Materiali, tipologie ed usi dei vari bioceramici<sup>20</sup>

<i>Attacco</i>	<i>Materiali</i>
<b>Fissazione morfologica</b> Ceramici densi, non porosi ed inerti. La crescita avviene nelle irregolarità superficiali o nei difetti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mono e policristalina)
<b>Fissazione biologica</b> Impianti porosi ed inerti. La crescita ossea avviene per attacco meccanico al materiale	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (policristalina) Rivestimenti di HA su supporti metallici porosi
<b>Fissazione bioattiva</b> Densi, ceramici non porosi con superficie reattiva, vetri, vetro-ceramici. La crescita avviene per formazione di un legame chimico con l'osso.	Vetri bioattivi Vetro-ceramici bioattivi HA
<b>Altri meccanismi</b> Ceramici densi, porosi o non, sono riassorbibili dall'organismo mentre vengono lentamente sostituiti dalla crescita dell'osso.	Solfato di Ca Fosfato di Ca Sali derivanti dai fosfati di Ca

Un via per sfruttare le proprietà di HA è rappresentata dall'uso come rivestimento di parti metalliche; in questo modo si uniscono i benefici derivanti dalle proprietà meccaniche dei metalli a quelli della biocompatibilità di HA, la cui proprietà specifica è proprio la stimolazione della ricrescita dell'osso<sup>22</sup>.

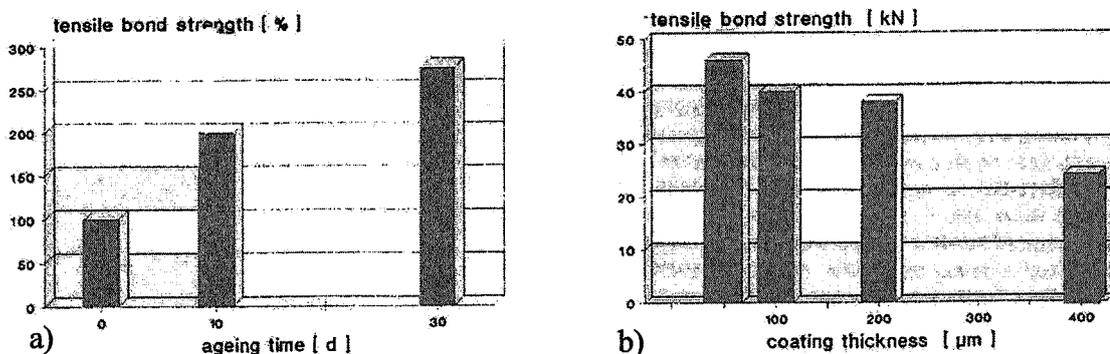


Figura 1.13 Resistenza a trazione in funzione del tempo di vita(a) e dello spessore del rivestimento in HA(b)<sup>22</sup>

Solitamente il rivestimento viene ottenuto tramite plasma-spray su substrato metallico, in genere in lega di titanio.

Per rivestimenti dell'ordine dei 200 micron la resistenza media è di circa 38 MPa. Incrementando lo spessore del rivestimento, la resistenza diminuisce<sup>22</sup> tuttavia le motivazioni correlabili al meccanismo di adesione all'impianto metallico, non sono ancora perfettamente chiare (Figura 1.13).

Gli sviluppi attuali sono rivolti alla produzione di rivestimenti di HA su Ti tramite nuove metodologie per evitare gli inconvenienti derivanti dal plasma-spray, tra i quali ricordiamo la limitata reazione chimica all'interfaccia rivestimento-substrato e la conseguente scarsa adesione con la superficie metallica<sup>23</sup>. Inoltre, i rivestimenti ottenuti tramite plasma spray presentano un livello significativo di difetti di varia origine che influenzano le proprietà<sup>19</sup>. Ad esempio, il degrado del rivestimento depositato è provocato dalla struttura eterogenea e dai difetti macro-microscopici risultanti dalla tecnica plasma spray<sup>22</sup>.

Recentemente si è operato tramite elettrodeposizione<sup>24</sup> in condizioni basiche. in presenza di un elettrolita basico, la struttura del fosfato di calcio è più stabile; si ottengono in questo modo film omogenei anche in ambiente acquoso (comunemente si aggiungono additivi organici per eliminare il problema dell'elettrolisi di acqua con conseguente eterogeneità del rivestimento). I vantaggi dell'elettrodeposizione sono evidenti: controllo della microstruttura e della composizione del rivestimento grazie soprattutto alla temperatura di processo relativamente bassa, possibilità di rivestire superfici irregolari<sup>24</sup>.

Per quanto concerne i TBC, si può parlare di rivestimenti più tradizionali e di alta tecnologia.

Nel senso più tradizionale del TBC, la protezione termica viene effettuata per preservare parti metalliche a contatto con flussi di gas caldi, come è, ad esempio, il caso delle turbine avio o motori diesel<sup>25-27</sup>. Si riveste, quindi, il componente metallico con uno strato ceramico che abbia limitata conducibilità termica, bassa emissività ed un'elevata resistenza all'abrasione, in grado di mantenere tali caratteristiche anche in condizioni di lavoro che prevedano forti sollecitazioni termo-meccaniche<sup>2,27</sup>. In questo modo si incrementano le temperature d'iniezione e, conseguentemente, il rendimento delle turbine stesse<sup>28</sup>. Infatti, superando del 7% le temperature convenzionali di lavoro, si è registrata una riduzione del consumo di combustibile del 20%<sup>1</sup>.

Nella Tabella 1.8 sono elencati alcuni tra i più comuni materiali ceramici utilizzati per la realizzazione di rivestimenti TBC.

Tabella 1.8 Proprietà di alcuni materiali usati come rivestimenti<sup>28</sup>

<i>Materiale</i>	<i>CTE lineare (*10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)</i>	<i>Modulo elastico (GPa)</i>	<i>Conducibilità termica (W/(m*K))</i>	<i>Diffusività di O<sub>2</sub> a 1000°C (m<sup>2</sup>/s)</i>
YSZ (stabilizzata parzialmente)	8.9-10.6	205	~2 a 11127°C	10 <sup>-11</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2-8.6	380-434	5.8 a 1127°C	10 <sup>-21</sup>
3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 SiO <sub>2</sub> (mullite)	5.7	145	3.3 a 1127°C	10 <sup>-18</sup>
TiO <sub>2</sub>	9.4	283	3.3 a 1127°C	10 <sup>-11</sup>
Ca <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Zr <sub>4</sub> P <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	3	70	~1 a 1000°C	10 <sup>-17</sup>

Tra i più utilizzati per questo tipo di applicazione sono i materiali ceramici a base di zirconia stabilizzata con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ, *yttria stabilized zirconia*); diffusamente usato come rivestimento TBC poiché possiede bassa conduttività termica e coefficiente di espansione termica (CTE) relativamente alto, tale da essere comparabile con quello delle parti metalliche rivestite (ad esempio superleghe)<sup>7,9,10,25,26</sup>.

Il problema dei rivestimenti TBC è rappresentato dall'adesione fra i due strati. Per migliorare l'aderenza dello strato ceramico si sfrutta uno strato di giunzione, che nel caso delle superleghe può essere costituito da una lega CoCrAlY, in grado di garantire una buona adesione di interfaccia per diffusione fra metallo e ceramico. Più in generale, il bond coat è costituito da MCrAlY dove M indica Ni, Co, o leghe NiCo. Molti TBC, quindi, sono complessi; ad esempio, un classico rivestimento TBC usato per applicazioni avio consiste in uno strato isolante ceramico di 125-150µm di spessore e da uno strato di giunzione fra quello ceramico, solitamente YSZ, ed il componente metallico di circa 50-125 µm. (Figura 1.14)

Il ruolo della giunzione fra i due strati è di proteggere il substrato dall'ossidazione ad alta temperatura provocata dalla diffusione d'ossigeno nello strato di YSZ, per diffusione ionica e/o attraverso microfratture e porosità, fenomeni che alle temperature di lavoro delle turbine sono particolarmente veloci.

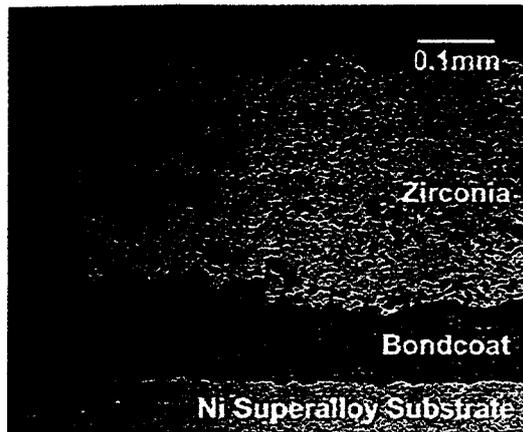


Figura 1.14 Sezione trasversale di un TBC ottenuto per plasma-spray <sup>25</sup>

Un esempio più complesso è rappresentato in Figura 1.15. In questo caso il componente in superlega presenta uno strato di giunzione in alluminio ed un rivestimento TBC in YSZ. All'interfaccia fra questi due strati si nota la formazione di un film continuo di  $Al_2O_3$ , che migliora la protezione contro l'ossidazione ma è luogo preferenziale di delaminazione.

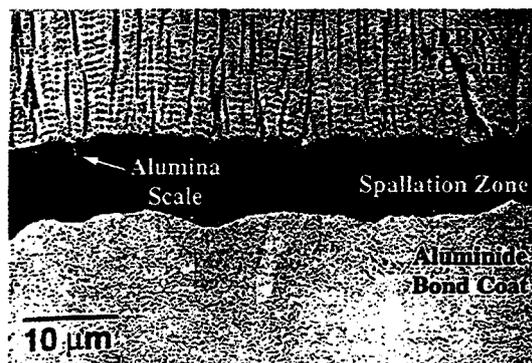


Figura 1.15 Sezione trasversale di un rivestimento YSZ (ottenuto per EBPVD, *electron beam physical vapor deposition*) su una superlega protetta da un *bond coat* in alluminio; si evidenzia la formazione del film di allumina tra *bond* e *top coat* <sup>28</sup>

Per tenori di Al così contenuti da non permettere più la formazione di  $Al_2O_3$ , si possono formare gli ossidi degli altri componenti dell'alluminio (che è costituito da una lega  $MCrAlY$  dove  $M=Ni, Co, Ni$  o  $NiCo$ ), ma in questo caso l'adesione del TBC si riduce notevolmente. Nel caso in cui si utilizzi il *bond coat* senza la protezione del *top coat*, il film di  $Al_2O_3$  tende a danneggiarsi in uso e di conseguenza esso si rinnova a spese del *bond coat* in alluminio che deve pertanto essere periodicamente ripristinato. Nella zona di interfaccia fra il film di ossido e la superficie metallica possono, però, generarsi stress termici o meccanici residui in grado di innescare il fenomeno di delaminazione quando l'intensità degli stress supera la forza di adesione tra gli strati.

Vi sono vari metodi per aumentare la forza di adesione; ad esempio si può ricorrere all'aggiunta di piccole quantità di "elementi reattivi" quali Y, Hf e Zr oppure alla rimozione delle impurità a base di solfuri (presenti in alcune fasi del processo di preparazione e deposizione) poiché quest'ultimi tendono ad indebolire il legame fra metallo e film di ossido.

Riassumendo un TBC ideale dovrebbe possedere:

- stabilità termica elevata
- conduttività termica bassa
- espansione termica comparabile con quella del substrato<sup>18</sup>
- resistenza intrinseca all'ossigeno
- assenza di difetti microstrutturali, porosità e microfratture
- compatibilità chimica e meccanica con il *bond coat*

Analizzando le funzioni richieste ad ogni singolo strato, appare evidente che nessun ceramico singolo può rispondere a tutte queste richieste. Una possibile soluzione è pertanto rappresentata dai materiali funzionali a gradiente di composizione (*functional graded materials, FGM*).

La composizione di questi materiali varia progressivamente mano a mano che ci si allontana da una superficie, ovviando in tal modo al problema di sovrapposizione diretta di strati aventi proprietà fisiche o meccaniche molto diverse (ad esempio il coefficiente di espansione termica, l'efficienza catalitica, la tenacità a frattura, la resistenza a rottura)<sup>4</sup>.

L'idea base degli FGM è di far variare gradualmente la percentuale di un componente, e quindi la composizione di uno strato, fino ad arrivare a quella dello strato seguente.



Figura 1.16 Rappresentazione schematica della variazione di struttura di un FGM a) in direzione longitudinale b) in direzione trasversale c) concentricamente d) dal centro verso le superfici esterne<sup>4</sup>

La Figura 1.17 mostra la zona di transizione fra lo strato NiCoCrAlY (*bond coat*) ed il *top coat* a base di YSZ, ottenuto tramite deposizione con *air plasma spray* (APS) utilizzando una torcia con sorgenti separate per ciascuna delle due polveri. Un problema applicativo che sino ad ora si è manifestato è che la zona di transizione è spesso instabile agli agenti ossidativi<sup>28</sup>.

Recenti ricerche prevedono l'uso di TBC alternativi, ad esempio a base di NZP ( $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ) da usarsi in sostituzione di YSZ, in quanto possiedono una conduttività termica comparabile a quella di YSZ, CTE basso e limitata diffusività dell'ossigeno<sup>28</sup>.

Più recentemente<sup>28</sup> sono stati studiati nuovi materiali come TBC per temperature di lavoro superiori a  $1300^\circ\text{C}$ , e precisamente zirconati di Ba o Sr o La che possiedono conduttività termica pari a quella di YSZ. Pur tuttavia,  $\text{SrZrO}_3$  non risulta industrialmente applicabile come TBC a causa della transizione di fase a  $800^\circ\text{C}$ . Tali rivestimenti sono stati ottenuti tramite APS.

Ultimamente è stato studiato in Giappone il sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , che possiede anch'esso caratteristiche tali da poter essere paragonato a YSZ<sup>29</sup>. Ulteriori sviluppi in questo campo indicano negli alluminati di lantanio e spinelli di cobalto drogati con  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  i potenziali successori di YSZ come TBC<sup>29</sup>.

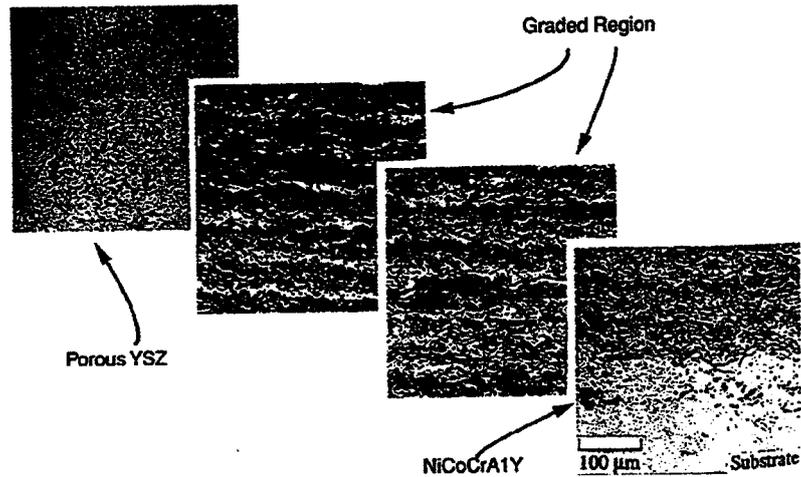


Figura 1.17 Esempio di un FGM a base di NiCoCrAlY eYSZ depositato su di una superlega<sup>28</sup>

Un'ulteriore evoluzione di questi rivestimenti prevede l'accoppiamento dello strato che funge da barriera termica (TBC) con strati che agiscono da barriera contro la diffusione degli agenti corrosivi-ossidativi (EBC): tale obiettivo richiede lo sviluppo di rivestimenti assai complessi le cui caratteristiche siano ottimizzate in funzione dello specifico ruolo, come schematicamente rappresentato nella Figura 1.18.

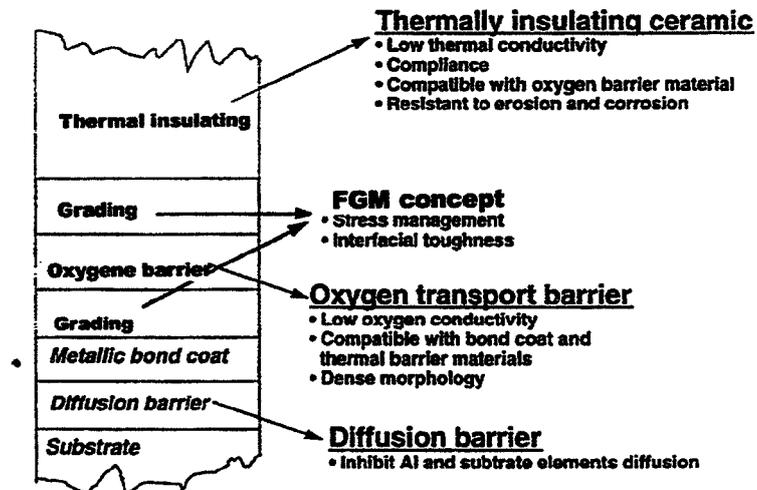


Figura 1.18 Schema di un rivestimento complesso TBC-EBC con evidenziate le caratteristiche e le funzioni salienti di ogni strato<sup>28</sup>

Le applicazioni di alta tecnologia invece si riferiscono alle superfici esterne dei veicoli per missioni spaziali. Nella tecnologia aerospaziale trovano largo impiego i materiali compositi, ad esempio di tipo C-C e C-SiC che riescono a sopportare le alte temperature prossime a 1400°C della faccia esposta al surriscaldamento per attrito e garantire, tramite un efficace isolamento termico, temperature di circa 170°C a contatto con la struttura metallica.

I ceramici a base di SiC possiedono un'eccellente resistenza all'ossidazione per formazione di uno strato superiore a base di silice, strato che, però, si degrada per reazione con il vapor acqueo o con sali basici. Per ovviare a tale inconveniente, sono stati proposti vari materiali

(es. mullite) come rivestimenti esterni<sup>30</sup>. Uno dei più promettenti è il  $Y_2SiO_5$ , che offre un basso modulo di Young, una buona resistenza all'erosione ed un basso coefficiente di dilatazione termica tale da essere confrontabile a quello di SiC. Il rivestimento di  $Y_2SiO_5$  può essere ottenuto per immersione (*dipping*) in sospensioni acquose concentrate, realizzando spessori dell'ordine dei  $100\mu m$ <sup>31</sup>.

Inoltre i compositi C-C e SiC risentono sensibilmente delle condizioni atmosferiche (AIMAT): a livello dell'orbita terrestre ove operano i veicoli spaziali, indicata con LEO (*low Earth orbit*), è presente, infatti, ossigeno atomico, formato nella ionosfera dalla dissociazione dell'ossigeno molecolare per azione della radiazione ultravioletta. La densità dell'ossigeno atomico, a circa 250 km di altitudine, è  $10^9$  atomi/cm<sup>3</sup>. L'alta velocità dei veicoli orbitanti rende il flusso dell'ordine dei  $10^5$  atomi/cm<sup>2</sup>/s; questa velocità porta alla collisione con atomi di ossigeno che posseggono energia cinetica pari a 5 eV (FAO, *fast atomic oxygen*). Quando la superficie di un materiale è sottoposta all'azione del FAO, viene incrementata la corrosione per cui sono necessari rivestimenti EBC<sup>3</sup>.

I compositi a base di SiC, infatti, in condizioni di difetto di ossigeno, danno origine a SiO gassoso ed i compositi a base di C a CO<sub>2</sub>. I due prodotti gassosi abbandonano, pertanto, la superficie del materiale composito, rendendolo accessibile ad un'ulteriore corrosione (corrosione attiva). Per ovviare a ciò, il rivestimento viene completato con uno strato superficiale di SiO<sub>2</sub>, ma anche quest'ultima, in presenza di vapor acqueo, può dare origine ad un composto volatile.

Uno dei metodi più usati attualmente per la deposizione di TBC e EBC è la tecnica plasma spray, che richiede però l'ottimizzazione di numerosi fattori ( omogeneità strutturale e chimica delle particelle da depositare, distanza dello spray, calcolo modellistico dei parametri operativi: flusso, T, composizione del gas, velocità...) per ogni tipo di rivestimento da applicare<sup>1</sup> come già approfondito nel paragrafo 1.1.2.

Negli ultimi anni la ricerca sta puntando su due fronti: cercare nuovi materiali e migliorare le caratteristiche dei rivestimenti attuali attraverso tecniche di deposizione alternative al plasma.

## **1.2. Stabilità delle sospensioni ceramiche**

### **1.2.1 Introduzione**

La realizzazione di rivestimenti ceramici viene, nella presente tesi, perseguita tramite deposizione elettroforetica, a cui ci si riferirà d'ora innanzi con la sigla EPD.

La tecnica di deposizione elettroforetica sta riscotendo negli ultimi anni un crescente interesse grazie ad una serie di innegabili vantaggi quali semplicità di realizzazione, costi contenuti, possibilità di ottenere varie tipologie di prodotti ceramici, da quelli massivi ai rivestimenti, dai materiali laminati a quelli a gradiente di concentrazione, fino ad essere proposta come metodologia alternativa ai metodi di infiltrazione in fase vapore o liquida per la deposizione di una matrice ceramica in una preforma fibrosa.

Per ognuna delle precedenti applicazioni è comunque indispensabile disporre di una sospensione stabile di una polvere ceramica in un mezzo liquido (acquoso od organico): la migrazione sotto campo elettrico e la successiva coagulazione sull'elettrodo di queste particelle in sospensione genera il rivestimento ceramico "crudo".

Pertanto intraprendere una ricerca sulle potenzialità dell'EPD non può prescindere dalla conoscenza dei meccanismi di stabilizzazione delle sospensioni ceramiche.

### **1.2.1 Introduction**

La réalisation de couches céramiques dans la présente thèse, sera obtenue grâce à la déposition électrophorétique à laquelle nous ferons désormais référence par le sigle EPD.

La technique de déposition électrophorétique a connu un intérêt croissant ces dernières années grâce notamment à sa simplicité de réalisation et aux coût relativement contenus, à la possibilité d'obtenir différents produits céramiques par exemple des matériaux massifs ou des couches, des matériaux à gradient de concentration ou à couches superposées. L'EPD est aussi une méthode d'infiltration alternative pour la déposition d'une matrice céramique dans une préforme fibreuse.

Pour toutes les applications précédentes il est indispensable de disposer d'une suspension stable de poudre céramique dans un milieu liquide (aqueux ou organique) : la migration sous champ électrique et la coagulation sur l'électrode de ces particules en suspension qui s'en suit engendre la couche céramique "crue". Par conséquent entreprendre une recherche sur les potentialités de l'EPD ne peut pas se faire sans la connaissance des mécanismes de stabilisation des suspensions céramiques.

### **1.2.2 Stabilità delle sospensioni**

Termodinamicamente una sospensione è per sua natura instabile, cioè tende spontaneamente a ridurre l'energia libera superficiale, data dall'esistenza dell'interfaccia fra fase dispersa e fase disperdente, attraverso il meccanismo dell'agglomerazione<sup>32</sup>.

La stabilità di una sospensione in un mezzo polare è definita dalla teoria DLVO, sviluppata da Derjaguin, Landau, Verwey e Orverbeek negli anni '40, che si basa sul bilancio fra forze attrattive e forze repulsive.

In un sistema colloidale costituito da un solo componente disperso e da una fase disperdente omogenea, le particelle coagulano quando le forze attrattive (forze di Van der Waals o di dispersione) superano le forze repulsive ( che possono esser repulsione elettrostatica, sterica, elettrosterica, come verrà illustrato nel paragrafo 1.2.3).

Per meglio comprendere i meccanismi di stabilità-instabilità di una sospensione è opportuno procedere per gradi, considerando innanzitutto i fenomeni chimico-fisici (la

distribuzione delle cariche elettriche e dei potenziali) che si manifestano quando una particella è immersa in un liquido.

Una generica superficie, infatti, una volta immersa in un liquido, può caricarsi elettricamente in seguito a diversi meccanismi<sup>16</sup>, i più frequenti dei quali sono brevemente esposti nel seguito:

#### A. Dissociazione o ionizzazione di gruppi superficiali.

Se la superficie del solido presenta gruppi acidi, la loro dissociazione darà origine ad una superficie carica negativamente; allo stesso modo se i gruppi superficiali sono basici, la carica superficiale originata sarà positiva. In entrambi i casi l'intensità della carica superficiale dipenderà dalla dissociazione di questi gruppi superficiali, quindi dalla loro forza acida o basica, e dal pH della soluzione<sup>6</sup>.

La carica superficiale può essere portata a zero al *punto di carica zero* (*P.Z.C.*, *point of zero charge*) se si elimina la ionizzazione superficiale: riducendo il pH, nel caso di gruppi acidi, o incrementandolo, nel caso di gruppi basici. Alcune superfici, quali gli ossidi metallici, presentano un comportamento anfotero, assumendo valori positivi e negativi della carica superficiale al variare del pH, come indicano le due reazioni di equilibrio (1.9), (1.10) riferite alla superficie del materiale. Il pH al punto di carica zero viene definito  $pH_z$ .



A  $pH < pH_z$  la superficie sarà carica positivamente per l'adsorbimento di  $H^+$  sui siti basici, a  $pH > pH_z$  la superficie sarà carica negativamente per l'adsorbimento di  $OH^-$  sui siti acidi. A  $pH = pH_z$  la quantità di  $H^+$  eguaglia quella di  $OH^-$  per cui vale la relazione (1.11):

$$pH_z = 1/2 (pK_a - pK_b) \quad [1.11]$$

$$\text{dove } K_a = [H^+][MOH^\circ_{\text{sup}}]/[MOH_2^+_{\text{sup}}] \text{ e } K_b = [OH^-][MOH^\circ_{\text{sup}}]/[MO^-_{\text{sup}}]$$

Questa relazione lega il punto di zero carica alle proprietà intrinseche acido-base della superficie.

#### B. Parziale dissoluzione di ioni dalla superficie di cristalli poco solubili

È questo il caso di un solido ionico costituito da due specie,  $A^+$  e  $B^-$ , che presenti un prodotto di solubilità relativamente basso. Se si dissolve la stessa quantità di ioni delle due specie, la superficie non risulterà carica elettricamente; ma se una delle due specie ioniche si dissolve preferenzialmente, la superficie assumerà una carica corrispondente all'eccesso dell'altra specie ionica rimasta sul solido.

Se, ad esempio, si dissolve preferenzialmente lo ione  $A^+$ , la superficie assumerà una carica negativa, dovuta all'eccesso di ioni  $B^-$  rimasti sul solido. Un'aggiunta esterna di ioni  $A^+$  porterà ad una riduzione di questo fenomeno, fino a portare la carica superficiale a zero; un ulteriore incremento nella concentrazione di ioni  $A^+$  avrà infine come risultato la comparsa di una carica superficiale positiva. In questo caso, quindi, la variazione di carica superficiale è controllata dalla concentrazione relativa delle due specie ioniche.

#### C. Sostituzione isomorfa

Questo fenomeno si verifica quando si ha una sostituzione di uno ione positivo su una superficie con un altro di valenza minore, inducendo una carica superficiale negativa, come nel

caso, ad esempio, di un'argilla, in cui ad un atomo di Si si sia sostituito un atomo di Al. In questo caso si può raggiungere il punto di carica nulla riducendo il pH, di modo che gli ioni  $H^+$  aggiunti si combinino con le cariche negative superficiali formando dei gruppi OH.

#### D. Adsorbimento specifico di ioni

Nel caso in cui gli ioni presenti nella soluzione interagiscano chimicamente con la superficie del solido, adsorbendosi su di essa e contribuendo con la propria carica a modificare la carica superficiale si parla di adsorbimento specifico. Questo si verifica nel caso di tensioattivi ionici, del tipo  $RHN_3^+$  o  $RSO_3^-$  che adsorbendosi inducono carica positiva o negativa.

#### 1.2.3 Fenomeni repulsivi

I fenomeni di induzione di carica superficiale incrementano la discontinuità esistente fra la fase dispersa e disperdente; ciò comporta l'esistenza di interazioni o meglio di repulsioni elettrostatiche e/o steriche che stabilizzano le sospensioni.

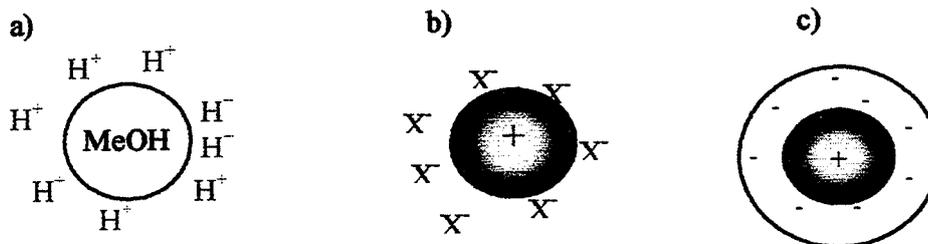
Lykema<sup>16</sup> riporta che, in sospensioni non acquose, solo la dissociazione/ionizzazione dei gruppi superficiali (stabilizzazione elettrostatica) e l'adsorbimento specifico di ioni (stabilizzazione elettrosterica) sono significativi mentre la sostituzione isomorfa è limitata alle argille. Wang<sup>16</sup> mostra come la stabilizzazione di polveri di  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e  $La_2O_3$  in sospensione alcolica comprenda tre stadi:

1. l'adsorbimento di molecole di etanolo in forma indissociata sui siti basici delle particelle di ossido
2. la dissociazione delle molecole di etanolo adsorbite con trasferimento di ioni idrogeno ai siti superficiali
3. il desorbimento di ioni  $C_2H_5O^-$ , lasciando le particelle cariche positivamente.

In generale possiamo quindi osservare come, dal momento che una particella presenta una carica superficiale propria ed eventualmente una adsorbita, queste debbano essere bilanciate da cariche di segno opposto presenti nel liquido comunemente dette "contro-ioni", a costituire un doppio strato elettrico (*double layer*). Quando due particelle, che presentano un doppio strato, si incontrano, per esempio a causa del moto browniano, si verifica una repulsione dovuta alla sovrapposizione del doppio strato.

Per particelle sferiche, Derjaguin ha derivato un'espressione approssimata in cui l'energia repulsiva è funzione della costante dielettrica del mezzo, della permittività del vuoto, del potenziale superficiale  $\psi_0$  e del reciproco della costante di Debye-Huckel.

Nella Figura 1.19 si mostra il caso di un ossido che ha acquistato una carica superficiale positiva ed i relativi controioni di carica negativa. L'insieme delle particelle e dei controioni costituisce la cosiddetta liosfera che viene poi modificata dall'applicazione di un campo elettrico esterno.



**Figura 1.19.** a) Acquisizione della carica superficiale positiva b) Presenza dei controioni a formare il doppio strato elettrico c) Modello semplificato della liosfera di un particella ceramica

L'applicazione di un campo elettrico comporta la distorsione della lio-sfera in quanto l'ossido che ha acquisito carica positiva si dirige verso l'elettrodo di carica opposta (Figura 1.20).

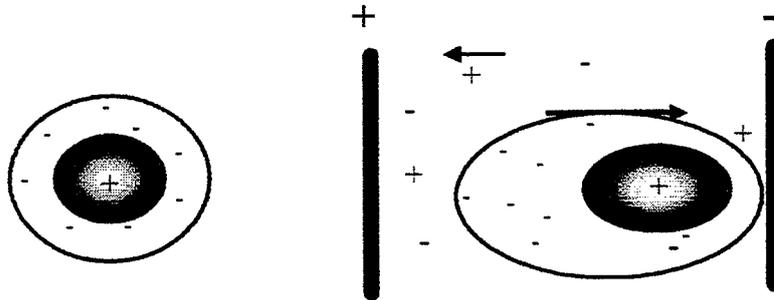


Figura 1.20: Distorsione della lio-sfera in seguito ad applicazione di un campo elettrico<sup>16</sup>

Il concetto di doppio strato elettrico è stato introdotto da Helmholtz nel 1879; egli immaginò che le particelle cariche, ioni e controioni, si distribuissero nei pressi dell'elettrodo in modo da formare una specie di condensatore (Figura 1.21a).

In realtà l'agitazione termica e l'energia elettrostatica fanno sì che i controioni si distribuiscano nello spazio fino a creare uno strato diffuso (Figura 1.21b) come ipotizzato da Stern. Nel modello di Stern si suppone che la particella sia circondata da un primo strato compatto (strato di Stern o strato interno di Helmholtz, *i.H.p*) e da uno strato diffuso a densità minore (strato diffuso di Guy-Chapman o strato esterno di Helmholtz, *o.H.p*).

Nella regione dello strato compatto sono attive le forze a corto raggio, nello strato diffuso sono attive solo le forze a lungo raggio.



Figura 1.21. a) Modello di Helmholtz b) Modello di Stern ● particelle cariche positivamente  
● particelle cariche negativamente<sup>33</sup>

Allontanandosi dall'elettrodo il potenziale elettrico  $\psi$  decresce rapidamente all'interno dello strato di Stern (indicato come *adsorbed layer*) e lentamente nello strato diffuso (indicato come *diffuse layer*) (Figura 1.22).

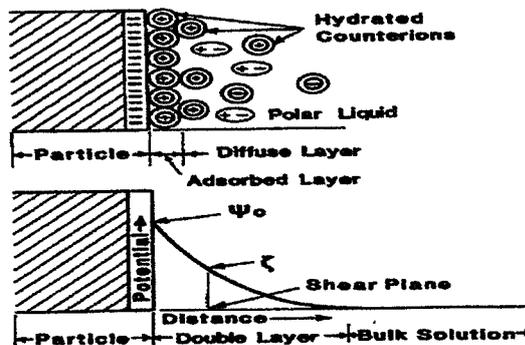


Figura 1.22 : Effetto della distanza dall'elettrodo sul potenziale elettrico<sup>6</sup>

Il potenziale assunto all'inizio dello strato diffuso riveste particolare importanza nel campo della stabilità dei colloidi, in quanto le interazioni fra le particelle sono governate proprio dalla parte diffusa del doppio strato. Esso è definito dall'equazione (1.12):

$$\psi = \psi_0 e^{-\sigma \kappa} \quad [1.12]$$

dove  $\sigma$  è la carica superficiale e  $\psi_0$  il potenziale sulla superficie solida, talora indicato anche con  $\psi_s$ .

La costante di Debye  $\kappa$  può fornire la misura dello spessore del doppio strato  $s$  attraverso l'equazione (1.13):

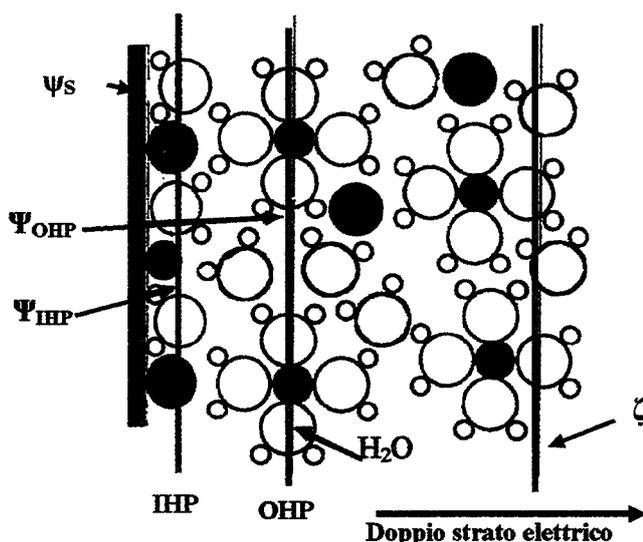
$$s = 1/\kappa \quad [1.13]$$

Il valore di questo potenziale è determinato dalla valenza, natura e numero di ioni presenti sulla superficie del solido e sull'*i.H.p.*, ed è non ricavabile sperimentalmente. Incrementando la concentrazione o la valenza dei controioni, il doppio strato viene compresso, quindi aumenta  $\kappa$  e di conseguenza diminuisce sia valore del potenziale  $\psi$  sia dell'energia repulsiva<sup>34</sup>. Anche l'uso di liquidi a bassa costante dielettrica comprime il doppio strato e di conseguenza diminuisce  $\psi$ .

La repulsione dovuta al doppio strato è a lungo raggio (circa 100 nm), se la concentrazione dell'elettrolita è bassa, ed a corto raggio (1 nm), nel caso di elettroliti concentrati (circa 0.1 M).

Le particelle di ossido in soluzione possono essere considerate delle sferette con una carica fissa in superficie ed un'atmosfera ionica che le circonda: quando le particelle cariche in sospensione sono sottoposte ad un campo elettrico esterno, si muovono portando con sé gli strati di molecole di acqua legate più strettamente<sup>35</sup>.

La velocità con cui si muovono viene denominata velocità elettroforetica. Durante il flusso nello strato diffuso le particelle incorrono in una superficie immaginaria, detta superficie idrodinamica di scivolamento, al cui interno il liquido è supposto stazionario. Spesso questo piano coincide con l'*o.H.p.* La Figura 1.23 mostra la struttura del doppio strato elettrico ed il potenziale sulla superficie di scivolamento.



**Figura 1.23** Rappresentazione del doppio strato elettrico ed indicazione dei potenziali:  $\psi_s$  è il potenziale sulla superficie solida,  $\psi_{OHP}$  sul piano OHP,  $\psi_{IHP}$  sul piano interno mentre  $\zeta$  è il potenziale sul piano di scivolamento<sup>35</sup>

Il potenziale, generato dalla particella e che interagisce col campo elettrico esterno, è nel piano che separa gli strati fissi da quelli mobili, ossia sul piano o superficie di scivolamento.

Il potenziale elettrico medio su tale superficie è indicato come potenziale zeta (potenziale  $\zeta$ ). Il potenziale  $\zeta$  viene calcolato tramite la mobilità elettroforetica. Quando la particella non presenta, in pratica, strato diffuso ( $\zeta = \psi^{o.H.P.} = 0$ ) non si muove sotto l'azione del campo elettrico e quindi la mobilità è nulla.

Il pH, a cui il potenziale  $\zeta$  è zero, è definito punto I.E.P. (punto isoelettrico) ed è fisso per ogni sostanza, non dipende né dalla forza ionica (I), né dalla concentrazione della sospensione, come mostrato in Figura 1.24. Tanto più il modulo del potenziale  $\zeta$  è elevato, tanto più le particelle disperse sono stabili.

Il potenziale  $\zeta$  è influenzato dal doppio strato; diminuisce se quest'ultimo viene compresso dal pH e dalla presenza di polielettroliti adsorbiti sulla superficie.

In assenza di adsorbimento specifico,  $\text{pH}_Z$  e  $\text{pH}_{\text{iso}}$  coincidono; in presenza di adsorbimento di cationi, il  $\text{pH}_{\text{iso}}$  diventa maggiore perché per neutralizzare la carica adsorbita con i gruppi superficiali carichi negativamente bisogna andare verso pH meno acidi.

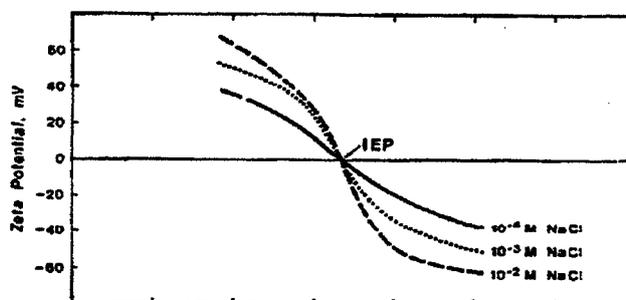


Figura 1.24 Dipendenza del potenziale zeta dal pH<sup>6</sup>

#### 1.2.4 Teoria DLVO

L'interazione fra due particelle con identico doppio strato furono studiate da Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek che formularono la teoria DLVO.

La forza motrice per l'agglomerazione è rappresentata dalle forze di Van der Waals che sono funzione della costante dielettrica del mezzo, della massa e della distanza fra le particelle.

La repulsione è invece dovuta all'interazione fra i doppi strati elettrici. L'entità della repulsione dipende dalla dimensione e dalla forma ( $\alpha$ ) delle particelle, dalla distanza ( $h$ ) fra le superfici, dallo spessore del doppio strato ( $\kappa^{-1}$ ) e dalla costante dielettrica del mezzo ( $\epsilon_r$ ).

La forza totale ( $V_T$ ) è data dalla somma dell'energia repulsiva ( $V_{RE}$ ) e dell'energia attrattiva di Van der Waals ( $V_A$ ), secondo l'equazione (1.14):

$$V_T = V_{RE} + V_A \quad [1.14]$$

Per ogni sistema esiste un intervallo critico di potenziale  $\zeta$  e di distanza in cui l'energia repulsiva supera l'energia attrattiva, formando una barriera di potenziale che stabilizza il sistema. Se si riporta in grafico (Figura 1.25) l'energia potenziale totale in funzione della distanza fra due particelle si ottiene una curva con un massimo e due minimi, la cui profondità è legata alla forza ionica della sospensione<sup>37,38</sup>.

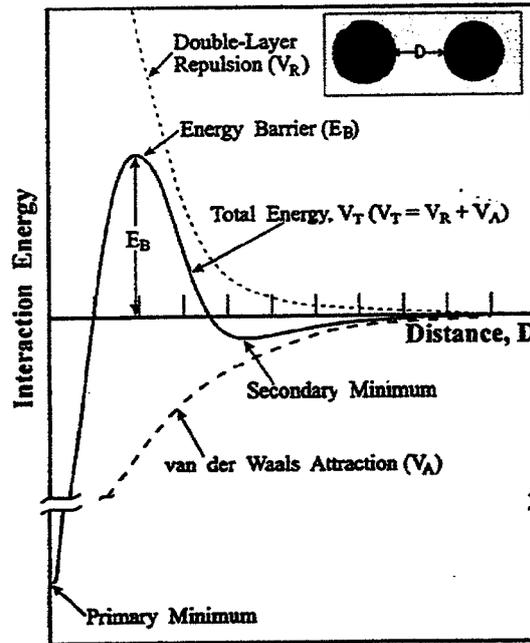


Figura 1.25 Grafico dell'energia di interazione in funzione della distanza  $D$  fra due particelle<sup>16</sup>

La barriera di potenziale, ( $E_b$ ) impedisce il contatto fra le particelle, a meno che queste non abbiano energia cinetica necessaria per superarla.

Il minimo primario ( $V_{min1}$ ) si manifesta a distanza zero fra le particelle: in questo caso si formano agglomerati duri (*hard*). L'altro minimo ( $V_{min2}$ ) è dato dalla flocculazione delle particelle in aggregati dolci (*soft*).

Il fenomeno di flocculazione è, però, reversibile: i flocculi vengono eliminati agitando la sospensione e/o riducendo la concentrazione salina.

All'aumentare della distanza dominano le repulsioni del doppio strato elettrico per cui le particelle risultano essere separate. Lo spessore del doppio strato è proporzionale a  $\epsilon_r$ , per cui un liquido polare con una costante dielettrica elevata promuove la dispersione, mentre in un liquido non polare è invece l'adsorbimento specifico di molecole polari a promuoverla.

Quando la concentrazione dei controioni è tale da ridurre lo spessore del doppio strato ed il potenziale  $\zeta$  si verifica la flocculazione.

Esiste una concentrazione ben precisa di controioni che provoca la flocculazione: il suo valore varia da 25 a 150 mmol/l per gli ioni monovalenti, 0,5-2 per i bivalenti e 0,01-0,1 per i trivalenti. All'interno della stessa serie di ioni questo valore diminuisce all'aumentare della dimensione del controione; infatti i migliori disperdenti sono gli ioni monovalenti piccoli, ad esempio  $Li^+$  e  $Na^+$ .

L'energia cinetica per i sistemi colloidali dovuta ai moti browniani è dell'ordine di  $10k_B T$  e a 20°C la barriera media di energia corrisponde ad un potenziale  $\zeta$  di circa 25 mV.

Tutti i processi che comportano un aumento dell'energia cinetica, come ad esempio la miscelazione della sospensione, richiedono barriere più elevate o agenti stabilizzanti per ritardare l'agglomerazione.

Un tensioattivo non ionico o un polielettrolita adsorbiti possono stabilizzare la sospensione anche a potenziale  $\zeta$  minore di 25 mV in quanto lo strato adsorbito aumenta la stabilità per ingombro sterico. In questo caso, l'espressione dell'energia potenziale totale è modificata secondo l'equazione (1.15):

$$V_T = (V_{RS} + V_{RE}) + V_A \quad [1.15]$$

dove  $V_{RS}$  rappresenta il contributo sterico e  $V_{RE}$  quello elettrostatico.

**1.2.5 Stabilizzazione di particelle colloidali**

Con il termine colloide si definiscono quelle particelle che possiedono dimensioni nell'intervallo fra  $10^{-3}$ -1  $\mu\text{m}$ . Una caratteristica dei sistemi colloidali è rappresentata dal fatto che l'area di contatto fra le particelle ed il mezzo di dispersione è elevata, ragion per cui le forze interparticellari influenzano fortemente il comportamento della sospensione.

La stabilità delle sospensioni colloidali è governata dall'energia potenziale interparticellare ( $V_{totale}$ ) che può essere espressa come nell'equazione (1.16):

$$V_{totale} = V_{VDW} + V_{elett} + V_{sterico} + V_{strutturale} \quad [1.16]$$

dove  $V_{VDW}$  è l'energia potenziale attrattiva dovuta alle forze di Van der Waals attrattive a lungo raggio,  $V_{elett}$  l'energia repulsiva risultante dall'interazione elettrostatica fra particelle cariche,  $V_{sterico}$  l'energia potenziale repulsiva data dall'interazione sterica fra le specie adsorbite sulle particelle e  $V_{strutturale}$  l'energia potenziale data dalla presenza di specie non adsorbite in soluzione, che possono aumentare o diminuire la stabilità delle sospensioni<sup>36,39</sup>.

Il sistema è stabile, ossia le particelle non si aggregano, se le forze repulsive sono maggiori delle forze attrattive. La Figura 1.26 mostra le relazioni esistenti fra  $V_{totale}$  e la struttura delle sospensioni. Ricordiamo che i minimi di  $V_{totale}$  possono dare origine ad aggregati *soft* o *hard*.

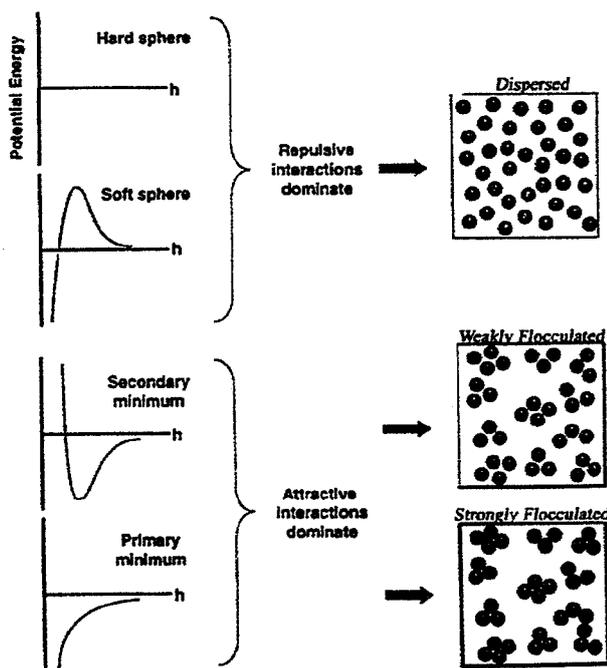


Figura 1.26: Illustrazione schematica delle relazioni esistenti fra  $V_{tot}$  e la struttura delle sospensioni<sup>36</sup>

I primi due termini dell'equazione [1.16] descrivono la teoria DLVO. Nel caso dei colloidali, però, l'energia attrattiva è relativamente piccola.

Esaminiamo brevemente i fattori che contribuiscono alla definizione dell'equazione [1.16].

a) Forze di Van der Waals

Le forze attrattive di VdW agiscono a lungo raggio e dipendono dalle proprietà dielettriche delle polveri e del mezzo in cui è dispersa; esse sono originate dall'interazione tra i dipoli elettrici fluttuanti di una molecola ed il dipolo indotto in una molecola vicina oppure, se presenti, tra dipoli permanenti di particolari specie chimiche<sup>39</sup>.

Il valore dell'energia potenziale è negativo e per particelle sferiche può essere espresso tramite la relazione di Hamaker (equazione 1.17):

$$V_{VDW} = -A/6 (2/(s^2-4) + 2/s^2 + \ln(s^2-4/s^2)) \quad [1.17]$$

dove  $s=(2a+h)/a$ ,  $h$  è il minimo della separazione fra la superficie delle particelle,  $a$  il diametro delle particelle e  $A$  la costante di Hamaker che dipende dalla densità e dalla polarizzabilità delle particelle.

b) Forze elettrostatiche

La stabilità di sistemi colloidali acquosi può essere controllata generando delle cariche sulla superficie delle particelle ceramiche sospese.

La risultante forza repulsiva  $V_{elett}$  mostra una dipendenza esponenziale con la distanza  $h$ , con potenziale superficiale fra le particelle colloidali e con le proprietà dielettriche del mezzo disperso.

L'espressione analitica del potenziale elettrostatico non può essere fornita. E' comunque possibile usare un'espressione approssimata che, per particelle sferiche di pari diametro, assume la forma dell'equazione (1.18):

$$V_{elett} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r\psi^2_0 \ln [1 + \exp(-kh)] \quad [1.18]$$

Come predetto dalla teoria DLVO, le dispersioni si possono rendere instabili o incrementando la forza ionica o lavorando ad un pH all'incirca pari a quello IEP; in pratica è molto difficile operare la stabilizzazione della sospensione solo elettrostaticamente.

Nella Tabella 1.8 sono raccolti i valori di IEP per alcune polveri ceramiche e nella Figura 1.27 sono rappresentati i campi di stabilità di sospensioni acquose di allumina al variare del pH e della concentrazione salina.

Tabella 1.8: Punti IEP per alcune polveri ceramiche<sup>36</sup>

<i>Materiale</i>	<i>IEP</i>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-9
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>	6-8
BaTiO <sub>3</sub>	5-6
CeO <sub>2</sub>	6.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7
CuO	9.5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4
MgO	12.4
MnO <sub>2</sub>	4-4.5
NiO	10-11
SiO <sub>2</sub> (amorfo)	2-3
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9
SnO <sub>2</sub>	7.3
TiO <sub>2</sub>	4-6
ZnO	9
ZrO <sub>2</sub>	4-6

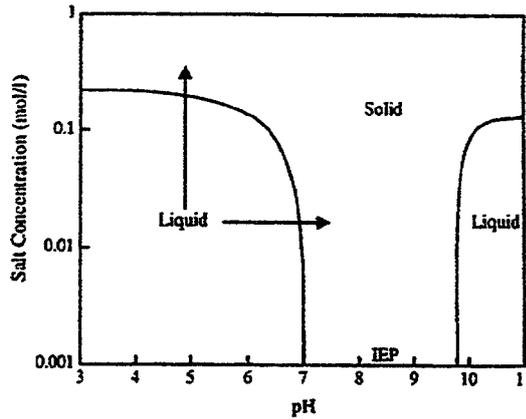


Figura 1.27 Stabilità di una sospensione acquosa di allumina al variare di pH e della concentrazione salina<sup>36</sup>

c) Forze steriche

La stabilizzazione sterica permette di controllare la stabilità di sospensioni colloidali sia acquose sia non acquose; ad esempio molecole organiche adsorbite (spesso polimeri naturali) sono utilizzate per indurre repulsione sterica.

Per essere efficace, lo strato adsorbito deve avere spessore e densità sufficienti a superare le forze attrattive di VdW fra le particelle, evitando la flocculazione.

La conformazione dello strato adsorbito varia notevolmente, in funzione di numerosi fattori quali: la natura del solvente, la struttura molecolare del polimero (lineari, ramificati, a blocchi, etc), il numero di gruppi ancoranti, la densità dei siti superficiali attivi, la concentrazione delle polveri colloidali e dei componenti organici in soluzione<sup>41</sup>.

Un esempio delle diverse modalità di adsorbimento da parte di molecole diverse è rappresentato dalla Figura 1.28.

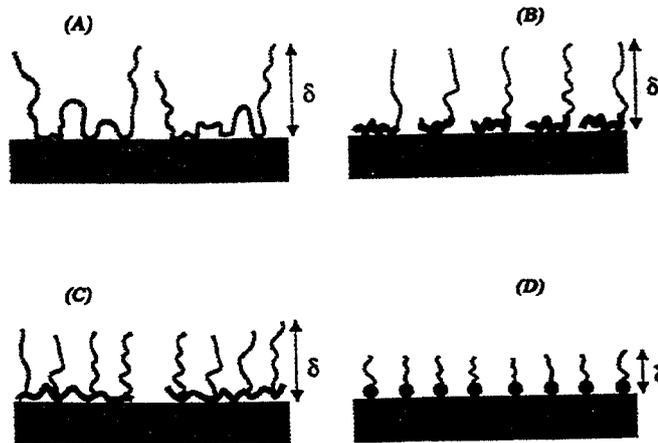


Figura 1.28: Illustrazione delle diverse interazioni fra la superficie di un ceramico e le strutture molecolari: a) omopolimero, b) copolimero con catena estesa c) copolimero combinato con più catene ancorate allo stesso segmento d) disperdenti costituiti da testa ancorante<sup>36</sup>

La stabilizzazione sterica interviene quando le particelle sono ad una distanza minore di  $2\delta$ , dove  $\delta$  è la lunghezza della coda idrocarburica.

I polielettroliti ( polimeri contenenti più cariche) possono essere usati come additivi per indurre stabilizzazione sia elettrostatica sia sterica nelle sospensioni colloidali (stabilizzazione

elettrosterica). L'adsorbimento di polielettroliti è fortemente influenzato dalle proprietà chimico-fisiche della superficie solida e del sistema solvente. Infatti facendo variare forza ionica e pH cambiano notevolmente le proprietà della specie adsorbita.

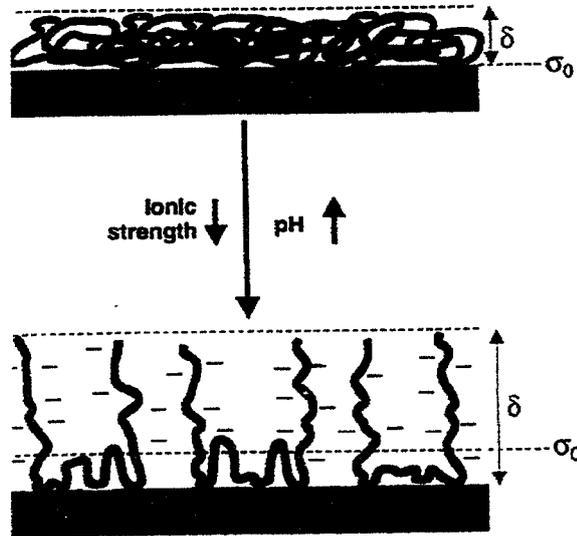
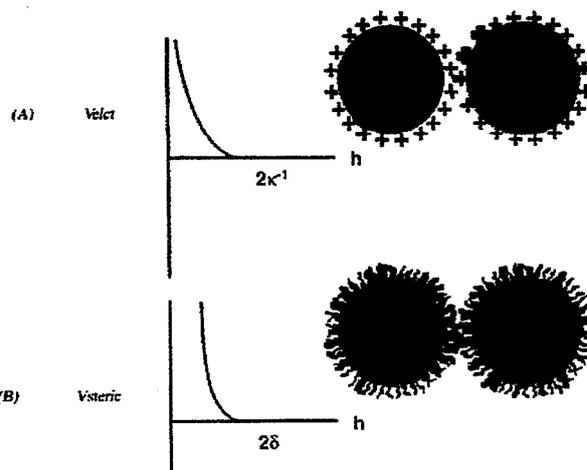


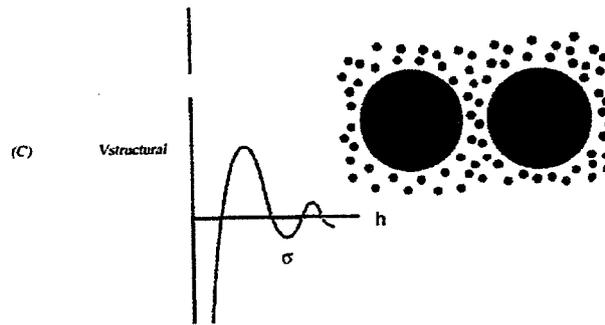
Figura 1.29: Effetto del pH e della forza ionica su una specie polielettrolita di carica negativa<sup>36</sup>

Per un polielettrolita anionico la velocità di ionizzazione aumenta all'aumentare del pH. Per esempio l'adsorbimento è fortemente favorito quando le specie polielettrolitiche e le superfici colloidali hanno natura opposta.

d) Forze di svuotamento

Le forze di svuotamento influenzano l'energia  $V_{strutt}$  e si instaurano fra sospensioni diluite di particelle colloidali e piccole particelle di specie non adsorbite (polimeri, non elettroliti, particelle fini colloidali). Queste specie possono promuovere o la stabilizzazione o la flocculazione .





**Figura 1.30:** Illustrazione delle diverse stabilizzazioni in funzione di a) spessore del doppio strato b) lunghezza coda idrocarburica c) diametro di svuotamento approssimabile al diametro delle particelle di solvente<sup>36</sup>

### 1.2.6 Come modificare le forze interparticellari

Come già detto, la stabilità di una sospensione, colloidale e non, dipende dal bilancio fra le forze repulsive e quelle attrattive.

Essendo le forze attrattive sempre presenti, è necessario minimizzarle. Esiste un unico modo per ridurre le forze di Van der Waals: scegliere un mezzo di sospensione con proprietà dielettriche il più possibili simili a quelle del solido.

Nella maggior parte dei casi intervengono fenomeni di incompatibilità chimica; l'alternativa è quella di tenere le particelle ad una distanza tale per cui l'attrazione sia debole.

La stabilizzazione di una sospensione può avvenire in diversi modi.

Si può operare una stabilizzazione di tipo elettrostatico, per cui la carica superficiale delle particelle deve essere bilanciata da controioni preferibilmente monovalenti e di piccola dimensione.

Inoltre, dato che la repulsione dovuta al doppio strato elettrico è in funzione delle condizioni della sospensione (pH, concentrazione, tipo di controione), per massimizzarla si può, per esempio, operare ad un pH lontano dal punto I.E.P.

La repulsione elettrostatica può anche essere ottenuta tramite l'uso di tensioattivi che adsorbendosi sulla particella ne aumentano la carica superficiale. L'adsorbimento è particolarmente forte se il solvente ed il solido disperso hanno natura opposta (ad esempio solido idrofobo disperso in acqua e viceversa).

I tensioattivi sono di solito costituiti da catene idrocarburiche contenenti un gruppo polare o ionico in questo modo posseggono una parte idrofoba ed una parte idrofila.

Si suddividono in quattro gruppi, a seconda della carica della parte attiva: non ionici, anionici, cationici e zwitterionici (con carica sia positiva sia negativa).

I tensioattivi anionici vengono utilizzati per disperdere particelle cariche positivamente a pH neutro o leggermente alcalino, mentre per particelle negative si usano tensioattivi cationici a pH neutro o leggermente acido.

Un altro meccanismo di stabilizzazione è rappresentato dall'aggiunta di polimeri a lunga catena che, adsorbendosi sulle particelle, impediscono il loro avvicinamento. Questo tipo di stabilizzazione è detta sterica ed è molto comune nei solventi organici (Figura 1.31(a)).

L'efficacia della stabilizzazione è in funzione della natura chimica del polimero, della soluzione, del solido e del grado di ricoprimento. E' indispensabile che i polimeri non si adsorbano troppo fortemente o irreversibilmente, altrimenti si ha uno scarso ricoprimento.

È possibile usare polielettroliti, polimeri contenenti più cariche, per dare origine alla cosiddetta stabilizzazione elettrosterica, nella quale alla repulsione sterica si aggiunge la repulsione elettrostatica, generata dalla carica elettrica superficiale (Figura 1.31(b)).

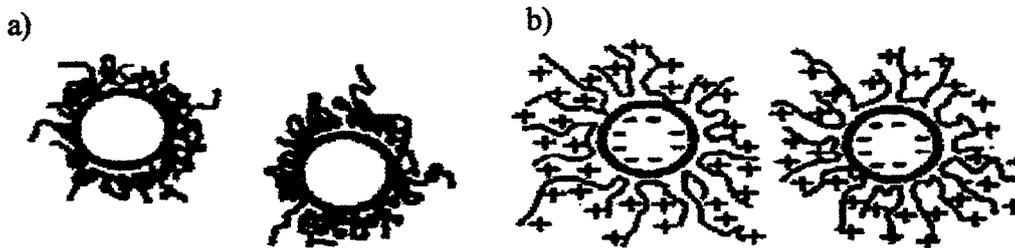


Figura 1.31. Stabilizzazione sterica (a) stabilizzazione elettrosterica (b)<sup>41</sup>

Infine si possono stabilizzare le sospensioni attraverso le forze di solvatazione: esse sono forti ed a corto raggio, caratteristiche che portano ad una sospensione stabile, densa ed a minima viscosità. E' noto che è difficile disperdere particelle idrofobe in un liquido acquoso e viceversa, la somiglianza chimica può essere giudicata in base alla bagnabilità: più il solvente bagna il solido (angolo di contatto basso), più è bassa l'energia interfacciale e meno adesione si ha fra le particelle. In caso di angolo di contatto nullo (il liquido si spande sul solido), l'energia interfacciale è negativa e la forza di solvatazione repulsiva: in questo caso le particelle si disperdono spontaneamente. Nella maggior parte dei casi però le forze di solvatazione non possono essere controllate né facilmente predette.

Nella Tabella 1.9 sono schematicamente riassunti i meccanismi di stabilizzazione delle sospensioni.

Tabella 1.9 Meccanismi di stabilizzazione

1) <i>via elettrostatica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>condizioni sospensione (pH, concentrazione, controione) ad esempio per <math>\text{pH} \neq \text{pH}_{\text{IEP}}</math></li> <li>tensioattivi           <ul style="list-style-type: none"> <li>**tensioattivi anionici      particelle positive a <math>\text{pH} \geq a 7</math></li> <li>**tensioattivi cationici      particelle negative a <math>\text{pH} \leq a 7</math></li> </ul> </li> </ul>
2) <i>via sterica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>polimeri a lunga catena</li> </ul>
3) <i>via elettrosterica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>polielettroliti</li> </ul>
4) <i>via solvatazione</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>mediante uso di forze di solvatazione, però non facilmente controllabili</li> </ul>

### 1.3 La deposizione elettroforetica (EPD)

#### 1.3.1 Introduzione

Il movimento di particelle cariche sotto l'azione di un campo elettrico (elettroforesi) fu osservata per la prima volta da G.M. Bose nel 1740 durante un esperimento sul comportamento dei liquidi nei sifoni<sup>16</sup>.

Nel 1809 alla Moscow University, Reuss osservò il movimento di particelle di argilla verso l'elettrodo positivo quando si applicava un campo elettrico esterno ad una sospensione di argilla in acqua<sup>16,42,43</sup>.

I principi dell'elettroforesi sono noti fin dal 1850, ma solo nel 1927 questa tecnica fu usata, per la prima volta, per ottenere un deposito (*electrophoretic deposition, EPD*) da Harsanyi per produrre strati di ThO<sub>2</sub> su un catodo di platino.

Nel 1940 Hamaker studiò il fenomeno della deposizione di polveri ceramiche. Hamaker & Verwey suggerirono la similarità fra la formazione di un deposito per sedimentazione, dovuto alla forza di gravità, e la formazione di un rivestimento per EPD dove l'azione del campo elettrico rimpiazza la forza di gravità<sup>44</sup>.

Solo agli inizi degli anni '80 la tecnica fu impiegata per la produzione di ceramici avanzati, generalmente utilizzando sospensioni in solventi organici. Negli anni '90 la crescente attenzione verso problematiche ambientali ha indotto a rivolgere l'attenzione verso la produzione di ceramici avanzati in ambiente acquoso allo scopo di ridurre i fenomeni di inquinamento da sostanze organiche<sup>45</sup>.

La deposizione elettroforetica è un processo in cui particelle cariche, sospese in un mezzo liquido, migrano, per la presenza di un campo elettrico, su un elettrodo e vi si depositano.

In generale la deposizione elettroforetica può essere applicata a qualunque classe di solidi polverulenti purché la dimensione media delle particelle sia inferiore a 30 μm o siano in forma colloidale<sup>46</sup>. La tecnica EPD si basa sulla combinazione di due processi<sup>16</sup> (Figura 1.32):

- *L'elettroforesi*, cioè il moto di particelle cariche sotto l'azione di un campo elettrico
- *La deposizione*, ossia la sedimentazione delle particelle in sospensione sull'elettrodo

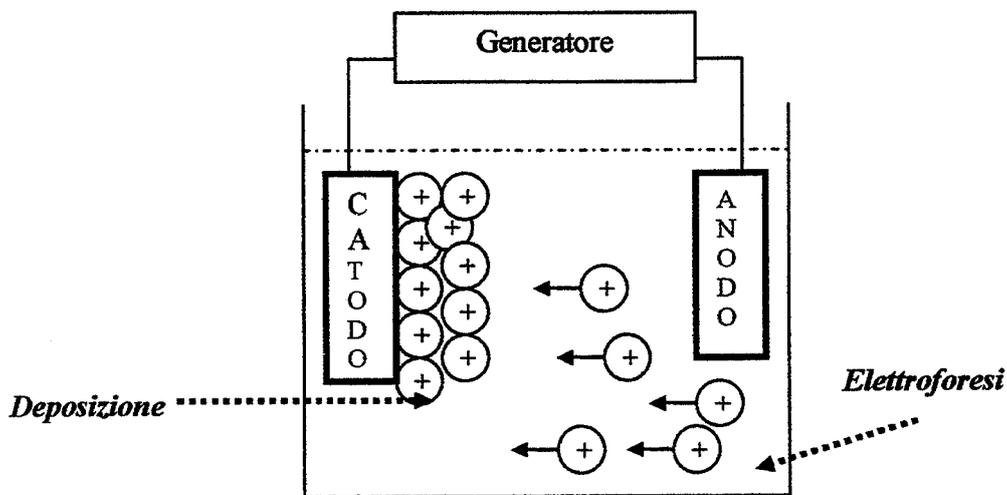


Figura 1.32: Schema del meccanismo di deposizione elettroforetica

E' evidente che le sospensioni da utilizzare per l'EPD debbano essere stabili, ciò significa che le particelle devono rimanere sospese nel sistema disperdente, in modo tale da potersi muovere verso l'elettrodo.

### 1.3.1 Introduction

Le mouvement de particules chargées sous l'action d'un champ électrique (électrophorèse) fut observé pour la première fois par G.M.Bose en 1740 pendant une expérience sur le comportement des liquides dans les siphons<sup>16</sup>.

En 1809, Reuss observa, à l'université de Moscou, le mouvement de particules d'argile vers l'électrode positive lorsqu'il appliqua un champ électrique extérieur à une suspension d'argile dans l'eau<sup>16,42,43</sup>.

Les principes de électrophorèse sont connus depuis 1850, mais c'est seulement en 1927 que cette technique fut employée pour la première fois, pour obtenir un dépôt (*electrophoretic deposition, EPD*) par Harsanyi pour produire des couches de ThO<sub>2</sub> sur une cathode de platine.

En 1940 Hamaker étudia le phénomène de la déposition de poudres céramiques. Hamaker&Verwey suggérèrent la similarité entre la formation de dépôt par sédimentation, due à la force de gravité, et la formation d'un revêtement par EPD où l'action du champ électrique remplace la force de gravité<sup>44</sup>. C'est seulement au début des années 80 que la technique fut employée pour la production de céramiques avancées, généralement en utilisant des suspensions à base de solvants organiques. Dans les années 90 l'attention croissante envers la sauvegarde de l'environnement a conduit à la production de céramique avancée en milieu aqueux afin de réduire la pollution par des substances organiques<sup>45</sup>.

La déposition électrophorétique est un processus dans lequel des particules chargées, dispersées dans un milieu liquide, se déplacent, sous l'action d'un champ électrique, vers une électrode et s'y déposent.

En général la déposition électrophorétique peut être appliquée à n'importe quel solide en poudre, l'important est que la dimension moyenne des particules soit inférieure à 30 µm ou qu'il se trouve sous forme colloïdale<sup>46</sup>.

La technique EPD se base sur la combinaison de deux processus<sup>16</sup> (Figure 1.32) :

- *L'électrophorèse*, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées sous l'action d'un champ électrique
- *La déposition*, c'est-à-dire la sédimentation des particules en suspension sur l'électrode

Il est évident que les suspensions à utiliser pour l'EPD doivent être stables, c'est à dire que les particules doivent rester suspendues dans le milieu dispersant, de manière à pouvoir se déplacer vers l'électrode.

### 1.3.2 Fondamenti teorici della deposizione elettroforetica

Il requisito essenziale per la deposizione elettroforetica è che le particelle acquistino (grazie a vari meccanismi visti nel paragrafo 1.2) una carica elettrica superficiale. Ciò ha come conseguenza la formazione di un doppio strato elettrico sulla superficie che presiede a due funzioni: stabilizza le particelle sospese (stabilizzazione elettrostatica) e permette la migrazione nel campo elettrico<sup>43</sup>.

La velocità di migrazione è la risultante fra l'intensità del campo elettrico (che rappresenta la forza motrice della migrazione) e le forze di rallentamento (Figura 1.35). Tali forze inducono una deformazione della lio-sfera che assume la caratteristica forma a "uovo"<sup>47</sup>.

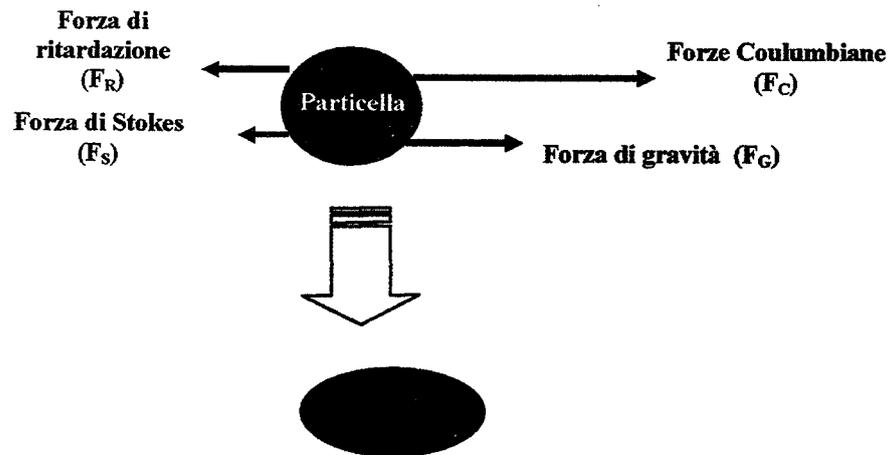


Figura 1.35 Forze ( motrice e di rallentamento) agenti su una particella

La velocità di migrazione  $v$  può in questo caso esprimersi secondo l'equazione (1.19):

$$v = E \epsilon \zeta / 4 \pi \eta [1 + f(\kappa r)] \quad [1.19]$$

dove il termine  $\epsilon \zeta / 4 \pi \eta [1 + f(\kappa r)]$  rappresenta la mobilità che viene indicata con  $\mu$ .

Il termine  $f(\kappa r)$  rappresenta i fenomeni di rilassamento e nel caso il cui lo spessore del doppio strato sia trascurabile rispetto alla raggio della particella  $r$ , l'espressione precedente si semplifica nell'equazione di Smoluchowski (equazione 1.20):

$$\mu = \epsilon \zeta / 4 \pi \eta \quad [1.20]$$

L'equazione di Smoluchowski è, quindi, applicabile nel caso di spessori del doppio strato estremamente ridotti, all'aumentare dello spessore la mobilità decresce e dipende fortemente dalla frazione voluminica di solido presente. Ciò è stato attribuito alla parziale sovrapposizione dei doppi strati elettrici<sup>15</sup>.

Misurando la mobilità elettroforetica, definita come il rapporto fra la velocità ed il campo elettrico applicato, si ottiene quindi una misura della carica della particella solida. Da questo si può risalire al potenziale medio sulla superficie di scivolamento, il potenziale  $\zeta$ , tramite la relazione (1.21):

$$\zeta = f_H \eta \mu_e / \epsilon_r \epsilon_0 \quad [1.21]$$

dove  $\eta$  è la viscosità,  $\mu_e$  la mobilità elettroforetica,  $f_H$  la costante di Henry (vale 1 se  $r\kappa$  è  $>100$  e  $3/2$  se  $r\kappa$  è  $<1$ ),  $\epsilon_r$  la costante dielettrica del mezzo e  $\epsilon_0$  la permittività nel vuoto.

Comprendere il meccanismo della deposizione elettroforetica è un punto cruciale nello sviluppo di ceramici avanzati, purtroppo, ad oggi, non ancor perfettamente chiaro. Diversi fenomeni concorrono alla coagulazione: forze interparticellari, reazioni all'elettrodo, solventi e additivi influenzano tutti i passaggi del processo di deposizione<sup>15,47</sup>.

Diverse ipotesi sono state proposte che fanno riferimento essenzialmente ai seguenti fenomeni<sup>15</sup>:

1. *reazioni particella/elettrodo*, che inducono la scarica delle particelle ed la successiva coagulazione delle particelle neutre;
2. *accumulo di particelle all'elettrodo*. In questo caso, il deposito è dovuto alla "pressione" esercitata dalle particelle accumulate all'elettrodo;
3. *meccanismi elettrochimici*. Il deposito è causato dalla flocculazione dovuta alla presenza di ioni formatasi in processi secondari all'elettrodo;
4. *elettrocoagulazione*. Il deposito è dovuto alla distorsione del doppio strato elettrico per applicazione del campo esterno. L'assottigliamento nella zona prossima all'elettrodo e la conseguente variazione di potenziale  $\zeta$  favoriscono la coagulazione delle particelle.

L'ipotesi 1 non è comprovata, dato che i depositi si ottengono anche su membrane anteposte all'elettrodo di deposizione. Diversi studi hanno dimostrato che le reazioni particelle/elettrodo non sono predominanti durante l'EPD e che le particelle ceramiche non perdono immediatamente la loro carica una volta depositate; infatti, invertendo il segno della corrente, è possibile dissolvere parzialmente il deposito formato.

L'ipotesi 2 si basa sull'analogia proposta da Hamaker e Verwey fra la formazione di un deposito per elettroforesi e la sedimentazione dovuta alla forza di gravità. La funzione primaria del campo elettrico è quella di trasportare le particelle cariche<sup>48</sup>.

È stato osservato che esiste un certo tempo critico  $t^*$  prima che il deposito si formi. Hamaker lo imputa al tempo necessario affinché si verifichi, nei pressi dell'elettrodo, l'accumulo di particelle.

È stato supposto che il campo elettrico esterno agisca come forza aggiuntiva alle forze attrattive e permetta quindi di superare la reciproca repulsione fra le particelle. Verwey e Overbeek, successivamente, osservarono che il campo elettrico nell'EPD è generalmente insufficiente a superare tale repulsione.

È stato proposto, quindi, l'esistenza di un campo elettrico critico che si verifica nei pressi dell'elettrodo al crescere della concentrazione di particelle.

Shane et al<sup>49</sup> hanno evidenziato come la teoria DLVO sia inadeguata a spiegare il meccanismo di deposizione elettroforetica, soprattutto in ambienti organici. Il campo elettrico minimo calcolato ( $E_{min}$ ) che è necessario fornire, definito nella relazione (1.22), non trova conferma nei dati sperimentali:

$$E_{min} = F_{DLVO} / 6\pi\zeta a \epsilon \quad [1.22]$$

dove  $F_{DLVO}$  rappresenta la somma fra forze attrattive e forze repulsive, indicata anche come  $F_{TOT}$ .

Inoltre, la teoria di Hamaker e Verwey ignora i fenomeni di trasporto degli ioni, concentrandosi solo sull'accumulo delle particelle sull'elettrodo. La teoria dell'accumulo non spiega, però, la formazione di monostrati come quello ottenuto da Giersing nel 1993, a basse intensità di campo elettrico (0.5-5 V/cm).

L'ipotesi 3 si basa sulla proposta di Koelmans e Overbeek<sup>16</sup> di imputare la formazione del deposito alla flocculazione, causata dall'aumento della concentrazione di elettroliti a seguito delle reazioni catodiche o anodiche di solventi o additivi all'elettrodo.

L'esistenza del tempo critico  $t^*$  è imputabile, in questo caso, al tempo richiesto per raggiungere la concentrazione critica dell'elettrolita. È stata pertanto proposta la relazione (1.23):

$$t^* = qV^2 - \sigma^2 \quad [1.23]$$

dove  $q$  è un coefficiente generico,  $V$  il potenziale applicato,  $\sigma$  è la conduttività della sospensione. L'ipotesi 3 è confutata sulla base della seguente considerazione: i depositi ottenuti per flocculazione presentano una densità ridotta mentre i depositi EPD sono densi ed omogenei (nel caso di una sospensione stabile)<sup>16</sup>.

L'ipotesi 4 proposta da Sarkar e Nicholson<sup>16</sup> nel 1996 si basa sulla modificazione della teoria DLVO e sulla distorsione del doppio strato indotta durante l'elettroforesi e la conseguente variazione del potenziale  $\zeta$ . Essendo attualmente una delle teorie più accreditate, viene approfondita nel seguito.

La Figura 1.34 mostra l'interazione fra due particelle in funzione della distanza interparticellare: in assenza di forze esterne, s'instaura la forza totale ( $F_T$  o  $F_{DLVO}$ ), somma di  $F_A$  e  $F_R$ . Applicando un campo esterno la particella A si muove e raggiunge l'elettrodo depositandosi su di esso mentre la particella B si sta avvicinando.

La presenza della forza elettroforetica ( $F_E$ ) modifica la forza totale, dando origine alla forza d'interazione modificata  $F_M$  pari a  $(F_T + F_E)$ . Il minimo della curva di  $F_M$  è meno profondo rispetto al sistema in assenza di  $F_E$ , il che facilita l'agglomerazione.

La differenza fra i due minimi rappresenta la minima forza elettroforetica richiesta per la coagulazione, dalla quale si può poi ricavare il valore minimo del campo elettrico da applicare.

Sarkar e Nicholson<sup>16</sup> giustificano le differenze riscontrate fra il campo elettrico minimo da applicare teorico e quello sperimentale, sulla base della seguente considerazione: il campo elettrico da fornire è il potenziale "totale" che si manifesta fra anodo e catodo (diviso per la distanza fra gli elettrodi). Il valore di questo potenziale è dato da due contributi, il primo nei pressi dell'elettrodo (valore molto elevato) ed il secondo nella zona adiacente (valore più ridotto). In questo modo il nuovo valore calcolato è maggiore di circa tre volte il valore teorico ed è più prossimo ai valori sperimentali<sup>16</sup>.

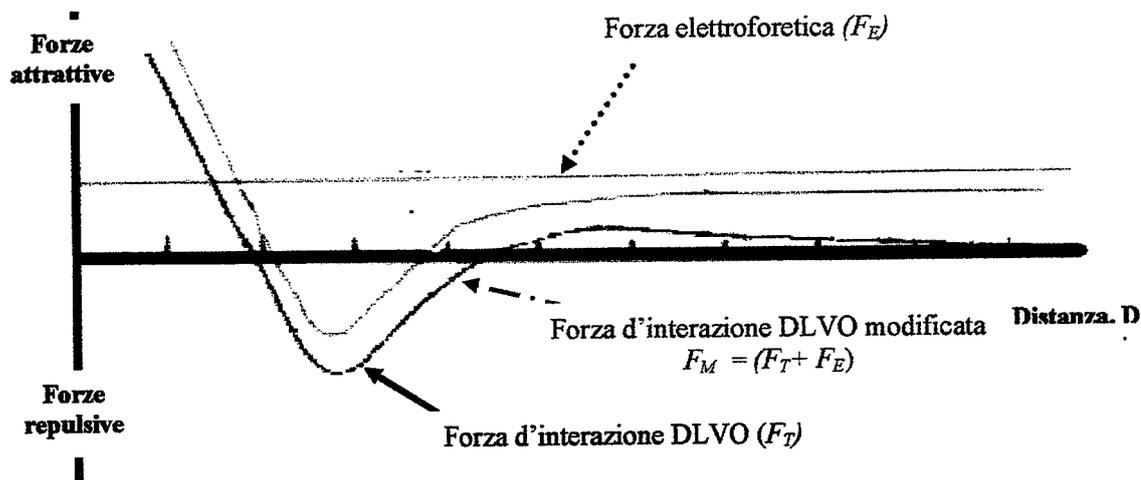
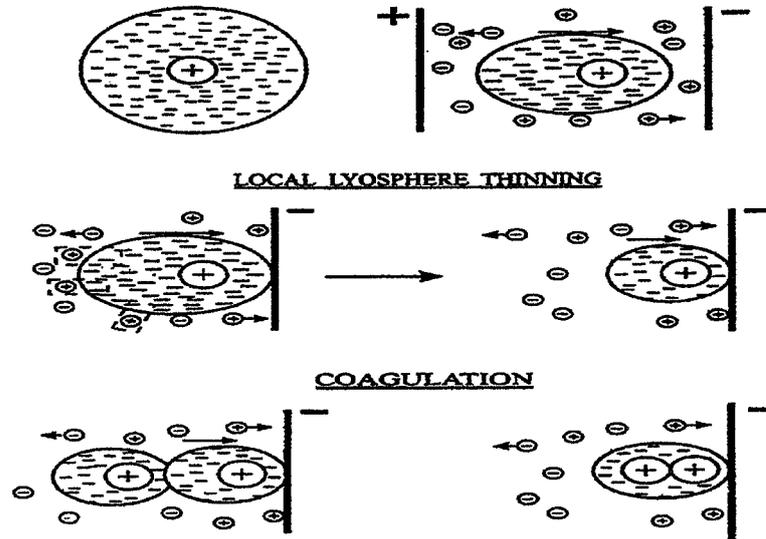


Figura 1.34 Schema della forza esistente fra due particelle in sospensione in funzione della distanza  $D$  e dell'effetto della forza elettroforetica<sup>16</sup>

Consideriamo per esempio il sistema  $(M-OH_2)^+ - X^-$  (particella di solido carica positivamente e suo controione). Quando applichiamo il campo elettrico, il doppio strato viene distorto (contribuiscono anche i citati fenomeni fluidodinamici), si assottiglia anteriormente e

posteriormente si accresce, modificando di conseguenza anche il potenziale  $\zeta$ . Infatti esso è più elevato per quella parte della particella che presenta un doppio strato accresciuto (quindi posteriormente) mentre assume un valore minore nella parte anteriore dove si è assottigliato (Figura 1.35 (a)).



**Figura 1.35:** Meccanismo di deposizione di una particella carica positivamente a) distorsione dello strato diffuso in presenza del campo elettrico b) riduzione dello spessore del doppio strato c) coagulazione e deposizione sull'elettrodo<sup>16</sup>

I cationi  $Y^+$  presenti nel liquido possono muoversi anch'essi verso il catodo assieme alle particelle cariche positivamente. I controioni  $X^-$ , presenti nella "zona posteriore" della particella, tendono a reagire con i cationi, presenti in concentrazione elevata attorno a loro. L'anione  $X^-$ , che può essere  $OH^-$ , presente in  $(M-OH_2)^+-X^-$ , proviene dalla reazione di dissociazione (equazione 1.24):



dove  $Y^+$  può essere  $H^+$  o un altro tipo di catione.

Nel cuore della sospensione, la costante di equilibrio  $K$  è rappresentata dall'equazione (1.25):

$$K = \frac{[Y^+][X^-]}{[YX]} \quad [1.25]$$

ove i valori tra parentesi quadre rappresentano le concentrazioni molari.

Dal momento che  $[Y^+]$  aumenta nei pressi del catodo, per mantenere  $K$  costante bisogna incrementare  $[YX]$  o diminuire  $[X^-]$ .

Le parti esterne del doppio strato è costituita da particelle cariche indicate con  $(X^-)_{ds}$  (dove il pedice ds indica il doppio strato) le quali reagiscono con i controioni  $Y^+$ , secondo la reazione (equazione 1.26):



In questo modo  $K$  rimane costante.

Come risultato delle reazioni (1.24,1.26) il doppio strato nella zona “posteriore” si assottiglia, in modo tale che al sopraggiungere dell'altra particella, la cui zona , stavolta, “anteriore” si è già assottigliata (per via dei fenomeni descritti precedentemente, cioè distorsione per l'effetto sinergico di fluidodinamica e campo elettrico, Figura.1.35(b)) le è concesso di avvicinarsi ad una distanza tale che predominino le forze attrattive di VdW e le particelle coagulino sull'elettrodo (Figura.1.35(c)).

L'ipotesi 4 presuppone che i cationi  $Y^+$  si muovano con la particella carica, e che reagiscano con i controioni  $X^-$  del doppio strato riducendone lo spessore (vedi equazione 1.24-1.26) ma essendo i cationi  $Y^+$  i portatori di carica (ricordiamo che nell'EPD solo gli ioni e le particelle sono portatori di carica) la loro concentrazione nei pressi del catodo deve diminuire (si scaricano) e non aumentare, come proposto nelle equazioni 1.25-1.26.

Una nuova ipotesi, che rientra nei meccanismi dell'elettrocoagulazione è stata proposta da Nicholson, uno degli stessi autori dell'ipotesi 3, che si basa sulla considerazione precedente: la coagulazione è basata sull'aumento di pH nella zona catodica. Tale meccanismo prevede la diminuzione della concentrazione dei cationi in funzione del tempo e della posizione in una cella elettroforetica<sup>50</sup>.

La Figura.1.36 mostra lo schema del meccanismo elettroforetico, nel caso della deposizione catodica di allumina, proposto da De e Nicholson nel 1999.

La superficie degli elettrodi viene raffigurata come un piano esterno di Helmholtz (*o.H.p.*) in cui l'eccesso di densità di carica dello strato solvatato controbilancia l'eccesso di carica della superficie elettrodica (cfr. paragrafo 1.2.3). Applicando il campo elettrico, le particelle cariche positivamente ed i cationi  $Y^+$  migrano verso il catodo mentre i controioni  $X^-$  verso l'anodo.

Protoni o gruppi ossidrilici possono adsorbirsi sulle particelle caricandole, positivamente a pH bassi e negativamente a pH alti.

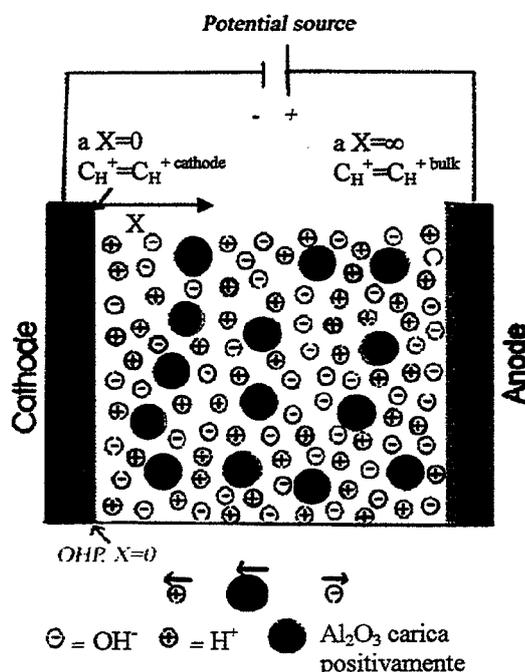


Figura 1.36 Schema del processo di deposizione elettroforetica<sup>50</sup>

La concentrazione di  $H^+$  differisce in due punti della sospensione: nei pressi del catodo, dove è minore poiché i protoni si scaricano su esso, e nel volume dove è maggiore. Tale relazione è espressa dall'equazione (1.27):

$$C_{OHP} = C_{bulk} - (2I/Z_c F) (t/\pi D_{eff})^{1/2} \quad [1.27]$$

dove  $C$  è la concentrazione degli ioni (i pedici OHP e bulk identificano il piano esterno di Helmholtz a  $x=0$  ed il volume nella sospensione, rispettivamente),  $F$  è la costante di Faraday,  $t$  il tempo,  $I$  la densità di corrente,  $D$  il coefficiente di diffusione effettivo,  $Z$  la carica degli ioni (il pedice  $c$  indica il catione).

Il coefficiente di diffusione effettivo è espresso dalla relazione (1.28):

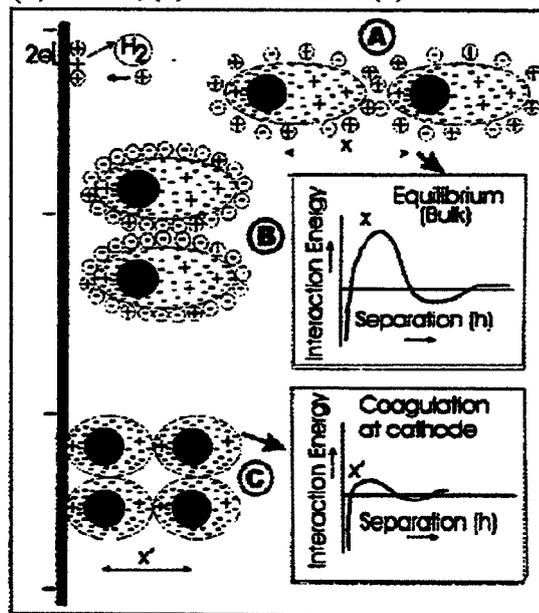
$$D_{eff} = D_c D_a (Z_c + Z_a) / (Z_c D_c + Z_a D_a) \quad [1.28]$$

dove i pedici  $a$  e  $c$  indicano l'anione ed il catione rispettivamente.

L'equazione 1.27 esprime la dipendenza della concentrazione sul piano esterno di Helmholtz rispetto al tempo, che deve quindi decrescere all'aumentare di  $t$ .

Tale differenza di pH implica una differenza di potenziale  $\zeta$  tale da permettere, superando la barriera energetica  $E_B$  della curva potenziale-distanza (vedi Figura 1.27), l'agglomerazione delle particelle. La Figura 1.37 riassume il meccanismo attivo nel caso dell'EPD secondo De e Nicholson<sup>50</sup>.

(A) nel bulk, (B) tra bulk e catodo (C) al catodo



**Figura 1.37** Meccanismo proposto per la coagulazione durante EPD<sup>50</sup>, cariche positive  $H^+$ , cariche negative  $OH^-$  e  $Al_2O_3$  carica positivamente

Nel volume, indicato con A, le particelle sono ben disperse, possiedono un potenziale  $\zeta$  elevato (80 mV, nel caso specifico di  $Al_2O_3$ ) e quindi la barriera all'agglomerazione è massima.

La distorsione del doppio strato è imputabile all'azione di taglio del fluido durante l'elettroforesi.

Durante la migrazione verso il catodo, le particelle incorrono in una regione (500 volte maggiore del diametro della particelle), indicata con B, dove si manifesta l'incremento di pH. In

questa zona la loro densità di carica si modifica e conseguentemente il potenziale  $\zeta$ . In questo modo la barriera all'agglomerazione si abbassa.

Nei pressi dell'elettrodo, indicato con C, il pH è ancor più basso, le particelle possono superare la barriera energetica, agglomerarsi e depositarsi<sup>50</sup>.

Le reazioni che comportano l'incremento di pH sono significativamente rilevanti in ambiente acquoso; in ambiente organico l'incremento è meno marcato<sup>15</sup>.

È stato notato che a pH elevati, le particelle colloidali possono essere peptizzate da OH<sup>-</sup>; (tale stato di dispersione promuove la velocità di deposizione); inducendo un cambio di carica. E' questa la motivazione che induce a lavorare in ambiente acquoso con deposizioni anodiche<sup>15</sup>.

La complessità dei sistemi di deposizione rende difficile la formulazione di un'unica teoria sulla deposizione elettroforetica. I fenomeni descritti precedentemente possono avvenire in concomitanza e/o prevalere secondo il sistema in uso. Il meccanismo, allora, può essere spiegato con una delle ipotesi che meglio si adatta al sistema in esame.

### 1.3.3 Cinetica della deposizione elettroforetica

La velocità di formazione del deposito, durante l'EPD, è molto importante se si vuole controllare lo spessore dello strato depositato oppure il profilo di composizione di materiali a gradiente di composizione.

Nel 1940 Hamaker (citato in 15,16,42-49, 50) osservò due fenomeni: il primo era la variazione lineare del peso del deposito o della resa con la carica fluiva. Il secondo era la caduta di potenziale molto elevata per deposizioni a potenziale costante, infatti, la corrente diminuiva con il tempo.

Da queste osservazioni Hamaker propose che il peso di solido depositato all'elettrodo fosse proporzionale alla concentrazione della sospensione, al tempo di deposizione, all'area superficiale del deposito ed al campo elettrico.

Considerando le applicazioni della deposizione elettroforetica in questa tesi, focalizziamo la nostra attenzione sulla relazione di Hamaker, che negli anni è stata diversamente formulata ed è espressa dall'equazione (1.29):

$$w = a \mu E_r C_r S dt \quad [1.29]$$

dove  $a$  è la costante di rendimento,  $C$  è la concentrazione (g/l),  $S$  l'area della superficie da ricoprire (cm<sup>2</sup>),  $E$  l'intensità del campo elettrico (V/cm) e  $t$  il tempo (s) e  $\mu$  la mobilità elettroforetica (cm<sup>2</sup>/(V\*s)) mentre  $w$  esprime la resa (g).

Si presume che per particelle con potenziale  $\zeta$  elevato ed in sospensioni stabili,  $a$  sia circa 1.

L'equazione 1.29 presuppone delle assunzioni quali, concentrazione e campo elettrico effettivo costanti, che non sono sempre verificate durante le deposizioni elettroforetiche ed è pertanto considerata l'equazione teorica in cui la resa è funzione lineare dei diversi parametri.

L'equazione (1.29) viene implicitamente integrata in funzione del tempo, per arrivare all'espressione (1.30):

$$w = \mu E C S t \quad [1.30]$$

Accanto alla relazione di Hamaker, per i supporti planari, vi è quella di Avgustinick, che si applica alla deposizione su elettrodi cilindrici<sup>51</sup>. Per le applicazioni della deposizione elettroforetica in questa tesi si farà riferimento esclusivamente all'equazione di Hamaker.

In realtà durante il processo, si verificano, sostanzialmente i seguenti fenomeni in funzione del tempo:

- 1.variazione della concentrazione
- 2.variazione del campo elettrico effettivo

In base a queste considerazioni, sono stati proposti diversi modelli cinetici<sup>16,51-55</sup>.

In prima istanza, in caso di sospensioni stabili, si può imputare la variazione di concentrazione solo alla deposizione elettroforetica. Quindi al tempo  $t_0$  la concentrazione è espressa dall'equazione (1.31):

$$C_0 = w_0 / V \tag{1.31}$$

dove  $w$  è la quantità in grammi di polvere mentre  $V$  è il volume nel quale è dispersa, mentre al tempo  $t_i$ , la concentrazione è definita dalla equazione (1.32):

$$C_t = (w_0 - w_i) / V \tag{1.32}$$

Si deve inoltre tener conto che le deposizioni possono esser condotte a corrente costante (imponendo un determinato valore di corrente mentre si varia il potenziale fra gli elettrodi) oppure a potenziale costante.

Per le deposizioni a corrente costante, non si verifica la caduta di potenziale, in quanto nel corso della deposizione, il valore del potenziale viene continuamente bilanciato. In questo caso, pertanto,  $E$  può esser inglobato in una costante.

Imponendo queste condizioni la soluzione dell'equazione di Hamaker diviene esprimibile tramite le equazioni (1.33) e (1.34):

$$w_i = w_0 (1 - e^{-kt}) \tag{1.33}$$

$$dw_i/dt = w_0 k e^{-kt} \tag{1.34}$$

dove  $k$  rappresenta il parametro cinetico pari a  $S\mu E / V$  che in caso di deposizione a corrente costante viene definito costante cinetica.

Le equazioni (1.33) e (1.34) rappresentano il caso di una deposizione condotta in un campo elettrico effettivo costante e con la concentrazione invece variabile.

La Figura 1.38 mostra la sovrapposizione fra curva sperimentale e curva teorica ottenuta con una costante cinetica pari a 0.0005.

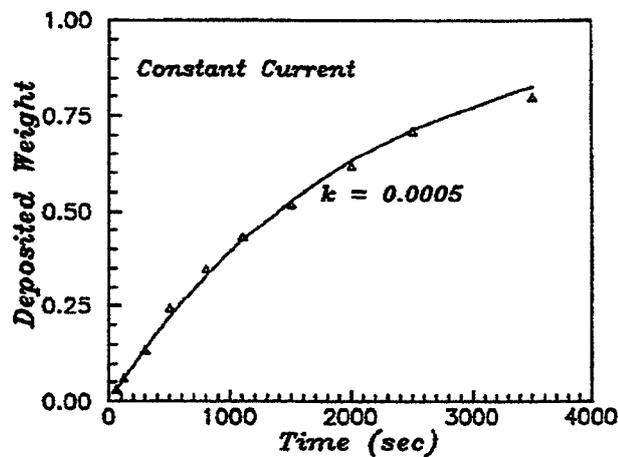


Figura1.38: Frazione depositata in funzione del tempo nel caso di deposizione a corrente costante ( $\Delta$  sperimentale, —teorica)<sup>16</sup>

Nel caso di deposizioni a potenziale costante (Figura 1.39), la stessa relazione può essere applicata ma essa non simula correttamente l'andamento sperimentale.

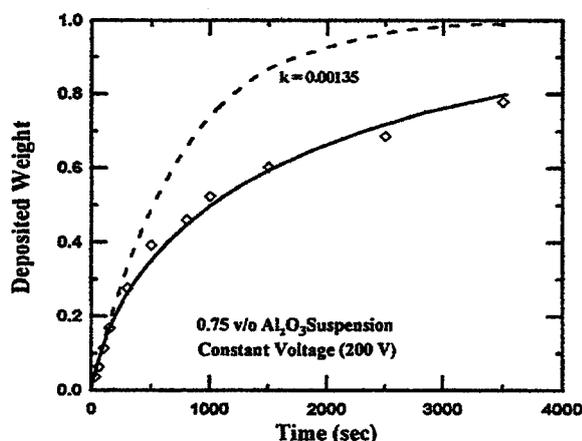


Figura 1.49: Frazione depositata in funzione del tempo nel caso di deposizione a potenziale costante (\* curva sperimentale, — curva teorica)<sup>16</sup>

Con l'avanzare del processo la velocità di deposizione diminuisce fino a diventare nulla. Ciò è dovuto all'aumento dello spessore del deposito sull'elettrodo; infatti le particelle una volta depositate si comportano come strato isolante; di conseguenza, aumenta la resistenza fra gli elettrodi e l'intensità di corrente diminuisce.

In conclusione, col proseguire del processo, la corrente misurata decresce così come il moto delle particelle, e si può arrivare, al limite, ad assenza di deposizione.

Normalmente, per questo motivo, il modello cinetico appena descritto deve essere corretto, tenendo conto della caduta di potenziale. La Figura 1.40 mostra la caduta ohmica in una cella elettrolitica. Il potenziale applicato è esprimibile tramite l'equazione (1.35):

$$E = \Delta\Phi_1 + I \cdot R_d \cdot d_1 + I \cdot R_s \cdot (d - d_1) + \Delta\Phi_2 \quad [1.35]$$

dove  $\Delta\Phi_1$  e  $\Delta\Phi_2$  rappresentano la caduta di potenziale a ciascun elettrodo (V),  $I$  la corrente (A),  $R_d$  e  $R_s$  la resistenza per unità di lunghezza (Ohm/m) del deposito e della sospensione, rispettivamente,  $d$  è la distanza fra gli elettrodi e  $d_1$  lo spessore del deposito<sup>36</sup>.

In sostanza il campo elettrico diventa funzione del tempo secondo l'equazione semplificata (1.36):

$$E_t = E - \Delta E \quad [1.36]$$

Dove  $E_t$  rappresenta il campo che la sospensione effettivamente subisce,  $E$  il campo applicato e  $\Delta E$  la caduta di potenziale.

In accordo con la legge di Ohm, se le polveri sono molto conduttive la caduta di potenziale è ridotta, anche se la caduta di potenziale è stata riscontrata, seppur meno marcata, nel caso di polveri metalliche. Vi sono casi, per particolari condizioni operative come ad esempio per una quantità di polveri estremamente ridotta o se la resistenza del deposito eguaglia quella della sospensione, in cui la caduta di potenziale è ininfluente sul parametro cinetico<sup>16, 53, 54, 56</sup>.

Il modello cinetico di una deposizione a potenziale costante è quindi molto complesso. Dato che la deposizione a corrente costante è teoricamente più semplice ma sperimentalmente più complessa<sup>53</sup>, in questa tesi si è preferito lavorare a potenziale costante, e pertanto il modello cinetico relativo è affrontato in dettaglio.

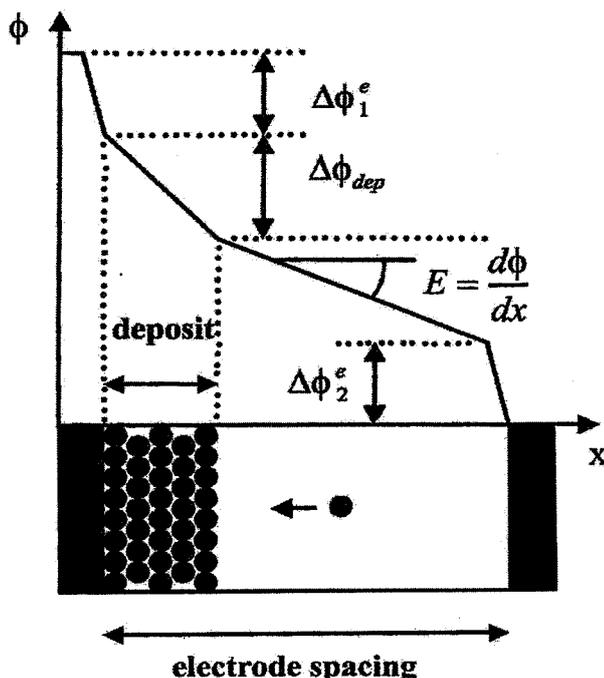


Figura1.40 Evoluzione del potenziale elettrico in funzione della distanza fra gli elettrodi in una cella elettroforetica<sup>56</sup>

Dal momento in cui il deposito si forma, rimpiazza un uguale spessore di sospensione, possedendo però una resistenza maggiore. La resistenza totale del sistema può esser descritta introducendo un parametro dipendente dal tempo ( $d_t$ ) che rappresenta la distanza effettiva fra gli elettrodi, come mostrato in Figura 1.41 e la relazione di Hamaker può allora esser riscritta come nell'equazione (1.37)<sup>52</sup>:

$$w = \mu S E \int (1/(d_0 + z m_t)) C_t dt \quad [1.37]$$

dove  $E$  è il potenziale applicato,  $d_0$  la distanza geometrica fra gli elettrodi e  $z$  un parametro espresso da  $(\epsilon_d/\epsilon_s - 1)/\rho_d S$  (  $i$  pedici  $d$  e  $s$  indicano, rispettivamente la sospensione ed il deposito),  $\rho$  è la densità del deposito.

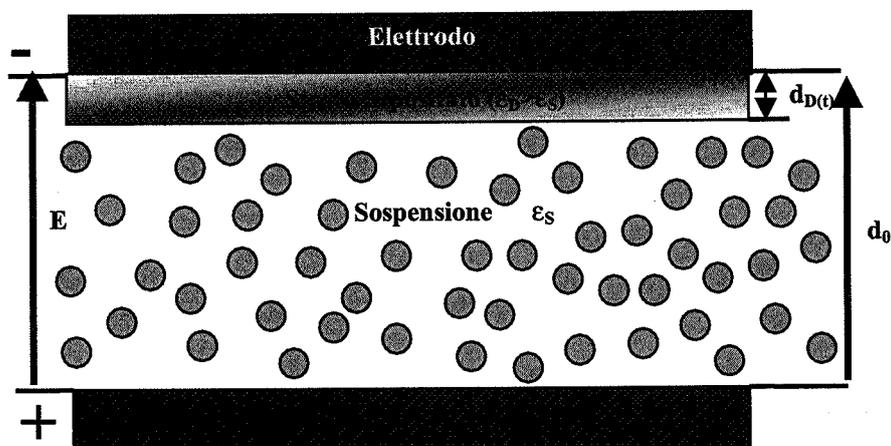


Figura1.41 Formazione dello strato isolante durante la deposizione elettroforetica<sup>52</sup>

Tale espressione identifica il caso di un deposito ottenuto a potenziale costante e concentrazione variabile.

La sua espressione viene ad essere semplificata nel caso in cui  $C_t=C_0$  ed è applicabile nel caso di deposizione a potenziale costante e concentrazione costante, secondo l'equazione 1.38 i cui parametri sono già stati definiti nella equazione (1.37):

$$w = \mu S C_0 E \int (1/(d_0 + z m_t)) dt \quad [1.38]$$

La Figura 1.42 mostra i diversi andamenti ottenibili con le equazioni ricavate precedentemente, precisamente con riferimento alle equazioni (1.29), (1.33), (1.38) e (1.37).

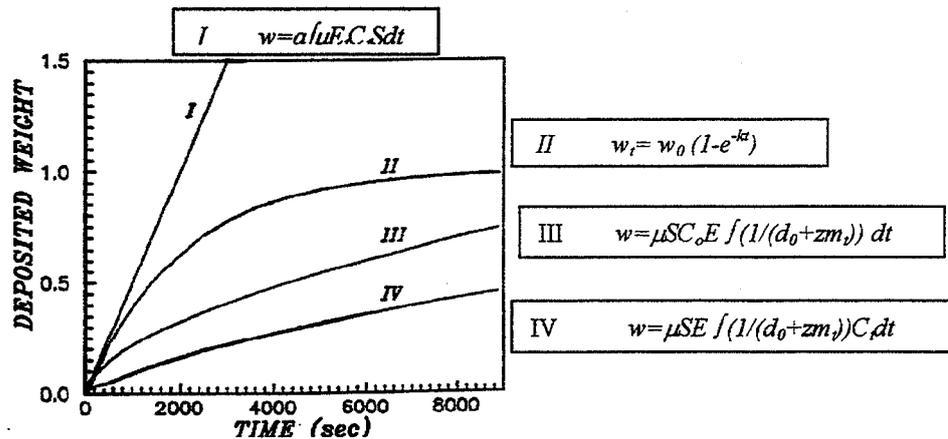


Figura 1.42 Schema della frazione in peso depositata sull'elettrodo in funzione del tempo in diverse condizioni di lavoro<sup>16</sup>

La curva I rappresenta la condizione di linearità (campo elettrico effettivo e concentrazione entrambi costanti).

La curva II tiene conto della variazione di concentrazione delle polveri nella sospensione, a corrente costante; la deviazione è più marcata per frazioni di peso (grammi depositati/grammi presenti nella sospensione) depositate maggiori di 0,5.

Le curve III e IV mostrano come, lavorando a potenziale costante, la deviazione dall'idealità esiste già a frazione in peso dello 0,15 e che tale deviazione non è dovuta alla concentrazione della sospensione, che rimane costante durante il tempo di deposizione, ma alla resistività del deposito che causa la caduta di potenziale. Se la resistività del deposito eguaglia quella della sospensione, le curve I e III si equivalgono: non vi sono differenze, in questo caso, fra deposizione a corrente costante e deposizione a potenziale costante.

La curva IV tiene conto anche della variazione di concentrazione in funzione del tempo. Questo tipo di curva devia dalla I a causa del decremento della concentrazione della sospensione e dell'aumento di resistività del deposito. Essa invece si discosta dalla III, solo a causa dell'effetto della concentrazione.

È estremamente difficile conoscere, con esattezza, tutti i parametri presenti nelle equazioni precedenti, piccole variazioni possono comportare significative differenze fra curve teoriche e curve reali.

Una via alternativa è rappresentata dai modelli che si basano sull'osservazione di Hamaker, cioè che la resa è direttamente proporzionale alla quantità di carica fluiva nel sistema (verificabile nel caso di concentrazione costante)<sup>16, 49, 52, 57</sup>. Si ricava così l'equazione (1.39):

$$I_t = Q_t = \rho_0 a_s w_t =$$

$$- ( (\rho_Q a_s d_0)/2kz) + \rho_Q a_s ((d_0^2/4z^2) + (\mu SC_o U_0/K))^{1/2} \quad [1.39]$$

dove  $Q$  è la carica fluita,  $\rho_Q$  la densità superficiale di carica e  $a_s$  l'area specifica superficiale e  $K$  la costante di integrazione<sup>52</sup>.

Si ottiene una relazione (1.40) che simula l'andamento reale sostituendo i parametri  $k_1$  ( $=(\rho_Q a_s d_0)/2kz$ ) e  $k_2$  ( $=(\rho_Q^2 a_s^2, \mu SC_o/K)$ ) nell'equazione (1.39):

$$[I_t = Q_t = -k_1 + (k_2^2 + k_2 U_0)]^{1/2} \quad [1.40]$$

E' possibile, quindi risalire allo spessore dello strato depositato tramite la relazione (1.41):

$$d_{D(t)} = 1/(\rho_Q a_s \rho_D S) Q_t = 1/(\rho_Q a_s \rho_D S) [I_t \quad [1.41]$$

Un altro modello alternativo è formulato da Chen et al.<sup>58</sup>. Si basa sullo spessore ed assume che le particelle che si depositano sul controelettrodo siano trascurabili ed è particolarmente adatto al caso di deposizioni elettroforetiche su membrane. La resa viene espressa in funzione dello spessore depositato,  $h$ , e della porosità dello strato depositato,  $P$  rispettivamente nell'equazione (1.42) e (1.43):

$$w = Sh\rho_D(1-P) \quad [1.42]$$

$$dh/dt = k''/(1-P)\exp(-kt) \quad [1.43]$$

dove  $k = k'/S\rho = w_0 k' / S\rho = w_0 \epsilon \zeta (E - \Delta E) / (V\rho 4\pi\eta)$ .

In sintesi, si può dire che per tempi brevi, la relazione che lega la resa al tempo è lineare, mentre per tempi maggiori può esser approssimata con l'espressione (1.44), detta di Sussman e Ward<sup>58</sup>. La stessa relazione può esser espressa per lo spessore come indicato nella equazione (1.45):

$$w = (D^2 + Bt)^{1/2} - D \quad [1.44]$$

$$h = (D^2 + Bt)^{1/2} - D \quad [1.45]$$

dove  $D$  e  $B$  sono delle costanti.

La Tabella 1.10 raccoglie sinteticamente i modelli cinetici prima descritti.

**Tabella 1.10** Modelli cinetici applicabili alla deposizione elettroforetica

Caso	Concentrazione costante-campo elettrico costante (cfr curva I della Figura 1.42)	Concentrazione variabile-campo elettrico costante (cfr. curva II della Figura 1.42)	Concentrazione costante-campo elettrico variabile (cfr. curva III della Figura 1.42)	Concentrazione variabile-campo elettrico variabile (cfr. curva IV della Figura 1.42)
Modelli applicati alla resa	$w = a/\mu E C S dt$	$dw/dt = w_0 k e^{-kt}$	$w = \mu SC_o U_0 \int (1/(d_0 + zm)) dt$	$w = \mu S U_0 \int (1/(d_0 + zm)) C dt$
Modelli applicati alla corrente fluita			$[I_t = Q_t = \rho_Q a_s w_t = - ( (\rho_Q a_s d_0)/2kz) + \rho_Q a_s ((d_0^2/4z^2) + (\mu SC_o U_0/K))^{1/2}$	

Modelli applicati allo spessore				<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>d_D(t) = 1 / (\rho_C a_s \rho_D S) Q_i = 1 / (\rho_C a_s \rho_D S) I_i</math></li> <li>• <math>dh/dt = k'' / (1-P) \exp(-kt)</math></li> </ul>
---------------------------------	--	--	--	---

Il processo di formazione di uno strato EPD è ovviamente funzione del tempo. Si è studiata<sup>59</sup> la formazione di uno strato partendo da una sospensione colloidale di silice. In Figura 1.43 sono raccolte delle micrografie SEM ottenute a tempi crescenti. La Figura 1.43 (a) mostra come, all'inizio della deposizione, le particelle si depositino in maniera casuale; in seguito, i processi diffusivi e di deposizione sono concomitanti, e, quando una particella ne incontra un'altra, si formano dei nuclei con minore mobilità che formano delle "isole" o cluster (Figura 1.43 (b)). Le "isole" cominciano a crescere quando una particella incontra un cluster e vi si aggrega (punto locale in cui le VDW predominano)(Figura 1.43(c)). All'interno dell'isola è possibile la diffusione e quindi la crescita fino a formazione di un strato compatto (Figura 1.43(d)).

Il meccanismo di nucleazione, crescita ed aggregazione può essere assimilato al modello di deposizione, diffusione e aggregazione (DDA) che prevede due stadi fra loro in competizione e cioè deposizione e diffusione (o nucleazione e crescita). Il processo è descrivibile come dipendente dal flusso di deposizione (F) e dal coefficiente di diffusione superficiale (D)<sup>59-61</sup>.

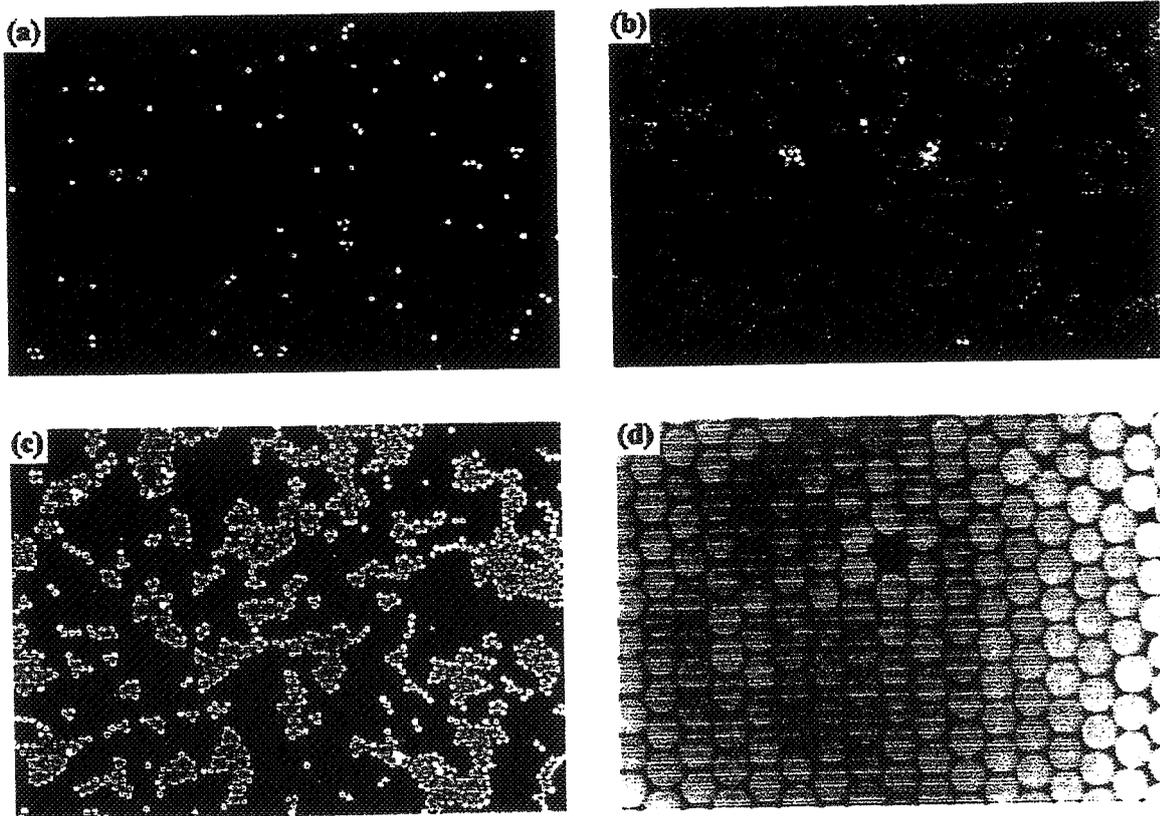


Figura1.43 Micrografie SEM di un monostrato di particelle di silice submicronica in funzione del tempo di deposizione a).10s b) a 120s c) 960s d) monostrato finale<sup>60</sup>

### 1.3.4 Parametri elettrici attivi sull'EPD

Tra i parametri elettrici che influiscono sia sulla qualità del deposito sia sullo spessore, si possono elencare la scelta di operare o a potenziale o a corrente costante, il tempo di applicazione del campo elettrico, la geometria della cella, il tipo e la distanza degli elettrodi.

#### A) operazioni di deposizione a tensione o a corrente costante

La differenza fra le due modalità di operazione è già stata chiarita nel paragrafo 1.33.

Dal momento che la modalità di deposizione a potenziale costante è quella applicata in questa tesi, i principi teorici verranno illustrati in queste sedi mentre nel Capitolo 4 si discuterà dell'effetto di tale applicazione alla deposizione di polveri ceramiche a base di zirconia.

A parità degli altri parametri operativi, aumentando il potenziale aumenta linearmente la massa depositata. Bisogna tener conto che ad alti potenziali, la deposizione può avvenire in così breve tempo da comportare un deposito disomogeneo, a densità ridotta<sup>15</sup>.

Lavorare con potenziali elevati ha però il vantaggio di comportare tempi di deposizioni ridotti. In queste condizioni la continua agitazione della sospensione non è più necessaria.

Agitazione che resta indispensabile, però, nel caso di particelle con diametro medio di circa  $1 \mu\text{m}$ <sup>14</sup>.

La relazione fra potenziale e tempo non è, invece, lineare. Dopo un tempo critico  $t_c$ , la resa si riduce, poiché il deposito formato agisce come elemento resistivo. La densità di corrente diminuisce come pure la velocità di deposizione. Il decremento di corrente è rilevante nei primi istanti della deposizione e poi si stabilizza. Si definisce  $t_c$  il tempo necessario a creare lo strato isolante.

Questo andamento può essere anche spiegato basandosi sulla diffusione ed applicando l'equazione (1.46) detta di Cottrell,

$$i = KC/(\pi Dt)^{1/2} \quad [1.46]$$

dove  $i$  è la corrente,  $K$  una costante cinetica,  $D$  il coefficiente di diffusione,  $C$  la concentrazione e  $t$  il tempo di deposizione. Se la pendenza di due rette ( $i$  vs  $t^{1/2}$ ) è la stessa, si assume che anche il meccanismo di reazione all'elettrodo sia lo stesso. In questo caso, la pendenza delle rette  $i-t^{1/2}$  è la stessa per i differenti valori di campo elettrico, quindi il fenomeno che presiede alla formazione del deposito è lo stesso per i differenti valori di campo ed è, in questo caso, la diffusione<sup>62</sup>.

La Figura 1.44 mostra la variazione del campo elettrico effettivo nel caso di una deposizione condotta a corrente costante<sup>63</sup>.

Si notano tre classi di curve:

- 1) per basse densità di corrente ( $\leq 1.6 \text{ mA/cm}^2$ ) il potenziale non aumenta e non si ha formazione di deposito nei primi dieci minuti di applicazione del campo elettrico.
- 2) quando la densità di corrente è compresa fra  $3.2$  e  $8 \text{ mA/cm}^2$ , il potenziale aumenta rapidamente dopo due minuti per poi assumere andamento direttamente proporzionale all'intensità di corrente. Per densità di  $8 \text{ mA/cm}^2$  la curva ha andamento rettilineo: la velocità di formazione del deposito è costante fino alla fine dell'applicazione del campo.
- 3) aumentando ulteriormente la densità di corrente il potenziale aumenta inizialmente per poi stabilizzarsi; in queste condizioni la crescita del deposito non procede ulteriormente.

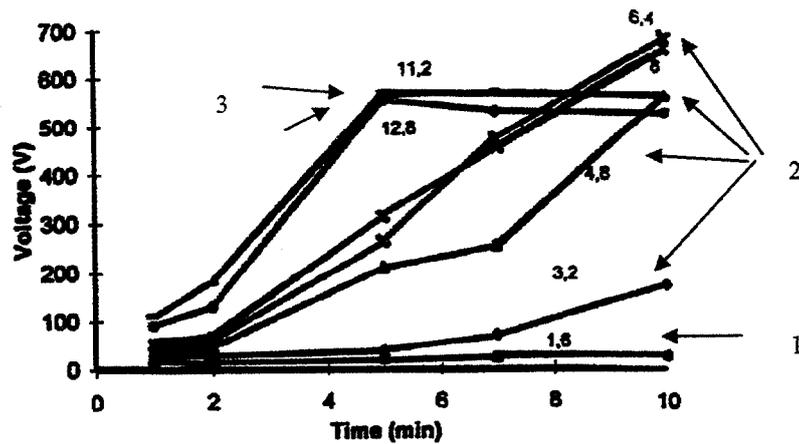


Figura 1.44. Evoluzione del potenziale in funzione del tempo di deposizione per diverse densità di corrente, (esprese in  $\text{mA cm}^{-2}$ )<sup>63</sup>

I tre andamenti portano a effetti differenti sulla morfologia del deposito. Lo spessore e la densità sono proporzionali al potenziale applicato agli elettrodi, come segue:

- se la densità di corrente è troppo elevata (curva 3 di Figura.1.44), il deposito si forma troppo rapidamente per consentire omogeneità e densità del deposito crudo.
- uno strato denso e spesso si può ottenere o modulando opportunamente le condizioni elettriche o procedendo a cicli successivi di deposizione-essiccamento.
- i migliori risultati si ottengono quando l'andamento potenziale-tempo è lineare (curve 2 di Figura.1.44) in modo che la velocità di formazione del deposito sia costante.
- potenziali elevati comportano la presenza di cricche e fessure nel deposito.
- per basse densità di corrente solo incrementando il tempo è possibile ottenere la deposizione (curva 1 di Figura.1.44).

#### B) tempo

Il tempo di applicazione varia da qualche secondo ad una ventina di minuti; di solito tempi lunghi portano a depositi troppo spessi che si fessurano durante l'essiccamento<sup>64-66</sup>.

#### C) geometria della cella

Dall'espressione della resa (cfr. equazione 1.29) si può dedurre che a parità di altri fattori, aumentando  $S$  (superficie attiva dell'elettrodo), aumenta anche la quantità di deposito.

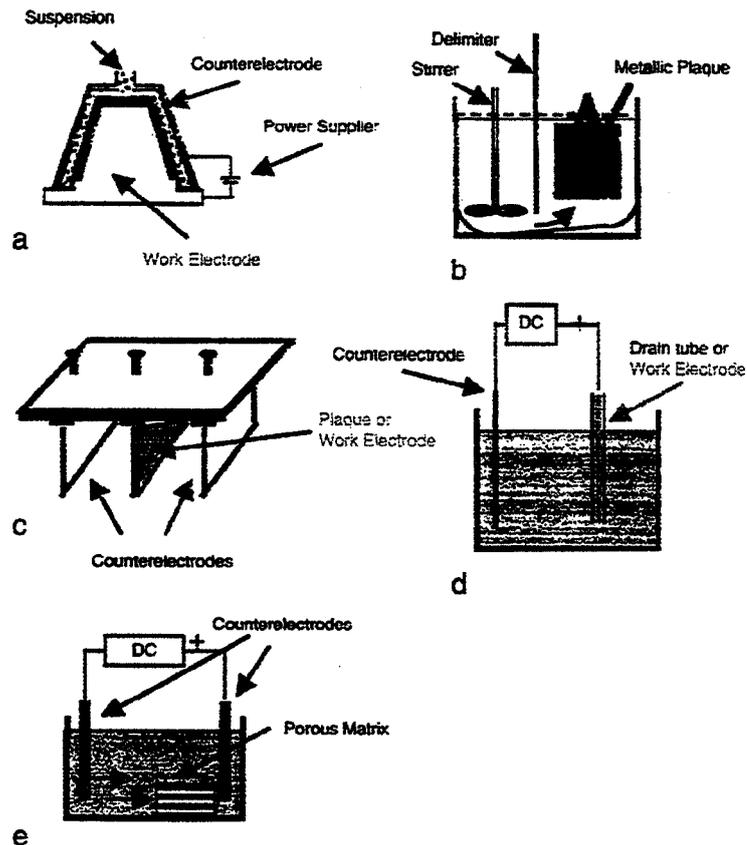
L'elettrodo su cui avviene la deposizione può essere o un semplice supporto oppure far parte integrante del prodotto finale (tessuto o fibre di rinforzo, superficie da rivestire o decorare).

Nel primo caso è importante che sia un materiale conduttore con la forma del pezzo richiesta, mentre è ininfluenza il tipo di materiale; in questo caso è critica la tappa di rimozione del prodotto dopo deposizione, per evitare fessurazione o danneggiamento del componente.

Nel secondo caso, vale a dire quando l'elettrodo è parte del componente finale, la sua natura è essenziale ed esso può essere un materiale preferibilmente conduttore, ma è possibile depositare anche su substrati non conduttori, modificando opportunamente la cella elettrolitica.

In tal caso la deposizione può essere ottenuta, ad esempio, posizionando il substrato fra due elettrodi ed invertendo periodicamente il segno della corrente.

Alcuni design più comuni di celle elettroforetiche sono illustrati nella Figura 1.45. In Figura 1.45(a) si mostra come il recipiente costituisca l'elettrodo di deposizione e possieda la forma del pezzo richiesto, in questo caso di crogiuoli; in Figura 1.45 (b) la cella richiesta per depositare smalti su superfici planari, in questo caso placche metalliche; in Figura 1.45(c) il rivestimento di una superficie da entrambi i lati, l'uso di due contro elettrodi garantisce maggior uniformità del campo elettrico applicato; in Figura 1.45(d) la cella per ottenere dei pezzi massivi di forma tubolare e in Figura 1.45(e) la cella elettroforetica usata nel caso di elettrodi di deposizione non conduttivi.



**Figura 1.45:** Geometrie di alcune celle elettroforetiche a) il recipiente costituisce l'elettrodo di deposizione b) smalti su una placchette metalliche c) rivestimento di superfici planari d)ottenimento di pezzi massivi di forma tubolare e)l'elettrodo di deposizione è un tessuto non conduttore poroso<sup>45</sup>

#### D) distanza e natura degli elettrodi

La distanza fra gli elettrodi  $d$  influisce sul potenziale che agisce sulle singole particelle; a distanze maggiori l'effetto del campo elettrico sarà minore. Ricordiamo che il campo elettrico efficace è dato dal potenziale applicato diviso la distanza fra gli elettrodi.

Come mostrato in Figura 1.45 gli elettrodi possono essere costituiti da placchette conduttrici (grafite, acciaio inox, platino), oppure dal recipiente stesso, che può essere collegato ad uno dei due poli, o da substrati porosi, secondo la funzione<sup>45</sup>.

L'effetto della natura degli elettrodi non è stato ancor ben definito. Esperimenti sono condotti con polveri di SiO su substrati di acciaio inox, zinco e Pt per valutare la partecipazione dell'elettrodo al processo di deposizione. Infatti, nel sistema disperdente studiato, acetone-iodio, la deposizione avveniva solo sui primi due substrati, e non sul platino. Tale effetto è imputabile

al rilascio di ioni metallici che, essendo portatori di carica, aumentano la velocità di migrazione rendendo possibile la deposizione<sup>59</sup>.

### 1.3.5 Parametri legati alla sospensione

#### a) la stabilizzazione

La densità del materiale non sinterizzato (verde) è influenzata dalla stabilità della sospensione; la densità dei depositi è tanto più elevata quanto la sospensione è stabile<sup>67,68</sup>.

La stabilizzazione viene raggiunta tramite aggiunta di tensioattivi, stabilizzazione sterica, aggiunta di polielettroliti, stabilizzazione elettrosterica e aggiunta di elettroliti, stabilizzazione elettrostatica, come già illustrato nel paragrafo 1.2.5.

Il meccanismo di stabilizzazione agisce sulle forze di repulsione aumentandole, oppure riducendo le forze attrattive. La stabilizzazione comporta, quindi, l'aumento o la modificazione della carica superficiale.

Tale aumento della carica superficiale provoca, però, la diminuzione della velocità di deposizione elettroforetica (per esempio con l'aumento della conduttività).

Nel caso di valori di conduttività molto elevati il moto delle particelle è limitato mentre, nel caso opposto, le particelle tendono all'agglomerazione. Tale fattore subisce l'influenza della concentrazione ionica; l'aggiunta di deflocculanti per stabilizzare la soluzione può portare, ad esempio, all'aumento della conduttività (Figura 1.46) e quindi a rallentare il moto delle particelle<sup>63,64,67,69</sup>.

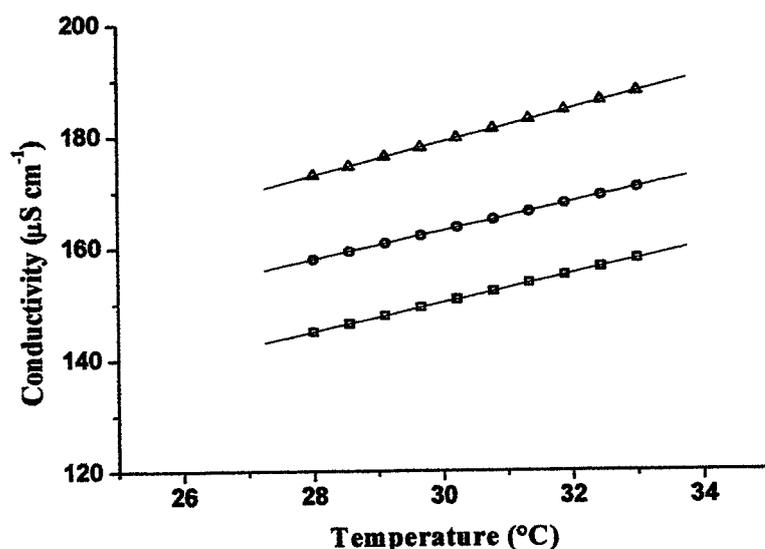


Figura 1.46 Variazione della conduttività della sospensione con la temperatura a differenti concentrazioni di deflocculante ● 0.2 wt%, □ 0.3 wt%, △ 0.4 wt%<sup>63</sup>

Di conseguenza, la concentrazione di disperdente deve essere tale da garantire la massima stabilizzazione della sospensione ma non tale da diminuire la velocità di migrazione. Il processo elettroforetico è quindi, in funzione di due tendenze opposte<sup>67</sup>.

La Figura 1.47(a) mostra l'effetto della concentrazione di deflocculante sullo spessore e sulla resa di deposizione. Si notano due minimi, il primo a concentrazioni ridotte (sospensione instabile) ed il secondo a concentrazioni maggiori (incremento della conduttività)<sup>67</sup>.

Lo stesso andamento si riflette sul diagramma del potenziale  $\zeta$  in funzione della concentrazione di deflocculante (Figura 1.47(b)).

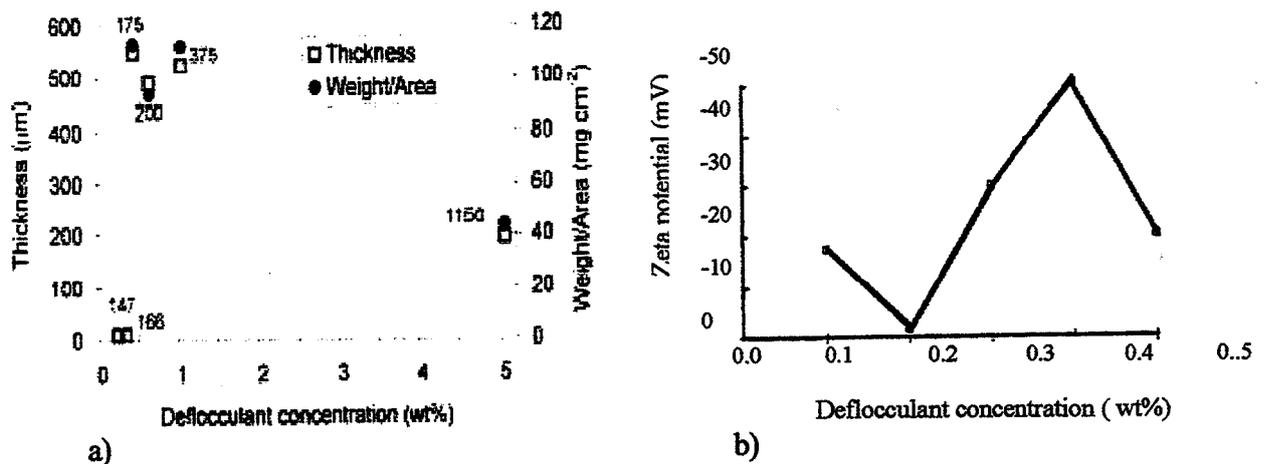


Figura 1.47 Variazione dello spessore e della resa<sup>67</sup> (a) e del potenziale  $\zeta$  (b) in funzione della concentrazione di deflocculante<sup>63</sup>

L'omogeneizzazione della sospensione può esser ottenuta a seguito di agitazione, ricircolo o tramite ultrasuoni. Gli ultrasuoni possono anche fungere da mezzo stabilizzazione; il loro uso è stato studiato nel caso di polveri di natura organica (polietilensilossanio idrato) in mezzo acquoso<sup>70</sup>.

#### b) la concentrazione delle polveri

La concentrazione delle polveri varia in genere tra lo 0,5-10% in peso. Essa influenza la velocità di deposizione e quindi la quantità di deposito e lo spessore come indicato nell'equazione 1.29<sup>67</sup>.

Dato che sospensioni troppo concentrate possono agglomerarsi, è conveniente utilizzarle diluite, trovando un ragionevole compromesso per ottenere velocità di deposizione non troppo basse.

La viscosità, dato il basso carico di solido, non può esser utilizzata per valutare lo stato di dispersione nelle sospensioni EPD. Si ricorre, pertanto, a misure di potenziale  $\zeta$  la cui importanza è stata illustrata dettagliatamente nei paragrafi 1.2.3-1.2.4 e 1.3.2.

Nel caso di polveri di zirconia, il potenziale  $\zeta$  e quindi la stabilità, risultano aumentati (in valore assoluto) lavando le polveri per rimuovere gli elettroliti adsorbiti sulle particelle. Questa operazione porta a miglioramenti solo per i sistemi organici, che risentono drasticamente delle contaminazioni da parte degli ioni presenti, mentre è ininfluente nei sistemi acquosi<sup>71</sup>.

Tramite EPD è possibile depositare polveri di natura ed in concentrazioni diverse purché abbiano tutte la stessa carica superficiale modo da migrare verso lo stesso elettrodo. Tale risultato si può ottenere modificando opportunamente il pH (scegliendo per esempio quello in cui le polveri presentino il massimo valore comune di potenziale  $\zeta$ ) ed il mezzo disperdente<sup>72</sup>.

La velocità elettroforetica è influenzata non solo dalla concentrazione delle polveri, ma anche dalla loro granulometria poiché polveri fini possiedono velocità maggiori e formano depositi più densi e facilmente sinterizzabili; non bisogna, però, dimenticare che le particelle fini coagulano più facilmente. La Tabella 1.44 riassume l'effetto della granulometria sui depositi elettroforetici.

Anche in questo caso, come già visto per i valori di potenziali, i tempi di deposizione, la concentrazione delle polveri e del disperdente, la deposizione elettroforetica risulta essere un compromesso fra diverse e, in alcuni casi opposte, tendenze.

Tabella 1.11: Effetto della granulometria

<i>Granulometria</i>	<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
fine	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ velocità maggiore</li> <li>◆ maggior densità</li> <li>◆ facilità di sinterizzazione</li> <li>◆ penetrazione nei substrati porosi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ facilità di coagulazione</li> </ul>
grossolana	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ difficoltà di agglomerazione</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ disomogeneità del deposito</li> </ul>

### c) il mezzo disperdente

Il mezzo disperdente può essere costituito da acqua o da un liquido organico<sup>67</sup>, i benefici e gli svantaggi dei quali sono riassunti nella Tabella 1.12.

È possibile anche applicare sistemi misti come il sistema H<sub>2</sub>O-EtOH in cui, si è notato come la percentuale di acqua presente funge da portatore di carica: in concentrazioni ridotte aumenta la carica superficiale; per concentrazioni elevate, essa si riduce poiché si formano ioni ossidrilici<sup>73</sup>.

Tabella 1.12 : Vantaggi e svantaggi legati alla natura chimica del disperdente

<i>Sistema</i>	<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
acquoso	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Costante dielettrica elevata</li> <li>◆ Nessun problema di inquinamento</li> <li>◆ Potenziali a basso voltaggio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Decomposizione elettrolitica, comporta lo sviluppo di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, che causa aumento della porosità</li> <li>◆ Deterioramento elettrodi</li> <li>◆ Resa e velocità minori</li> </ul>
organico	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Densità elevata</li> <li>◆ Buona stabilità chimica</li> <li>◆ Bassa conduttività</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Tensioni elevate</li> <li>◆ Costante dielettrica bassa</li> <li>◆ Problemi di inquinamento</li> </ul>

### 1.3.6 Vantaggi e svantaggi dell'EPD

La tecnica di deposizione elettroforetica possiede indubbiamente diversi vantaggi. È una tecnologia molto semplice, tale da rendere agevole lo start-up a livello industriale poiché non richiede particolari accorgimenti da parte dell'operatore<sup>43, 74-76</sup>.

Consente di produrre sia materiali autoportanti sia rivestimenti con costi di realizzazione ridotti poiché è richiesta un'apparecchiatura semplice. Inoltre, attraverso il controllo dei parametri operativi, è facilmente conseguibile una buona riproducibilità delle caratteristiche del deposito.

Nel caso in cui l'EPD sia realizzato in ambiente acquoso anziché organico, un ulteriore vantaggio è rappresentato dal basso impatto ambientale del processo.

Tra i vantaggi rientrano anche i tempi brevi di deposizione, dell'ordine di qualche decina di secondi o pochi minuti, e la possibilità di operare con elettrodi immediatamente riutilizzabili<sup>43</sup>.

Riassumendo, i maggiori vantaggi sono<sup>45</sup>:

- ⇒ Uso di sospensioni relativamente poco concentrate, con problematiche reologiche estremamente limitate
- ⇒ Strumentazione semplice
- ⇒ Possibilità di formare o di ricoprire forme complesse (forme spigolose e di superfici forate o con piccole cavità)
- ⇒ Elevata densità a crudo del prodotto finito
- ⇒ Alto grado di adesione dopo trattamento termico

Le limitazioni sono essenzialmente rappresentate dalle reazioni elettrochimiche che avvengono nei sistemi acquosi che diminuiscono significativamente l'efficienza del processo e l'uniformità del prodotto.

Questi problemi possono essere risolti usando accorgimenti tecnologici quali l'uso di substrati porosi di grafite, dove la dimensione dei pori è fissata, per permettere l'intrappolamento di O<sub>2</sub> dovuto all'elettrolisi dell'acqua oppure studiando gli intervalli di passivazione dei substrati metallici. Le reazioni elettrochimiche che avvengono sono generalmente:

- ⇒ Elettrolisi dell'acqua che comporta sviluppo di porosità.
- ⇒ Reazioni galvaniche: quando si usano elettrodi metallici si può superare il potenziale di corrosione; ciò facilita l'ossidazione dell'elettrodo e la migrazione in sospensione di impurità.
- ⇒ Elettro-osmosi dell'acqua: dovuta al trasporto di molecole d'acqua dal deposito alla fase liquida come conseguenza del campo elettrico applicato. Può essere d'aiuto nell'EPD perché accelera la fase di essiccamento del deposito sull'elettrodo. Se il processo è ben controllato, la rimozione è facilitata; nel caso opposto, se il processo è troppo veloce od il deposito troppo spesso, si incorre facilmente nella fessurazione del deposito.

Gli effetti di queste reazioni possono essere trascurabili per applicazioni di bassa tecnologia; diventano, invece, rilevanti quando si tratta di ceramici avanzati.

Nei solventi organici, la costante dielettrica è bassa e la lunghezza di Debye è elevata per cui la capacità del doppio strato è ridotta e solo una piccola densità di carica superficiale è sufficiente per produrre il potenziale superficiale necessario; ciò semplifica la preparazione di sospensioni stabili.

I meccanismi di stabilizzazione nei sistemi organici non sono tuttavia così chiari; il controllo della chimica dei colloidi è ancor oggi limitato ed un ulteriore problema è rappresentato dall'evaporazione del solvente che complica il mantenimento di concentrazioni costanti (variando quindi la stabilità della sospensione). A questo si aggiunge il più elevato impatto ambientale.

Per questo è necessario ottimizzare opportunamente i parametri operativi in modo da minimizzare gli svantaggi derivanti dalla scelta del mezzo disperdente. A chiosa di questa trattazione nella Tabella 1.13, sono elencati i principali pregi e difetti della tecnica EPD.

Tabella 1.13 Vantaggi e svantaggi dell'EPD

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Versatilità (materiali autoportanti e/o rivestimenti)</li> <li>◆ Tempo ridotto, nell'ordine di qualche decina di secondi</li> <li>◆ Riproducibilità, attuabile attraverso il controllo dei parametri operativi</li> <li>◆ Costi di realizzazione ridotti poiché è richiesta un'apparecchiatura semplice</li> <li>◆ Basso impatto ambientale del processo, se viene svolto in ambiente acquoso</li> <li>◆ Strati di copertura aderenti al metallo anche su corpi di forma irregolare.</li> <li>◆ Uniformità e levigatezza dello spessore</li> <li>◆ Buona copertura di forme spigolose e di superfici forate</li> <li>◆ Elettrodi immediatamente riutilizzabili</li> <li>◆ Sospensioni poco concentrate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Sviluppo di porosità dovuto all'elettrolisi dell'acqua</li> <li>◆ Attacco galvanico agli elettrodi e deterioramento degli elettrodi se si effettua la deposizione in ambiente acquoso</li> <li>◆ Impatto ambientale, se si opera in ambiente organico</li> </ul>

## **1.4 Applicazione della tecnica elettroforetica alla deposizione di ceramici**

### **1.4.1 Introduzione**

Si è visto in precedenza come l'EPD presenti numerosi vantaggi quali: deposizione rapida e controllabile, possibilità di essere usata per sostanze che presentano difficoltà di deposizione da soluzioni acquose o dei problemi alle alte temperature del processo richieste dal thermal spraying<sup>42</sup>. Possono inoltre essere prodotti sia pezzi massivi sia film. Grazie alla sua versatilità può essere applicata sia a ceramici tradizionali sia a ceramici avanzati, come esemplificato nei paragrafi 1.4.2 e 1.4.3.

### **1.4.1 Introduction**

Il a été montré précédemment que l'EPD présente de nombreux avantages tels qu'une déposition rapide et contrôlable et la possibilité d'être utilisée pour des substances qui présentent des difficultés de déposition à partir de solutions aqueuses ou des problèmes de stabilité aux hautes températures comme il est demandé lors du processus par thermal spraying<sup>42</sup>. En outre, il est également possible de produire des pièces massives et des films. Grâce à sa versatilité l'EPD peut être appliquées aux céramiques traditionnelles ainsi qu'aux céramiques avancées comme l'illustrent les exemples des paragraphes 1.4.2 et 1.4.3.

### **1.4.2 Deposizione elettroforetica di ceramici tradizionali**

La deposizione elettroforetica di ceramici tradizionali si riconduce essenzialmente alla deposizione di materiali argillosi e di smalti vetrosi ed esistono già diverse linee di produzione industriale<sup>42</sup>, grazie anche al fatto che per questi materiali è possibile operare in mezzo acquoso.

Per quanto riguarda i materiali argillosi, il maggior vantaggio dell'EPD nei confronti delle tecniche convenzionali è rappresentato dalla riduzione dei tempi di formatura; nel caso di sanitari, si passa dai circa 60 minuti richiesti per lo slip casting a pochi minuti (circa sette) mediamente richiesti per l'EPD. Un ulteriore vantaggio dell'EPD è rappresentato dall'uso di anodi metallici non porosi il che elimina il problema dell'essiccamento negli stampi in gesso di Parigi, necessario invece dopo slip casting.

La deposizione elettroforetica in ambiente acquoso comporta, però, lo sviluppo di gas, conseguente all'elettrolisi, che induce l'attacco galvanico agli elettrodi, la successiva contaminazione della sospensione e il riscaldamento dello stampo. Questi inconvenienti impartiscono disomogeneità al deposito che è affetto da elevata porosità, derivante dallo sviluppo di gas. Tale svantaggio può esser ridotto usando elettrodi in grafite (meglio se porosa) o in ferro, acciaio, rame o zinco. Tuttavia, nel caso della grafite e dell'acciaio si ottengono depositi non uniformi anche se, per la grafite, estremamente facili da separare dall'elettrodo (Tabella 1.14) mentre nel caso del ferro e rame la contaminazione è troppo elevata. Lo zinco unisce la buona qualità del deposito alla facile rimozione; inoltre è stato dimostrato che esso si corrode preferenzialmente con formazione di un film di idrossido non aderente.

**Tabella 1.14** Caratteristiche dei depositi argillosi in funzione del materiale usato come anodo<sup>42</sup>

<i>Anodo</i>	<i>Qualità del deposito</i>	<i>Rimozione dall'elettrodo</i>
Zinco	Uniforme	Facile
Alluminio	Fessurati, poroso, non uniforme	Facile
Rame	Uniforme	Molto facile
Ferro	Fessurati, uniforme	Facile
Acciaio	Molto poroso, non uniforme	Difficile

Grafite	Poroso, non uniforme	Molto facile
---------	----------------------	--------------

I rivestimenti vetrosi possono essere applicati sui metalli, solitamente acciaio, con finalità anticorrosive e/o decorative.

Il processo convenzionale comprende la fusione delle polveri ossidiche depositate sulla superficie del metallo per formare il rivestimento vetroso, in genere conducendo trattamenti termici di adesione a bassa T ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ). Tali polveri sono ottenute portando a fusione una miscela dei componenti desiderati, raffreddando poi rapidamente il fuso in acqua per formare il vetro e successivamente macinandolo fino ad una finezza adatta al rivestimento.

L'applicazione delle polveri sulla superficie può essere fatta a secco, con spruzzatura elettrostatica delle polveri, oppure ad umido, usando una sospensione stabile acquosa che può essere applicata sul metallo per spruzzatura, per immersione o per elettroforesi. I processi chimico-fisici del rivestimento per elettroforesi sono stati studiati da Englehardt<sup>77-80</sup>.

La deposizione elettroforetica di smalti vetrosi viene denominata EPE, "*electroporcelain enameling*". I passaggi fondamentali della deposizione di smalti vetrosi sono quattro: sgrassamento, decapaggio, EPE, essiccamento.

Normalmente lo sgrassamento avviene immergendo o spruzzando il componente con una soluzione alcalina per circa 8-12 minuti oppure con lavaggio ultrasonico o ancora combinando i due processi. Le fasi preventive di pulitura non sono richieste quando lo smalto è ricco di ossidi adesivi; tuttavia, la nichelatura è raccomandata soprattutto quando si usano i cosiddetti smalti bruni (contenenti soprattutto ossido di Ni).

Dopo l'EPE i componenti vengono essiccati e questo stadio richiede un tempo minore rispetto a depositi vetrosi tradizionali, poiché lo strato ottenuto con l'EPE contiene solitamente il 25% (rispetto ad un convenzionale 50%) di umidità residua<sup>78-80</sup>.

A questa fase ovviamente deve seguire un trattamento termico di adesione. Se si vuole ottenere una buona adesione fra il metallo ed il rivestimento, è essenziale che la superficie dell'acciaio sia priva di ossidi di ferro e di sostanze grasse.

Dal 1987, sia negli Stati Uniti sia in Europa, si sono realizzate numerose linee di produzione industriale che adottano tale tecnica, soprattutto per il rivestimento di quelle superfici generalmente difficili da proteggere con le tecniche usuali.

La richiesta di linee di produzione con EPE ha portato ad una semplificazione notevole della procedura; inoltre, laddove processi di pretrattamento siano richiesti, questi rimangono invariati rispetto alle procedure usuali ed il tempo complessivo medio di realizzazione dei depositi, comprensivo dei pretrattamenti, è inferiore ai 10 min.

La conversione da una metodologia di rivestimento tradizionale ad una EPE comporta solamente l'aggiunta nel ciclo produttivo del bagno elettroforetico e dei brevi tempi di deposizione connessi. I recenti sviluppi nel campo delle composizioni degli smalti vetrosi hanno contribuito a semplificare ulteriormente la metodologia, ad esempio permettendo di ridurre le densità di corrente ed i tempi di applicazione richiesti.

I vantaggi delle EPE sono elencati nel seguito:

1. I rivestimenti ottenuti sono privi di rugosità superficiali, posseggono elevata lucentezza e levigatezza ed hanno spessori uniformi e controllabili
2. E' possibile ricoprire superfici di forma irregolare o di piccola dimensione, senza che si verifichi crescita disomogenea dello spessore negli angoli o sugli spigoli
3. La possibilità di ricoprire una superficie totalmente o parzialmente la superficie del componente (grazie all'impiego nel secondo caso di una schermatura con materiale isolante)
4. Dato la maggiore uniformità dello spessore dei rivestimenti, quest'ultimi posseggono in genere migliori proprietà meccaniche

5. La resistenza chimica è spesso aumentata
6. Il processo è energeticamente efficiente
7. L'impianto può essere automatizzato
8. I tempi di produzione sono ridotti
9. I problemi di inquinamento del deposito sono limitati
10. E' possibile applicare rivestimenti successivi di spessore diverso oppure variare lo spessore sui due lati
11. E' possibile riutilizzare le sospensioni
12. E' possibile applicare vari strati di smalti di natura differente senza cotture intermedie

### 1.4.3 Deposizione elettroforetica di ceramici avanzati

La deposizione elettroforetica di ceramici avanzati avviene preferibilmente in mezzo organico, per evitare i fenomeni di contaminazione che, se trascurabili per la produzione di ceramici tradizionali, inficiano le proprietà di quelle avanzate, per evitare altresì la porosità derivante dall'elettrolisi dell'acqua e per ottenere sospensioni con stabilità migliore.

Nel seguito si illustrano nel dettaglio alcune delle applicazioni della deposizione elettroforetica. Quando non espressamente indicato, le sospensioni si intendono in mezzo organico e si evidenzia, invece, l'applicazione in mezzo acquoso. Un accento particolare viene dato alla deposizione di materiali nanostrutturati, che si stanno profilando come una realtà nuova ed interessante.

#### 1.4.3.1 Componenti monolitici e depositi di giunzione

L'EPD può essere usata per la produzione sia di pezzi massivi, di forma anche tubolare dove l'elettrodo di deposizione è a base di grafite che si volatilizza completamente durante il trattamento termico, sia di strati di giunzione fra componenti ceramici.

L'applicabilità della deposizione elettroforetica alla deposizione di oggetti massivi è subordinata al fatto che il campo elettrico sia uniforme attorno all'elettrodo di deposizione, condizione verificata per forme tubolari, sferiche o planari. Tale restrizione è meno severa per i rivestimenti che possono possedere anche forme più complesse.

Un altro aspetto negativo è dato dalla difficoltà di rimozione del deposito dal substrato soprattutto se possiede spessore elevato, mentre l'operazione di distacco<sup>81</sup> può esser resa più difficoltosa da reazioni all'elettrodo che inducono adesione fra il deposito ed il substrato.

L'EPD, nonostante queste restrizioni è stata applicata con successo alla produzione di:

- $\beta$ -allumina<sup>84-87</sup>
- SiC<sup>82,83</sup>
- materiali ferroelettrici
- componenti elettronici<sup>16</sup>
- filtri ceramici
- strati ceramici interconnettori

È possibile produrre i tubi in  $\beta$ -allumina con spessore da 0.03-0.1 cm partendo da sospensioni organiche a cui viene aggiunto acido tricloroacetico per favorire il processo di carica delle particelle, che assumono in questo caso carica negativa (come indicato nell'equazione 1.45) e si depositano sull'anodo. La deposizione avviene anche in altri ambienti organici in presenza di opportuni additivi<sup>75</sup>.



Dopo sinterizzazione i componenti raggiungono valori di densità pari a 2.9-3.1 g/cm<sup>3</sup> mentre la conduttività è paragonabile a quella ottenuta con sinterizzati prodotti da polveri pressate<sup>84</sup>. Grazie all'elevata conduttività e densità, questi tubi servono per le celle sodio-solfuro dove fungono da elettroliti<sup>87</sup>.

Con la stessa metodologia sono stati formati tubi di SiC a partire da sospensioni organiche a base di etanolo ed in presenza di un disperdente a base acrilica che si adsorbe, per legame ad idrogeno, sui siti silanolicci liberi superficiali<sup>82</sup>. Boro ed carburo di boro possono essere aggiunti alla sospensione di partenza come additivi di sinterizzazione per SiC; le loro particelle, possedendo la stessa carica, migrano contemporaneamente<sup>68</sup>.

In Figura 1.48 si mostra la cella di deposizione applicata nel caso di depositi tubolari, in questo caso di allumina; l'elettrodo di deposizione è a base di grafite.

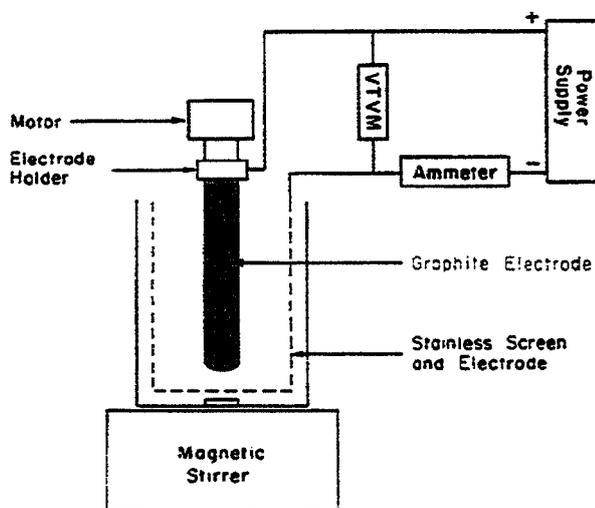


Figura 1.48 Schema della cella per la formazione di tubi di allumina<sup>87</sup>

Il  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (*lead zirconate titanate, PZT*) è un materiale ferroelettrico usato per applicazioni elettriche in campo sensoristico<sup>88</sup>. La forma tubolare è soprattutto richiesta in diversi design di microscopi (a forza atomica, STM) oppure più comunemente nelle stampanti a getto di inchiostro<sup>89</sup>.

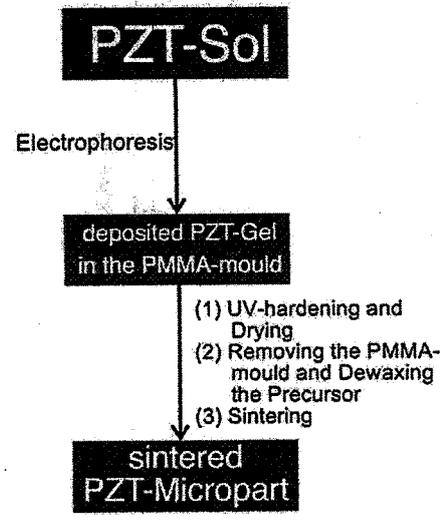
Il problema delle comuni tecniche per reazione allo stato solido, è rappresentato dalla volatilità dell'ossido di Pb a 900°C; ciò comporta una perdita di tale ossido nella composizione del PZT e quindi variazione delle proprietà di tale materiale.

L'EPD è una valida alternativa, in quanto permette di ottenere una adeguata qualità superficiale e microstrutturale a temperature significativamente ridotte<sup>62,88,90</sup>.

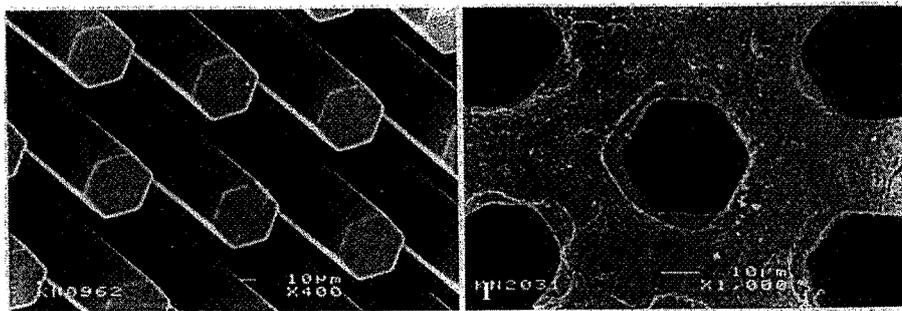
La deposizione di microcomponenti è di grande interesse nei sistemi miniaturizzati. Accoppiando le tecniche sol-gel ed EPD<sup>9</sup> sono stati formati microcomponenti partendo da un liquido precursore contenente titanato di Pb e Zr che viene depositato su forme polimeriche prerivestite con Au. Tali forme si induriscono per azione dei raggi UV e vengono poi rimosse (Figura 1.49(a)). Si sottopone quindi il deposito a trattamento termico a 700°C, ottenendo circa 84% di densità teorica (Figura 1.49 (b)).

In questo modo si uniscono i benefici delle due tecniche: la tecnica sol-gel permette di sfruttare un ampio range di composizioni e l'EPD di ottenere depositi densi e di spessore superiore a quelli ottenibili con la tecnica sol-gel, solitamente limitati a valori <1µm per evitare fessurazione<sup>91-93</sup>.

Direct Electrophoretic Moulding of PZT-Microstructures from a Sol



a)



b)

Figura 1.49 Schema del processo elettroforetico partendo da un sol( a) Micrografie SEM(b) della struttura dopo sinterizzazione(I) e della forma usata(II)<sup>91</sup>

Un'altra applicazione nei sistemi miniaturizzati è la produzione di microcomponenti, in allumina, per uso elettronico. Nella deposizione elettroforetica il supporto conduttore è ottenuto replicando in negativo, per due volte, lo stampo principale di un "triple mirror array"<sup>94</sup>. In Figura 1.50 si mostrano le micrografie SEM di un triple mirror array a base di allumina.

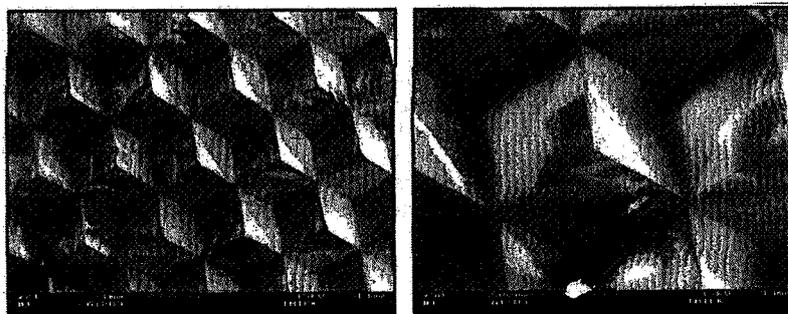


Figura 1.50 Micrografie SEM di un triple mirror array a base di allumina<sup>94</sup>

La purificazione delle acque da particelle organiche ed inorganiche, batteri, microrganismi avviene tramite filtri polimerici o ceramici. Le membrane ceramiche presentano

proprietà superiori (per temperature di lavoro, per stabilità chimica) rispetto ai filtri polimerici ma è difficile produrli di spessore tale da possedere la necessaria permeabilità all'acqua (ricordiamo che per uso come microfiltro il diametro dei pori deve esser compreso fra 10nm e 10  $\mu\text{m}$ ).

L'EPD in ambiente acquoso ha riscosso notevole successo nella produzione di filtri ceramici, ad esempio, a base di allumina, con una porosità compresa fra 0.75 e 0.14  $\mu\text{m}$ <sup>58,95</sup>. I problemi collaterali (porosità, contaminazione) della deposizione in ambiente acquoso, sono stati, in questo caso, superati mediante un particolare accorgimento. Al centro del bagno elettroforetico è situata la membrana, a base di cellulosa, che costituirà il substrato di deposizione (ma non l'elettrodo), mentre i due elettrodi sono posti ai lati del bagno. In questo modo le particelle migrano verso l'elettrodo di carica opposta, si depositano sulla membrana posta sul loro cammino mentre lo sviluppo di gas avviene agli elettrodi. La deposizione è, però, limitata a materiali idrofilici<sup>96</sup>.

La deposizione elettroforetica è stata anche applicata con successo (permeabilità e selettività migliorate abbinata al controllo dello spessore) ad altri componenti porosi, ad esempio a base di zeoliti o di allumina<sup>58,97,98</sup>.

L'EPD può anche dare un contributo significativo alla giunzione fra componenti ceramici. Normalmente si usano materiali quali vetro o metalli che non possiedono la stessa refrattarietà dei componenti ceramici e limitano il loro uso alle temperature di lavoro dei materiali sigillanti<sup>99</sup>.

Recentemente si è concentrata l'attenzione sull'ottenere giunzioni ceramico-ceramico unendo le due parti ad alta temperatura ed applicando una moderata pressione. Questa tecnica viene denominata *diffusion bonding* e richiede che le superfici dei due componenti siano perfettamente piane. Ceramici submicronici o nanometrici possono fungere da interconnettori fra due parti, riducendo le temperature e la pressione da utilizzare.

Le tecniche quali *dipping* o *spinning* non garantiscono il giusto grado di densità dell'interconnettore; un'alternativa è quindi rappresentata dalla deposizione elettroforetica.

Strati interconnettori di YSZ submicronica sono stati depositati elettroforeticamente su componenti a base di zirconia dopata con MgO preventivamente rivestiti di grafite al fine di renderli conduttivi. L'alta densità a crudo e l'elevato fattore di impacchettamento di tali strati riducono le temperature e le pressioni richieste per la *diffusion bonding*<sup>99</sup>.

#### 1.4.3.2 Compositi

I materiali compositi, le cui proprietà sono migliorate per effetto sinergico fra la matrice (componente presente in quantità maggiore) ed il rinforzo (fibroso o particellare), trovano largo impiego nei settori aerospaziale, automobilistico e navale. (composite libro)

I compositi ceramici sono in grado di operare a temperature significativamente elevate e in ambienti ostili. Questa classe di materiali comprende i compositi a matrice ceramica (*ceramic matrix composites, CMC*), laminati e materiali a gradiente. Sono essenzialmente prodotti per tape casting, slip casting, plasma spray, CVD e SHS. Come già indicato nel paragrafo 1.1.2 ognuna di queste possiede vantaggi e svantaggi, soprattutto il mancato ottenimento di depositi densi; per esempio, lo slip casting non garantisce la completa infiltrazione della preforma fibrosa mentre il CVD richiede successive re-infiltrazioni con elevati dispendi economici. La difficoltà di infiltrazione completa della preforma fibrosa fa sì che tali compositi esibiscano una microstruttura non controllata ed una diffusa porosità residua.

La ricerca punta ad ottimizzare la produzione di questi componenti tramite tecniche efficaci, semplici e di basso costo e la deposizione elettroforetica è una valida alternativa nella produzione di tali materiali, come si può evincere dagli esempi seguenti.

CMC

I CMC sono ad esempio utilizzati per applicazioni di alte temperature (ad esempio i C-C possono esser usati a  $T > 2000^{\circ}\text{C}$ ). Nell'ottica di sviluppare un comportamento meccanico ottimale e quanto più possibile isotropo, i rinforzi monodirezionali sono sovente soppiantati da quelli bi- e tridimensionali<sup>100</sup>.

Per quanto riguarda i rinforzi bidimensionali, i più comuni tessuti ceramici sono rappresentati da quelli a base di SiC (es. Nicalon®), allumina ed alluminosilicati, mentre per quelli metallici i più comuni sono acciaio inox e leghe speciali (es. Hastelloy®). I rinforzi 3-D sono rappresentati da tessuti in mullite (Nextel550®) e da SiC (Hi- Nicalon®).

In quest'ambito la deposizione elettroforetica è stata applicata<sup>101-104</sup> con successo all'infiltrazione di rinforzi ceramici ( i più comuni, silice, allumina, mullite)<sup>105-108</sup> con matrici quali silice, allumina, mullite, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e vetri a base di borosilicati<sup>108-110</sup>, garantendo un rigido controllo sullo spessore del rivestimento, sull'uniformità e sulla velocità di deposizione<sup>111-114</sup>.

L'EPD è stata applicata anche ai rinforzi metallici ad esempio a preforme fibrose di acciaio inox<sup>115</sup> immersi in matrici ceramiche a base di boemite, silice e titania<sup>116</sup>.

Le matrici possono essere composte da un solo componente o da più componenti che possono fungere da precursori della matrice (es. sol di boemite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) e SiO<sub>2</sub>, precursori della mullite o boemite a cui vengono addizionati di germi a base di  $\delta$ - e  $\alpha$ -allumina per diminuire la T di cristallizzazione)<sup>117</sup>. In quest'ultimo caso, il processo di deposizione è più complicato in quanto si deve tener conto sia della mobilità e del potenziale  $\zeta$  di tutti i componenti al fine di garantire la sufficiente velocità di migrazione verso lo stesso elettrodo e le giuste proporzioni per ottenere, in seguito a cottura, il composto con stechiometria desiderata<sup>118</sup>.

La deposizione può avvenire sia in ambiente organico sia in ambiente acquoso<sup>110,119</sup>. In questo secondo caso però, la cella è modificata (si parla, appunto, di *electrophoretic impregnation, EPI*) come mostrato in Figura 1.51; il materiale da impregnare (considerato come una membrana) è posto al centro del bagno elettroforetico in modo tale da formare due "camere". In una vi è la sospensione con il materiale da depositare, nell'altra acqua bidistillata additivata con elettroliti, mentre ai lati del bagno vi sono i due elettrodi. Un sistema computerizzato permette il controllo dei parametri operativi quali potenziale, pH, conduttività e temperatura<sup>119</sup>.

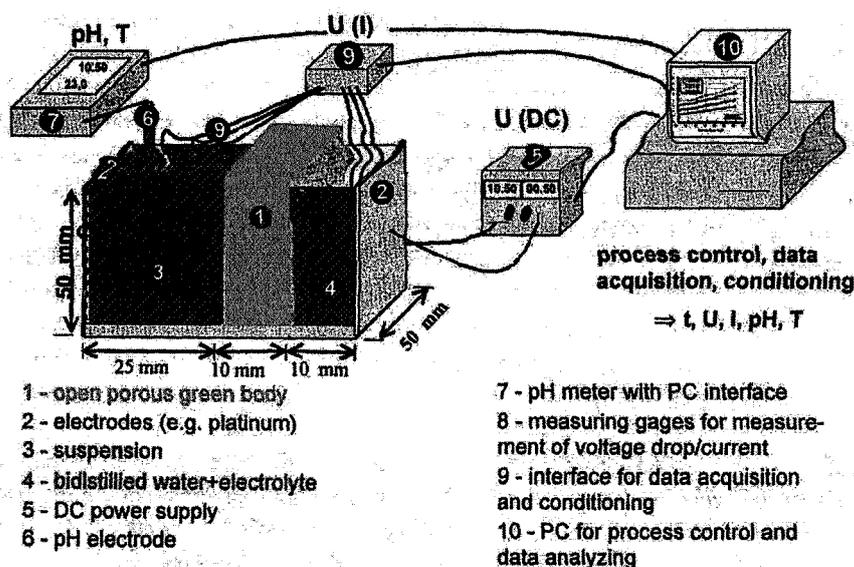


Figura 1.51 Apparato sperimentale usato nell'EPI<sup>119</sup>

In caso di fibre non conduttive, quali ad esempio quelle in mullite (Nextel®720) in ambiente acquoso, la cella elettroforetica viene ulteriormente modificata dando origine alla filtrazione elettroforetica (EFD) che è una modifica della infiltrazione elettroforetica, EPI.

In questo caso si interpone, fra l'elettrodo di lavoro (quello con carica opposta alle particelle) e la preforma fibrosa non conduttiva, una membrana metallica che deve assorbire lo sviluppo di gas. Durante la migrazione verso l'elettrodo di carica opposta, le particelle incontrano la preforma fibrosa dove si depositano fino a che l'infiltrazione non è completa<sup>118,120</sup> (Figura 1.52).

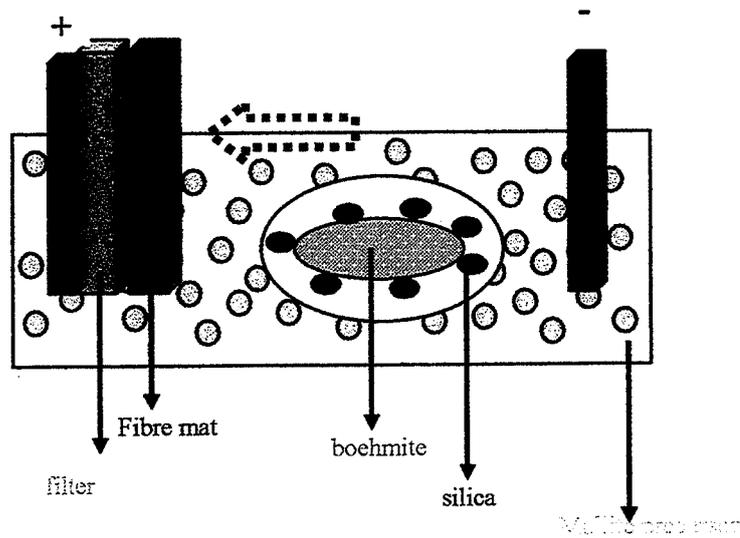


Figura 1.52 Schema della EFD per deposizione di matrice a base di mullite( sol dei precursori) su fibre non conduttive<sup>121</sup>

La Figura 1.53 mostra alcune tipologie di celle, per deposizioni in ambiente organico con fibre conduttive, ceramiche (ad es. SiC) o metalliche (Figura 1.53 (a)). L'uso di due contro elettrodi migliora l'impregnazione del rinforzo fibroso in quanto garantisce una migliore uniformità del campo elettrico<sup>101</sup> (Figura 1.53b)).

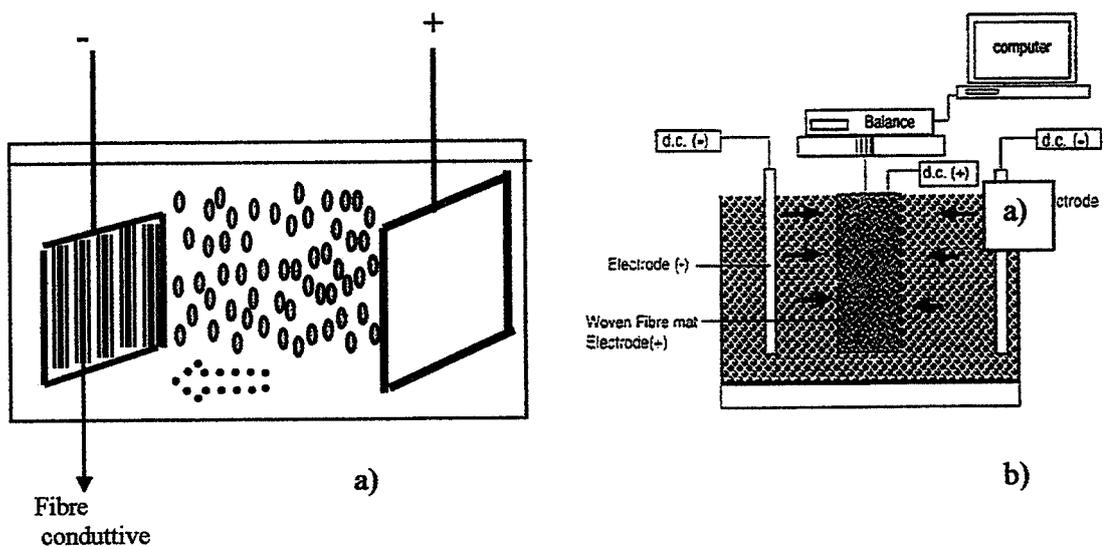
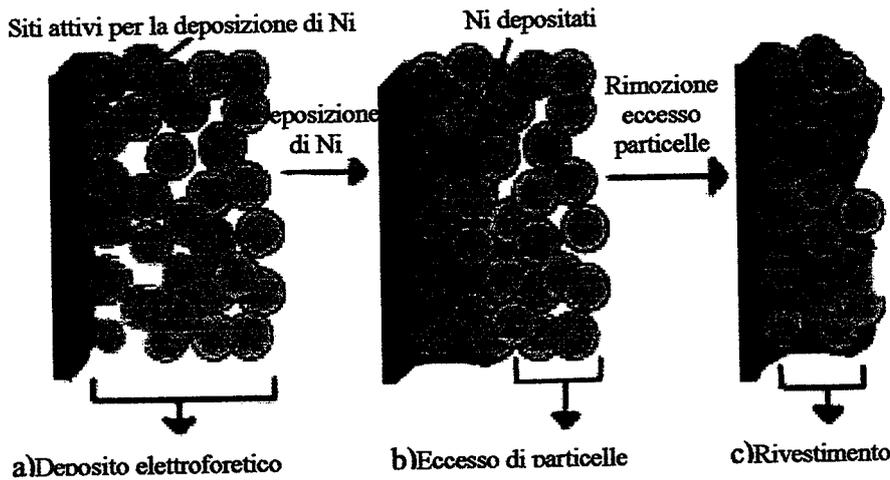


Figura 1.53 Schema di celle EPD a) fibre conduttive<sup>102,105,116</sup>: il catodo è costituito dal rinforzante fibroso b)il rinforzante fibroso è posto al centro del cella<sup>101</sup>

I CMC possono essere anche utilizzati in campo biomedico o elettrico, esempio con matrice mista HA-YSZ o BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> (BT-ST), rispettivamente, che sono stati prodotti tramite EPD<sup>122</sup>.

La tecnica elettroforetica può anche essere abbinata alla deposizione elettrolitica per ottenere compositi con elevata resistenza ad usura a base di allumina/Ni o YSZ/Ni. Il processo si realizza in due stadi. Dapprima si deposita elettroforeticamente il materiale ceramico ( in alcuni casi in presenza di AlCl<sub>3</sub> per migliorare la velocità di deposizione<sup>123</sup> (poi si deposita per elettrolisi il metallo che riempie la porosità residua del deposito elettroforetico, i cui pori sono inferiori al micron (Figura 1.54)<sup>124,125</sup>.



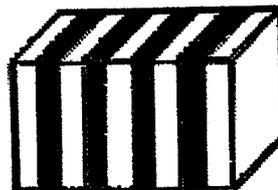
**Figura 1.54** Schema della deposizione di un composito Ni/ceramico a) EPD del ceramico b) deposizione Ni c) rimozione dell'eccesso di materiale ceramico<sup>124</sup>

La combinazione con l'ELD permette, inoltre, di abbassare la temperatura di sinterizzazione nel caso di deposizione del composito su supporti metallici quali leghe di Ni-Mo-Cr<sup>126</sup>.

Il passaggio critico dell'applicazione della deposizione elettroforetica alla produzione di materiali compositi è l'essiccamento, in questo passaggio si possono formare delle microcricche soprattutto a spessori elevati. Il problema non si pone invece per spessori nell'ordine di 1-2 µm, in questo caso i depositi mostrano elevata densità a crudo ed omogeneità microstrutturale ed inoltre densificano raggiungendo generalmente densità maggiori del 90% a temperature minori rispetto a quelle usuali<sup>120</sup>.

**Materiali laminati**

Per compositi ceramici laminati si intende generalmente la successione di due strati alternati a due a due secondo lo schema ABAB (Figura 1.55).



**Figura 1.55.** Schema semplificato di un laminato ABAB

La presenza di strati differenti comporta un aumento delle proprietà meccaniche<sup>127-130</sup>. Per esempio, il SiC possiede elevata resistenza all'ossidazione, al calore ed all'usura ma possiede una bassa tenacità a frattura tipicamente nell'ordine di  $2-4 \text{ MPam}^{1/2}$ , valore che può aumentare fino a  $17.7 \text{ MPam}^{1/2}$  alternando strati di SiC e di grafite, in quanto l'interfaccia SiC-grafite riduce il propagarsi delle cricche. È fondamentale poter regolare lo spessore degli strati alternati. Tanto più gli strati sono sottili, tanto più diminuisce il rischio di propagazione delle fratture.

Le metodologie usuali, *tape slip*, *centrifugal casting*, non consentono la formazione di strati sottili e controllati, possibilità, invece, realizzata con l'EPD immergendo successivamente l'elettrodo di deposizione in sospensioni a diversa composizione<sup>45</sup>.

In questo modo si sono formati laminati di YSZ e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>131</sup>, con uno spessore di 2 e 10  $\mu\text{m}$  per YSZ e allumina, rispettivamente (Figura 1.56) alternati fino a 80 volte per ottenere un componente di circa 1.5 mm. Un ulteriore vantaggio è rappresentato dall'elevata densità a crudo che può raggiungere il 60% di quella teorica<sup>129,132</sup>.

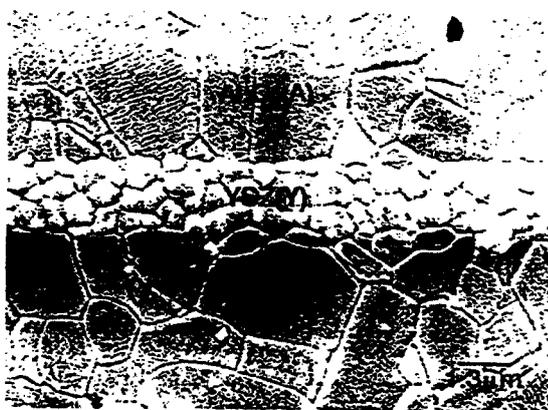


Figura 1.56 Strati alternati di YSZ e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>132</sup>

È possibile, inoltre, alternare strati a differente porosità come nel caso di un laminato YSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Gli strati di allumina sono preparati aggiungendo alla sospensione  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; si forma  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  di natura porosa. La porosità dello strato di allumina è funzione della concentrazione di  $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>130</sup>.

Data l'elevata conduttività ionica di zirconia e ceria drogate con ittria o con samaria, rispettivamente (YSZ, SC), si è valutata la possibilità della applicazione di un laminato SC/YSZ/SC in campo sensoristico o nelle SOFC. Lo spessore totale del composito è di circa 87  $\mu\text{m}$  di cui 35 e 50  $\mu\text{m}$  per gli strati SC, rispettivamente superiore ed inferiore e 2  $\mu\text{m}$  per quello di YSZ. L'assenza di fenomeni di delaminazione all'interfaccia si riflette sul comportamento elettrico che è nerstiano con tempi di risposta molto rapidi, inferiori ai 50s nel range di pH 4-9<sup>133</sup>.

Normalmente i laminati sono planari<sup>127,128</sup>, tuttavia sono stati anche ottenuti tramite EPD laminati tubolari a base di zirconia a differente tenore di ittria e SiC/grafite<sup>127,134</sup> (Figura 1.57). In questo caso l'elettrodo di deposizione è a base di grafite che volatilizza durante il trattamento termico. L'elettrodo può anche esser costituito da fibre (fibre Tenax, diametro 7  $\mu\text{m}$ ) come nel caso di un laminato a base di allumina e zirconia di circa 20 strati in cui lo spessore di ogni singolo strato è compreso nell'intervallo tra 1 e 10  $\mu\text{m}$ <sup>135</sup> (Figura 1.58).

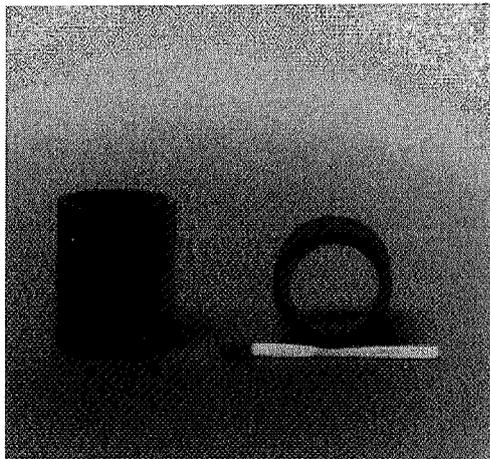


Figura 1.57 Componenti laminati a base di SiC/grafite composti da 19 strati di SiC e 18 strati di C<sup>134</sup>

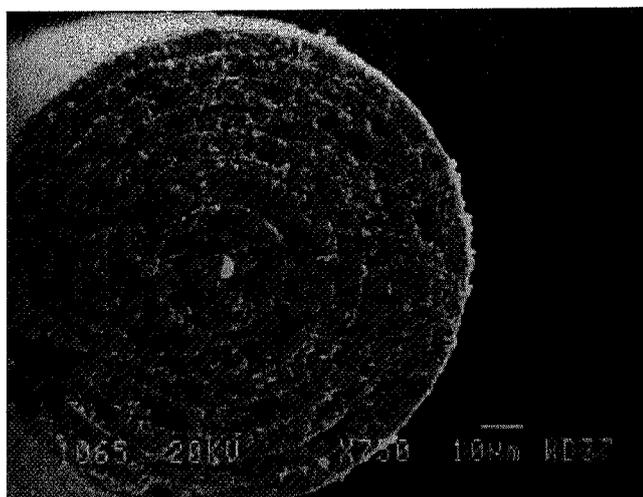


Figura 1.58 Micrografia SEM di un multistrato allumina/zirconia depositato su fibra di C e successivamente trattato a 1200°C<sup>135</sup>

Generalmente i laminati vengono prodotti in ambiente organico ma laminati a base di  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  sono stati anche depositati in ambiente acquoso. Lo spessore totale del laminato può variare da un centinaio a qualche micron<sup>136-138</sup>.

Nei laminati le proprietà differenti fra due strati (coefficiente di espansione termica, resistenza, tenacità) possono indurre sollecitazioni e, successivamente delaminazione, nella zona di interfaccia con ripercussioni sulle proprietà meccaniche.

#### Materiali a gradiente di composizione

Nel caso di materiali a gradiente (*functionally graded material, FGM*), la composizione all'interno di un componente varia progressivamente attraverso zone di composizione intermedie (Figura 1.59) e quindi risolve il problema della differenza di proprietà fra gli strati.

I processi di preparazione degli FGM sono vari. Si usano tecniche quali *PVD*, *CVD*, *plasma spraying* o *centrifugal casting*. In confronto con queste tecniche l'EPD è un processo semplice in cui cambiando in continuo la composizione della sospensione<sup>130,139-141</sup> si possono ottenere FGM con geometrie anche complesse<sup>142</sup>.

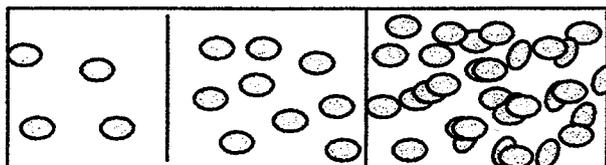


Figura 1.59 Schema di un FGM<sup>45</sup>

FGM a base di WC-Co e WC-Co-Ti(C,N) con gradiente continuo di Co e Ti(C,N), rispettivamente, sono stati fabbricati tramite deposizione elettroforetica partendo da una sospensione in acetone con contenuto variabile dal 6 al 17 %in peso di Co e da 0 al 10% in peso di Ti(C,N). Variando la velocità di iniezione del secondo componente è possibile ottenere FGM con differenti profili di concentrazione. In Figural.60 si mostra un FGM a base di WC e Co, si indica con FGM1 il materiale ottenuto con una velocità di carico minore in modo tale ottenere un gradiente “soft”, quindi con una variazione continua. Con FGM2 si indica il materiale ottenuto con velocità di carico maggiore che si riflette in una variazione netta della concentrazione del componente in modo da avere una struttura quasi di tipo laminato. In Figural.59 (b) si mostrano le micrografie SEM del materiale FGM1. Per questi materiali al fine di garantire una sufficiente densificazione si è proceduto, prima di effettuare il trattamento termico, ad un’operazione preliminare di pressatura isostatica a caldo<sup>142,143</sup>.

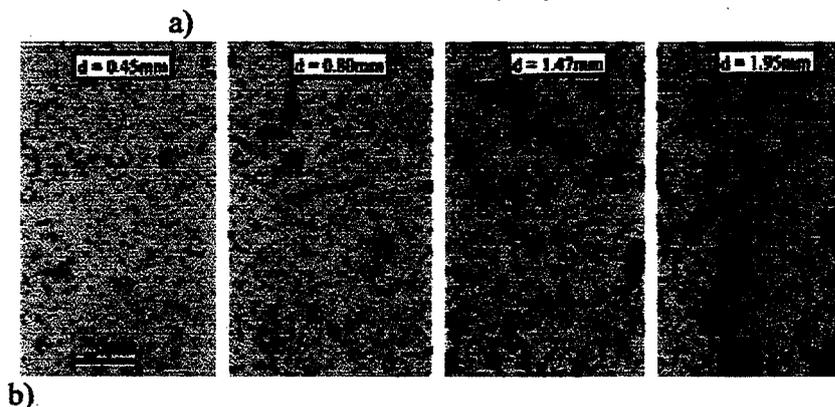
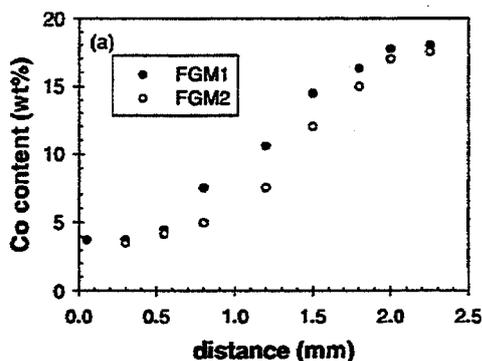


Figura 1.59 a) Profilo composizionale di FGM1 e FGM2 che differiscono per la velocità di iniezione di una sospensione di WC (d è la distanza dal lato a contenuto minore di Co (b)micrografie SEM del materiale FGM1 ottenuto con una velocità di carico minore in modo tale ottenere una variazione continua<sup>142</sup>

La Figural.60 (a) mostra lo schema dell’impianto di deposizione utilizzato per un FGM planare a base di YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dove avviene l’iniezione graduale della sospensione di allumina<sup>141</sup>. Allo stesso modo è possibile ottenere FGM a base di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> o C/SiC<sup>45,144</sup> sia planari<sup>139,145</sup> sia tubolare<sup>146</sup>.

Nel caso di forme tubolari l'impianto è modificato in quanto l'elettrodo di deposizione è costituito normalmente da grafite o da elettrodi metallici preventivamente rivestiti di grafite per facilitare la rimozione del composito. La Figura 1.60(b) mostra la cella elettroforetica utilizzata per ottenere FGM di forma tubolare a partire da nano-sol di allumina (ottenuta partendo da un sol di boemite) e Y-TZP. La deposizione avviene in due passaggi: nel primo si forma il materiale FGM vero e proprio a base di allumina e YSZ, partendo da un sol di boemite e YSZ, nel secondo stadio si ottiene il deposito più esterno a base di sola allumina. Infine l'intera struttura viene essiccata in aria e poi sinterizzata a 1400°C.

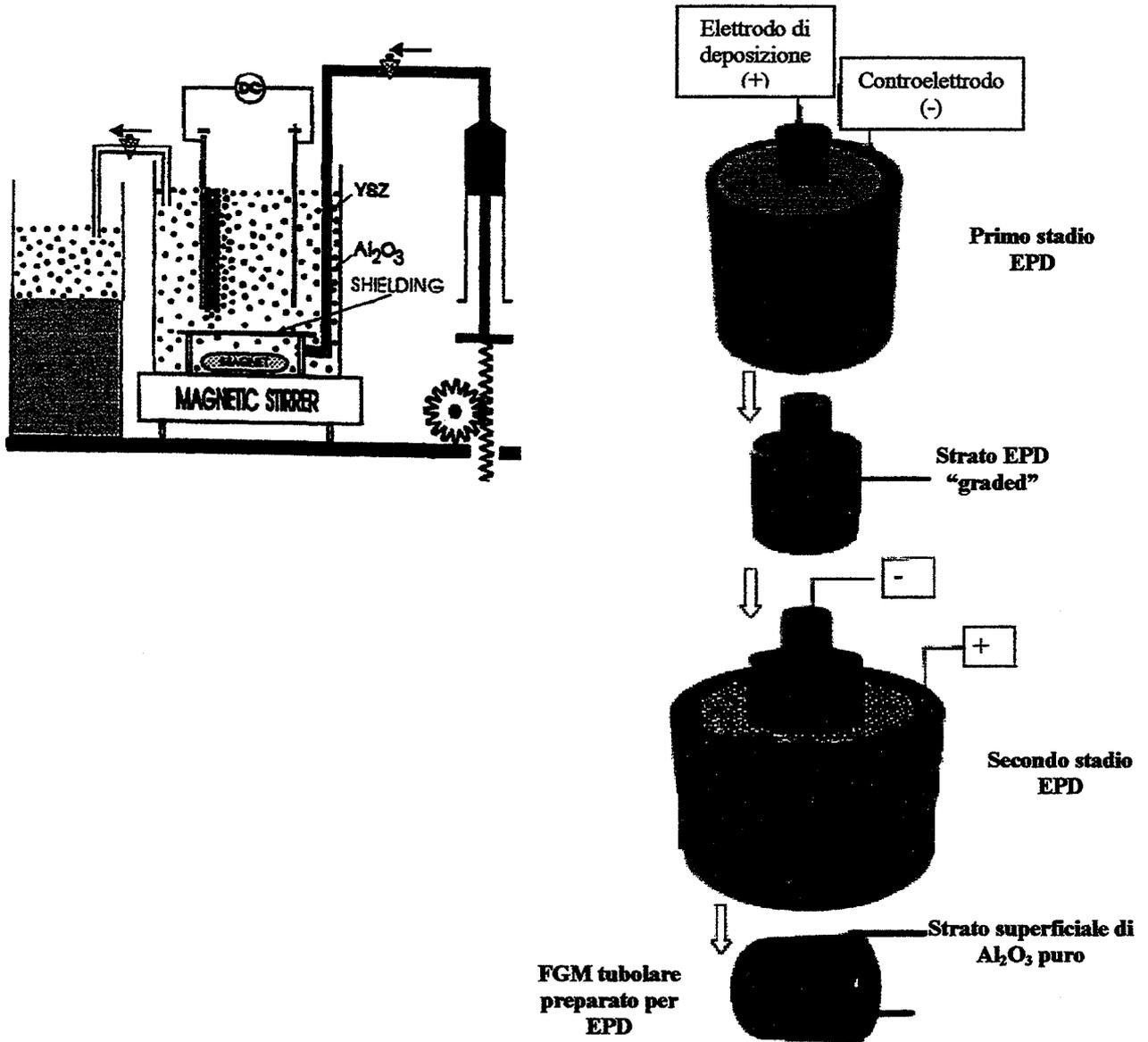


Figura 1.60 Schema della cella elettroforetica per la preparazione di un FGM (a) (planare a base di  $Al_2O_3/YSZ^{141}$ ) (b) di forma tubolare a base di  $Al_2O_3-Y-TZP/Al_2O_3^{146}$

La Figura 1.61 mostra una micrografia SEM, in cui si evidenzia la variazione di percentuale di allumina in questi depositi dall'interno verso l'esterno che è formato da uno strato di allumina pura. Si nota come lo strato esterno di circa 100nm sia omogeneo e privo di cricche<sup>146</sup>.

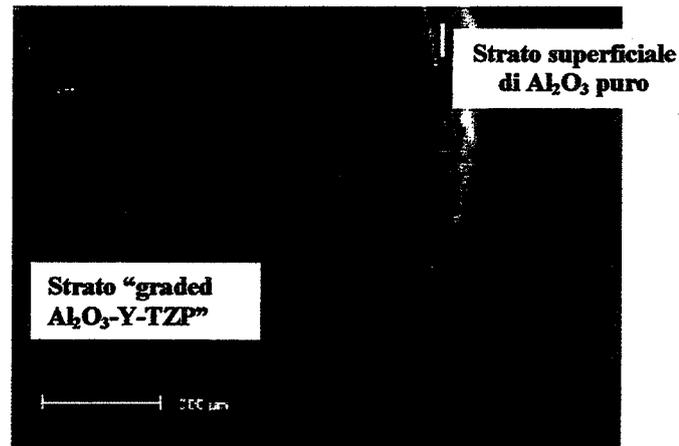


Figura 1.61 Micrografia SEM di un FGM tubolare a base di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Y-TZP<sup>146</sup>

Normalmente i materiali FGM sono prodotti in ambiente organico ma esistono anche studi sulla possibilità di ottenimento in ambiente acquoso<sup>45</sup>, ad esempio per la produzione di un cermet composto da una matrice metallica (Ni, Cu) e polveri ceramiche quali SiC o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  come fase disperdente.

In ambiente acquoso è però difficile controllare i fenomeni di elettrolisi; la variante dell'EPD, denominata *EPI*, è stata applicata con successo: in questo caso particelle funzionalizzanti (di dimensione anche nanometrica) impregnano il componente crudo. È necessario, però, che tali (nano)-particelle abbiano diametro pari a quello dei pori del materiale. È possibile, quindi, ottenere anche dei gradienti di porosità.

Il controllo del processo di deposizione di FGM è, comunque, piuttosto complicato, poiché si deve garantire che particelle di natura differente migrino con la stessa mobilità.

#### 1.4.3.3 Depositi funzionalizzanti

La tecnica elettroforetica può essere applicata per ottenere rivestimenti funzionalizzati con spessore da pochi micron a diversi mm<sup>4,46,64,122,147</sup>, atti a conferire particolari proprietà: ottiche, meccaniche, chimiche, elettriche, termiche e biomediche alle superfici<sup>42,148</sup>.

Nel seguito si offre un panorama delle applicazioni principali dell'EPD alla funzionalizzazione di una grande varietà di substrati.

##### Depositi aventi proprietà ottiche

Il rivestimento con funzionalità ottiche è essenzialmente sfruttato nella produzione di tubi catodici (CRTs), di celle fotoelettrochimiche, di fotocatalizzatori o di schermi e sistemi microottici.

Nei CRT<sub>s</sub> vengono utilizzati schermi fosforescenti a base, essenzialmente, di  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{Ce}\cdot\text{Li}$  o  $\text{ZnS}\cdot\text{Ag}$ . Tali polveri sono usualmente depositate tramite sedimentazione che ha lo svantaggio di richiedere tempi molto lunghi<sup>149,150</sup>.

Gli schermi fosforescenti ottenuti tramite EPD presentano elevata risoluzione, elevata lucentezza, basso rumore di fondo e scarsa emissione di luce; proprietà comparabili, e talvolta migliori, rispetto a quelle ottenute con l'usuale metodo della sedimentazione. Inoltre, l'EPD offre la possibilità di rivestire, in tempi rapidi, superfici curve o di forma irregolare, con un deposito dalla spessore controllato<sup>49,150,152</sup>.

La deposizione avviene essenzialmente in ambiente organico (ad es. in acetone o alcol isopropilico (IPA)), con eventuale aggiunta di  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  affinché le particelle diventino

cariche positivamente<sup>49</sup>. Il substrato di deposizione può essere un vetro ricoperto con un rivestimento conduttivo, in genere ossido di stagno (TO) oppure ossido di stagno ed indio (ITO)<sup>149</sup>.

Nelle celle fotoelettrochimiche di utilizzano anodi a base di CdS, CdSe o di CdTe<sup>152</sup> anche in miscela. Tramite EPD sono stati ottenuti film sottili su substrati vetrosi rivestiti di ossido di stagno(TO). I vantaggi della deposizione elettroforetica sono rappresentati dalla rapidità e dalla economicità e dal ridotto impatto ambientale rispetto a tecniche quali: CVD, spray pirolisi, deposizione sotto vuoto<sup>153</sup>.

Il  $K_4Nb_6O_{17}$  è un composto che presenta una particolare struttura detta "layered" che consiste in unità ottaedriche di  $NbO_6$  che formano una struttura bi-dimensionale per ponti ad ossigeno, tali strati sono carichi negativamente mentre i controioni a carica positiva si situano all'interno della struttura. Tale materiale trova la sua maggior applicazione come fotocatalizzatore: le sue proprietà sono però funzione del grado di adesione al substrato. Il processo EPD consente di ottenere film ad elevata orientazione ed adesione, che possiedono un comportamento da semiconduttore di tipo n<sup>154</sup>.

Nella preparazione di schermi e componenti per applicazioni in microottica  $RSiO_{3/2}$  è uno dei materiali più promettenti. I film a base di  $SiO_2$  possono esser depositati via elettroforesi partendo da un sol, sono solitamente opachi e diventano trasparenti solo dopo sinterizzazione a  $T > 1000^\circ C$ , ma in questo caso, il supporto vetroso rivestito da ITO viene degradato, rendendo impossibile quindi l'applicazione nei sistemi ottici. Lo stesso procedimento può esser usato per preparare film, di circa  $20\mu m$ , a base di  $PhSiO_{3/2}$  usando come precursore PhTES (fenil etossi silano)<sup>93</sup>. Tali film diventano trasparenti dopo trattamento termico a  $T > 200^\circ C$ . La Figura1.61 mostra alcune micrografie SEM della superficie del film, in tre momenti: a) appena depositato b) trattato a  $200^\circ C$  per 2h e c) trattato a  $400^\circ V$  per 2h.

La trasparenza del film aumenta all'aumentare della temperatura del trattamento, infatti, nel caso a) la trasmittanza era  $< 1\%$  mentre nel caso c) aumenta fino all'85%. Contemporaneamente a queste modificazioni si verifica una diminuzione dello spessore da  $8\mu m$  (caso a) a  $3\mu m$  del caso c).



Figura1.61 Micrografie SEM dei film<sup>93</sup> dopo a)deposizione b)trattamento a  $200^\circ C$  per 2h e c) trattamento a  $400^\circ V$  per 2h.(b)

#### Depositi avanti proprietà elettriche

I rivestimenti funzionalizzati per conferire proprietà elettriche trovano largo impiego nei componenti elettronici quali:

- dispositivi semiconduttori (passivazione vetrosa,  $Zn_2NiMn_{2-z}O_4$ )
- condensatori o capacitori (materiali ferroelettrici)
- scudi di campi magnetici (materiali superconduttori)
- elettrodi (pile al Li, CME)
- sensori

➤ pile a combustibile solido (SOFC)

La passivazione vetrosa è una tecnica utilizzata nella realizzazione di dispositivi semiconduttori, per proteggere superfici di giunzione e per aumentare l'affidabilità del componente. I transistor ad alta tensione usati nei televisori a colori sono passivati con uno strato vetroso; essi richiedono un rivestimento di qualità ed un ottimo riempimento, anche in profondità, delle zone di giunzione o dei difetti superficiali da parte del vetro.

Tali caratteristiche sono soddisfatte dalla deposizione elettroforetica. Si mostra in Figura 1.62 l'infiltrazione vetrosa in substrati a base di Si. Dopo la deposizione il substrato viene lavato con EtOH, essiccato ed infine sottoposto a trattamento termico a 700°C per garantire la sufficiente densificazione e adesione<sup>155</sup>.

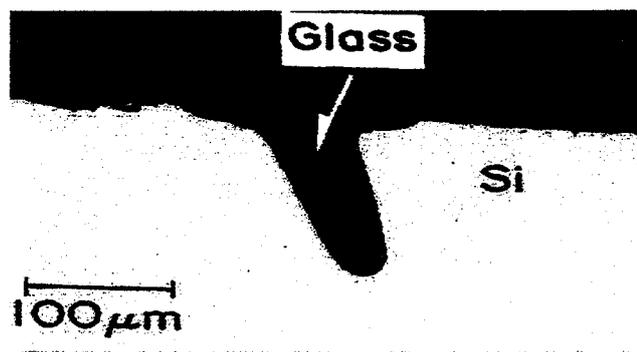


Figura 1.62 Sezione trasversale di uno strato passivato su un transistor<sup>155</sup>

I film a base di  $Zn_zNiMn_{2-z}O_4$ , dove  $z=0, 1/3$  o  $2/3$  sono semiconduttori e vengono utilizzati come termistori in quanto la loro conduttività varia in funzione della temperatura. Sono stati preparati per sputtering formando film di spessore 10-12 μm, i film depositati con tale tecnica però non sempre mantengono la stechiometria delle polveri di partenza e ciò può comportare perdite delle proprietà specifiche.

Tramite EPD si sono depositati film di  $Zn_zNiMn_{2-z}O_4$  su substrati di  $Al_2O_3$  prerinvestiti con uno strato intermedio semiconduttore di  $SnO_{2-x}$ , mantenendo la corretta stechiometria ed ottenendo spessori dell'ordine dei 10 μm in pochi minuti<sup>156</sup>.

Le zeoliti sono degli alluminosilicati cristallini organizzati in un network tridimensionale con porosità tali da costituire un reticolo di canali. Tali pori possono avere diametro pari a quello di specie ioniche o molecolari. Normalmente le zeoliti sono usate come scambiatori ionici ma ultimamente si sta studiando la possibilità di applicarle come rivestimento di elettrodi (*zeolite-modified electrodes, ZME*). Dato che le zeoliti sono particelle cariche, le loro sospensioni sono quindi adatte ad essere depositate elettroforeticamente<sup>157,158</sup>. Infatti, si sono ottenuti film sottili su placchette di acciaio inossidabile a partire da polveri di zeolite<sup>158</sup>. E' stata inoltre, studiata la possibilità di preparare zeoliti con un potenziale ad impulsi<sup>157</sup>.

Il materiale ferroelettrico  $BaTiO_3$  possiede un'elevata costante dielettrica ( $\epsilon > 1000$ ), che è principale proprietà richiesta per realizzare componenti elettrici come condensatori o capacitatori.

Il  $BaTiO_3$  può essere depositato tramite EPD<sup>159,160</sup> sotto forma di film spessi di circa 10-70 μm utilizzando come disperdente la miscela ETOH-acetilacetone<sup>160</sup> o altri, come isopropanolo o etil acetato<sup>161</sup>. Il  $BaTiO_3$  può essere ottenuto anche con film di spessore ridotto (1-5 μm) utilizzando polveri submicroniche dell'ordine di 0.2 μm<sup>162</sup>.

I rivestimenti a base di materiali superconduttori,  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) e  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$  (BSCCO) trovano largo impiego come scudo di campi magnetici. È

possibile effettuare la deposizione di polveri ceramiche superconduttive in acetone su metalli; ad esempio su argento, rame o alluminio rivestito con allumina, magnesia, o YSZ<sup>163-168</sup>, controllando spessore e microstruttura del deposito. Si sono ottenuti rivestimenti di spessore da 200 a 500  $\mu\text{m}$  dopo cottura a circa 900°C<sup>42</sup>.

È possibile, inoltre, ottenere film di YBCO a microstruttura orientata, accoppiando EPD con un campo magnetico (*magnetic field electrophoretic deposition, MFED*, di cui si mostra lo schema nella Figura 1.63). Le caratteristiche di tale materiale sono superiori a quelle ottenibili con i metodi convenzionali<sup>169</sup>. BSCCO con grani allineati può esser prodotto applicando, oltre al campo elettrico dell'EPD, un campo supplementare a corrente alternata<sup>170</sup>.

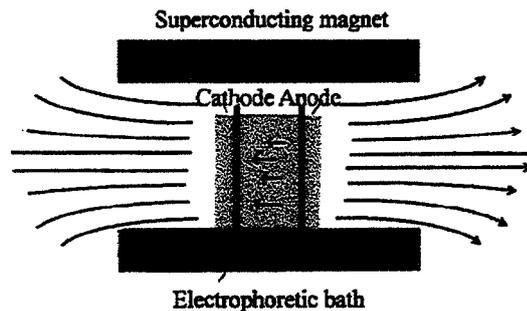


Figura 1.63 Illustrazione schematica del processo MFED<sup>169</sup>

Gli elettrodi usati nelle pile al Li sono solitamente preparati miscelando componenti attivi, additivi e leganti al fine di preparare una pasta che viene stesa su collettore di corrente a base di Al. Successivamente si fa evaporare il solvente organico ed infine si sottopone l'elettrodo a pressatura. La procedura è complessa e non garantisce la riproducibilità delle caratteristiche richieste ovverosia distribuzione e spessore uniforme del materiale attivo e densità elevata.

Un elettrodo a base di  $\text{LiCoO}_2$  da utilizzarsi come anodo nelle pile ricaricabili, è stato preparato tramite EPD in meno di 5 minuti. L'elettrodo presenta uno spessore uniforme ed ridotta rugosità superficiale e, ottimizzando la concentrazione del materiale attivo, si è raggiunta un'elevata attività elettrochimica<sup>171</sup>.

Attualmente si cerca di modificare la chimica superficiale degli elettrodi depositando pellicole sottili di solidi inorganici porosi. L'obiettivo è usare le proprietà, adsorbitive e catalitiche, delle pellicole per migliorare la selettività e la sensibilità degli elettrodi verso le specie della soluzione. I solidi attualmente in esame includono i minerali dell'argilla. Le caratteristiche degli elettrodi CME (*clay-modified electrodes*) sono funzione delle tecnologie di preparazione; normalmente sono prodotti tramite *spinning* ma in tal caso i film presentano spessore non uniforme. Il comportamento elettroforetico delle argille è noto da molto tempo; si è studiata la possibilità di preparazione di CME, partendo da una sospensione acquosa di montmorillonite, ottenendo film molto uniformi ed a spessore ridotti di quelli prodotti tramite dipping. Lo spessore ridotto permette di aumentare la selettività verso le specie in esame<sup>172</sup>.

I sensori di ossigeno ione-selettivi non possono lavorare a temperature  $>100^\circ\text{C}$  poiché si degradano. Il titanato di Sr è studiato per la sua selettività verso l'ossigeno; non può, però, esser usato in campo sensoristico, perché la sua selettività è minore di quella richiesta ai sensori di ossigeno. La selettività può esser aumentata depositando il materiale sotto forma di film sottile. La deposizione elettroforetica garantisce una buona riproducibilità ed economicità. Si sono ottenuti film a base di  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ , quest'ultimo presenta una selettività elevata quando il titanato è drogato al 35%mol di magnesia<sup>173</sup>.

L'elettrodeposizione di film ceramici è attualmente anche una delle possibilità più attraenti per la fabbricazione di componenti<sup>174-176</sup> per le celle a combustibile solido (SOFC.)

Numerosi studi<sup>52,174-182</sup> hanno dimostrato l'applicabilità della tecnica elettroforetica nell'ottenere film di YSZ, materiale comunemente usato come elettrolita e dei materiali elettrodici, ad elevata qualità, sia in termini di densità sia in termini di spessore. Nel capitolo 1.5 saranno illustrate dettagliatamente le caratteristiche di una pila a combustibile solido, dei suoi componenti e l'ottenimento di quest'ultimi tramite deposizione elettroforetica.

#### Depositi aventi proprietà biomediche

Nelle applicazioni biomediche al fine di favorire la crescita ossea si rivestono tramite materiali bioattivi, quali fosfati di Ca (CPC)<sup>183</sup> e idrossiapatite, HA, gli impianti in lega di Ti o in acciaio inox. L'uso di biomateriali come rivestimento viene solitamente effettuato con *thermal spraying*. C'è una grande variabilità nella crescita ossea su questi rivestimenti che è dovuta in parte al materiale stesso ma soprattutto alla tecnologia di applicazione<sup>45</sup>. Infatti, i rivestimenti ottenuti tramite plasma spray non sono uniformi su superfici di tipo poroso ed a causa delle alte temperature richieste vi sono alterazioni fra il ceramico ed il substrato metallico che inducono la trasformazione chimica di HA<sup>183,184</sup>.

L'EPD riscuote notevole successo in particolare nella deposizione di CPC<sup>183</sup> e soprattutto HA al fine di favorire l'adesione fra osso e protesi<sup>185-187</sup>. I rivestimenti così ottenuti mostrano elevata stabilità chimica ed uniformità anche su supporti porosi, ma presentano scarsa adesione con il substrato; sinterizzando a temperature elevate migliora il legame ma si creano zone di interfaccia in cui la struttura del ceramico è modificata<sup>184</sup>: per esempio HA si trasforma in una miscela contenente ossiidrossiapatite e fosfato di Ca<sup>183</sup>.

La deposizione avviene solitamente da sospensioni in solventi organici su leghe di Ti6Al4V o placche di Ti; in questo modo si aumenta l'adesione grazie alla formazione di uno strato di TiO<sub>2</sub> all'interfaccia metallo/bioceramico. La formazione di HA/TiO<sub>2</sub> su leghe di titanio può esser anche ottenuta accoppiando la deposizione elettroforetica e la tecnica MDO (*micro-arc discharge oxidation*)<sup>188</sup>.

L'idrossiapatite è stata depositata via EPD su fibre di C di diametro di 7 µm. La Figura 1.64 mostra una sezione trasversale del materiale ottenuto con le fibre trattate termicamente a 1200°C<sup>189</sup>. Rivestimenti di spessore maggiore di forma tubolare sono stati ottenuti tramite deposizioni successive<sup>190</sup>.



Figura 1.64. Sezione trasversale di una micrografia SEM di un deposito HA trattato a 1200°C<sup>189</sup>

Ducheyne<sup>183</sup> ha descritto un metodo che mediante l'uso elettroliti contenenti Ca e P permette di operare a temperature di sinterizzazione minori (300-800°C) di quelle normalmente richieste. La diffusione di P nel substrato di Ti e la conseguente formazione di composti Ti-P genera un legame interfacciale che aumenta l'adesione anche a basse temperature.

### Depositi protettivi (resistenti al calore, aventi proprietà chimiche e/o meccaniche)

I film ceramici trovano largo impiego come rivestimenti protettivi in ambiente termicamente e chimicamente aggressivi. Essi possono conferire alla superficie:

- resistenza al calore
- resistenza alla corrosione ed all'ossidazione
- azione catalitica
- resistenza all'usura (materiali di strisciamento)

I metalli debbono esser rivestiti con film ceramici nelle applicazioni per alte temperature, tale stato isolante impedisce il degrado del substrato.

Tramite EPD sono stati depositati rivestimenti a base di ossido di Mg e NbC sospesi in alcool etilico a cui viene aggiunto dell'acido cloridrico per ottenere particelle cariche positivamente, l'unico problema riscontrato è stato lo sviluppo di gas agli elettrodi per  $V > 50$  dovuto all'idrolisi di HCl. Le proprietà isolanti e la qualità del rivestimento sono significativamente elevate<sup>45</sup>. La deposizione può esser anche condotta in alcool isoamilico, in acetone o in isopropanolo/acqua<sup>57,191,182</sup>.

L'anodizzazione di materiali metallici è una tecnica nota da molto tempo ed usata per proteggere, tramite la formazione di un ossido, il substrato metallico. Si è accoppiata l'anodizzazione di substrati di Zr e l'EPD per ottenere strati di zirconia monoclina densificati a soli 100°C. Il processo, schematizzato in Figura 1.65, prevede il rilascio di  $Zr^{+4}$  per reazione elettrochimica del substrato di Zr e la successiva deposizione elettroforetica di  $Zr(OH)^{-5}$ , formato da  $Zr(OH)_4$  nell'ambiente basico (tetraetilammonio idrossido, TEAOH). Dopo deposizione il film viene essiccato e sottoposto a trattamento termico a 100°C per formare un film continuo e denso di  $ZrO_2$ <sup>193</sup>.

I rivestimenti a base di alluminuri fungono da deterrente per l'ossidazione, corrosione a caldo e danni per fatica termica nelle gas turbine per aerei militari e civili<sup>194</sup>.

Per applicazioni a circa 2000°F si utilizzano rivestimenti di Al, Al-Cr, Al-Si su superleghe a base di Ni. Tali rivestimenti sono solitamente ottenuti tramite "pack cementation". Tale tecnica prevede di inserire in una camera il materiale da rivestire ed i componenti che fungono da rivestimento. Successivamente la camera viene scaldata ad una temperatura tale da vaporizzare il rivestimento che aderisce tramite una reazione all'interfaccia solido-vapore.

I rivestimenti EPD presentano maggiore uniformità e copertura di zone poco accessibili ed esibiscono attività protettiva paragonabile a quella della tecnica usuale. Tali vantaggi sono inoltre accompagnati da una strumentazione molto meno complessa<sup>194</sup>.

Le fibre a base di SiC sono attualmente uno dei candidati più promettenti per esser usati come filtri per flussi gassosi. Quest'ultimi lavorano in ambienti particolarmente aggressivi, è chiaro quindi che debbono esser protetti tramite rivestimento con materiali ceramici.

Tramite EPD si è depositato, su tali fibre, l'ossido di titanio che garantisce un'efficace barriera all'ossidazione. In effetti, in questo caso, si perviene ad una riduzione dell'ossidazione al 35% rispetto a quelle non rivestite<sup>195</sup>.

La resistenza in ambienti corrosivi dei metalli può esser ottenuta anche con rivestimenti protettivi a base vetrosa. La tecnica sol-gel si è dimostrata un'efficace metodologia di produzione di tali film che presentano uno spessore estremamente ridotto, nell'ordine di 2 µm per rivestimenti a base di silice che può diventare di 4 µm mediante particolari accorgimenti quali l'aggiunta di particelle colloidali alla soluzione contenente i precursori.

Depositi molto più spessi, nell'ordine dei 20 e 12 µm dopo essiccamento e sinterizzazione, rispettivamente, che presentano spiccate caratteristiche anticorrosive, sono ottenuti depositando elettroforeticamente il sol del precursore vetroso<sup>92,196</sup>.

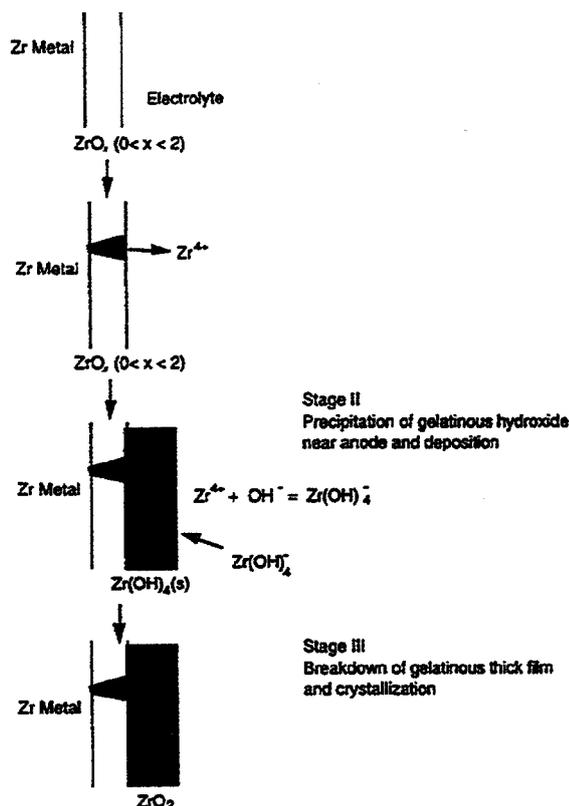


Figura 1.65 Schema della formazione del film cristallino di  $ZrO_2$ <sup>193</sup>

I rivestimenti possono anche funzionalizzare la superficie conferendole azione catalitica: E' noto, infatti, che la combustione, mediante l'uso di catalizzatori è un metodo efficace per abbattere i componenti esausti trasformandoli in agenti meno tossici. I materiali normalmente utilizzati (Pt, Ru, Ag) hanno, però, bassa area superficiale e sono molto costosi<sup>197</sup>.

Come alternativa meno onerosa si sono applicati supporti in materiale metallico meno caro, quali ferro o acciaio, come supporto del componente attivo sotto forma di metallo o di ossido.

Tali supporti devono esser rivestiti da un materiale refrattario in cui si disperde il materiale catalizzatore. Tale operazione viene condotta con le usuali metodologie via sol-gel, ad esempio dipping; in questo caso, però, il rivestimento non è ben adeso e presenta uno spessore non uniforme.

La deposizione EPD, garantendo rivestimenti ben adesi e con spessore controllato tramite i parametri operativi, può esser applicata per il rivestimento, ad esempio di Al- $Al_2O_3$ , su maglie di acciaio inox<sup>197</sup>. L'adesione è dovuta alla parziale sinterizzazione delle particelle di Al per trattamento termico a  $800^\circ C$ . Una bobina a nido d'ape è stata preparata depositando superficialmente il catalizzatore a base di  $V_2O_5/TiO_2$  ed è stata testata per promuovere l'ossidazione catalitica di 1,2 diclorobenzene (*o*-DCB) mostrando un'attività catalitica migliore rispetto alle convenzionali bobine ceramiche<sup>198</sup>.

Il maggior problema dei componenti metallici è dato dall'usura dei componenti stessi che comporta il degrado spesso rovinoso. I materiali di strisciamento influenzano, quindi, la sicurezza operativa di componenti meccanici: per materiali di strisciamento si intendono, in linea generale, tutti quei materiali volti a minimizzare gli attriti esistenti fra due superfici diverse.

Rientrano in questa categoria i materiali di strisciamento metallici (rivestiti o non rivestiti), ceramici (ossidici e non ossidici) e plastici. Il materiale di strisciamento più noto ed

usato è l'ossido di alluminio  $Al_2O_3$ . E' un materiale estremamente fragile ma molto resistente all'usura, mentre la sua resistenza agli agenti chimici dipende dalla sua purezza. Solitamente viene usato al posto del carburo di tungsteno nel campo di pressione medio ( $p < 25$  bar).

Si cerca quindi di ottenere rivestimenti densi e di spessore uniforme. Normalmente sono ottenuti per CVD e PVD, ma le temperature richieste spesso comportano il degrado del substrato metallico; inoltre, gli alti costi le rendono inadatte a produzioni di massa. Oppure tramite tecniche quali *dipping* e *spinning* che hanno il limite di ottenere spessori di pochi  $\mu m$ <sup>64,68</sup>.

Il processo EPD consente di ottenere rivestimenti ad elevata densità e spessore controllato.

Fibre cave a base di allumina sono state depositate su fibre di C (Figura 1.66) che volatilizza durante il trattamento termico. Il diametro interno è dato dal numero di fibre di C presenti nel fascio, utilizzato come elettrodo di deposizione<sup>135</sup>.

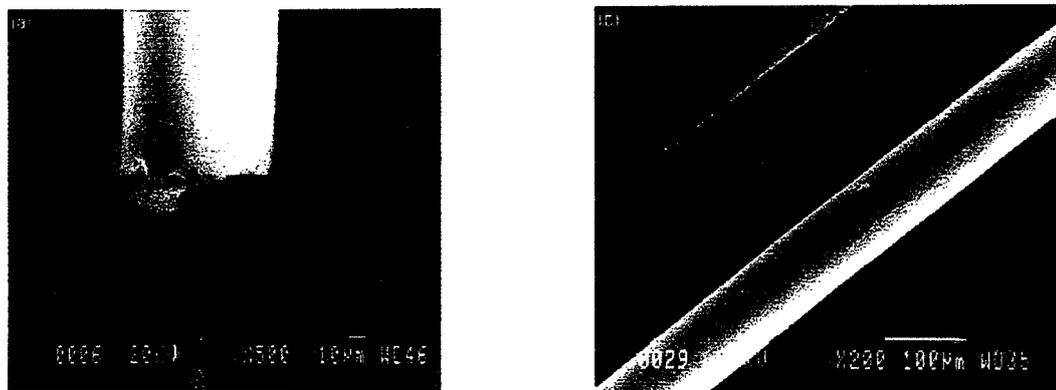


Figura 1.66. Micrografie SEM di un deposito verde di allumina su fibre di C<sup>135</sup>

I ceramici a base non-ossidica sono stati usati, soprattutto nell'ultimo decennio, come rivestimenti protettivi, grazie alla loro elevata durezza, alto punto di fusione ed elevata stabilità chimica. L'EPD si è dimostrato una valida tecnica di deposizione di TiN, TiCN e  $Si_3N_4$ . L'elettrodo di deposizione è costituito da grafite e da placchette di WC.

I rivestimenti a base di WC-Co sono attualmente studiati per rivestire i componenti metallici per incrementarne la resistenza all'usura. La tecnica EPD è semplice, a basso costo ed è stata applicata con successo. Il problema della densificazione è stato superato utilizzando la sinterizzazione tramite microonde<sup>200</sup>.

La deposizione da soluzioni non acquose ha incontrato un limitato successo, dovuto non allo spessore o alla velocità, comunque minore rispetto agli ambienti organici, quanto alla possibilità di cricche dopo l'essiccamento del deposito, alla difficile rimozione del deposito dall'elettrodo, ed alle reazioni collaterali agli elettrodi<sup>45,201</sup>. Recentemente sono stati ottenuti film sottili di allumina<sup>68,197,198,201-03</sup>, di mullite<sup>204</sup> e di  $SiC$ <sup>205</sup>, bilanciando opportunamente il potenziale e la concentrazione.

I film ceramici EPD presentano, quindi, numerosi vantaggi (spessore uniforme, deposizione su forme irregolari, basso costo) ma devono essere densificati ad alte temperature (il che su substrati metallici è catastrofico). Per ovviare a questo problema l'EPD è stata accoppiata a differenti metodologie, come all'uso di microonde come citato poc'anzi o alla deposizione elettrolitica (ELD), volte ad abbassare le temperature di sinterizzazione.

Una tecnica recente prevede una sinterizzazione reazionale (*reaction bonded Al-O, RBAO*) in cui i precursori  $Al/Al_2O_3$  sono miscelati in attritore; durante il trattamento termico, la fase metallica presente si trasforma in ossido che densifica con le particelle di ossido già presenti in miscela. L'espansione indotta dall'ossidazione del metallo ed ossido compensa parzialmente il

ritiro da sinterizzazione ed inoltre favorisce l'adesione e la sinterizzazione a temperature minori di quelle richieste normalmente<sup>105</sup>. Tale metodologia è stata applicata con successo nel caso di un rivestimenti compositi a base di YSZ/allumina, Ni+Al/YSZ, Ni+Al/SiC su leghe Ni o di Cr<sup>15,105</sup>.

#### 1.4.3.4 Materiali nanostrutturali

Attualmente i materiali nanostrutturati stanno ricevendo molta attenzione da parte del mondo scientifico<sup>206,207</sup> grazie alle loro particolari proprietà rispetto a quelli micro/macrostrutturati.

La possibilità di depositare materiali nanostrutturali con microstruttura uniforme e controllata tramite EPD è stata verificata ad esempio depositando polveri nanometriche a base di  $\gamma$ -allumina. Si è operato in ambiente acquoso su catodi di Pd in modo tale da ridurre la porosità<sup>208</sup>.

Si è dimostrata la capacità di rivestire fibre in carbonio o metalliche con polveri nanometriche di allumina e titania. Le fibre porose si utilizzano per la filtrazione di fluidi ad alta temperatura, il rivestimento con allumina-titania serve come antiossidante ed anticorrosivo<sup>116</sup>.

Sin dalla loro scoperta da parte di Iijima nel 1991 (citato in<sup>209</sup>) i nanotubi di C sono oggetto di numerosi studi. Le applicazioni si estendono dalla produzione di batterie, sensori elettrochimici, supercapacitori a quella di apparecchi elettromeccanici. Lo studio di tali materiali è, però, limitato dalla loro scarsa maneggevolezza. E' così indispensabile formare delle strutture macroscopiche costituite da nanotubi, ma finora non sono stati messi a punto metodi adeguati. Attualmente il metodo usato consiste nel far evaporare la sospensione contenente i nanotubi per formare il cosiddetto "foglio" di nanotubi. Tale processo richiede tempi lunghi e porta a risultati non molto soddisfacenti.

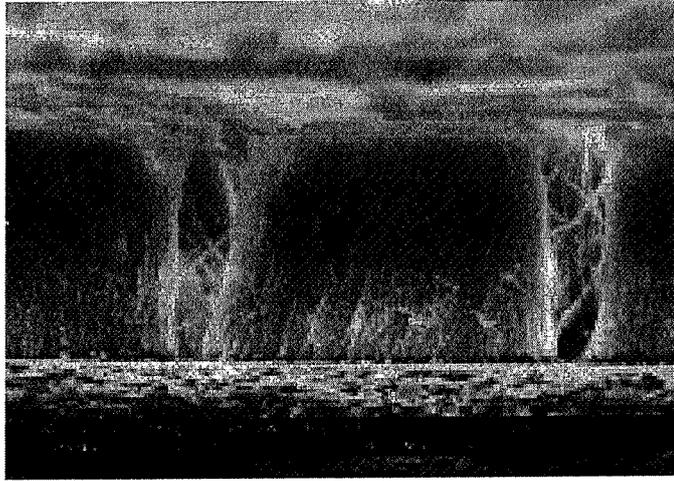
La deposizione elettroforetica può rappresentare un'alternativa per produrre tali fogli ma restano da ottimizzare il sistema disperdente e la cella elettroforetica, in quanto è stato verificato che un mezzo organico, costituito da una miscela etanolo/acetone, modifica la microstruttura dei nanotubi<sup>209</sup>.

I metodi di deposizione di film spessi, come la serigrafia, sono stati ampiamente usati per depositare materiali ceramici per componenti elettrici come capacitori, induttori, resistori, componenti che sempre più si stanno miniaturizzando. In quest'ottica l'EPD è una tecnica molto attraente in quanto la deposizione non è influenzata dalla dimensione delle particelle e si possono depositare agevolmente polveri nanometriche. Sono stati preparati, infatti, elettrodi a base di Ag che posseggono elevato grado di uniformità e compattezza, rugosità nell'ordine del diametro delle particelle e che dopo trattamento termico a 500°C, mostrano elevate caratteristiche elettrochimiche<sup>210</sup>.

È generalmente nota l'attività catalitica del Pt nelle reazioni di sviluppo di idrogeno ma l'uso commerciale del Pt come catodo per l'elettrolisi dell'acqua è limitato dal costo elevato del metallo. Un metodo per ovviare a questo problema consiste nello sviluppare elettrodi a base di metalli o di loro leghe meno dispendiosi, in cui il Pt sia ben disperso, in modo tale da avere un'elevata area superficiale reattiva con una ridotta concentrazione di Pt. Recentemente si sono preparati elettrodi in cui il Pt disperso è nanostrutturato mediante deposizione elettroforetica. Gli elettrodi così preparati mostrano un'attività elettrochimica maggiore rispetto all'elettrodo di Pt<sup>211</sup>.

L'ossido di zinco è un materiale semiconduttore e trova applicazione in sensori, celle solari, apparecchi foto-elettronici. Esistono pochi studi sul comportamento di soluzioni colloidali di ZnO e ancor meno sulla sua applicabilità per l'EPD. Si è quindi studiato il comportamento reologico di sospensioni di nano-polveri di ossido di zinco in mezzo acquoso ed in mezzo organico<sup>212</sup>. Nel primo, in presenza di polietilenimina (PEI), a pH 8.5-10<sup>213</sup> e in presenza di un elettrodo di Pd, in grado di assorbire i gas prodotti dall'elettrolisi dell'acqua, si sono ottenuti

depositi di densità superiore al 99% di quella teorica dopo sinterizzazione a temperature superiori a  $1300^{\circ}\text{C}$ <sup>214</sup>. Nel secondo, si sono preparati nanofili di ZnO su membrane a base di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la sezione trasversale di uno di questi è presentata nella Figura 1.67.



**Figura 1.67** Micrografia SEM della sezione trasversale di un deposito di nano polveri di ossido di zinco<sup>212</sup>

## 1.5 Celle a combustibile

### 1.5.1. Introduzione

Come mostrato nel paragrafo 1.4, la deposizione elettroforetica è una tecnica estremamente versatile e promettente; in questa tesi è stata anche applicata per ottenere strati del materiale elettrolita per le pile a combustibile solido e per questo motivo si dedica loro questo approfondimento.

Le celle a combustibile (“*fuel cells*”) si collocano nel panorama dei sistemi di produzione energetica come uno dei più innovativi e potenziali

Le *fuel cells* applicano un meccanismo di conversione energetica che produce energia elettrica (e calore) dalla reazione elettrochimica di comburente e combustibile di varia natura. Nel paragrafo 1.5.2 saranno descritti in dettaglio questi meccanismi elettrochimici.

Il punto di forza delle *fuel cells* consiste nell’elevata efficienza di conversione. Dato che una *fuel cells* converte direttamente l’energia chimica in energia elettrica, senza l’intermediazione dell’energia termica, la sua efficienza di conversione non è soggetta ai limiti del rendimento di Carnot<sup>215-220</sup>.

I suoi vantaggi non si esauriscono nell’alta efficienza; infatti, la ridotta produzione di inquinanti di scarico, la possibilità di applicazione nella co generazione, la costruzione modulare, l’alta efficienza anche a carico parziale, l’ingombro ridotto, fanno sì che la *fuel cells* siano un modo nuovo di pensare e produrre energia elettrica. Inoltre, a differenza delle normali pile, non richiedono di esser ricaricate<sup>220</sup>.

Le loro origini risalgono alla metà del secolo scorso. Già nel 1839 sir W.Grove descrisse il funzionamento di una *fuel cell*<sup>215,217</sup> costituita da una soluzione diluita di acido solforico, che fungeva da elettrolita ed operava a temperatura ambiente. Solo nel 1899, con la scoperta degli elettroliti solidi da parte di Nernst, si poté parlare di *ceramic fuel cells* che furono costruite nel 1937 da Baur e Preis, che svilupparono una cella in cui l’elettrolita era costituito da una soluzione solida  $ZrO_2-MgO$  al 10% in peso o  $ZrO_2-Y_2O_3$  al 15% in peso<sup>217</sup>.

Da allora la tecnologia delle celle a combustibile ha compiuto notevoli progressi.

Ad oggi esistono quattro tipi di celle a combustibile, precisamente con elettrolita di natura polimerica (*polymer electrolyte fuel cell, PEFC*), ad acido fosforico (*phosphoric acid fuel cell, PAFC*), a carbonato fuso (*molten carbonate fuel cell, MCFC*) e con ossidi solidi (*solid oxide fuel cell, SOFC*) e la loro denominazione identifica il tipo di elettrolita usato.

Le caratteristiche principali delle quattro tipologie sono riassunte nella tabella 1.15

Tabella 1.15 Caratteristiche delle varie tipologie di “*fuel cell*”<sup>217</sup>

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Nafion	H3PO4	Na2CO2_Li2CO3	ZrO2_Y2O3
Operating temperature (°C)	70–80	200	650–700	900–1000
Fuel	H2	H2	H2, CO, CH4	H2, CO, CH4
Expected efficiency (HHV) (%)	30–40	35–42	45–60	45–65
Power, current status (kW)	12.5°	100b	1000c	15c 100d
Efficiency (%)	40	40	45	43d, 50

a Allied signal.

b Fuji electric.

c MCFC Research Association, Japan.

d Siemens Westinghouse.

e Mitsubishi Heavy Industry and Electric Power Development, Japan (at 5 atm).

Il sistema tecnologicamente più avanzato è rappresentato dalle PAFC, ma la loro commercializzazione è frenata dai costi elevati, mentre le PEFC hanno riscosso ultimamente notevole interesse nel campo dei trasporti. Come si può notare in Tabella 1.15 le SOFC presentano notevoli potenzialità come generatori di energia elettrica in quanto possiedono un'efficienza di conversione pari al 65%, che può salire al 70%, se si abbinano a turbine<sup>215,219</sup>. L'alta efficienza si accompagna anche a fattori di tipo ambientale, in quanto, questo sistema di generazione contribuisce a ridurre le emissioni di anidride carbonica (Figura 1.68).

### Emissions from stationary power source:

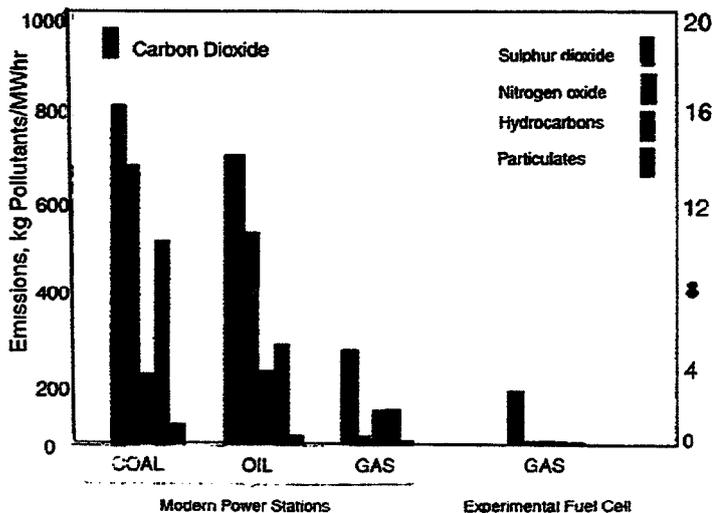


Figura 1.68 Emissioni di inquinanti per i vari sistemi di produzione energetica<sup>216</sup>

#### 1.5.1. Introduction

Comme il a été vu au paragraphe 1.4, la déposition électrophorétique est une technique très éclectique et prometteuse. Dans cette thèse elle a aussi été utilisée pour produire des couches du matériau électrolyte pour les piles à combustible solide qui font l'objet d'un approfondissement au sein de ce chapitre.

Les cellules à combustible ("fuel cells") se placent dans le panorama des systèmes de production d'énergie parmi les plus innovants et les plus prometteurs.

Les *fuel cells* appliquent un mécanisme de conversion énergétique qui produit de l'énergie électrique (et de la chaleur) à partir de la réaction électro-chimique entre un comburant et un combustible de nature diverse. Les mécanismes électro-chimiques sont décrits en détail dans le paragraphe 1.5.2.

L'atout majeur des *fuel cells* est l'efficacité de conversion élevée. Vu qu'une *fuel cells* convertit directement l'énergie chimique en énergie électrique, sans la médiation de l'énergie thermique, son efficacité de conversion n'est pas sujette aux limites du rendement de Carnot<sup>215-220</sup>.

Ses avantages ne se limitent pas à leur grande efficacité; en effet, la production limitée de polluants à l'échappement, la possibilité d'application dans le domaine de la cogénération, la construction modulaire, un rendement élevé même à chargement partiel et l'encombre réduit, font que les *fuel cells* sont une manière nouvelle de penser et de produire de l'énergie électrique. En outre, contrairement aux piles normales, elles ne nécessitent pas d'être rechargées<sup>220</sup>.

Leur origine remonte à la moitié du siècle passé. Déjà en 1839 Sir W.Grove décrit le fonctionnement d'une *fuel cell*<sup>215,217</sup> constituée d'une solution diluée d'acide sulfurique, qui faisait office d'électrolyte et opérait à température ambiante.

C'est seulement en 1899, avec la découverte des électrolytes solides par Nernst, qu'on put parler de *ceramics fuel cells* qui furent construites en 1937 par Baur et Preis, qui développèrent une cellule dans laquelle l'électrolyte était constitué d'une solution solide  $ZrO_2$ -10% en poids de MgO ou  $ZrO_2$ -15% en poids de  $Y_2O_3$ <sup>217</sup>.

Depuis ces premières réalisations la technologie des cellules à combustible a accompli des progrès considérables. Actuellement il existe quatre types de cellules à combustible et plus précisément: avec un électrolyte de nature polymère (*polymer electrolyte fuel cell, PEFC*), à acide phosphorique (*phosphoric acid fuel cell, PAFC*), à carbonate fondu (*molten carbonate fuel cell, MCFC*) et avec des oxydes solides (*solid oxide fuel cell, SOFC*) et leur dénomination identifie le type d'électrolyte employé.

Leurs caractéristiques sont montrées dans le tableau 1.15<sup>217</sup>

Le système technologiquement le plus avancé est représenté par les PAFC, mais leur commercialisation est freinée par le coût élevé, alors que les PEFC ont connu dernièrement un intérêt considérable dans le domaine des transports. Comme il apparaît dans le Tableau 1.15 les SOFC présentent des potentiellement intéressants comme générateurs d'énergie électrique puisqu'ils possèdent une efficacité de conversion égale à 65% et qui peut atteindre 70%, si elles sont accouplées à des turbines<sup>215,219</sup>. La efficacité élevée s'accompagne aussi d'un grand respect de l'environnement, puisque ce système de génération contribue à réduire les émissions d'anhydride carbonique (Figure 1.68).

### 1.5.2 SOFC

Le *fuel cells* che utilizzano componenti ceramici hanno diversi vantaggi rispetto alle altre tipologie, ad esempio fanno riferimento all'utilizzo di materiali "disponibili". L'uso di componenti tutti solidi, ivi compreso l'elettrolita, comportano l'eliminazione di fenomeni corrosivi e garantiscono una facile maneggevolezza dei componenti.

Le SOFC generalmente operano ad alte temperature, generalmente  $900-1000^\circ C$ <sup>215,218</sup>, che promuovono la cinetica delle reazioni, permettono il "re-forming" degli idrocarburi all'interno della cella stessa (*internal reforming*) e di produrre calore che può essere utilizzato in meccanismi di co generazione. Inoltre le SOFC possiedono una tecnologia più semplice rispetto alle altre fuel cells e tutti i componenti solidi possono essere fabbricati in strati sottili.

D'altra parte, vi sono delle restrizioni sulle caratteristiche dei materiali utilizzati che devono soddisfare determinati requisiti, che saranno dettagliati di seguito.

In teoria, qualunque gas capace di dare reazioni elettrochimiche può essere usato come combustibile o come ossidante in una *fuel cell*; generalmente sono rispettivamente l'idrogeno, grazie all'elevata reattività elettrochimica e facilità di produzione, e l'ossigeno, data la sua pronta disponibilità.

Il principio base di una pila a combustibile solido con un elettrolita conduttore di ossigeno (*oxygen-ion conductors*) viene mostrato in Figura 1.69. All'anodo avviene la reazione di ossidazione, al catodo la riduzione, solitamente dell'ossigeno. Il flusso di elettroni (dall'anodo al catodo) attraverso il circuito esterno fornisce energia elettrica. L'elettrolita consente il trasporto di ioni fra i due elettrodi.

Accanto agli elettroliti conduttori di ossigeno esistono quelli conduttori di idrogeno (*hydrogen(proton)-ion conductors*). La maggior differenza si manifesta dal lato in cui si produce acqua (lato catodico in una cella con un conduttore protonico; lato anodico in un conduttore d'ossigeno) e nell'impossibilità di usare alcuni gas, quale CO, con un conduttore protonico.

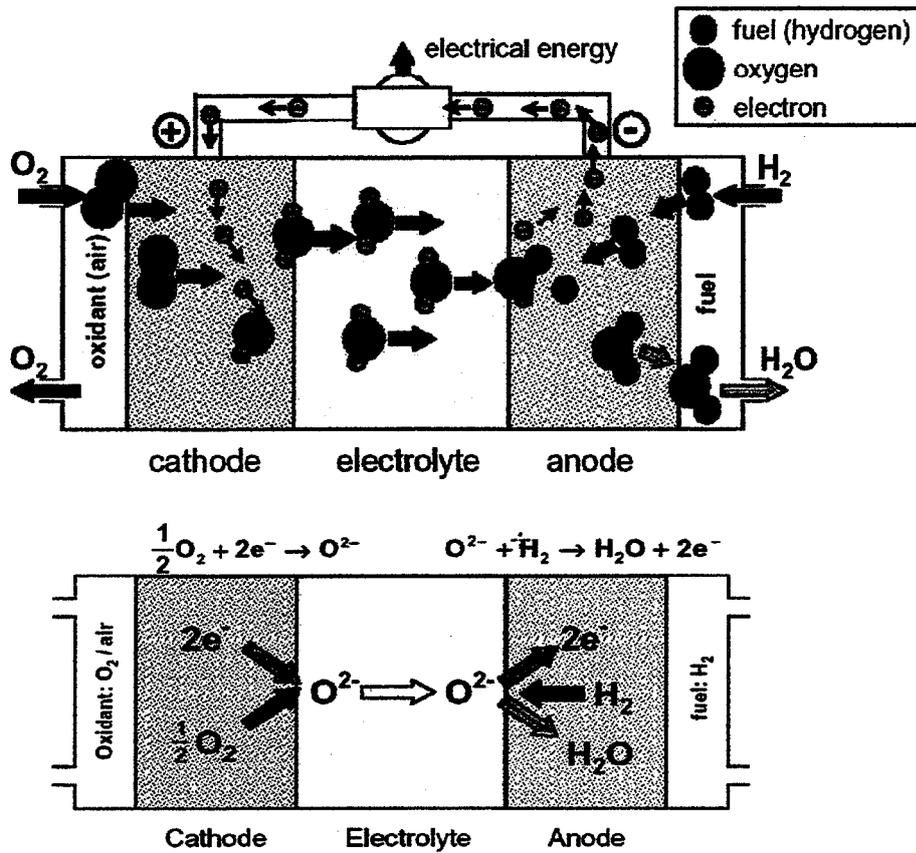


Figura1.69 Schema di una cella SOFC e relative reazioni agli elettrodi<sup>221</sup>

Le SOFC più avanzate sono basate su un elettrolita conduttore di ioni ossigeno a base di zirconia stabilizzata (YSZ), sul cermet Ni/YSZ come anodo e  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  come catodo mentre  $LaCrO_3$  funge da interconnettore. La Figura 1.70 mostra la scelta attuale di materiali e le caratteristiche richieste ai vari componenti della SOFC: le caratteristiche dei componenti normalmente utilizzati sono analizzate dettagliatamente nel paragrafo 1.5.3.

Materiali	Thermal mechanical Characteristics	Electrical Characteristics
$(La, Sr)MnO_3$	porosity expansion-coefficient adhesion	el. conductivity ( $\sigma_{el} + \sigma_{ion}$ ) catalytic activity
YSZ	gas proof steadiness adhesion	ionic conductivity $\sigma_{ion} \gg \sigma_{el}$ catalytic activity
Ni-YSZ cermet	expansion-coefficient porosity	el. conductivity ( $\sigma_{el} + \sigma_{ion}$ )

Figura1.70 Caratteristiche inchieste ai componenti SOFC e materiali attualmente utilizzati<sup>221</sup>

Attualmente la tecnologia SOFC sta evolvendo verso la produzione di SOFC di piccole dimensioni adatte ad esser usate sui sistemi di trasporto: la sinergia SOFC-sistemi mobili viene indicata con l'acronimo SECA, *solid state energy conversion alliance* (Figura 1.71 e

Tabella1.16).In quest’ottica è necessario potenziare l’operatività a basse temperature (600-800°C), migliorare le condizioni di stabilità per lunghi cicli di lavoro e ridurre i costi del sistema<sup>221</sup>.

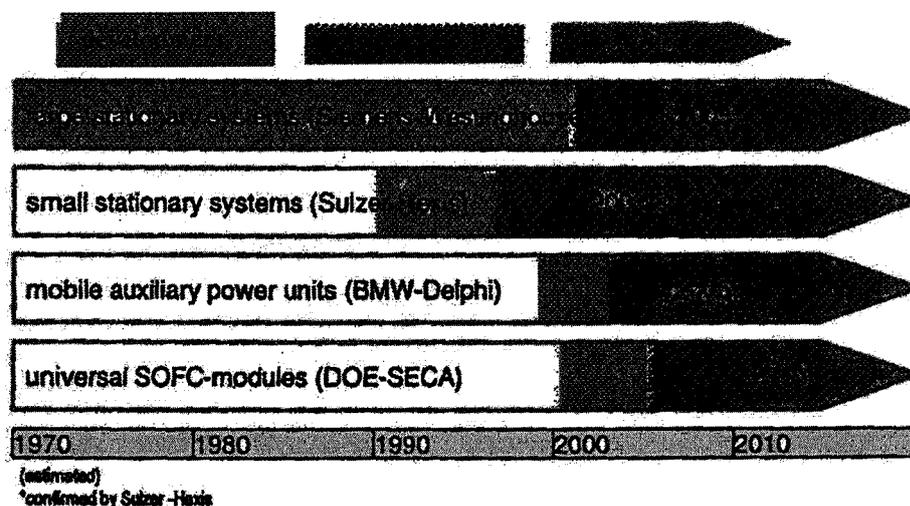


Figura 1.71 Prospettive per le applicazioni delle SOFC<sup>222</sup>

Tabella1.16 Caratteristiche operative per SOFC mobili e stazionarie<sup>222</sup>

Application	Stationary	Mobile (traction)
Operation temperature		
Power density	>0.25 W/cm <sup>2</sup>	> 1 W/cm <sup>2a</sup>
	700–1000°C	500–700°C
Lifetime (operation)	> 40,000 h	> 2000 h
Degradation rate	< 1 μV/h	< 10 μV/h <sup>a</sup>
Fuel utilization	> 80%	> 80% <sup>a</sup>
Thermal cycles	> 100 <sup>a</sup>	> 5000 <sup>a</sup>
Heating rates	> 1 K/min	> 100 K/min <sup>a</sup>
Fuel	Natural gas, fuel oil	Gasoline, diesel
Oxidant	Air	Air
System costs	< \$500/kW	< \$100/kW

<sup>a</sup> Estimated numbers.

Praticamente le *fuel cells* lavorano in “serie” tra loro connesse tramite un interconnettore. Una serie di celle viene identificata con il termine “stack” e possono essere configurate in serie, in parallelo o in entrambi i modi.

Le alte temperature di lavoro richieste dalle SOFC sono principalmente dettate dalla bassa velocità di trasporto dell’ossigeno attraverso l’elettrolita a basse temperature; questo combinato con il fatto che è un sistema multicomponente restringe il panorama dei materiali utilizzabili. Bisogna tener conto che ci cerca l’optimum dell’intera cella e non del singolo componente.

Le caratteristiche richieste sono:

- 1 Stabilità chimica nel range di pressione d'ossigeno compreso fra 20kPa per il lato catodico (*air side*) e <10-17 kPa per quello anodico (*fuel side*) e compatibilità con gli altri componenti
- 2 Stabilità microstrutturale e di fase
- 3 Ridotte differenze nei coefficienti di espansione termica ( *coefficient thermal expansion, CTE*) fra i vari componenti
- 4 Proprietà meccaniche e termiche adeguate alle temperature di lavoro
- 5 Bassa tensione di vapore per evitare perdite di materiale
- 6 Fabbricazione con costi adeguati

Il potenziale di cella di una *fuel cell* (*open-circuit voltage* o *reversible voltage*)  $E_0$  può esser calcolato tramite l'equazione di Nernst (equazione 1.47):

$$E_o = -\Delta G/nF = (RT/nF) \ln P_o(c)/P_o(a) \quad [1.47]$$

dove  $P_0$  rappresenta la pressione parziale di ossigeno, mentre i simboli  $a$  e  $c$  identificano rispettivamente l'anodo ed il catodo,  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura espressa in kelvin,  $F$  la costante di Faraday e  $n$  il numero di elettroni scambiati. Il potenziale di cella per una SOFC a 1000°C con idrogeno puro ed aria è pari a 1V<sup>215</sup>. Il potenziale reversibile  $E_0$  è quindi il potenziale massimo che si può ottenere da una cella a combustibile solido in determinate condizioni operative (gas e temperatura)<sup>223</sup>.

Ovviamente la presenza di fenomeni di polarizzazione riduce il potenziale di cella. Vi sono tre contributi a questo fenomeno, precisamente la polarizzazione anodica ( $\eta_a$ ), la polarizzazione catodica ( $\eta_c$ ) e la polarizzazione dovuta alla resistenza ( $\eta_r$ ) come evidenziato nell'equazione (1.49):

$$\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad [1.48]$$

La polarizzazione dipende dalla natura dei componenti, dal design della cella e dalle temperature di lavoro.

Conseguentemente il potenziale reale  $E$  si ottiene dalla relazione (1.49):

$$E = E_0 - \eta \quad [1.49]$$

L'efficienza elettrica di una *fuel cell* è espressa nell'equazione (1.50) :

$$\Phi_E = E/E_0 \quad [1.5]$$

### 1.5.3 Materiali e tecnologie per i componenti SOFC

Per adempiere alle funzioni di materiali anodici, diversi metalli possono esser scelti quali Ni, Co, Ru e Pt. Il Ni è comunemente usato grazie al basso costo ed alle adeguate proprietà ma, allo stato metallico, possiede bassa resistenza alla crescita dei grani durante sinterizzazione, il che comporta perdita della proprietà di porosità richieste agli elettrodi. Per mantenere la struttura porosa e permettere un valore di CTE più simile a quello degli altri componenti, si usa un cermet Ni/YSZ (Ni 30/40% in volume).

La conduttività elettrica di Ni/YSZ è fortemente influenzata dal contenuto di Ni, come mostrato in Figura 1.72(a). La curva segue un classico andamento a S previsto dalla teoria della percolazione: per contenuti di Ni <30% in volume, la conduttività è simile a quella di YSZ è pertanto la conduzione è di tipo ionico, mentre per contenuti >30% la conduzione diviene di tipo

elettrico<sup>215</sup>. Il coefficiente di espansione termico aumenta in funzione del contenuto di Ni come mostrato in Figura 1.72 (b), ma a contenuti elevati in Ni la conduzione diventa prettamente elettronica; perciò, il 30/40% in volume di Ni è un compromesso fra queste due tendenze.

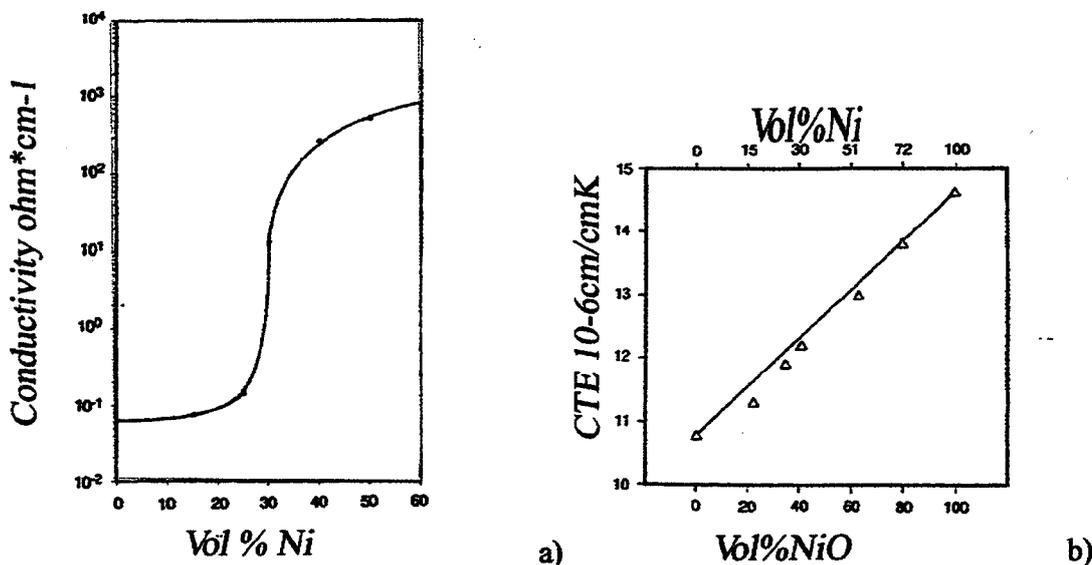
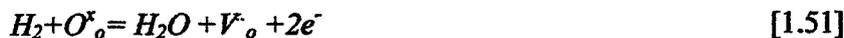


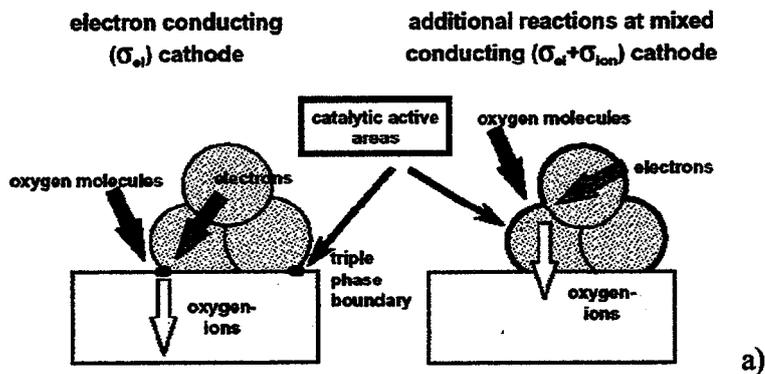
Figura 1.72 (a) Conduttività del cermet Ni/YSZ in funzione del contenuto di Ni (b) CTE del cermet in funzione di Ni(NiO)<sup>215</sup>

La reazione principale è l'ossidazione di idrogeno (o CO o CH<sub>4</sub>) sul cermet Ni/YSZ che produce acqua (Figura 1.73). La reazione, usando la notazione di Kröger-Vink è data dall'equazione (1.51)



I meccanismi elettrochimici che presidono a questa reazione non sono ancora stati pienamente accertati. Si conosce, tuttavia, l'azione catalitica del Ni metallico e l'influenza di parametri quali la composizione di gas, la microstruttura e lo spessore dell'elettrodo.

La Figura 1.74 (a) schematizza la reazione di riduzione su un conduttore puramente elettronico e su un conduttore misto; nel primo caso la reazione avviene solamente nel punto triplo di contatto (*tpb*, *triple phase boundaries*), mentre nel secondo caso l'area di contatto è maggiore e consente una maggiore reattività. La Figura 1.74 (b) mostra il caso specifico del cermet Ni-YSZ.



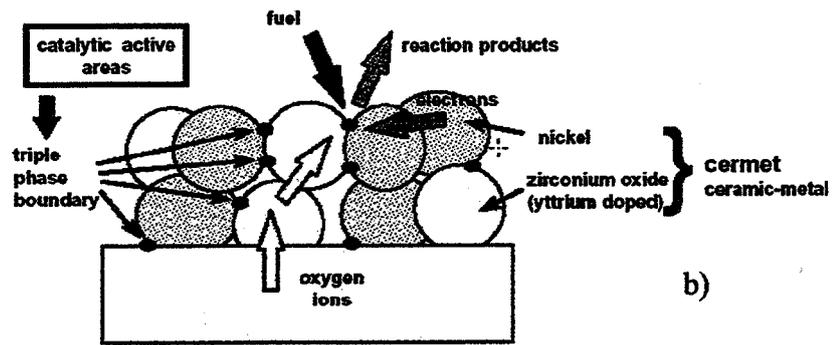


Figura 1.73 (a) Reazioni di riduzione di ossigeno per un conduttore puro e per uno misto (b) caso specifico del cermet Ni-YSZ<sup>221</sup>

Durante il funzionamento della pila si verifica l'agglomerazione del nickel che comporta un significativo aumento della sua resistenza, che può esser contenuto ottimizzando la microstruttura del cermet.

La reazione sul lato catodico (*air side*), a causa delle alte temperature richieste, può avvenire solo su metalli nobili o conduttori elettronici di natura ossidica; per ovvie ragioni di costo, la scelta ricade su quest'ultimi.

Il comportamento degli elettrodi ossidici differisce da quello ben noto del platino e non sono ancor stati accertati i fenomeni, complessi in quanto coinvolgono sia il volume sia la superficie, che presiedono alla riduzione dell'ossigeno

La reazione può esser scritta come nell'equazione (1.52):



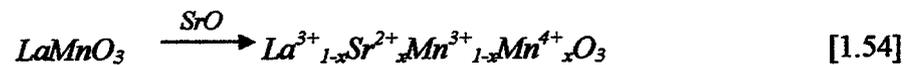
Differenti ossidi mostrano diversa azione catalitica, ad esempio nel caso di alcune perovskiti si nota una diminuzione dell'attività catalitica secondo la serie (1.53):



L'attività catalitica degli ossidi generalmente diminuisce al diminuire della temperatura di lavoro e l'entità di tale cambiamento dipende del materiale. La differenza può esser ascritta a differenti difetti presenti od alla differente azione nella dissociazione dell'ossigeno molecolare.

Attualmente il materiale più comune è il manganato di La drogato, generalmente con Sr, indicato con LSM, che è un semiconduttore intrinseco, di tipo p, per vacanze di ossigeno<sup>224</sup>.

Drogando il lantanato di Mn con cationi a minor valenza si aumenta la conduttività del materiale (aumento del contributo di Mn<sup>+4</sup>) grazie alla sostituzione di La<sup>+3</sup> con Sr<sup>+2</sup> secondo l'equazione (1.54):



Sebbene il coefficiente di dilatazione termica di LSM sia maggiore di quello di YSZ e possa indurre fenomeni di delaminazione all'interfaccia LSM/YSZ durante i cicli di lavoro delle SOFC (per formazione anche di microcricche, come mostrato in Figural.74), il problema maggiore è rappresentato dalla possibile reazione all'interfaccia che induce la formazione di una specie isolante.

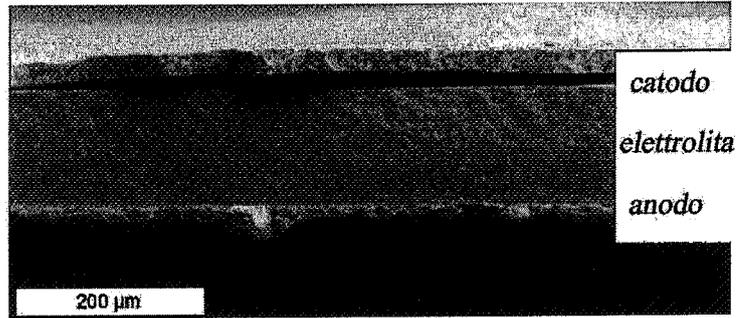


Figura1.74 Delaminazione fra catodo ed elettrolita durante il trattamento termico<sup>222</sup>

È noto che il Mn sia una specie mobile ad alte temperature e può facilmente diffondere nell'elettrolita; a temperature maggiori di 1200°C il lantanato reagisce con YSZ per formare  $La_2Zr_2O_7$ , specie isolante, la cui conduttività è minore di circa 2.5 ordini di grandezza rispetto a YSZ. Le micrografie SEM e le immagini TEM di Figura1.75 evidenziano la comparsa della fase isolante<sup>215,218,222,225-229</sup>.

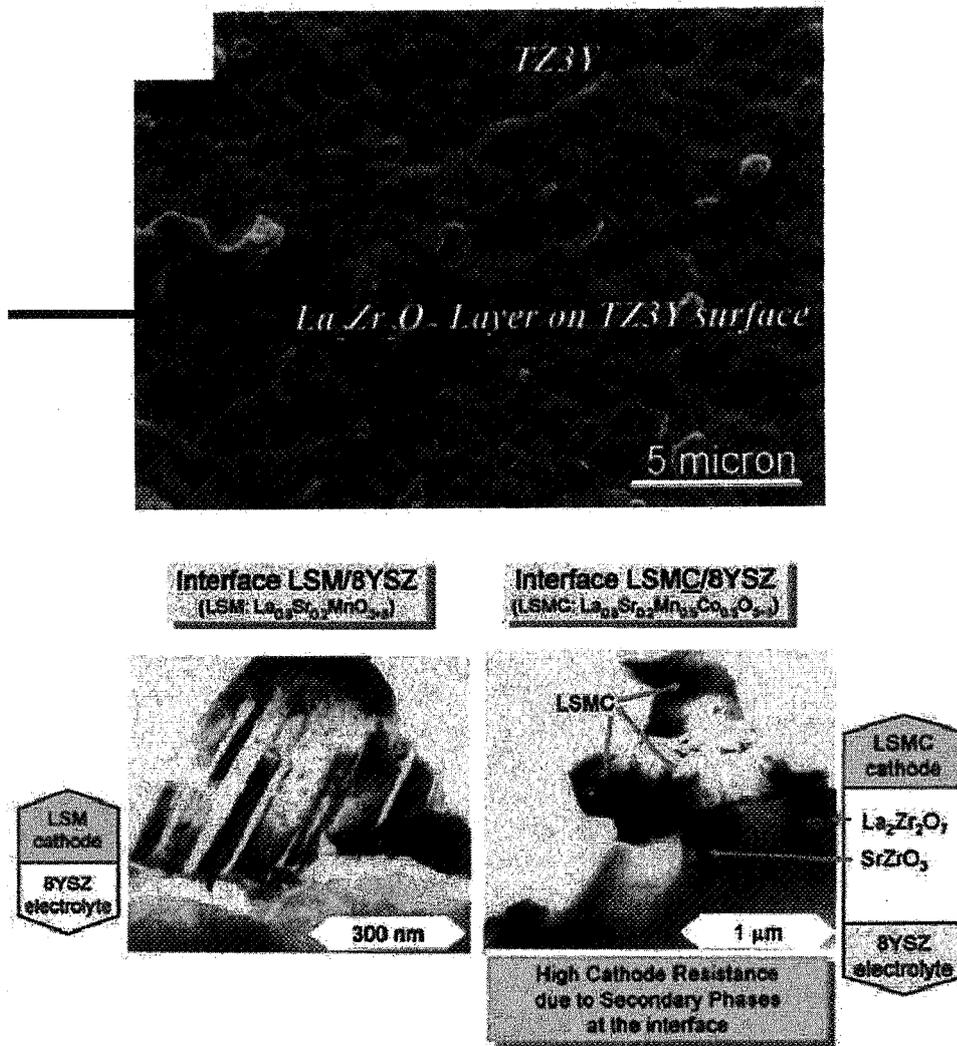


Figura1.75 (a)Micrografie SEM dell'interfaccia LSM/YSZ: si evidenzia la formazione dello strato isolante<sup>218</sup> (b)Immagini TEM dell'interfaccia catodo/elettrolita (il catodo è LSM o LSMC)<sup>222</sup>

Al fine di ridurre questi inconvenienti si sta analizzando la possibilità di ottenere catodi a gradiente di composizione (*functionally graded cathodes, FGC*), in cui è presente un profilo di concentrazione del materiale catodico. La parte superiore degli FGC è formata da uno strato al 100% del materiale catodico (a base di LSCo e LSM), percentuale che decresce per incorporazione del materiale elettrolita fino ad arrivare al 80% nel primo strato a contatto con il film di YSZ<sup>230</sup>. La Figura 1.76 (a) mostra lo schema di un catodo multistrato a gradiente di composizione.

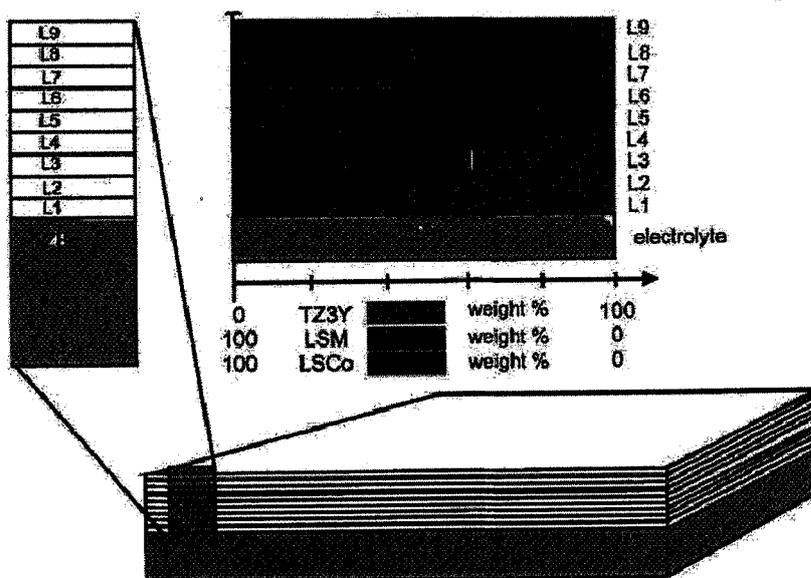
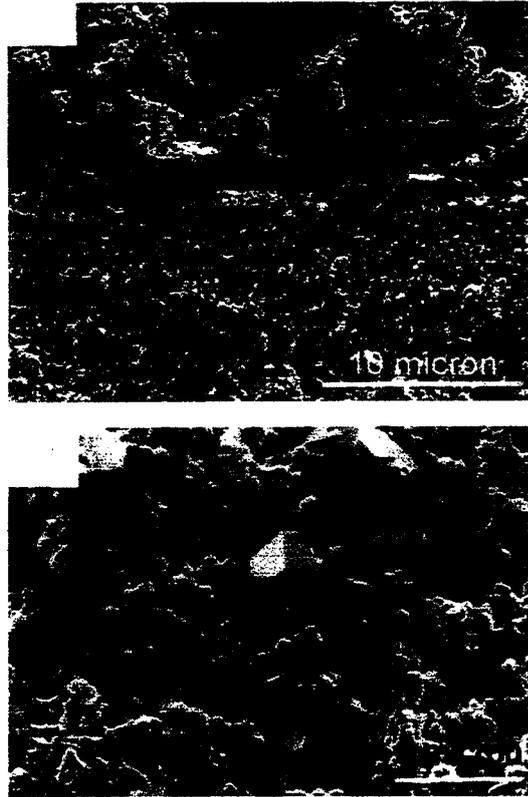


Figura 1.76 Modello di un catodo multistrato con YSZ, LSM e LSCo<sup>230</sup>

Il materiale interconnettore separa i comparti ossidanti e riducenti e nel caso di design planare contribuisce a stabilizzare meccanicamente la stack. Vengono usati cromati di elementi delle terre rare (Y, La) drogati con Ca, Mg o Sr, poiché posseggono le caratteristiche richieste ad un interconnettore in uso in una SOFC (stabilità in ambiente ossidante e riducente, conduttività elettronica ma non ionica, coefficiente di espansione termico compatibile con gli altri materiali, bassa pressione di vapore).

Un'altra causa di degrado è rappresentata dalla reazione di LSM con il materiale interconnettore, solitamente  $\text{LaCrO}_3$ . Ad alte temperature Sr e Ca, che fungono da droganti in  $\text{LaCrO}_3$ , tendono a migrare verso l'interfaccia formando composti come  $(\text{Sr,La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  e  $(\text{Ca,La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>215</sup> come mostrato in Figura 1.77.

Queste reazioni collaterali ad alte temperature limitano le temperature di fabbricazione e conseguentemente di lavoro ad esser minori di  $1400^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.77** Micrografie SEM all'interfaccia LSM e YSZ, a contatto con una fase ricca di Cr durante il trattamento termico. Le frecce rosse indicano la formazione di  $(CrMn)_3O_4$ <sup>218</sup>

L'elettrolita comunemente usato nelle SOFC è rappresentato dalla zirconia stabilizzata, specialmente con ittria (YSZ, in cui la concentrazione di ittria varia dal 3 a 8% molare), soprattutto perché possiede un adeguato valore di conduttività ionica ed è stabile sia in ambiente riducente sia in ambiente ossidante<sup>226</sup>. L'uso come elettrolita impone che gli strati di YSZ siano quanto più possibili densi per evitare il miscelamento dei due gas (ossidante e riducente)<sup>215,222,226</sup>.

La stabilizzazione della zirconia è ottenuta sostituendo, nel reticolo di  $Zr^{+4}$ , un catione bi-trivalente di dimensioni opportune. La sostituzione provoca l'aumento delle vacanze d'ossigeno, fenomeno che comporta un'elevata conduzione ionica. I meccanismi di stabilizzazione saranno illustrati nell'appendice A dedicata alla zirconia.

E' risaputo come la conduttività ionica sia funzione della natura policristallina dei film (ad esempio della microstruttura, dei bordi di grano, della presenza di seconde fasi).

La determinazione della resistività di bulk ed a bordo di grano è studiata tramite la spettroscopia di impedenza (nella sezione dedicata alle tecniche sperimentali, descritte nel Capitolo 2, verrà dettagliata tale metodologia). In generale, l'influenza dei bordi di grano sulla conduttività è maggiore per temperature inferiori a 700°C.

Svariati materiali sono stati proposti e studiati per la realizzazione dei vari componenti SOFC<sup>218, 226,231,232</sup>; i principali sono sinteticamente analizzati in Tabella 1.17.

**Tabella 1.17** Vantaggi e svantaggi dei materiali alternativi per i componenti SOFC

<i>Componenti</i>	<i>Materiali</i>	<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Catodo	Perovskiti con sostituzione di Mn con Co e/o Fe	• elevato coefficiente di diffusione per l'ossigeno	di elevata reattività con YSZ

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• maggiore velocità di reazione nelle reazioni di trasferimento di Ossigeno</li> </ul>	
Anodo	Anodi a conduttività mista	maggiore stabilità microstrutturale	
Elettrolita	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ce}_2\text{O}_3</math> dopata con Ca, Y</li> <li>• <math>\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2</math></li> <li>• <math>\text{LaGaO}_3</math></li> <li>• <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math></li> </ul>	<p>possono esser usate con le perovskiti a base di Co e/o Fe</p> <p>elevata conduttività ionica</p> <p>elevata conduttività ionica</p>	<p>conduttività che decresce col tempo</p> <p>instabile in atmosfera riducente</p> <p>incompatibilità nel range di pressione richiesto</p>
Interconnettore	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ oppure $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	CTE simile a YSZ	instabili in ambiente ossidante ad alta temperatura

Le tecniche di deposizione descritte nel Capitolo 1 sono state finora utilizzate nella produzione di componenti SOFC. Ognuna di queste possiede vantaggi e svantaggi che fanno sì che non vi sia un'unica tecnica ottimale applicabile alla produzione di ogni componente SOFC<sup>229</sup>.

#### 1.5.4 Design

Numerose configurazioni di *stack* sono possibili. Una prima suddivisione può esser fatta in autoportanti, dove l'elettrolita (80-250 $\mu\text{m}$  di spessore) è l'elemento strutturale, e supportate, dove l'elettrolita (spessore <50 $\mu\text{m}$ ) è depositato su un supporto poroso<sup>216</sup>.

Alcuni dei design proposti sono raccolti in Figura 1.78 e si dividono in:

1. **Tubolare.** Appartiene alla classe delle celle supportate. È il design delle Siemens Westinghouse ed è anche il più avanzato a livello di sviluppo. Tipiche dimensioni sono 15-20mm di diametro, 0.66-1m in lunghezza e 1.5 mm di spessore. Questo design è stato anche adottato dalla Mitsubishi Heavy Industries (MHI) per i suoi prodotti. I vantaggi maggiori sono rappresentati dal fatto che non necessitano di giunti sigillati ad alte temperature e l'alimentazione può esser discontinua mentre possiedono bassa densità di carica ed i metodi di fabbricazione sono cari.

2. **Monolitico.** Appartiene alla classe delle autoportanti e fu per primo proposto dalla Argonne nel 1984. Sono attualmente proposte tre tipologie: a) a co-flusso dei due gas, b) a flussi orientati a 180° e c) a flussi incrociati. Nel design monolitico i componenti sono fabbricati singolarmente, assemblati a crudo e successivamente co-sinterizzati. La densità di carica è alta e ciò lo rende attrattivo per applicazioni in ambito aerospaziale; tuttavia la co-sinterizzazione resta il problema più gravoso da affrontare. Un design modificato è stato sviluppato da Chubu Electric Power Co. e MHI, il modello viene indicato con l'acronimo MOLB che indica Mono Block Layer Built.

3. **Planare.** Oggetto di numerosi studi, potrebbe diventare il modello SOFC più economico. I componenti (prodotti in diversi modi, come ad esempio depositando l'elettrodo sull'elettrolita già sinterizzato, oppure depositandolo sull'elettrolita crudo e poi sinterizzando entrambi) sono fabbricati singolarmente; la stack viene ottenuta con l'ausilio di sigillanti ad alta temperatura. Vi sono varie tipologie, a flusso esterno, interno, controflusso etc. Il modello più

semplice è autoportante; la densità di carica è dell'ordine dei  $1W/m^3$  e le metodologie di fabbricazione sono significativamente meno onerose rispetto a quelle dei dispositivi tubolari. Lo svantaggio è rappresentato dallo sviluppo di adeguati materiali interconnettori e sigillanti<sup>233</sup>.

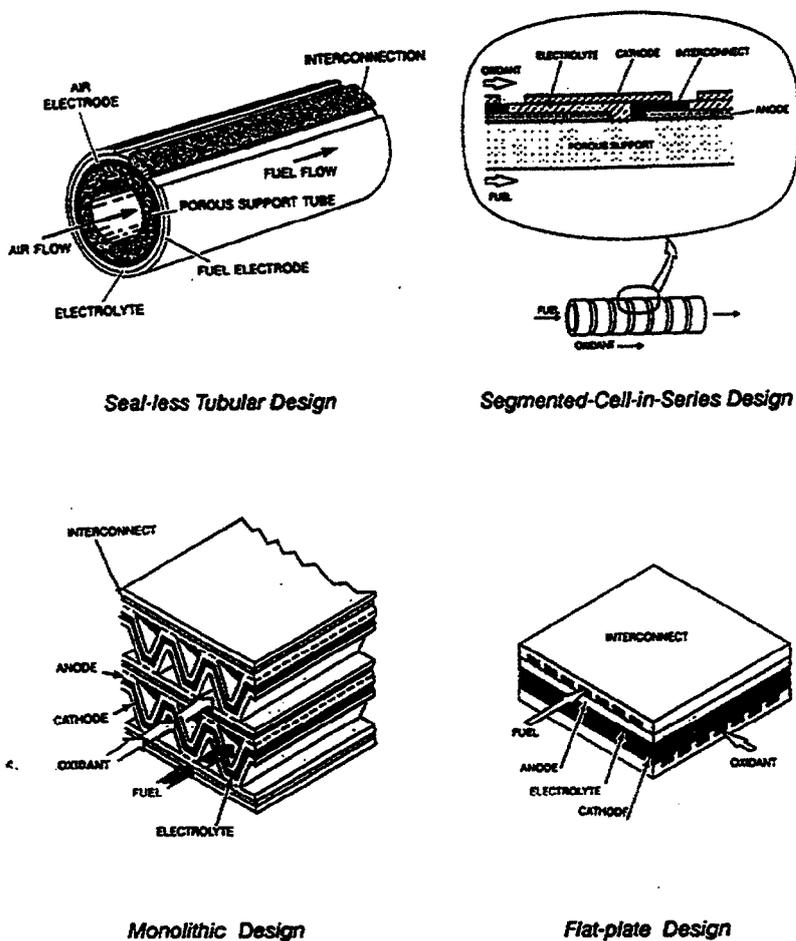


Figura 1.78 Design più comuni per SOFC<sup>217</sup>

### 1.5.5 Prospettive future

Affinché le SOFC diventino una realtà concreta nella produzione di energia elettrica, è necessario che sia possibile la loro commercializzazione<sup>234</sup>. A tal fine, la stabilità delle SOFC a lungo termine deve essere implementata in vista di un'attesa di degrado minore dell'1% dopo 1000 ore di lavoro<sup>218</sup>.

Per il modello tubolare di Siemens Westinghouse, tale valore è circa dello 0.25%, mentre è maggiore nei modelli planari.

È inoltre necessario migliorare i materiali interconnettori e sigillanti, ridurre i costi di fabbricazione e/o di gestione<sup>219,223</sup>.

Le alte temperature richieste comportano una riduzione del tempo di vita della pila: abbassare le temperature di lavoro a 800/850°C porterebbe ad avere maggiore efficienza termodinamica, riduzione del degrado dei componenti e riduzione dei costi di assemblaggio dei componenti.

Ciò nonostante la conduzione ionica attraverso la zirconia è un processo attivato termicamente e le basse temperature provocano una caduta ohmica maggiore. La Figura 1.79

mostra l'effetto della temperatura di lavoro sul potenziale di cella fabbricata con YSZ (8% molare di ittria) depositata tramite serigrafia su un catodo LSM<sup>222</sup>.

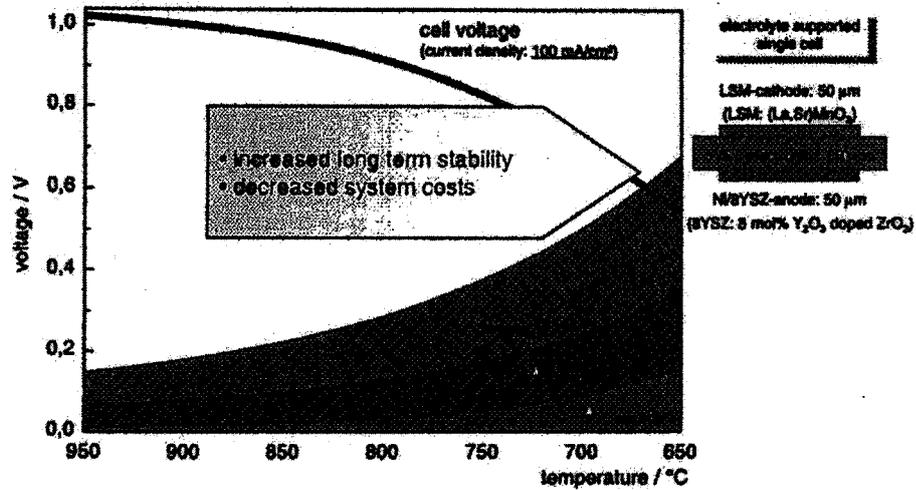


Figura 1.79 Potenziale di cella in funzione della temperatura<sup>222</sup>

Tale limitazione può essere superata:

1. sviluppando elettroliti con resistenza minore a basse temperature, attraverso la produzione di nuovi materiali o il miglioramento degli esistenti<sup>222</sup>.
2. aumentando la conduttività degli elettroliti usando film sottili che richiedono di sviluppare nuove tecnologie e metodi di deposizione

Tenendo conto che YSZ è il materiale più usato come elettrolita, grazie alle sue proprietà (CTE, conduttività elettrica, stabilità chimica e termica), la ricerca si rivolge soprattutto a diminuire lo spessore dei film<sup>229</sup>.

In Figura 1.80 si mostra l'effetto dello spessore dei film di elettrolita sulle perdite ohmiche.

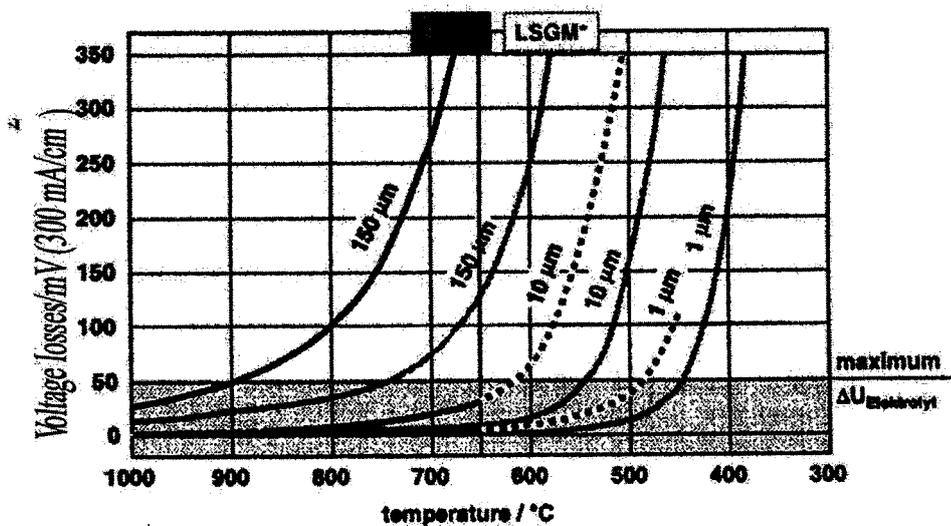


Figura 1.80 Perdite ohmiche dell'elettrolita in funzione della temperatura e dello spessore<sup>222</sup>

A temperature di lavoro pari a 600°C lo spessore del film di zirconia ,per aver conduttività accettabile, dovrebbe esser uguale o minore a 15 micron<sup>234</sup>.

In Figura 1.81 viene riportato il potenziale di celle ottenibile a 650-750°C con i modelli attuali e si nota l'effetto notevole della diminuzione di spessore dell'elettrolita sul comportamento di E.

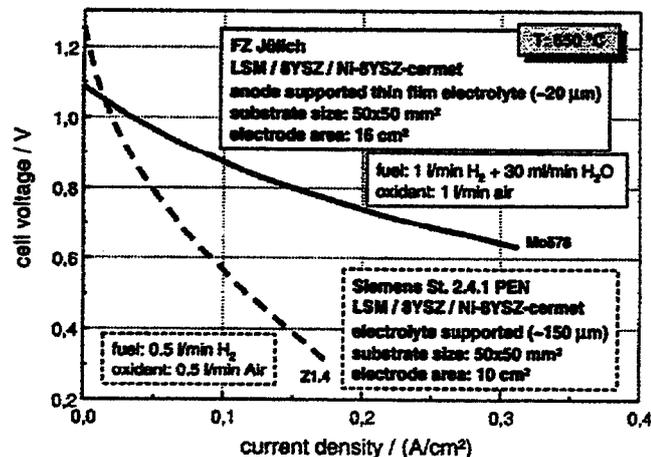


Figura 1.81 Potenziale di cella per due SOFC a differente spessore di elettrolita<sup>222</sup>

In quest'ottica la deposizione elettroforetica, grazie ai suoi vantaggi intrinseci (vedi paragrafo 1.4.4) può esser applicata con successo alla deposizione di film sottili di elettrolita per le SOFC.

### 1.5.6 Applicazione dell'EPD ai componenti SOFC

La deposizione elettroforetica di materiali ceramici è una tecnica alternativa e molto attraente per la fabbricazione di componenti SOFC a spessore ridotto sia elettrodici (anodici o catodici)<sup>174,175,181,235</sup> sia elettrolitici<sup>174,177-179,182,236</sup>.

Per quanto riguarda i componenti elettrodici l'EPD è stata applicata con successo alla deposizione di LSGM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{3-x}$ ), e LSCF ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.82}\text{O}_{3-y}$ )<sup>181,235</sup> ottenendo film densi e di spessore uniforme e con conduttività ( $0.12 \text{ Scm}^{-1}$  a 1050K) pari a quella dei campioni massivi.

Il materiale catodico LSM o LSM-YSZ può anche fungere da substrato per la deposizione di YSZ<sup>177</sup>. In questo caso l'uniformità e la conduttività del substrato sono dei parametri critici della deposizione. Infatti i substrati a base di LSM e LSM-YSZ devono esser preventivamente cotti a 700°C per migliorare le loro proprietà elettriche (a queste temperature, normalmente volatilizzano eventuali additivi aggiunti che agiscono come elementi resistivi).

In Figura 1.82 si mostra una micrografia di un deposito EPD sinterizzato a 1250°C per 2 ore. Come si può notare, a queste temperature di lavoro sono assenti le fasi isolanti derivanti dalla reazione all'interfaccia YSZ/LSM ed il deposito presenta una microstruttura fine ed adesione elevata.

Per migliorare le caratteristiche elettrochimiche, è possibile depositare sullo strato YSZ-EPD un ulteriore strato a base di Pt-YSZ. La struttura così formata, dopo sinterizzazione a 1250°C per tre ore (circa 200°C in meno delle temperature comunemente riportate in letteratura) può esser sfruttata grazie alle sue potenzialità come sensore (nel qual caso, il composito Pt-YSZ deve esser denso) o nelle SOFC (composito Pt-YSZ, poroso)<sup>180</sup>.

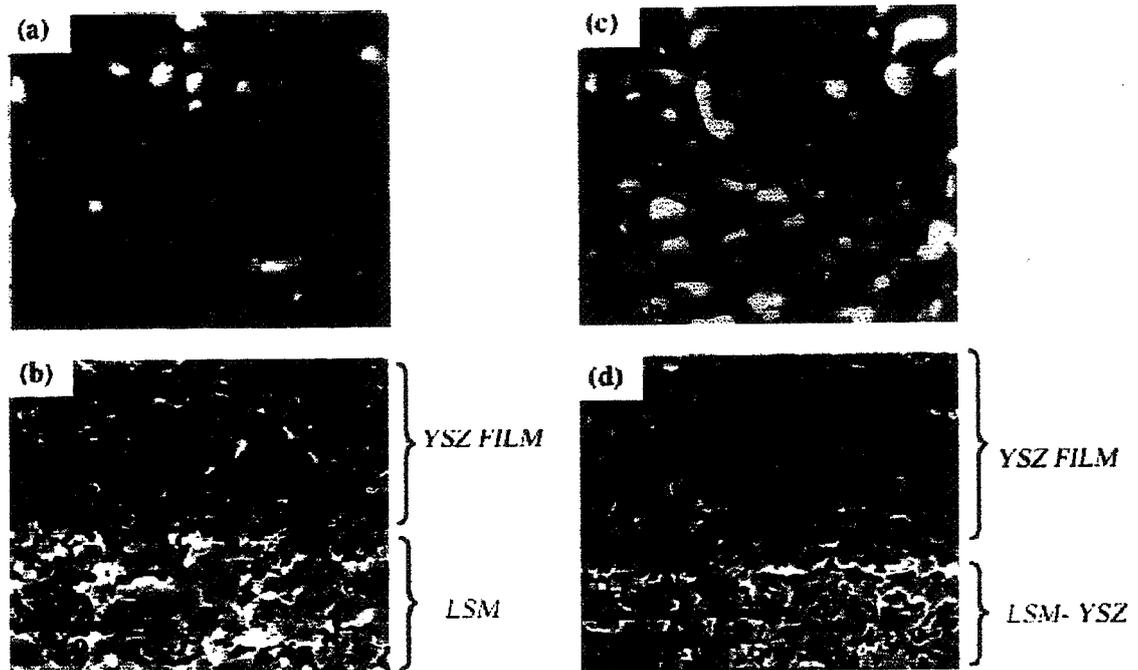


Figura 1.82 Micrografie SEM di un deposito EPD crudo trattato termicamente a 1250°C (a), (b) supporto a base di LSM, (c), (d) supporto a base di LSM/YSZ<sup>179</sup>

Tramite elettroforesi è stato possibile inoltre depositare un film di zirconia su un catodo a base di LSM per SOFC tubolari. Per migliorare le caratteristiche elettriche il catodo di LSM è rivestito con un film di grafite per sputtering; sono necessari vari cicli di deposizione di grafite per ottenere valori di spessore e di conduttività accettabili<sup>178</sup>.

La presenza dello strato intermedio di C, oltre a migliorare i fenomeni di conduzione, permette di ottenere depositi di spessore più uniforme, promuove l'adesione fra l'elettrolita ed il catodo ed aumenta la densità dello strato depositato<sup>178</sup>.

Ishihara et al. nel 1996<sup>181</sup> hanno dimostrato l'applicabilità della deposizione elettroforetica di YSZ sul cermet Ni-CaO-ZrO<sub>2</sub>, preventivamente reso conduttore con un film di Pt. Per ottenere un film denso è stato necessario applicare sei ripetizioni della deposizione per colmare i pori eventualmente presenti, incrementando la densità ma non lo spessore. Usando il Ni come anodo si è fabbricata una cella SOFC di tipo planare in cui lo spessore del film di YSZ su LSM è pari a 10 μm dopo sinterizzazione a 1400°C (temperatura limite per mantenere la necessaria porosità del cermet)<sup>52</sup>. La cella così preparata mostra un potenziale di cella di 1.03V (il valore teorico, calcolato tramite l'equazione di Nernst corrisponde, a 1.1V) ed una densità di carica di 1.84W/cm<sup>2</sup>.

Il cermet a base di Ni (Ni/YSZ o NiO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) può anche esser reso conduttivo mediante trattamento termico in ambiente riducente. Una SOFC, ottenuta con un elettrolita di 20 μm, preparato via EPD, un anodo preparato per *tape casting* ed un catodo a base di Pt, possiede un potenziale di cella pari 85% di quello teorico<sup>52</sup>.

L'applicabilità delle deposizione elettroforetica è stata dimostrata anche nel caso dei materiali elettrodi alternativi quali CGO ((Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>)O<sub>1.9</sub>), (00/12) SSZ (scandia-stabilized-zirconia)<sup>237</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>236</sup>. In quest'ultimo caso, se lo spessore eccede 0.5-0.7 μm si notano evidenti fenomeni di fessurazione durante l'essiccamento in aria.

Le celle elettroforetiche possono assumere diverse configurazioni, le più comuni sono mostrate in Figura 1.83:

- (a) substrato poroso di  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  sospeso mediante un filo di platino e placchette di Cu come controelettrodo
- (b) il controelettrodo, costituito da Pt avvolge il substrato
- (c) cella per SOFC tubolari
- (d) catodo di Pt elettrodo di lavoro a base di LSM, posti parallelamente

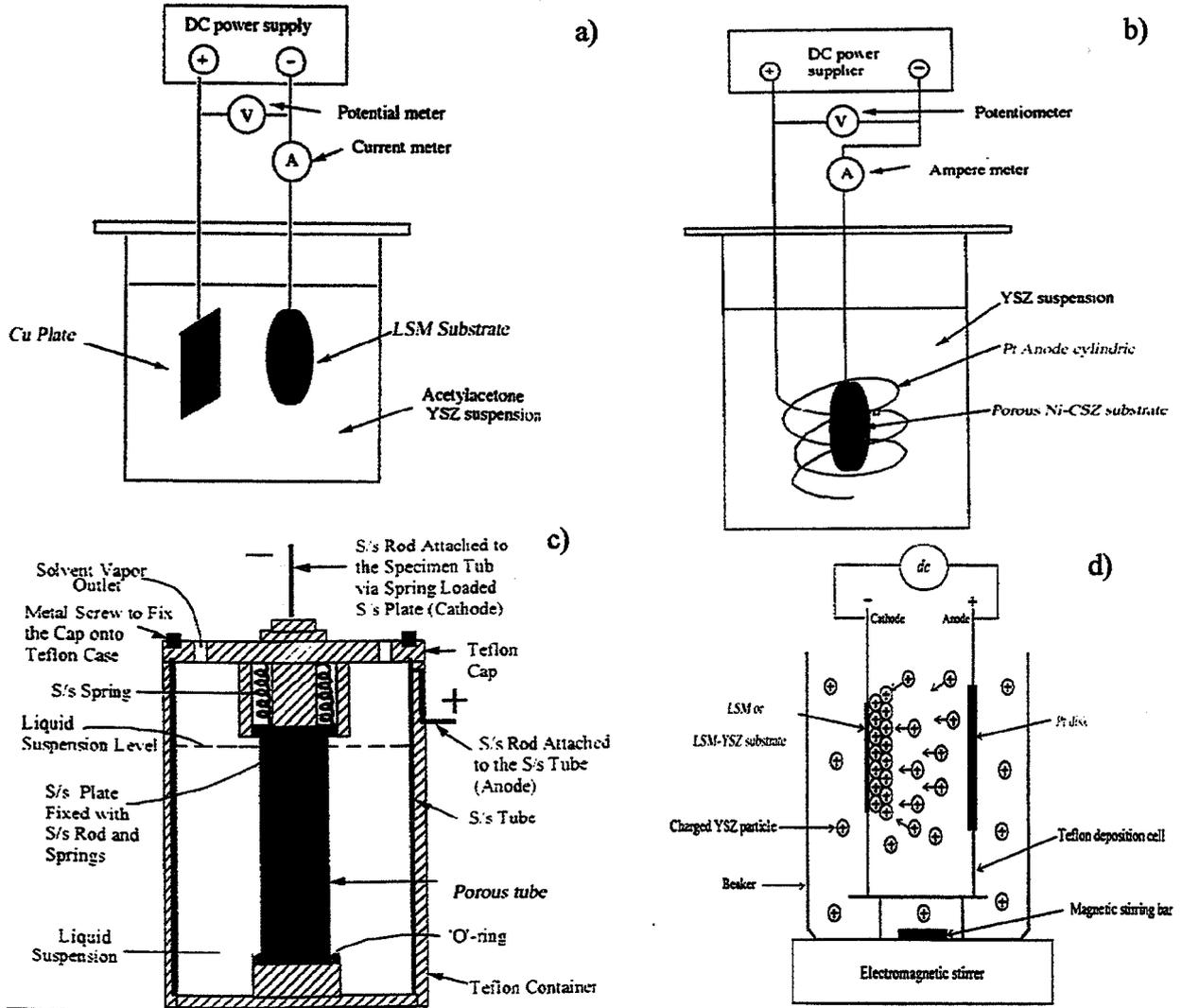


Figura 1.83 Schema di diversi tipi di celle per SOFC<sup>177,181,178,179</sup>

## 1.6 Conclusioni

La deposizione elettroforetica è una tecnica nota da molto tempo ma solo recentemente sta riscuotendo successo nella deposizione di materiali massivi e/o film.

L'EPD si basa su due meccanismi: l'elettroforesi ossia il movimento di particelle cariche per azione del campo elettrico e la successiva coagulazione indi deposizione sull'elettrodo avente carica opposta.

Il movimento elettroforetico presuppone che le particelle acquistino, grazie a diversi meccanismi quali ad esempio dissociazione o ionizzazione di gruppi superficiali, e adsorbimento specifico di ioni, una carica superficiale tale da poter migrare verso l'elettrodo di carica opposta. La coagulazione sull'elettrodo, è indotta da diversi fenomeni tra loro spesso concomitanti quali reazioni di scarica particella/elettrodo, accumulo delle particelle, fenomeni elettrochimici e di elettrocoagulazione.

La condizione necessaria, per poter ottenere crudi ad elevata densità, è che le sospensioni siano stabili, ossia che le particelle siano ben disperse nel solvente acquoso (solitamente usato per i ceramici tradizionali) od organico (per i ceramici avanzati). La stabilizzazione consiste nell'aumentare le forze repulsive tra le particelle e può esser raggiunta con l'uso di opportuni additivi che agiscono a livello elettrostatico, sterico o elettrosterico.

Negli anni '40 Hamaker studiò la deposizione elettroforetica di materiali ceramici e formulò delle equazioni che sono ancor oggi valide. Hamaker correlò la resa di un deposito elettroforetico alla concentrazione della sospensione, al campo elettrico effettivo, alla mobilità elettroforetica, alla superficie attiva dell'elettrodo di deposizione ed al tempo.

L'equazione di Hamaker (cfr.1.29) è considerata l'equazione teorica in quanto presuppone che la concentrazione ed il campo elettrico effettivo non varino nel tempo, assunzioni che però non sono sempre verificate. Attualmente diversi modelli sono stati proposti ed adattati alle diverse condizioni operative, per esempio alla deposizione a corrente o tensione costante o alle deposizioni su membrane.

La resa di una deposizione elettroforetica è quindi funzione dei diversi parametri operativi citati poc'anzi; tuttavia l'optimum di un parametro può esser spesso in opposizione con quello di un altro. L'ottimizzazione dei diversi parametri operativi consiste nel trovare il giusto compromesso fra le diverse tendenze.

Nel panorama delle tecniche di deposizione l'EPD si profila come un'alternativa estremamente attraente grazie ai suoi impliciti vantaggi quali versatilità, facilità di deposizione su superficie anche complesse, ridotto o nullo impatto ambientale (nel caso di deposizioni acquose), ottenimento di crudi ad elevate densità con spessore uniforme e controllato, basso costo e facile transfert industriale.

Negli ultimi decenni è stata applicata con successo alla produzione di pezzi massivi quali ceramiche tradizionali (per cui già esistono linee di produzione industriale) o di ceramici avanzati per varie applicazioni quali semiconduttori o materiali biomedici.

Soprattutto nel campo dei rivestimenti l'EPD estrinseca tutte le sue potenzialità permettendo di ottenere rivestimenti densi o porosi (variando opportunamente la taglia delle particelle), di spessore controllato (nell'ordine di  $\mu\text{m}$ ), depositando materiali che non possono resistere alle alte temperature richieste dai processi *thermal spraying*.

Le applicazioni dell'EPD sono molteplici: spaziano dai rivestimenti TBC a quelli anti-usura, dai film a base di materiali ferroelettrici ai superconduttori, dai depositi con proprietà ottiche a quelli con proprietà biomediche, dai compositi ai materiali nanostrutturati.

Particolare attenzione è stata, inoltre, recentemente rivolta nelle applicazioni a livello sensoristico e per le pile a combustibile solido (SOFC) soprattutto per la produzione di strati di elettrolita.

## 1.6 Conclusions

Le dépôt par électrophorèse est une technique connue depuis longtemps mais qui est utilisée seulement récemment pour la déposition de matériaux massifs et/ou de films. L'EPD se base sur deux mécanismes : l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement de particules chargées sous l'action d'un champ électrique et la coagulation successive et donc la déposition sur l'électrode de charge opposée.

Le mouvement électrophorétique présuppose que les particules acquièrent, grâce à différents mécanismes tel par exemple la dissociation ou l'ionisation de groupes superficiels, et l'adsorption spécifique d'ions, une charge superficielle afin de pouvoir se déplacer vers l'électrode de charge opposée. La coagulation sur l'électrode est induite par différents phénomènes souvent concomitants entre eux tels que des réactions de décharge particule/électrode, l'accumulation des particules, des phénomènes électro-chimiques et d'électrocoagulation.

La condition nécessaire, pour pouvoir obtenir des densités à cru élevées, est que les suspensions soient stables, c'est-à-dire que les particules soient bien dispersées dans le milieu aqueux (habituellement employé pour les céramiques traditionnels) ou organique (pour les céramiques avancés). La stabilisation est l'augmentation des forces répulsives entre les particules et peut être obtenue grâce à l'emploi d'additifs opportuns qui agissent au niveau électrostatique, stérique ou électrosterique.

Dans les années 40 Hamaker étudia le dépôt par électrophorèse de matériaux céramiques et formula des équations qui sont aujourd'hui toujours valides. Hamaker corréla le rendement du dépôt électrophorétique à la concentration de la suspension, au champ électrique effectif, à la mobilité électrophorétique, à la surface active de l'électrode de déposition et au temps.

L'équation d'Hamaker (cfr.1.29) est considérée l'équation théorique puisqu'elle présuppose que la concentration et le champ électrique effectif ne changent pas dans le temps, hypothèses qui cependant ne sont pas toujours vérifiées. Actuellement divers modèles ont été proposés et adaptés aux différents modes opératoires, par exemple à la déposition à courant ou à tension constante ou à la déposition sur des membranes.

Le rendement d'un dépôt par électrophorèse est donc fonction de différents paramètres opératoires précédemment décrits; toutefois l'optimum pour un paramètre peut être souvent en opposition avec celui d'un autre. L'optimisation des différents paramètres opérationnels consiste alors à trouver le juste compromis entre les différentes tendances. Dans le panorama des techniques de déposition l'EPD se profile comme une alternative extrêmement attrayante grâce à ses avantages implicites tels que la versatilité, la facilité de déposition sur des superficies complexes, l'impact sur l'environnement réduit ou nul (dans le cas de dépositions aqueuses), l'obtention de crus ayant des densités élevées avec des épaisseurs uniformes et contrôlées, des coûts réduits et un transfert industriel simple.

Au cours de la dernière décennie elle a été appliquée avec succès pour la production de pièces massives telles que les céramiques traditionnelles (pour lesquelles il existe déjà des lignes de production industrielle) ou les céramiques avancées pour des diverses applications tels que les semi-conducteurs ou les matériaux biomédicaux.

C'est surtout dans le domaine des couches que l'EPD montre toutes ses potentialités en permettant d'obtenir des revêtements denses ou bien poreux (en variant la taille des grains), à épaisseur contrôlée (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), en déposant des matériaux qui ne peuvent pas résister aux hautes températures demandées par le processus thermal spraying. Les applications de l'EPD sont multiples : depuis les couches TBC jusqu'aux revêtements anti-usure, en passant par les films à base de matériaux ferroélectriques jusqu'aux supraconducteurs, mais aussi les dépôts avec des propriétés optiques particulières et ceux avec des propriétés biomédicales et les matériaux composites nanostructurés.

Une particulière attention a en outre été dédiée au domaine des capteurs et pour les applications dans le domaine des SOFC, en particulier pour la production de couches d'électrolyte.

## Capitolo 2/Chapitre 2

### Tecniche sperimentali impiegate per le caratterizzazioni/ Techniques expérimentales utilisées lors des caractérisations

#### 2.1 Introduzione

In questo capitolo sono descritte le tecniche impiegate durante questo lavoro di tesi per la caratterizzazione dei materiali studiati. In virtù della loro influenza le tecniche di Microscopia Elettronica e di Spettroscopia di Impedenza sono dettagliatamente analizzate. Per le altre tecniche quali granulometria laser, diffrazione di raggi X, ICP-AES (*Inducted Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) e XPS, (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), se ne offre una panoramica.

#### 2.1 Introduction

Ce chapitre est dédié aux techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse pour caractériser les matériaux étudiés. A cause de leur importance dans cette étude, les techniques de Microscopie Electronique et de Spectroscopie d'Impédance sont décrites plus en détail, tandis que les autres techniques de caractérisation employées (granulométrie laser, diffraction des rayons X, ICP-AES (*Inducted Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) et XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)) sont présentées brièvement.

#### 2.2 Granulometria laser

La taglia media delle particelle e la loro distribuzione granulometrica sono state determinate mediante granulometria laser.

Tale tecnica sfrutta il fenomeno della diffrazione di Fraunhofer di un'onda elettromagnetica coerente e monocromatica sul contorno delle particelle in sospensione in un liquido inerte. Per inibire l'agglomerazione delle particelle si è operato in alcol etilico assoluto

Secondo il fenomeno della diffrazione di Fraunhofer, quando un raggio collimato di luce monocromatica interagisce con una particella, sospesa nel liquido inerte e di dimensioni superiori a

quelle della lunghezza d'onda della radiazione incidente, viene diffratto di un angolo la cui ampiezza è funzione delle dimensioni della particella colpita: più piccola è la particella, più ampio è l'angolo di diffrazione.

Se tutte le particelle sono sferiche e circa dello stesso diametro, l'energia diffratta si distribuisce secondo il cosiddetto "disco di Airy", ovvero ad una certa distanza sia ha la formazione di una serie di circonferenze concentriche, il cui diametro è legato alla taglia delle particelle, ovvero più piccole sono le particelle, maggiore è il diametro della circonferenza di diffrazione. Questo fenomeno è evidenziato nella Figura 2.1, che costituisce uno schema del funzionamento del granulometro laser Malvern 3600D utilizzato durante questa tesi, in grado di indagare l'intervallo dimensionale 2-500 $\mu\text{m}$ .

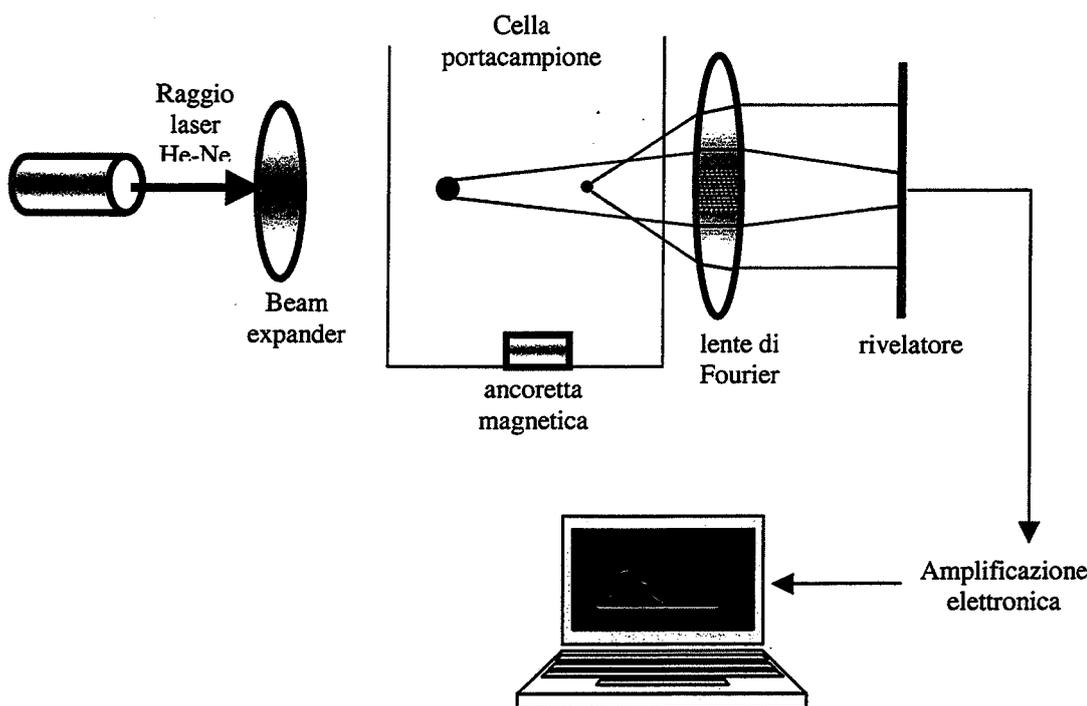


Figura 2.1: Schema di funzionamento del granulometro laser Malvern 3600D<sup>238</sup>

### 2.3 Diffrazione di raggi X (DRX)

La diffrazione di raggi X è una tecnica utilizzata per ottenere informazioni circa la struttura, la composizione e la taglia dei cristalliti dei materiali mono e policristallini. Gli spettri di diffrazione dei raggi X delle polveri sono stati realizzati con un diffrattometro Philips PW 1710, il cui schema è mostrato in Figura 2.2, che utilizza la radiazione  $K_{\alpha}$  del Cu.

Un fascio di elettroni accelerati bersagli l'anodo, costituito in questo caso da una placchetta di rame, che emette raggi X con un intervallo di lunghezza d'onda ed uno spettro caratteristici del metallo e del potenziale di accelerazione.

Del fascio di RX prodotti, tramite l'uso di un filtro, in grado di assorbire particolari  $\Delta\lambda$ , si isola la radiazione  $K_{\alpha}$  del rame che viene quindi collimata sul campione grazie ad una serie di fenditure. Nel diffrattometro Philips PW 1710 si impiega un filtro di nichel.

I raggi X hanno una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze fra gli atomi in un reticolo cristallino (0,001÷10 nm) che si comporta come un reticolo di diffrazione per la radiazione incidente. (Figura 2.3) Si ha interferenza positiva, e quindi un

segnale sullo spettro, quando viene soddisfatta la relazione di Bragg, riportata come equazione (2.1).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad [2.1]$$

in cui  $\theta$  è l'angolo di incidenza, uguale all'angolo di emissione, della radiazione X sul piano reticolare,  $d$  è la distanza tra piani cristallografici adiacenti,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente e  $n$  è un numero intero. Dall'equazione di Bragg è possibile calcolare le distanze interplanari  $d$  presenti nel campione cristallino, che sono in stretta relazione con la geometria e le dimensioni della cella elementare. Le intensità delle radiazioni diffratte dipendono invece dalla localizzazione degli atomi nella cella elementare. Tanto più il materiale è ben cristallizzato, più intensi sono i picchi di diffrazione registrati.

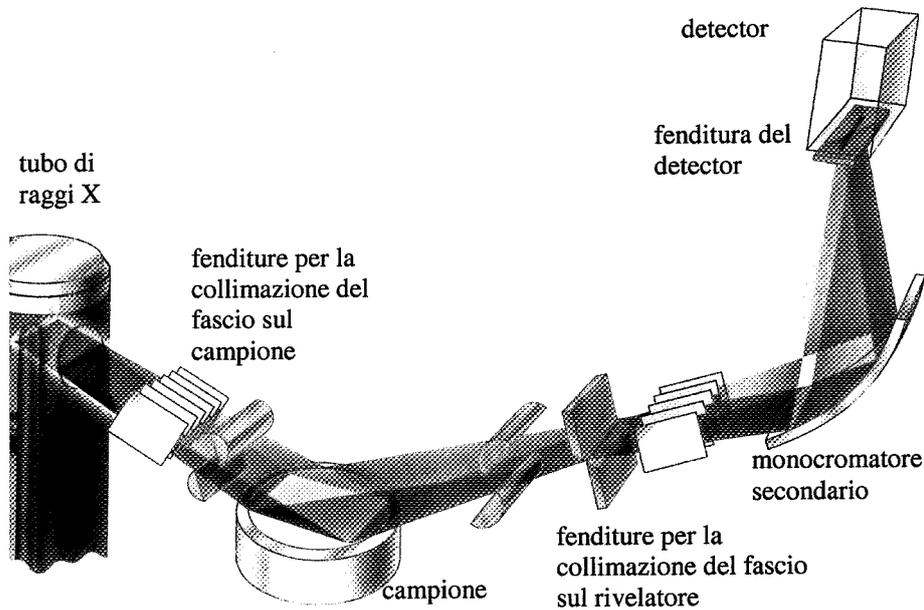


Figura 2.2 Schema del diffrattometro Philips PW 1710<sup>238</sup>

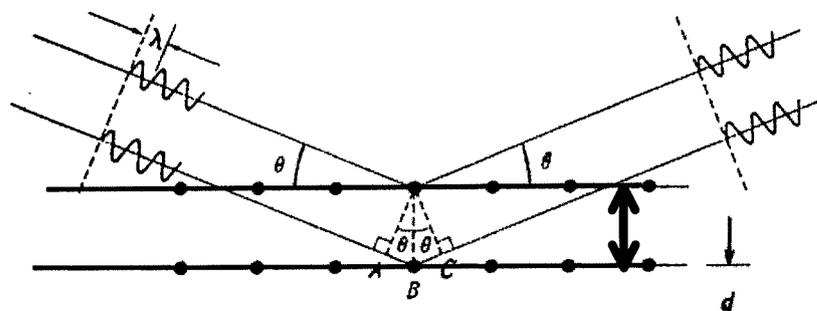


Figura 2.3: Schema della geometria della diffrazione di raggi X su un reticolo cristallino<sup>239</sup>

Il rivelatore legge l'intensità del fascio diffratto, che il registratore riporterà in funzione dell'angolo  $\theta$  di emergenza o  $2\theta$  di diffrazione, pari cioè alla somma dell'angolo di incidenza e di emergenza. Il risultato è un diffrattogramma o spettro di raggi X.

Per valutare l'entità delle penetrazione del fascio di RX si fa ricorso alla legge di Beer (2.2) La seconda espressione più conveniente correla la costante  $\mu$  alla densità del campione

$$I=I_0 \exp (-\mu x)= I_0 \exp (-\mu_M \rho x) \quad [2.2]$$

Dove I e  $I_0$  sono le potenze dei fasci trasmesso e incidente, rispettivamente. La costante  $\mu$  è detta *costante di assorbimento lineare* ed è caratteristica dell'elemento e la costante  $\mu_M$  è definita come *coefficiente di assorbimento di massa*, espressa in  $\text{cm}^2/\text{g}$  ed è indipendente dallo stato chimico e fisico dell'elemento.

### 2.4 Analisi ICP

La tecnica ICP-AES (*Inducted Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy*) sfrutta le informazioni ottenibili dall'emissione atomica, dovuta alle transizioni elettroniche degli elettroni più esterni. Il processo di atomizzazione viene ottenuto tramite una sorgente a plasma accoppiato induttivamente, definita torcia.

L'atomizzazione ad elevata energia comporta una minore interferenza fra gli analiti e permette l'analisi simultanea di numerosi elementi e di composti refrattari.

Nella torcia l'ionizzazione dell'argon viene iniziata con una scintilla prodotta da una bobina Tesla: gli ioni che si formano ed i loro elettroni interagiscono poi con il campo magnetico fluttuante prodotto dalla bobina di induzione a radiofrequenze. Questa interazione costringe gli ioni ed gli elettroni a muoversi in uno spazio ben definito e la conseguenza della loro resistenza a questo movimento è il riscaldamento ohmico<sup>240</sup>.

La soluzione acquosa del campione viene inviata al plasma sotto forma di aerosol mediante un sistema costituito da una pompa peristaltica, un nebulizzatore ed una camera di nebulizzazione.

Per le analisi ICP-AES è necessario costruire una curva di calibrazione nell'intervallo di concentrazioni di interesse tramite degli standard di taratura a concentrazione nota, preparati nella stessa matrice dei campioni.

In questa tesi è stato utilizzato uno spettrometro ICP-AES prodotto dalla Varian modello Liberty 100.

La concentrazione, determinata in ppm, è stata poi riferita in termini di concentrazione molare, tenendo conto delle diluizioni effettuate

### 2.5 L'imagerie électronique

Le but de l'imagerie est l'observation des objets où avec le rayonnement électronique il est possible d'avoir une très bonne résolution et une capacité à former facilement des images agrandies d'échantillons. La première caractéristique vient de la valeur faible de la longueur d'onde associée à des électrons fortement accélérés, par exemple en vertu de la relation de L. De Broglie, la longueur d'onde associée à des électrons accélérés sous une tension de 200kV est de 0.0025 nm. La seconde caractéristique vient du fait que les électrons sont aisément déviés par les champs électriques et magnétiques. Ainsi, les systèmes optiques de la plupart des microscopes électroniques sont constitués par des lentilles magnétiques.

Il existe deux types d'imagerie, le type balayage (*MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy*) et le type transmission (*MET ou TEM pour Transmission Electron Microscopy*)

2.5.1 Les modes d'imagerie électronique en SEM

Le SEM permet d'observer des échantillon massifs, bruts d'élaboration, bruts de fabrication, après une préparation superficielle adaptée ou après rupture, grâce à la possibilité de former des images à partir des signaux émis point à point de l'objet à analyser. Le 'point' est produit par un faisceau d'électrons focalisé sur une faible étendue  $d_u$  (dit diamètre de sonde utile) qui, en conséquence de l'interaction entre les électrons et le matériau, émet des signaux. Ces signaux résultent de la production d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X, de photons lumineux. La Figure 2.4 a schématise la localisation de ces différentes interactions.

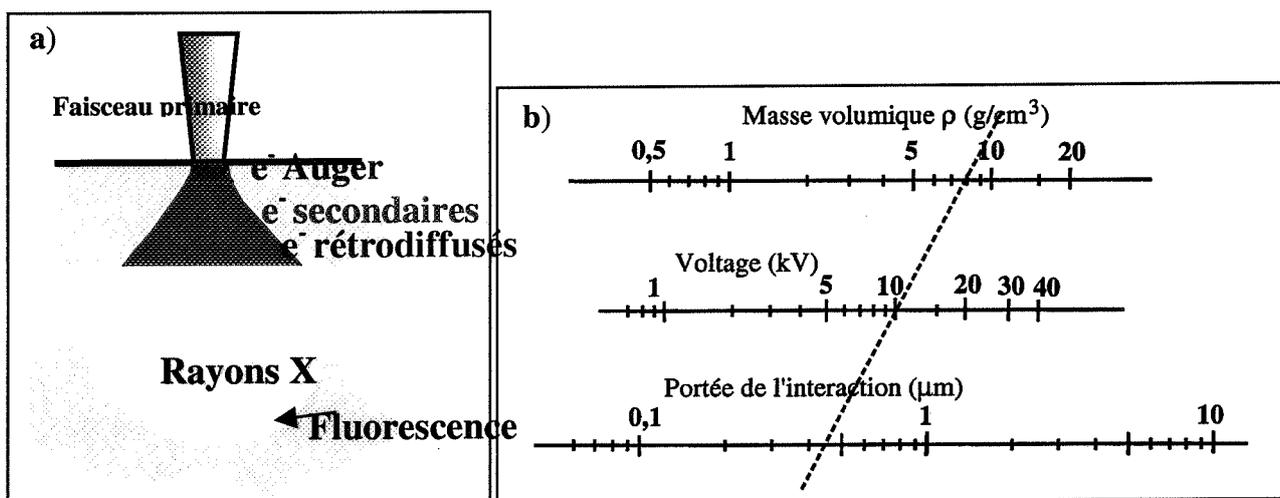


Figure 2.4: a) Interaction électrons/matière et phénomènes associés observables – b) Abaque donnant la portée de l'interaction (chemin parcouru par l'électron primaire) en fonction de son énergie initiale et la masse volumique de l'objet<sup>238</sup>.

Les électrons secondaires (mode SEI) sont utilisés pour obtenir la morphologique superficielle avec une résolution de l'ordre de 2 à 10 nm tandis que les électrons rétrodiffusés (mode BEI) sont utilisés pour avoir des informations sur la composition chimique puisque leur intensité est proportionnelle au numéro atomique. La résolution des images est limitée par la diffusion quasi-élastique des électrons au cours de leur pénétration dans la matière et donc la résolution est moins bonne qu'en mode SEI (effet de poire), 1  $\mu m$  environ (cf Figure 2.4-a).

Un détecteur approprié fournit un signal électrique proportionnel à l'un de ces signaux, lequel est adressé au whenelt du tube cathodique d'un moniteur d'images. L'image est formée grâce au balayage synchronisé du faisceau d'électrons du microscope et du faisceau du tube.

De manière générale, la résolution spatiale est liée à la densité du matériau et au potentiel d'accélération des électrons utilisé pendant l'observation.

Au cours de cette thèse, on a utilisé le SEM Hitachi S2300 et le SEM Jeol 840. Les caractéristiques de deux appareils sont rapportées dans le tableau 2.1

Tableau 2.1 Caractéristiques techniques de deux microscopies utilisés pendant cette thèse.

	JEOL 840	HITACHI
Résolution limite (SEI)	5 nm	5 nm
Tension maximale	40 kV	25 kV
Microanalyse installée	Spectroscopie EDS avec analyse d'éléments légers (fenêtre mince)	Spectroscopie EDS avec analyse d'éléments légers

2.5.2 Les modes utilisés en TEM

Le microscope électronique en transmission se base sur la transmission d'un signal par un objet mince ; cet objet est une tranche de matière dont le diamètre ne doit pas dépasser 3 mm pour rentrer dans un porte-échantillon. Elle est préalablement amincie et percée en son centre ; les bords du trou sont en principe suffisamment minces pour y trouver des plages transparentes aux électrons (épaisseur inférieure à 100 nm environ). Cette zone est alors éclairée par un faisceau étendu des rayons pratiquement parallèles.

Le TEM est un instrument de caractérisation physique particulièrement puissant, qui donne des informations sur les matériaux par des multiples approches : au niveau de la structure cristallographique en mode 'Diffraction', au niveau topographique en mode 'Image' et enfin au niveau chimique à partir des accessoires de spectroscopie couplés au microscope. Sur la Figure 2.5, on montre le schéma de fonctionnement du TEM dans les modes Image et Diffraction.

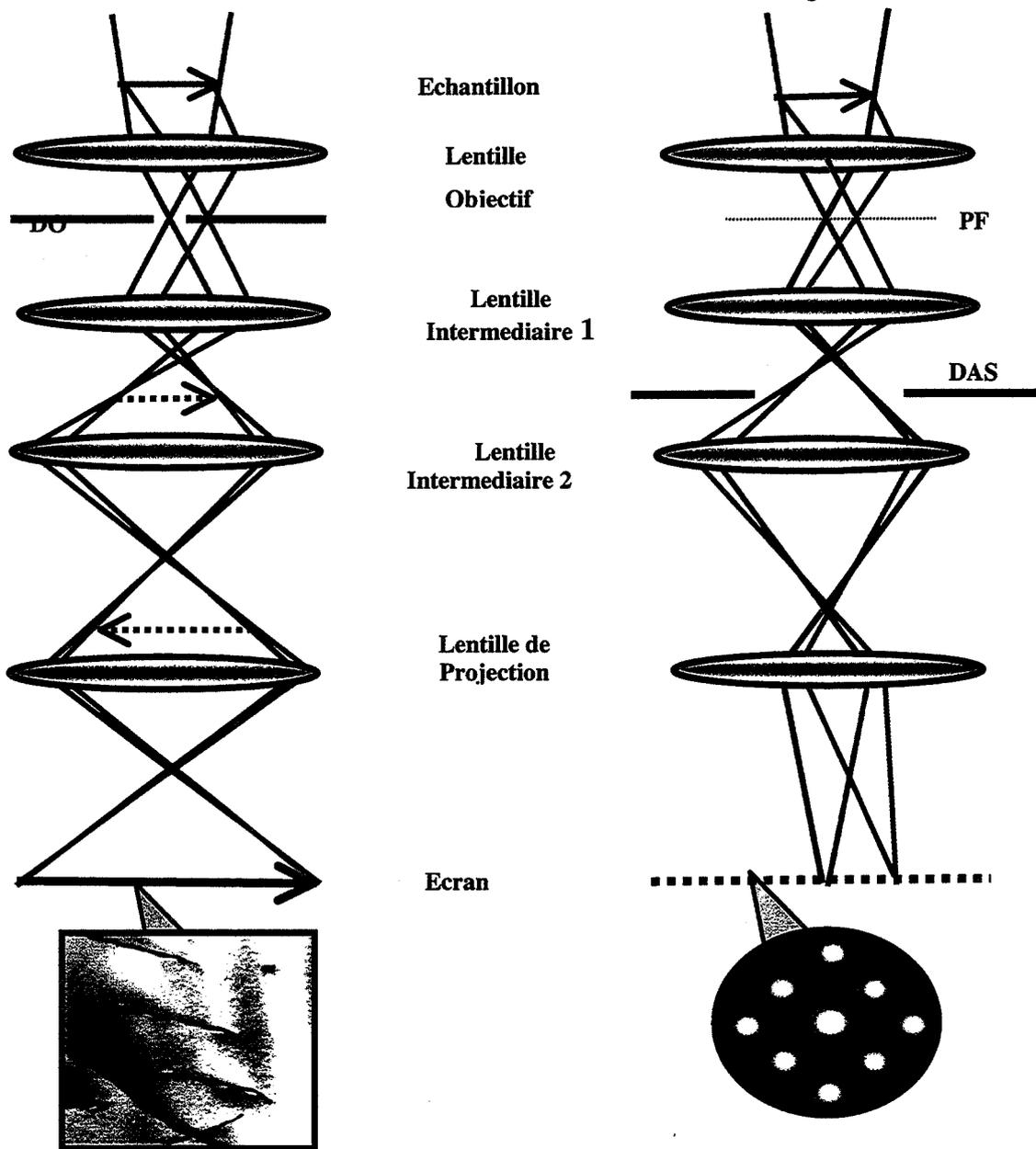


Figure 2.5: Les deux modes de fonctionnement du TEM (mode imagerie à gauche et mode diffraction à droite; DO : Diaphragme d'objectif placé dans le plan focal de l'objectif (PF) - DAS: Diaphragme d'aire sélectionnée placé dans le plan d'une image intermédiaire)<sup>238</sup>

Dans le premier cas, seules les ondes diffractées sous différents angles sont considérées : pour un échantillon cristallin, les interférences constructives des ondes diffusées obéissent à la loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin\theta$  et forment des faisceaux diffractés à la sortie du cristal.

On obtient sur l'écran un diagramme de diffraction correspondant à l'image agrandie d'une section pratiquement plane du réseau réciproque prise perpendiculairement à la direction du faisceau incident. En réalité, il s'agit de l'intersection d'une sphère de très grand rayon (dite sphère d'Ewald dont le rayon vaut  $1/\lambda$ ) avec l'espace réciproque du cristal (ou des cristaux) présent(s) dans l'aire sélectionnée. Pour indexer un diagramme de diffraction on commence par mesurer les distances  $R_{hkl}$  entre la tache centrale et les taches avoisinantes repérées par les indices de Miller hkl. La relation utile au dépouillement qui s'écrit (2.3):

$$R_{hkl} d_{hkl} = L \lambda = C^{te} \quad [2.3]$$

$d_{hkl}$ : distance interréticulaire associée au plan réticulaire (hkl) à l'origine de la tache positionnée à la distance  $R_{hkl}$ ,  $L$  longueur de caméra choisie sur le microscope et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Cette relation nous permet d'extraire une liste de distances interréticulaires qui est ensuite comparée à des séries de distances fournies par le fichier international JC-PDF. Les composés susceptibles de correspondre au matériau analysé sont ainsi sélectionnés.

Dans le second mode, on entend par imagerie conventionnelle, la formation d'images à la résolution limitée (typiquement 1 nm) en vue de visualiser les défauts microstructuraux de l'objet.

Pour ce faire, un diaphragme de contraste situé dans le plan focal de la lentille objectif (DO dans la Figure 2.5) permet de sélectionner soit l'onde transmise, soit une onde diffractée par l'échantillon: les images correspondantes sont alors dites: images en champ clair et images en champ sombre respectivement.

Pendant cette thèse on a utilisé le TEM Jeol 200CX dont le Tableau 2.2 résume les caractéristiques.

**Tableau 2.2:** Caractéristiques du TEM utilisé.

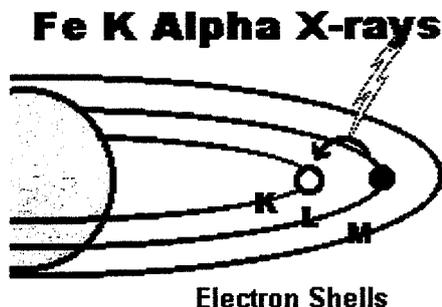
	JEOL 200CX
Tension	200kV
Résolution ponctuelle	0.4 nm
Information limite	0.4 nm
Taille minimale de la sonde	30 nm
Porte-objet	Simple Tilt ( $\pm 60^\circ$ ), Double Tilt ( $\pm 60^\circ - \pm 45^\circ$ )

### 2.5.3 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Ce technique permet la caractérisation chimique d'un volume en utilisant les RX émis lors du bombardement par le faisceau électronique. Quand l'échantillon est bombardé avec le faisceau du SEM, ses atomes s'ionisent et un électron de leur couche externe va transiter pour combler le trou formé (Figure 2.6). La différence d'énergie est équilibrée avec l'émission d'un photon X dont l'énergie est donnée par la relation d'Einstein :

$$\Delta E = h\nu \quad [2.3]$$

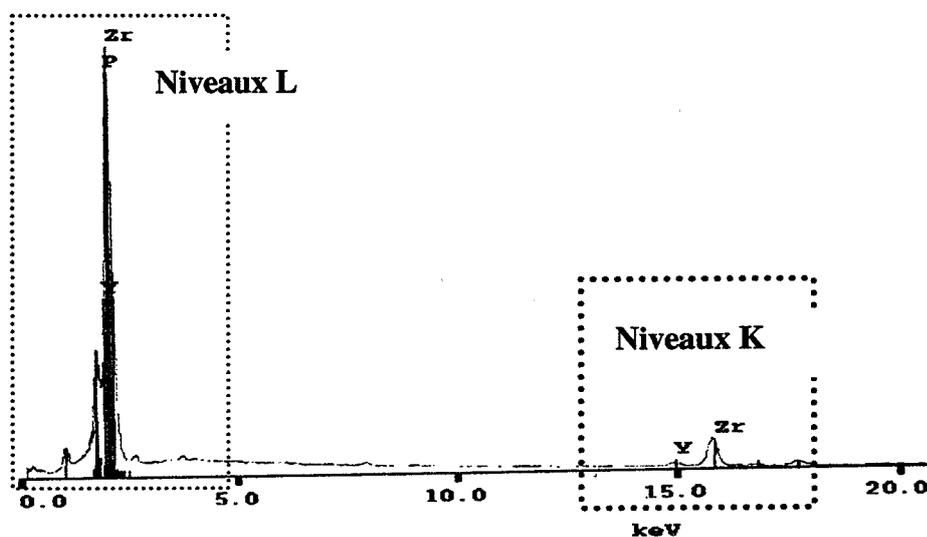
où  $\Delta E$  est la différence d'énergie des niveaux atomiques fondamentaux et excités de l'atome concerné.



**Figure 2.6** Emission de  $K_{\alpha}$  à 6400 eV quand un électron de la couche K du fer est remplacé par un électron de la couche L

Les SEM et le TEM utilisés pendant cette thèse étaient tous équipés d'un accessoire de microanalyse de type EDS (ou EDX pour X-rays Energy Dispersive Spectroscopy). En se référant à la Figure 2.4, la presque totalité du volume de la poire d'interaction, est la siège de l'émission photonique X. Spatialement, cette zone est considérablement élargie en comparaison à la taille du faisceau incident. Le mode EDS consiste à collecter les rayons X un à un et à mesurer l'énergie  $h\nu$  de chaque photon émis. Il est alors aisé de reconnaître les atomes responsables de l'émission. Le comptage du nombre de photons reçus par unité de temps et pour un élément donné, donne accès à la quantification

Souvent un potentiel d'accélération de 20 keV est suffisant pour effectuer l'analyse. Dans le cas de la zircone dopée à l'yttrine, la superposition des pics issus des transitions au niveau L des atomes de Zr et Y, oblige à utiliser les transitions K qui se situent vers 15-17 keV. (Figure 2.7). Pour bénéficier d'un rendement d'ionisation intéressant, il faut que l'énergie des électrons incidents soit de l'ordre du double de l'énergie de la transition et pour ça on utilise un potentiel d'accélération des électrons du microscope de l'ordre de 30 kV.



**Figure 2.7** Spectre EDX de la zircone dopée à l'yttrine

Dans notre cas, la portée de l'interaction électron primaire/zircone est estimée en vertu du graphique de la Figure 2.4, à 4 μm pour un potentiel d'accélération de 30 keV.

Le mode EDS permet aussi l'imagerie X (ou cartographie X), c'est à dire l'établissement d'une carte de la distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Le signal adressé au moniteur est le nombre des coups (nombre des photons X) sous un pic caractéristique d'un élément à visualiser lorsque le faisceau balaye point à point la zone d'intérêt : autant de cartes sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser. Le temps d'analyse par point doit être suffisant pour que la statistique de comptage reste acceptable ; il est environ 30 minutes pour le temps total d'acquisition. Cette façon de procéder est qualitative; elle reste un moyen d'identification des écarts de composition chimique.

Pour doser quantitativement les éléments présents dans la zone d'analyse, il est nécessaire d'exploiter autrement les spectres EDX. Des lois physiques très compliquées et souvent semi-empiriques doivent être prises en compte ; ceci est fait grâce à l'emploi de logiciels spécialisés. Pendant cette thèse on a utilisé le logiciel IMIX-SUN de Princeton Gamma Technology sur le SEM 840A et le logiciel LINK-OXFORD sur le TEM.

### 2.6 Analyses XPS

L'XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique analytique pour analyser chimiquement à niveau qualitatif une surface. Elle se base sur l'effet photoélectrique et fut développé dans les années 60 par K.Siegbahn en Suède<sup>241</sup>.

Elle exploite les mesures des énergies des photoélectrons émis des atomes quand ils sont irradiés avec des photons X monochromatiques de basse énergie (1 à 2 KeV), normalement produits un tube à anticathode d'aluminium (rayonnement K<sub>α</sub> à 1486.6 eV) ou un tube à anticathode de magnésium (rayonnement K<sub>α</sub> à 1253.6 eV) (Figure 2.8).

L'énergie cinétique des photoélectrons émis suit la relation (2.4):

$$KE = h\nu - BE - \phi \tag{2.4}$$

où KE est l'énergie cinétique, BE l'énergie de liaison du niveau ionisé et φ une constante du spectromètre.

On mesure, avec un spectromètre d'électrons, l'énergie KE et à l'aide de la 2.4, on remonte à l'énergie de liaison spécifique de l'atome excité.

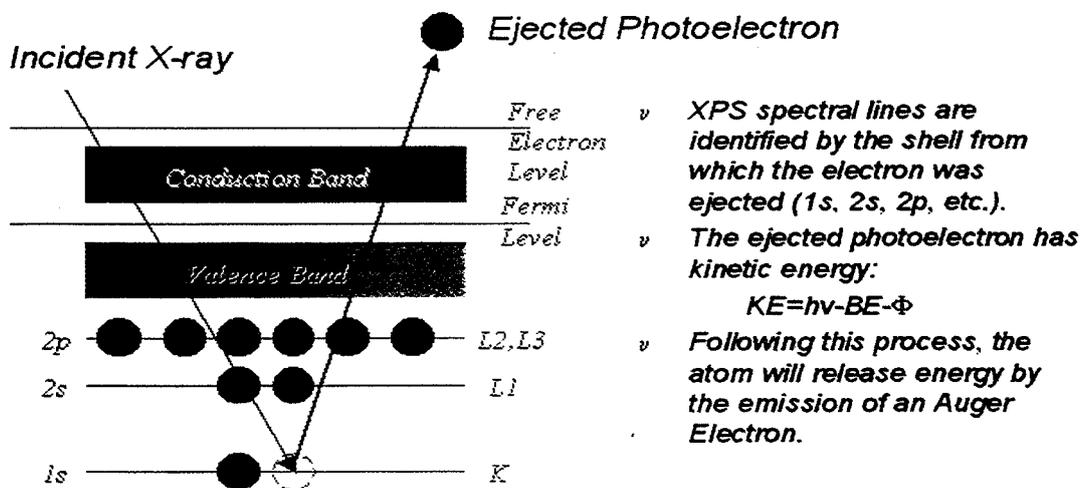


Figure 2.8 Principe de la technique XPS: effet photoélectrique<sup>242</sup>

Un même élément peut présenter plusieurs pics associés aux ionisations des couches 1s, 2s, etc. L’XPS est une technique d’analyse de surface en vertu du fait que la profondeur d’extraction des électrons est limitée à moins de 10 nm (Figure 2.9). De plus, elle permet une identification de la liaison chimique à partir des déplacements énergétiques des niveaux électroniques (Chemical shifts) grâce à la bonne précision de la mesure des énergies.

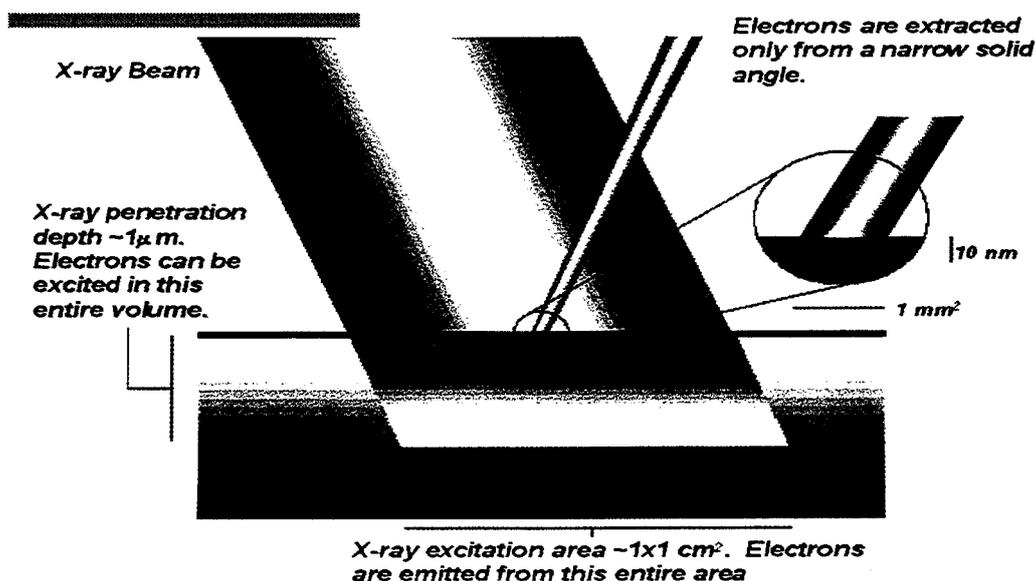


Figura 2.9 Profondeur de pénétration de XPS<sup>242</sup>

Dans le cas de la zircone, la reconnaissance des composés est effectuée sur la base de la ligne 1s (niveau K) de l’oxygène après déconvolution des spectres. Le Tableau 2.3 donne les valeurs de référence pour Y, Zr (niveaux M), Si (niveau L) et leurs oxydes (niveaux K).

Tableau 2.3 Valeurs de référence en analyse XPS pour les éléments en considération.

Elément	Energie de liaison (eV)	Oxyde	Energie de liaison (eV)
Zr	178.8	ZrO <sub>2</sub>	182.2
Y	156.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156.8
Si	99.6	SiO <sub>2</sub>	103.4
Oxygène		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.4
		ZrO <sub>2</sub>	de 530.0 à 531
		SiO <sub>2</sub>	de 532.5 à 533.0

La détermination quantitative est effectuée à partir des aires des pics Zr3d<sub>5/2</sub>, Y3d<sub>5/2</sub>, O1s et Si2p après soustraction du fond dû aux électrons secondaires dénommé “fond de Shirley”.

Pour chaque pic, l’aire normalisée est calculée selon l’équation 2.5 et les données sont élaborés avec un logiciel “Eclipse” :

$$\text{aire normalisée} = \text{aire du pic} / T\sigma\lambda \quad [2.5]$$

- où : T= fonction de transmission de l’analyseur,
- σ= section efficace de photo-ionisation,
- λ= libre parcours moyen des électrons.

Dans cette façon, on remonte aux rapports atomiques et donc à la concentration molaire.

## 2.7 La Spectroscopie d'Impédance

La technique de Spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimies des matériaux céramiques à base d'oxydes. La technologie classique consiste à travailler avec un courant alternatif.

L'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un élément de circuit peut s'écrire comme le rapport  $I/U$  ou  $U$  est la tension sinusoïdale de fréquence  $f$  (on utilise  $\omega=2\pi f$ ) et  $I$  la courant sinusoïdal dans les matériaux.

L'impédance électrique  $Z(\omega)$  est définie comme un nombre complexe composé d'une partie réelle  $Re(Z)$  et d'une partie imaginaire  $Im(Z)$ :

$$Z(\omega)=Re(Z)-iIm(Z) \quad [2.6]$$

L'expérience consiste à enregistrer les valeurs des composantes réelles et imaginaires de l'impédance en fonction de la fréquence du courant alternatif. Les données sont alors représentées graphiquement (diagramme de Nyquist) pour être analysées (Figure 2.10).

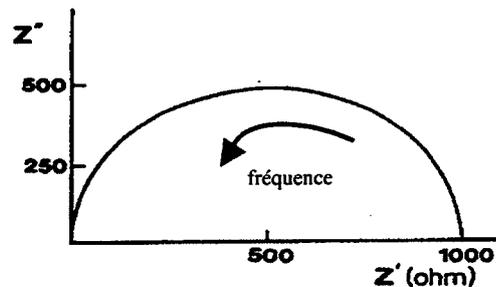


Figure 2.10 Diagramme de Nyquist<sup>239</sup>

Dans le cas d'un matériau polycristallin, le diagramme est plus complexe, on peut voir différentes contributions dues respectivement aux basses fréquences (quelques Hz) qui sont principalement représentatives des phénomènes qui se passent aux électrodes, aux fréquences moyennes (au alentour du kHz) correspondantes aux phénomènes qui se produisent aux joints de grains, et aux hautes fréquences (MHz) attribuées aux phénomènes intra-granulaires (Figure 2.11(a)).

On peut parler donc de résistance intra-granulaire ou de bulk identifiée par  $R_b$ , de résistance inter granulaire ou aux joints de grains, identifiée par  $R_{gb}$  et de résistance de l'interface matériau/électrode identifiée par  $R_{el}$

Pour analyser les données de diagramme de Nyquist on construit un circuit équivalent au comportement électrique d'un matériau. Ce circuit est composé de deux résistances  $R_b$ , résistance des grains et  $R_{gb}$ , résistance aux joints de grains, qui sont dépendantes de la température et de deux capacités équivalentes  $CPE_b$  et  $CPE_{gb}$ . On monte R et CPE en parallèle et on dispose R-CPE en série comme montré dans la Figure 2.11 (b).

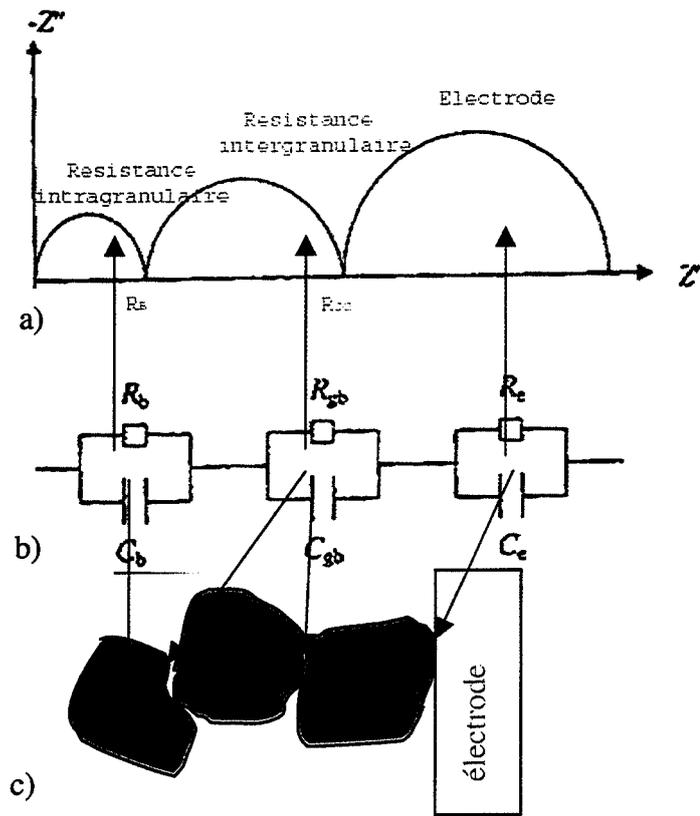


Figure 2.11. (a) Diagramme de Nyquist pour un matériau poly cristalline (b) schéma du circuit équivalent (c) description microscopique<sup>243</sup>

Cette méthode permet donc de séparer et de déterminer les résistances et capacités équivalentes des diverses contributions du matériau. Il suffit que les fréquences de relaxation de chacun de ces circuits soient suffisamment différentes pour obtenir de multiples demi-cercles permettant de bien séparer les contributions respectives. Souvent on ne voit pas le dernier demi-cercle, mais seulement un arc de cercle pratiquement vertical. Ce phénomène traduit le caractère polarisable des électrodes et l'inclinaison de la partie linéaire est liée au mécanisme de diffusion des ions porteurs de charge dans le matériau<sup>244-246</sup>.

De cette façon, la résistance totale  $R_{tot}$  du matériau est donné par la relation (2.7):

$$R_{tot} = R_b + R_{gb} \tag{2.7}$$

On mesure de résistances pas de résistivités car le facteur géométrique  $k=(l/S)$  joue un rôle prépondérant:

$$R_{tot} = \rho * (l/S) = \rho * k \tag{2.8}$$

où  $l$  (cm) est la distance entre les électrodes (habituellement, l'épaisseur d'échantillon),  $S$  (cm<sup>2</sup>) est la surface de l'électrode et  $\rho$  la résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Les conductivités (S.cm<sup>-1</sup>) ont été calculées en employant l'équation (2.9):

$$1/\rho = \sigma = l/R_{tot} * S = k/R_{tot} \tag{2.9}$$

R supérieurs ( $R_{tot}$ ) est la résistance totale obtenu par ajustement, de la courbe d'impédance en employant le logiciel de simulation.

Les valeurs de conductivité ont été alors tracées en fonction de la température suivant la relation d'Arrhenius pour la conduction thermiquement activée (équation 2.10). Cela est dénommé «Arrhenius Plots»<sup>239,243-245</sup> (Figure 2.12).

$$\sigma T = \sigma_0 \exp (-E_a/kT) \tag{2.10}$$

où  $E_a$  (J) est l'énergie d'activation pour la conduction, T est la température absolue, k la constante de Boltzmann et le  $\sigma_0$  un facteur pré exponentiel.

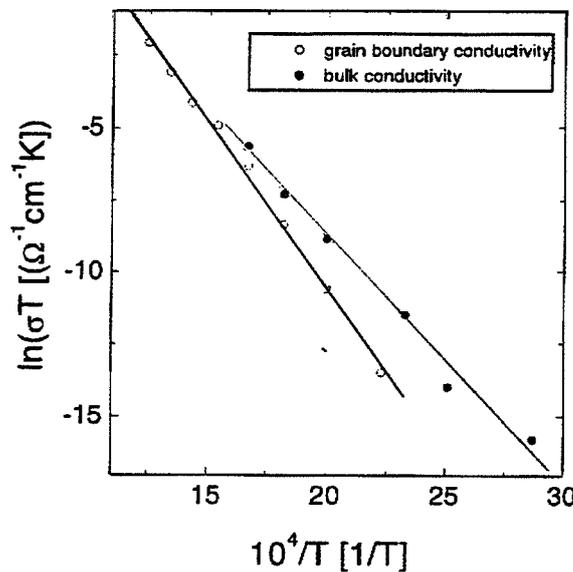


Figure 2.12 Diagramme d'Arrhenius pour T-YSZ<sup>247</sup>

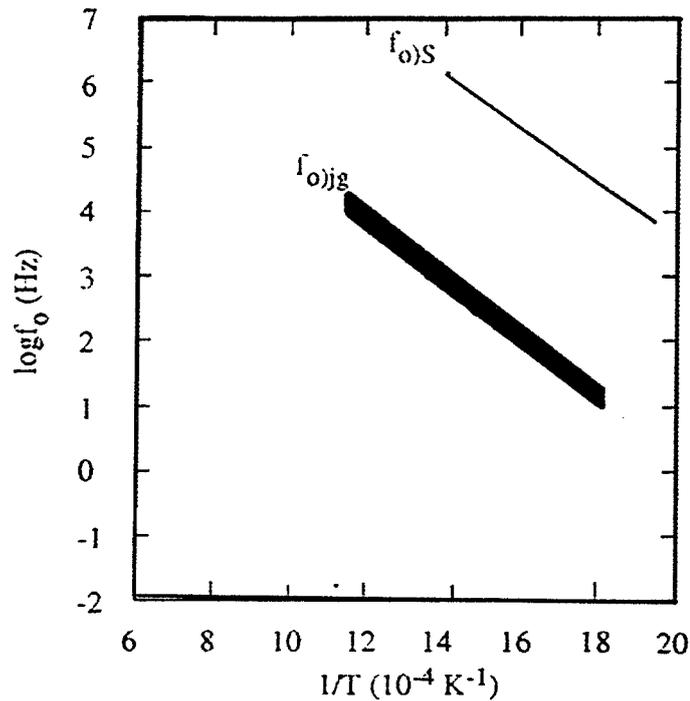
Pour le matériau, on doit obtenir une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation du phénomène de conduction dans le matériau. La valeur de cette énergie d'activation, indépendante des paramètres géométriques des échantillons, est représentative des propriétés électriques du matériau lui-même.

On peut distinguer les deux contributions à la conductivité totale, représentés pour la conductivité en volume et celle des joints de grains.

Pour chaque arc de cercle observé, on peut aussi mesurer l'autre paramètre caractéristique à lui associée, la fréquence de relaxation  $f_0$

$$f_0 = \omega_0 / 2\pi \tag{2.11}$$

Sur un diagramme d'Arrhénius des fréquences de relaxation constitue une sorte de «signature d'identification» des phénomènes mesures. Cette propriété intéressante résulte du fait que ce paramètre ne dépend pas des caractéristiques de l'échantillon. On appellera ce type de représentation diagramme de Schouler<sup>246</sup> (Figure 2.13).



**Figure 2.13** Diagramme de Schouler des fréquences de relaxation des propriétés spécifiques de YSZ ( $f_{0S}$ ) et de la réponse additionnelle associée aux joints de grains ( $f_{0jg}$ ) d'une YSZ contenant 9 mol% de yttrine<sup>246</sup>

La fréquence de relaxation spécifique  $f_{0S}$  et la fréquence  $f_{0jg}$  se situent sur une demi-droite et à l'intérieur de fuseaux, respectivement. Ce type de diagramme permet d'attribuer simplement le demi-cercle observé dans le spectre d'impédance à une de deux contributions.

De plus on peut calculer un paramètre adimensionnel: le facteur de blocage  $\alpha_{R_{gb}}$  :

$$\alpha_{R_{gb}} = R_{gb} / (R_{gb} + R_b) \quad [2.12]$$

Ce paramètre est indépendant du facteur géométrique de la cellule de mesure. Cette propriété est très importante et permet de comparer des résultats provenant de sources différentes et d'utiliser des configurations de cellules de mesure dont le facteur géométrique ne peut être défini avec précision.

## Capitolo 3

### Messa a punto di un impianto laboratoriale per EPD

#### 3.1 Introduzione

La prima tappa sperimentale di questa tesi consiste nella messa a punto di un impianto laboratoriale per la deposizione elettroforetica di polveri ceramiche su supporti conduttori od isolanti, in vista dell'ottenimento di film riproducibili e di elevata qualità.

La messa a punto dell'impianto è stata perseguita ottimizzando i parametri operativi della deposizione di polveri, inizialmente di mullite, poi di zirconia drogata all'8% molare di ittria.

La scelta di avviare la sperimentazione operando con delle polveri di mullite è stata dettata da ragioni di ordine pratico. La preparazione di una sospensione stabile di tale polvere e la sua successiva deposizione elettroforetica erano già state studiate nel corso di una precedente tesi di dottorato<sup>248</sup> nel laboratorio di accoglienza.

Rispetto al lavoro precedente, si sono tuttavia introdotte delle significative modifiche sia all'impianto sia alla definizione dei parametri operativi quali concentrazione, superficie di deposizione, tempo e potenziale.

#### 3.1 Introduction

La première étape expérimentale de cette thèse a été la mise à point de l'appareillage de laboratoire pour la déposition électrophorétique de poudres céramiques sur des supports conducteurs ou isolants, en vue de l'obtention de film reproductibles et de qualité élevée.

La mise à point de l'appareillage s'est poursuivie en optimisant les paramètres opérationnels de la déposition de poudres, initialement à partir de mullite, ensuite de zircon dopée avec 8% en moles d'yttrine.

Le choix de commencer le travail expérimental avec des poudres de mullite a été dicté par des raisons d'ordre pratique : la préparation d'une suspension stable de cette poudre céramique et sa déposition par EPD avait déjà fait l'objet d'une thèse de doctorat<sup>248</sup> dans le laboratoire d'accueil.

Par rapport à ce précédent travail, des modifications significatives de l'appareillages ont été introduites et la définition des paramètres opérationnels, tels la concentration, la surface de déposition, le temps et le potentiel appliqué, ont été revus.

### 3.2 Messa a punto dell'impianto di deposizione

#### 3.2.1 La sospensione

La mullite è una soluzione solida, di composizione compresa nell'intervallo  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  e  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . E' la sola fase cristallina stabile dalla temperatura ambiente fino a  $1800^\circ\text{C}$  in questo ambito composizionale.

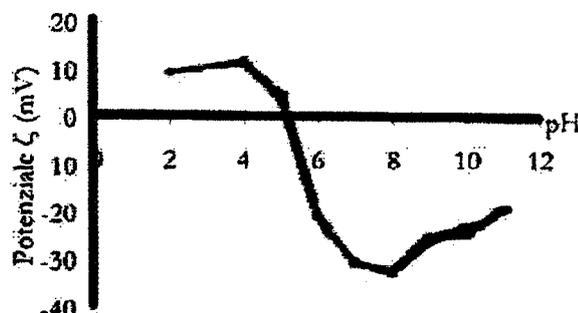
La Tabella 3.1 raccoglie le caratteristiche chimico-fisiche della polvere commerciale di mullite (Baikowski, codice SA 193 CR) utilizzata in questa tesi.

**Tabella 3.1** Caratteristiche della polvere di mullite Baikowski<sup>248</sup>

<i>Caratteristiche</i>	<i>Valori</i>
Tasso di conversione (%)	>99
Purezza chimica	>99.92
Fase cristallina	mullite
Superficie specifica B.E.T ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$3.5 \pm 1.5$
Densità apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.6
Densità dopo pressatura a 14 MPa ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.35
Taglia media degli aggregati ( $\mu\text{m}$ )	2.0
Diametro delle particelle di polvere tal quale ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}=5.2$ $d_{50}=3.5$ $d_{10}<1.9$
Diametro delle particelle di polvere trattata 5 min agli ultrasuoni ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}=4.0$ $d_{50}=2.7$ $d_{10}<1.9$
Diametro delle particelle di polvere macinata 3 ore nel macinatore planetario ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}=2.5$ $d_{50}=2.0$ $d_{10}<1.9$

Il potenziale  $\zeta$  per la mullite, in ambiente acquoso, varia in funzione del pH secondo l'andamento mostrato in Figura 3.1. Il punto isoelettrico della mullite è a pH 5.2 mentre si raggiunge un minimo a pH 7-8 in corrispondenza del quale il potenziale  $\zeta$  vale circa  $-35\text{mV}$ .

Ricordiamo come il valore assoluto del potenziale  $\zeta$  deve esser maggiore di  $25\text{mV}$  per ottenere la massima stabilità della sospensione.

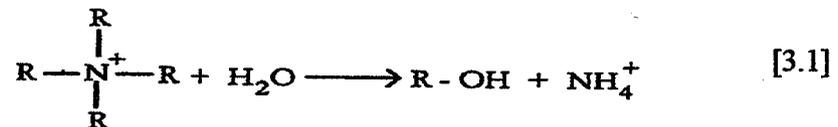


**Figura 2.1.** Andamento del potenziale zeta in funzione del pH per polveri di mullite Baikowski<sup>248</sup>

La sospensione, in  $\text{H}_2\text{O}$  distillata basificata con  $\text{NaOH}$ , viene preparata con una concentrazione di mullite variabile dall'1.5 al 5% in peso. La stabilizzazione si ottiene

aggiungendo un deflocculante, in concentrazione pari allo 0.6% in peso rispetto alla mullite, e sottoponendo la sospensione ad ultrasuoni per un tempo pari a 10 minuti.

Il deflocculante scelto è il Duramax D3021 (Rohm and Haas France s.a, codice 7709), un sale di ammonio di un polielettrolita, che agisce per stabilizzazione per via elettrostatica. L'idrolisi dei gruppi ammonio quaternari provoca la diminuzione di circa un'unità di pH, grazie all'equazione (2.1):



Questo effetto secondario non è deleterio in quanto valori di pH elevati comportano l'aumento della conduttività e quindi il rallentamento del moto delle particelle.

### 3.2.2 L'impianto

L'impianto per la deposizione elettroforetica (Figura 3.2) è costituito da una vasca in vetro di volume pari a 400 ml, contenente la sospensione della polvere da depositare(s), da due elettrodi posti a distanza fissa (a,b), da un generatore di corrente (c)(Agilent E3612A), che può funzionare sia in regime di potenziale costante sia in corrente costante.

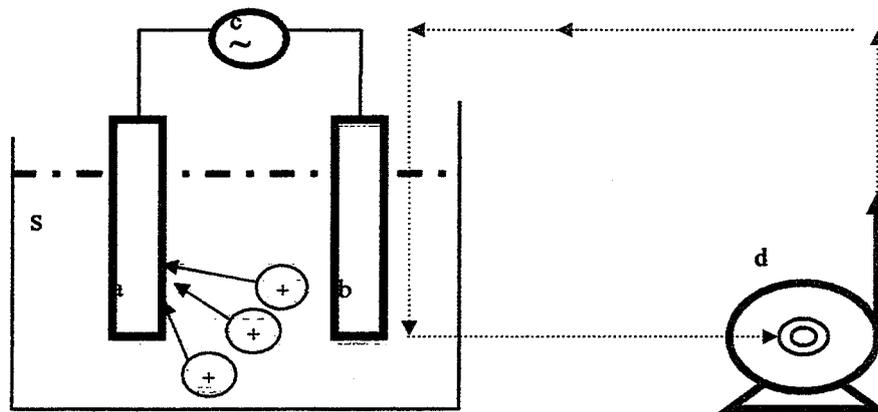
Sono stati studiati diversi materiali da usarsi come elettrodo di deposizione. In questo caso l'anodo(a) (le polveri di mullite sono cariche negativamente e migrano verso l'elettrodo positivo) è costituito da substrati di varia natura, conduttori ed isolanti, quali alluminio, grafite, acciaio inox ed allumina, rispettivamente. Il controelettrodo, in questo caso il catodo (b), è costituito da materiali conduttori quali acciaio inox, Al, Au e grafite. Gli elettrodi sono preventivamente polti e lavati con acetone.

Gli elettrodi sono collegati al generatore tramite dei supporti in acciaio inox di forma a T opportunamente graduati per poter modulare la profondità di immersione nella sospensione. Il collegamento elettrico fra elettrodo e supporto è assicurato da un nastro di alluminio adesivo.

La presenza di un agitatore magnetico è stata testata al fine di limitare il fenomeno della sedimentazione che provoca disomogeneità del deposito soprattutto a tempi di deposizione sono lunghi.

La continua agitazione, tuttavia, in concomitanza con l'applicazione di elevati potenziali elettrici può provocare la sedimentazione di particelle submicroniche. Diminuisce in questo modo il carico in sospensione con conseguente ovvio detrimento dell'efficienza di deposizione<sup>105</sup>.

Per garantire che la sospensione resti immutata e è priva di turbolenze è stata introdotta una modifica sostanziale all'apparecchiatura: l'agitazione della sospensione viene ottenuta tramite il ricircolo della sospensione stessa con una pompa ad acqua (d).

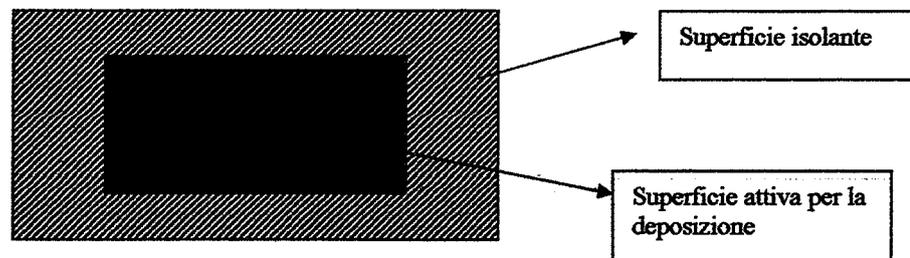


**Figura 3.2** Schema dell'impianto di deposizione a) elettrodo di deposizione b) controelettrodo c) generatore di corrente d) pompa per il ricircolo della sospensione s) sospensione

**3.2.3 L'elettrodo di deposizione**

La superficie attiva dell'elettrodo di deposizione è stata ridotta al 50% dell'area del controelettrodo per evitare il cosiddetto effetto "edge" ossia la formazione di un deposito a cornice.

L'area attiva alla deposizione si ottiene, nel caso di substrati conduttori, schermando con materiale isolante la superficie dell'elettrodo di deposizione, o, nel caso di substrati isolanti, depositando un film conduttore di area definita, secondo lo schema mostrato in Figura 3.3.



**Figura 3.3.**Schermatura dell'elettrodo di deposizione.

La presenza di substrati conduttori limita le temperature di sinterizzazione per non incorrere in fenomeni di degrado dei supporti metallici.

Un substrato ottimale per la deposizione dei film dei materiali studiati è rappresentato da lastre di  $\alpha$ -allumina rese conduttive, mediante metallizzazione per sputtering di oro, o grafitizzazione, ottenuta tramite deposizione a rullo di una colla grafitica (Biorad, Microscience Division, codice A1202).

La resistenza dei film delle lastre, metallizzate a vari cicli di deposizione di Au ( 1 ciclo pari a 120s di deposizione con intensità di corrente pari a 25mA), è stata misurata con un multimetro (Keithley modello 2000) prima e dopo un trattamento termico ( a 600°C per 1h) per migliorare l'omogeneità e la conduttività dei film (Tabella 3.2).

Tabella 3.2 Resistenza delle lastre di allumina dopo metallizzazione, prima e dopo trattamento termico

	<i>Resistenza pre-trattamento termico(<math>\Omega</math>)</i>	<i>Resistenza post-trattamento termico(<math>\Omega</math>)</i>
5 cicli	2-3	0.2-0
8 cicli	1.5-2	0
10 cicli	1-1.5	0

La stessa metodologia è stata applicata nel caso delle lastre grafitizzate, che sono state sottoposte ad un trattamento termico a 300°C per 1 ora, per migliorare le caratteristiche di conduzione. In questo caso i valori di resistenza sono pari a  $4 \cdot 10^4$  e  $1 \cdot 10^3 \Omega$  in condizioni di pre- e post trattamento termico, rispettivamente.

### 3.2.4 Parametri operativi per la deposizione di mullite

Dopo aver ottimizzato l'impianto di deposizione laboratoriale, si è proceduto all'applicazione della tecnica elettroforetica in vista della deposizione di polveri di mullite. Sulla base dei dati di letteratura si è scelto di lavorare in regime di potenziale costante, registrando l'intensità di corrente (I) ogni due minuti.

Si sono quindi studiati, considerando la mobilità elettroforetica come costante, gli effetti degli altri parametri influenzanti la resa, quali potenziale, tempo, superficie di deposizione e concentrazione.

In ambiente acquoso intervengono i fenomeni di elettrolisi dell'acqua che inducono attacco galvanico agli elettrodi e depositi porosi. La scelta del potenziale deve essere un compromesso fra un valore elevato (che induce una resa maggiore) ed un valore tale da limitare i fenomeni che intercorrono agli elettrodi.

L'effetto del potenziale sulla deposizione elettroforetica di mullite è stato studiato, su una sospensione al 3% in peso di mullite, utilizzando entrambi gli elettrodi in acciaio inox, applicando il campo elettrico nel range da 10 a 60 Volt per tempi di deposizione da 1 a 20 minuti ed essiccando i depositi in aria.

All'aumentare del tempo di deposizione si nota una diminuzione dell'intensità di corrente dovuta alla formazione del deposito che agisce come elemento resistivo. Tale effetto è maggiore a tempi ed a potenziali più elevati (Figura 3.4).

A potenziali bassi, pari a 10-20 Volt, si forma un deposito discontinuo. Aumentando il potenziale applicato (ad esempio a 30-40V), si inizia a formare un film più omogeneo che si ispessisce con il tempo. Per potenziali maggiori di 40V, il deposito forma un film continuo già a tempi ridotti e tale effetto aumenta proporzionalmente con l'intensità del campo applicato.

Tale andamento è maggiormente visibile nella Figura 3.5 che mostra la caduta dell'intensità di corrente ai vari potenziali.

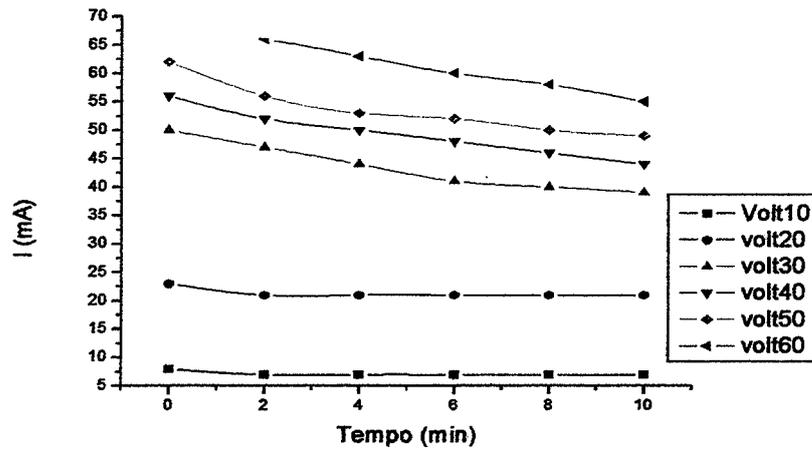


Figura 3.4 EPD di mullite: Effetto del tempo sull'intensità di corrente a vari potenziali

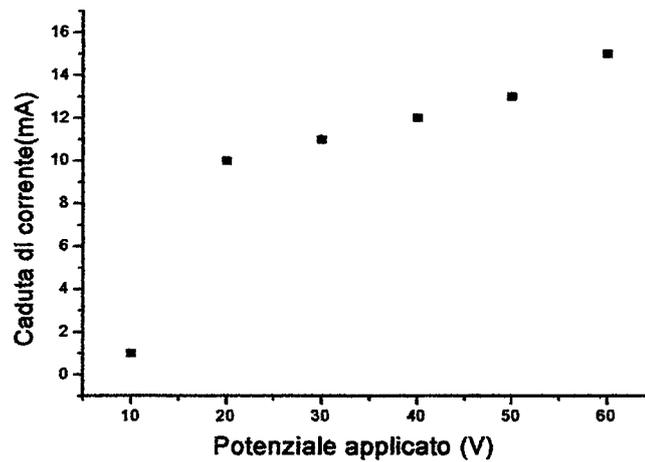


Figura 3.5 EPD di mullite: Caduta di corrente in funzione del potenziale applicato

Lo stesso andamento si registra prolungando i tempi fino a 20 minuti (Figura 3.6). Si nota, in questo caso, come, a potenziale pari a 60V, vi sia un'inversione di tendenza, quando si superano i 12 minuti di deposizione.

Tale effetto è imputabile all'aumento di porosità del deposito ottenuto a potenziali e tempi elevati e di conseguenza ad una diminuzione dell'effetto resistivo del deposito.

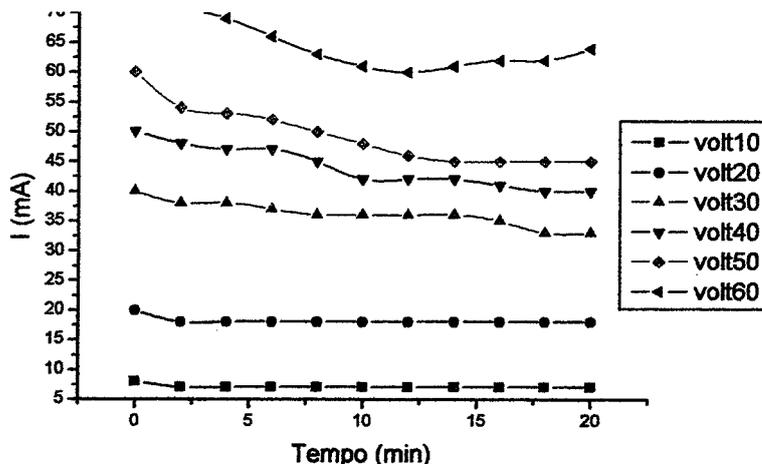


Figura 3.6 EPD di mullite:Effetto del tempo sull'intensità di corrente a vari potenziali

Le sospensioni subiscono, durante EPD, stratificazione, fenomeno che è tanto più accentuato quanto è più alto il campo elettrico applicato. Tale effetto è intimamente legato alla maggiore deposizione. Il fenomeno della stratificazione è, infatti, momentaneo, legato al tempo di applicazione del potenziale e quindi alla deposizione. La cessazione del campo elettrico e la continua agitazione a ricircolo riportano la sospensione al suo stato di stabilità.

È stato indagato l'effetto sull'intensità di corrente prodotto dall'uso di alluminio come elettrodo di deposizione. In questo caso l'intensità di corrente non è significativamente differente, se non per i potenziale di 30 e 40 Volt per i quali si nota una riduzione dei valori di intensità.(Figura 3.7)

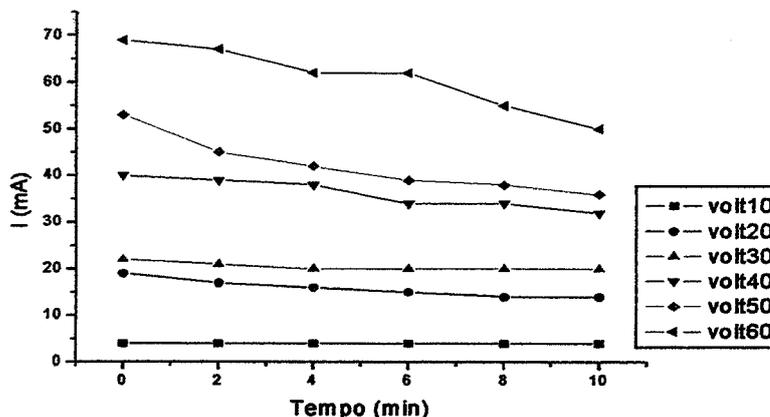


Figura 3.7. EPD di mullite:Effetto della natura dell'elettrodo sull'intensità di corrente I

Le prove successive sono state effettuate con entrambi gli elettrodi in lega di Al. In questo caso la corrente che fluisce, a parità ovviamente degli altri fattori, è minore rispetto a quella verificata con la coppia inox-inox o inox-Al. Per le prove effettuate con gli elettrodi di Al si sono ottenuti depositi spessi, anche a potenziali non elevati, ma i film presentano una porosità tale da essere difficilmente maneggevoli.

Tali differenze sono da ricercare nel diverso comportamento elettrochimico dei due materiali, vale a dire nella differente sovratensione catodica generata.

I fenomeni elettrolitici possono essere limitati usando un elettrodo di deposizione poroso a base di grafite. In questo caso la qualità superficiale del deposito è notevolmente migliorata, permettendo di ottenere film omogenei a tempi brevi.

Le placchette di grafite, però, non possono essere utilizzate come supporto per materiali che devono essere sinterizzati a temperature elevate.

Prove condotte in parallelo con lamine di Au e placchette di grafite come contro elettrodo non hanno portato a significativi miglioramenti nella qualità dei depositi e, dato che il catodo a base di Al subisce degrado dopo circa quattro prove, si è deciso di utilizzare come contro elettrodo la lamina di acciaio inox.

Una valida alternativa è rappresentata da substrati in  $\alpha$ -allumina resa conduttiva mediante metallizzazione o grafitizzazione. In entrambi i casi, i depositi presentano uniformità ed omogeneità anche a potenziali e tempi ridotti.

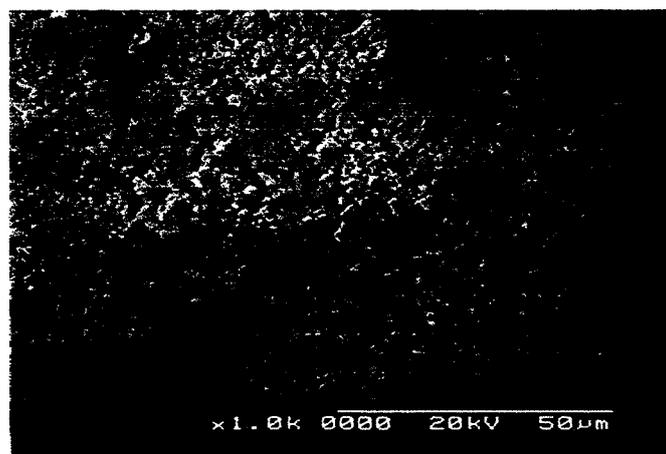
Per le applicazioni future della deposizione elettroforetica si è scelto di utilizzare, come elettrodo di deposizione, i substrati di  $\alpha$ -allumina grafitizzati.

Sulla base dei test condotti, nelle condizioni sopraelencate, si è appurato che per ottenere depositi ad elevata qualità superficiale in ambiente acquoso, non è possibile aumentare né il tempo né il potenziale applicato. Sono state effettuate delle prove ad una concentrazione sia ridotta all'1,5% in peso e sia aumentata al 5% in peso.

I depositi ottenuti partendo da una sospensione preparata con la concentrazione inferiore di mullite sono discontinui su tutto il range di potenziale. In questo caso solo aumentando notevolmente il tempo è possibile ottenere dei depositi. L'aumento dei tempi di deposizione influisce negativamente sulla qualità, poiché i depositi così ottenuti vanno incontro a microfessurazione durante la fase di essiccazione.

Un effetto notevole si è riscontrato per le sospensioni con il 5% in peso di polvere in quanto si sono ottenuti depositi di elevata qualità per valori in tempi ridotti dell'ordine di 1-3 minuti per potenziali pari a 50V, oppure nell'ordine di 5 minuti per potenziali di 30V.

La micrografia SEM di Figura 3.8 mostra la microstruttura di un deposito ottenuto a 50V per 3 minuti e sinterizzato a 1400°C. Sulla sezione trasversale si può notare la valida adesione al substrato dello strato il cui spessore è stato valutato intorno ai 40  $\mu\text{m}$ .



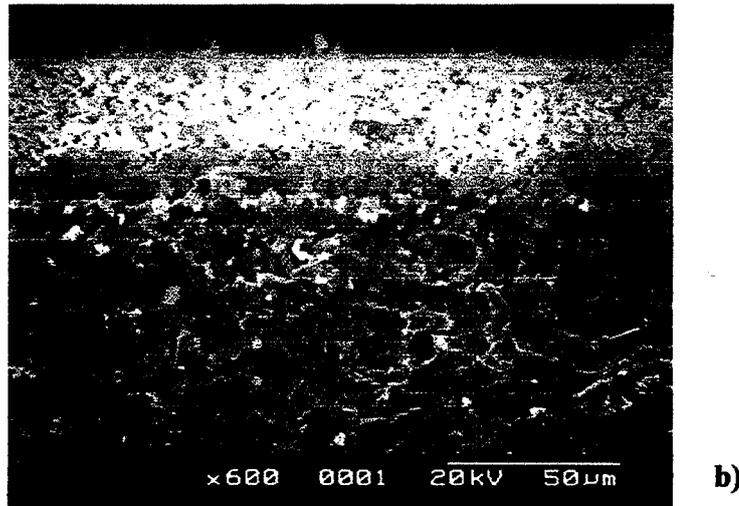


Figura 3.8 Micrografie SEM di uno strato EPD di mullite sinterizzato a 1400°C :a) vista della superficie  
b) sezione trasversale

### 3.3 applicazione alla deposizione elettroforetica di polveri di zirconia

Dopo aver ottimizzato l'impianto di deposizione elettroforetica, usando, polveri di mullite, si è proceduto allo studio dei parametri di deposizione di polveri di YSZ (zirconia drogata all'8% molare di ittria).

La prima condizione necessaria per procedere alla deposizione elettroforetica è ottenere una sospensione stabile delle polveri.

I ceramici avanzati vengono depositati in un mezzo disperdente di natura organica, anche se sono state condotte alcune prove in ambiente acquoso (vedasi paragrafo 3.3.1).

Fra i vari sistemi organici proposti in letteratura (acetilacetone, acido acetico, etanolo, acetone, ...) si è optato per quello con minor impatto ambientale. Per limitare il quantitativo di solvente organico in sospensione, si è, rispetto alla studio preliminare, ridotto il volume a 200ml.

La polvere è stata dispersa in una miscela 3:1 in volume di acetone e etanolo puri assoluto per analisi (Sigma Aldrich codice A-4206 e Fluka codice 02880), rispettivamente. Tale rapporto è un compromesso fra due tendenze opposte: in acetone la deposizione è rapida e i depositi uniformi ma, durante essiccamento, si fessurano facilmente; in etanolo, al contrario, la velocità di deposizione è ridotta ed i depositi disomogenei ma grazie, alla minore velocità di evaporazione, i depositi non sono fessurati<sup>179</sup>. Per limitare ulteriormente la formazione di cricche durante l'essiccamento, quest'ultimo è stata condotto in presenza di vapore di acetone<sup>179</sup>.

Per rendere cariche le polveri e quindi ottenere la loro migrazione, alla miscela si aggiunge dello iodio (Carlo Erba cod.455959) che induce le reazioni (2.2) e (2.3), rispettivamente con acetone o etanolo:



Esse comportano il rilascio di protoni che vengono adsorbiti sulle particelle, facendo loro assumere carica positiva e rendendo possibile la migrazione verso il catodo.

La quantità di iodio aggiunta influenza diversi parametri: il potenziale  $\zeta$ , la conduttività, il pH della sospensione, che si riflettono sulla resa di deposizione, come mostrato nella Figura 2.9 (a),(b),(c) e (d).

Il valore del potenziale  $\zeta$  delle particelle di YSZ è circa zero in assenza di  $I_2$  e aumenta con la concentrazione di  $I_2$  fino ad assumere un valore costante se la concentrazione è  $>0.4\text{g/L}$ , come mostrato in Figura 3.9(a).

La conduttività elettrica della sospensione aumenta linearmente con l'aggiunta di iodio, come mostrato in Figura 3.9 (b). Quindi anche l'ammontare di protoni liberi segue lo stesso andamento, come confermato dal continuo decremento di pH.

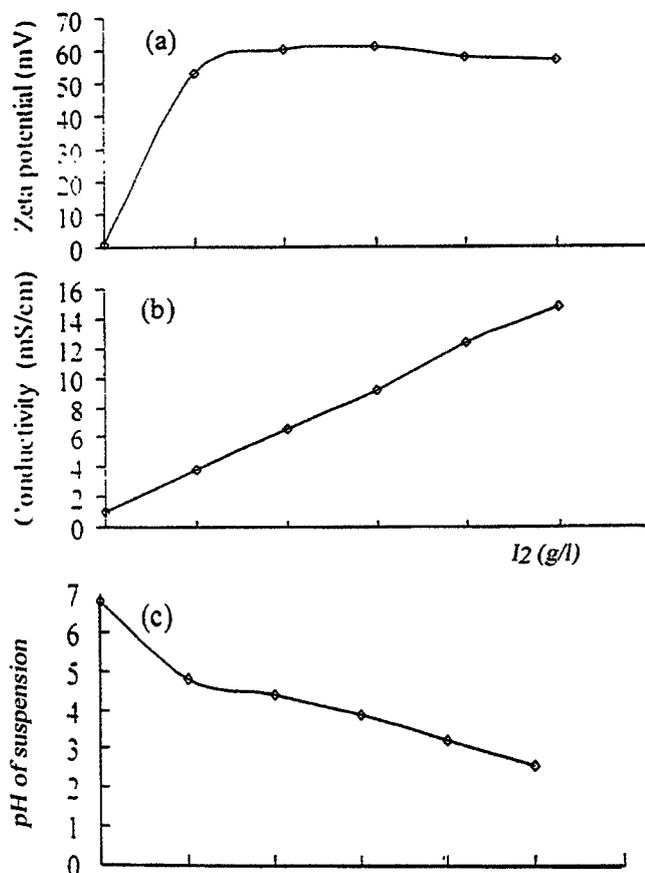
La quantità di protoni generati dalle reazioni (2.2) e (2.3) aumenta con l'aumentare della concentrazione di iodio aggiunta; ciò provoca sia l'incremento del potenziale  $\zeta$  sia la diminuzione del pH (Figura 2.9 (c)).

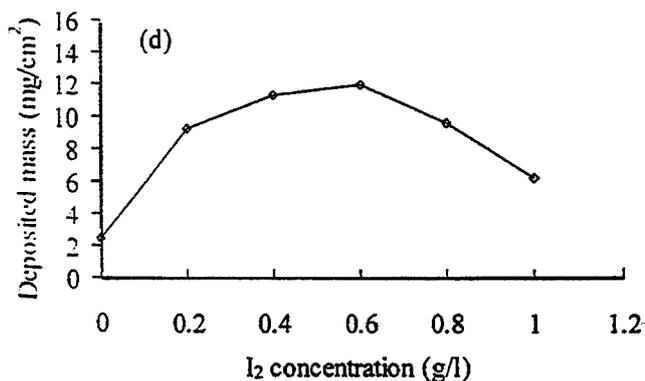
I protoni liberi hanno mobilità nettamente maggiore rispetto alle particelle cariche; quindi un eccesso di iodio aumenta la conduzione protonica a scapito della migrazione elettroforetica.

In effetti, come mostrato in Figura 3.9 (d) la resa aumenta con l'aumentare del potenziale  $\zeta$  e quindi con l'aggiunta di iodio, ma questo andamento si interrompe a concentrazioni  $>0.6\text{ g/l}$  ed inverte la sua tendenza.

La concentrazione pari a  $0.6\text{ g/l}$  sembra garantire la maggiore resa di deposizione. A questo valore l'ammontare di protoni liberi sembra essere trascurabile e sono le particelle cariche ad essere i portatori di carica.

In base alle considerazioni precedenti la concentrazione di iodio da additivare è stata fissata a  $0.6\text{ g/l}$  in tutte le sperimentazioni successive.

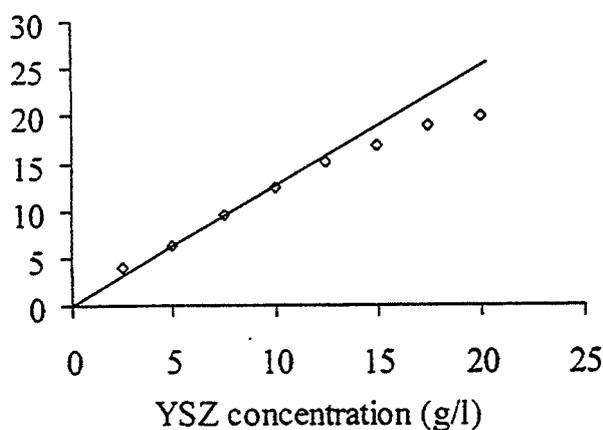




**Figura 3.9** Effetto della concentrazione di I<sub>2</sub> nella miscela 3/1 acetone-etanolo su: a) potenziale  $\zeta$ , b) conduttività, c) pH e d) massa depositata<sup>179</sup>

Come indicato nell'equazione di Hamaker (equazione 1.29), la resa aumenta con l'aumentare della concentrazione di polvere in sospensione. In Figura 3.10 la resa del deposito YSZ aumenta linearmente fino a 15 g/l mentre comincia a deviare dalla linearità a concentrazioni maggiori. In effetti, per concentrazioni superiori a 10 g/l, i film crudi presentano scarsa omogeneità. Questo effetto è molto probabilmente imputabile alla velocità di deposizione troppo elevata ed alla agglomerazione delle particelle ad alte concentrazioni, il che si traduce in una scarsa densità a crudo.

D'altro canto, per concentrazioni minori di 5 g/l, la deposizione è troppo lenta. Quindi i valori che garantiscono una buona velocità di deposizione, formando depositi uniformi e densi, sono 0.9-0.10 g/l. In questa tesi si è scelto di lavorare con concentrazioni di polvere pari a 0.10 g/l e tale valore è stato mantenuto costante in tutte le prove sperimentali.



**Figura 3.10.** Variazione della resa, espressa in mg/cm<sup>2</sup>, in funzione della concentrazione di YSZ<sup>179</sup>

L'omogeneizzazione della sospensione, così preparata, è stata perseguita tramite "ball milling" per 8 ore in presenza di sfere di zirconia stabilizzata con CaO. Purtroppo i tempi di consegna non celeri ci hanno obbligato a utilizzare inizialmente sferette in  $\alpha$ -allumina in attesa di quelle in zirconia. Il *ball milling* con sfere di  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca il rilascio di Al ed in effetti tale fenomeno è stato riscontrato tramite EDX e Spettroscopia d'Impedenza come discusso nel Capitolo 4.\*.

Si è scelto di operare con questa procedura poiché l'ultrasonificazione per 10 minuti non garantiva la sufficiente stabilizzazione e prolungando i tempi si incorreva in un aumento di temperatura, che provoca sia la parziale evaporazione del solvente, con conseguente

concentrazione della sospensione, sia l'aumento di conduttività. Tali effetti sono nocivi per la deposizione elettroforetica come dimostrato nel capitolo 1.3 (paragrafi 1.3.3-1.3.4).

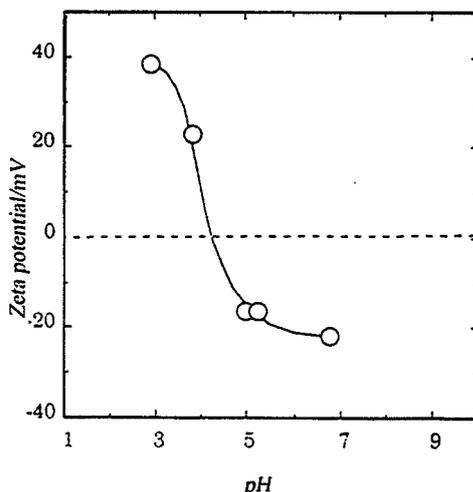
### 3.3.1 Deposizioni in ambiente acquoso

Sono state condotte alcune prove preliminari, per valutare la possibilità di ottenimento di depositi di zirconia ittrata nell'ambiente acquoso, solitamente usato per i ceramici tradizionali.

La concentrazione di polvere usata è pari a 50 g/l, mentre la necessaria stabilizzazione è stata ottenuta mediante l'aggiunta di un polielettrolita (Darvan C, R.T. Vanderbilt Company, Inc. codice 7732-18-5) in concentrazione pari a 0.6% in peso, e di PVA in quantità pari all'0.9% in peso. Il volume della sospensione è stato mantenuto pari a 400 ml per rendere più agevole l'omogeneizzazione tramite ultrasonificazione.

In Figura 3.11 viene mostrato l'andamento del potenziale  $\zeta$  in funzione del pH.

Nel caso di YSZ il  $pH_{IEP}$  è compreso fra 4-5 quindi si possono operare deposizioni a  $pH < 4$  (deposizioni catodiche) e a  $pH > 7$  (deposizioni anodiche). Nel primo caso, il valore del potenziale  $\zeta$  è pari a 40 mV e nel secondo -20 mV.



**Figura 3.11** Potenziale  $\zeta$  in funzione del pH per polvere YSZ in ambiente acquoso<sup>181</sup>

Per ottenere la massima stabilizzazione della sospensione il valore del potenziale  $\zeta$  deve essere maggiore di  $\pm 25$  mV quindi si è scelto di operare in ambiente acido tramite aggiunta di  $HNO_3$  diluito. Tuttavia, è noto<sup>15</sup> che a pH elevati, le particelle colloidali possono essere peptizzate da  $OH^-$  (tale stato di dispersione promuove la velocità di deposizione) inducendo un'inversione di segno della carica. È questa la motivazione che ha indotto a lavorare in ambiente acquoso anche con deposizioni anodiche, nonostante il ridotto valore del potenziale  $\zeta$ .

I potenziali sono stati fatti variare da 25 a 100 V poiché, anche se l'acqua possiede un'elevata costante dielettrica, la velocità di deposizione e la resa sono minori rispetto al processo in solventi organici. I potenziali più bassi riducono la decomposizione elettrolitica dell' $H_2O$  ma offrono ridotte velocità di deposizione al contrario di quelli elevati.

Per poter ottenere velocità di deposizione adeguate si è deciso di applicare potenziali di 50 e 75 V, mantenendo la distanza fra gli elettrodi pari a 3 cm. In queste condizioni, sia in caso di deposizione anodica sia catodica, i depositi ottenuti presentavano le caratteristiche proprie di un deposito elettroforetico formato in ambiente acquoso ovvero sia elevata porosità residua derivante dall'elettrolisi dell'acqua agli elettrodi, fessurazione e spessore disuniforme.

Dal momento che la qualità scadente di questi depositi non rispondeva alle specifiche di prodotto richieste per questa ricerca si è abbandonata la sperimentazione in ambiente acquoso e si è proceduto in quello organico.

### 3.4 Le materie prime

#### 3.4.1 Le polveri

In vista di un'applicazione industriale, si è optato per l'utilizzo di polveri commerciali (Mel Chemicals, England) di YSZ, zirconia stabilizzata nella forma cubica con aggiunta di ittria.

Al fine di operare un raffronto fra le caratteristiche delle polveri si è preparata in laboratorio per co-precipitazione una polvere YSZ al 12% molare in ittria, ottenuta a partire da una soluzione acquosa di cloruri di Y e Zr e addizione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  fino a pH 8.

Per identificare le polveri usate durante questa tesi di dottorato si fa riferimento alle seguenti sigle:

- Polvere commerciale Mel Chemicals (England) indicata con  $\text{YSZ}_{\text{MC}}$
- Polvere sintetizzata tramite coprecipitazione indicata con  $\text{YSZ}_{\text{CO}}$ .

#### 3.4.2 Polvere $\text{YSZ}_{\text{MC}}$

La polvere commerciale Mel Chemicals, indicata dal produttore come MELox8Y, presenta le caratteristiche mostrate in Tabella 3.2.

**Tabella 3.2** Caratteristiche della polvere  $\text{YSZ}_{\text{MC}}$ <sup>249</sup>

% in peso di $\text{Y}_2\text{O}_3$	13-16
% in peso delle impurità	0.01 $\text{SiO}_2$ 0.01 $\text{TiO}_2$ 0.005 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.05 $\text{SO}_3$
Diametro medio delle particelle ( $\mu\text{m}$ )	0.5
Taglia media dei grani ( $\mu\text{m}$ )	0.1-1
Fase presente	cubica
Temperatura di sinterizzazione ( $^\circ\text{C}$ )	1450-1500
Superficie specifica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	8.0

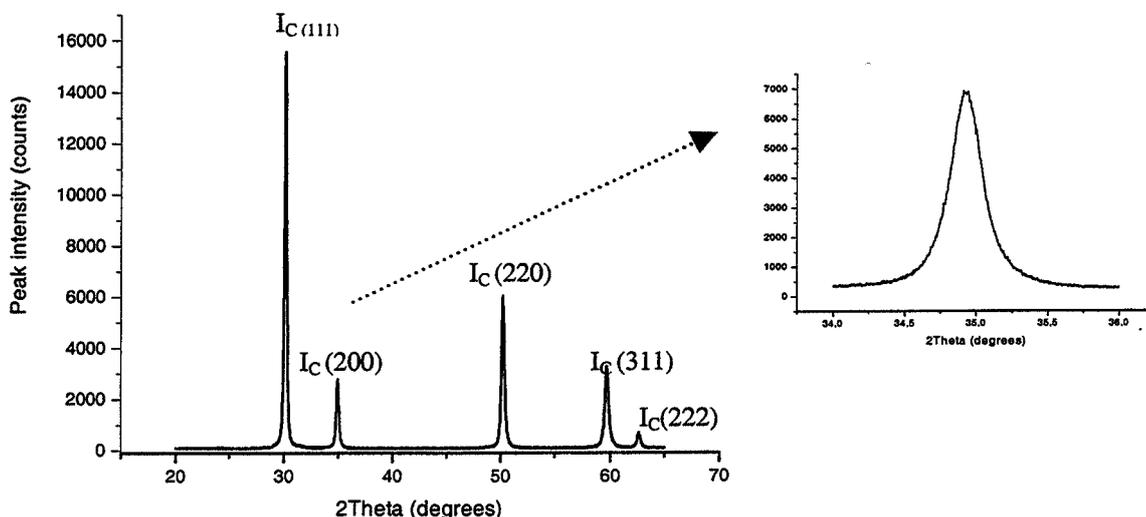
La  $\text{YSZ}_{\text{MC}}$  è caratterizzata mediante:

- Distribuzione granulometrica
- Diffrazione di Raggi X
- Microscopia a scansione SEM
- Spettrometria di impedenza

L'analisi granulometrica, condotta tramite un granulometro laser Malvern 3600D, non ha permesso di confermare il diametro medio delle particelle, in quanto inferiore al limite di rivelabilità dello strumento (2-500 $\mu\text{m}$ ).

La diffrazione di Raggi X è stata condotta nel range fra 20 e 65  $^\circ 2\theta$  e con scansioni lente (1000s/ $^\circ 2\theta$ ) nell'intervallo 33.5 and 36.5  $^\circ 2\theta$  e 49.5 and 51.5  $^\circ 2\theta$ . In presenza di fase tetragonale, in questi intervalli appaiono i picchi caratteristici  $I_1$  (110) and  $I_1$  (002) accanto a

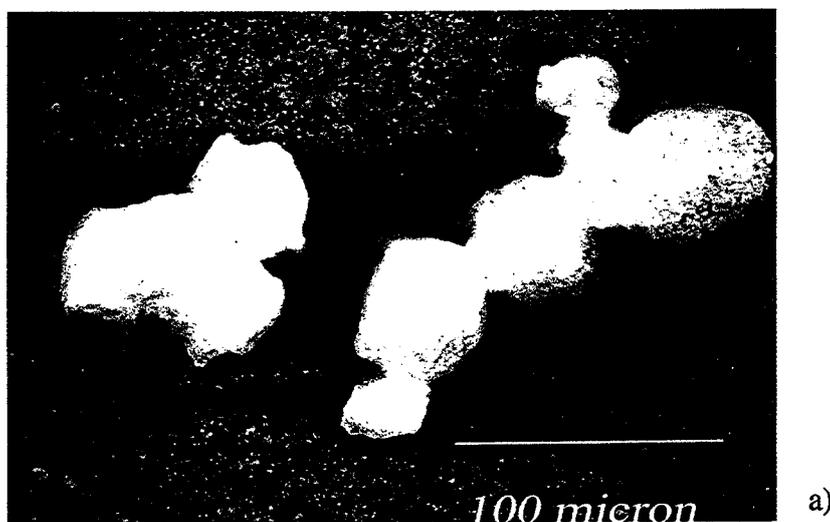
quello  $I_c(200)$  nell'intorno di  $35^\circ 2\theta$  e  $I_t(112)$  and  $I_t(200)$  accanto a  $I_c(220)$  nell'intorno di  $50^\circ 2\theta$ . Sulle polveri tal quali, le analisi condotte nell'intero intervallo e con scansione lenta nel range  $33.5-36.5^\circ 2\theta$  hanno evidenziato la presenza della sola forma cubica come mostrato in Figura 3.12.



**Figura 3.12** Spettro XRD della polvere YSZ<sub>MC</sub> nell'intervallo  $20-65^\circ 2\theta$  e particolare dello spettro a scansione lenta ( $1000s/^\circ 2\theta$ ) nel range  $33.5-36.5^\circ 2\theta$

Le analisi condotte tramite microscopia a scansione (*Scanning Electron Microscopy*; Hitachi S2300) hanno evidenziato che la polvere tal quale (Figura 3.13 (a)) quando viene dispersa nel mezzo organico, si aggrega formando agglomerati di dimensione pari a circa  $45\ \mu\text{m}$ ; a ingrandimenti maggiori ( $5000\times$ ) si evidenzia come tali agglomerati siano formati da ammassi di particelle submicroniche (Figura 3.13 (b)).

L'azione disagglomerante del *ball milling* é chiaramente visibile in Figura 3.13 (c); gli agglomerati possiedono ora dimensione pari a circa  $1\ \mu\text{m}$  (ricordiamo che il diametro medio degli agglomerati dichiarato dal produttore é  $0.5\ \mu\text{m}$ ).



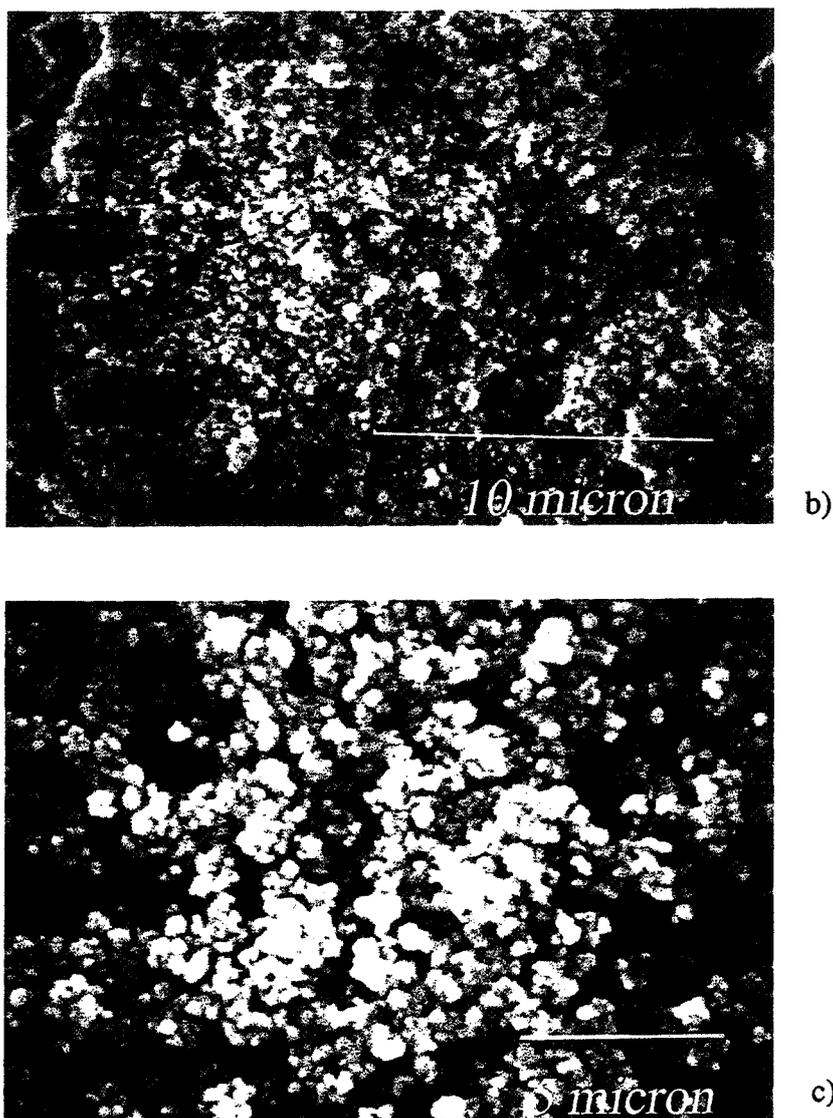


Figura 3.13 Micrografie SEM della polvere  $YSZ_{MC}$  tal quale, prima (a,b) e dopo (c) ball milling

Le pastiglie, formate per pressatura uniassiale a 300MPa e sottoposte a trattamento termico a 1550°C, sono state analizzate con Spettroscopia d'Impedenza (Hewlett Packard 4192A) per determinarne la conduttività ionica del pezzo massivo nell'ottica di un successivo confronto con i film depositati via EPD.

La retta di Arrhenius, mostrata in Figura 3.14, permette di estrapolare la conduttività a 1000°C pari a  $0.155S.cm^{-1}$  mentre l'energia di attivazione è 1.11 eV. Entrambi i dati sono in accordo con quelli presenti in letteratura<sup>(232,250,251)</sup>.

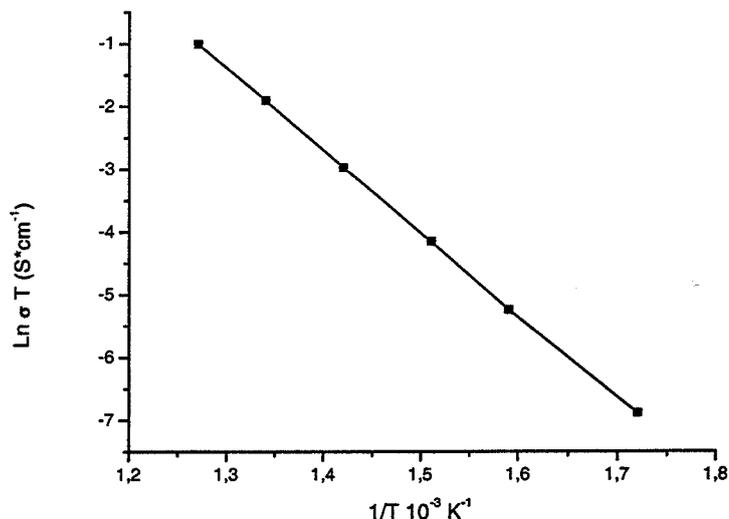


Figura 3.14 Retta di Arrhenius per una pastiglia YSZ<sub>MC</sub> trattata a 1550°C.

3.4.2 Preparazione laboratoriale di polvere per coprecipitazione

Le polvere YSZ<sub>SG</sub> è stata preparata tramite drogaggio con il 12% molare di ittria tramite coprecipitazione del gel misto Zr(OH)<sub>4</sub>+ Y(OH)<sub>3</sub> ottenuto dalla reazione fra i cloruri di Zr e Y e NH<sub>4</sub>OH (4N). L'aggiunta della soluzione basica è effettuata tramite gocciolamento a velocità controllata fino ad un pH finale di 8.

Il precipitato viene successivamente sottoposto a 6 lavaggi, per eliminare eventuali residui della precipitazione, di cui 4 con acqua distillata e 2 con etanolo assoluto per promuovere la formazione di aggregati dolci, ed è infine essiccato in stufa a 105°C. Le polveri così ottenute sono macinate in mulino planetario per 4h.

Anche in questo caso la diffrazione di Raggi X condotta sempre con scansione nell'intervallo 33.5 e 36.5 °2θ, non, ha evidenziato alcun sdoppiamento dei picchi e quindi la polvere è cubica.

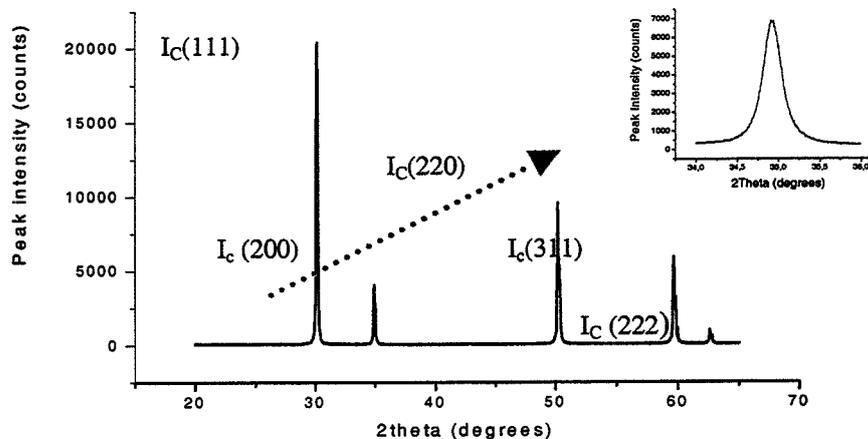


Figura 3.15 XRD della polvere YSZ<sub>CO</sub> a) tra 20-65°2θ b) tra 33.5-36.5°2θ con scansione lenta(1000s/(°2θ))

### **3.5 Conclusioni**

In questo capitolo si è affrontata la messa a punto di un impianto laboratoriale per la deposizione elettroforetica di polveri ceramiche su supporti conduttori od isolanti.

Per testare l'applicabilità dell'impianto elettroforetico si è, inizialmente, operato con polveri di mullite, le cui condizioni di stabilità della sospensione erano già note.

L'impianto è, essenzialmente, costituito da una vasca in vetro contenente la sospensione da depositare, dai due elettrodi, posti a distanza fissa e dal generatore di corrente.

A questo sistema si è aggiunta una pompa ad acqua che permette il ricircolo della sospensione senza provocare turbolenze dannose per l'efficienza della deposizione.

L'area dell'elettrodo di deposizione viene mantenuta pari al 50% circa di quella del controlettrodo per evitare di incorrere nel cosiddetto effetto "edge" ossia la formazione di un deposito a cornice.

I substrati isolanti sono resi conduttori mediante l'interposizione di un film a base di Au o di grafite. In quest'ultimo caso, si migliora non tanto la conduttività del substrato, quanto l'omogeneità del campo elettrico efficace che risulta essere più uniforme e fornire depositi meno rugosi e compatti.

Dopo aver ottimizzato i parametri di deposizione per le polveri di mullite, si è proceduto alla deposizione di polveri di zirconia ittrata. Date le finalità degli strati di YSZ (per applicazione come elettrolita solido nelle SOFC o nei sensori di gas) si è preferito operare in un mezzo organico che garantisce una migliore qualità superficiale. Prove condotte in mezzo acquoso hanno comunque avallato questa scelta, in quanto i depositi ottenuti erano scarsamente omogenei e porosi a causa della decomposizione elettrolitica dell'acqua.

La necessaria carica superficiale è stata indotta dall'aggiunta di iodio. In questo caso, si liberano ioni  $H^+$  che si adsorbono sulle particelle conferendo loro carica positiva e permettendo la migrazione verso il catodo.

Sono stati valutati ed ottimizzati i parametri legati alla sospensione quali concentrazione delle polveri e dell'additivo e stabilizzazione della sospensione.

In vista di un'applicazione industriale si è optato per l'uso di polveri commerciali che sono state caratterizzate mediante diffrazione di RX, microscopia a scansione, spettroscopia di impedenza e granulometria. Si sono, altresì, caratterizzate polveri sintetizzate in laboratorio da utilizzarsi come confronto con la polvere commerciale.

### **3.5 Conclusions**

Dans ce chapitre, nous avons entrepris la mise à point d'un appareillage de laboratoire pour le dépôt par électrophorèse de poudres céramiques sur des supports conducteurs ou isolants.

Dans la phase de validation de l'appareillage, nous avons d'abord réalisé des dépôts de poudres de mullite pour lesquelles les conditions de stabilité de la suspension étaient déjà connues.

L'appareillage est essentiellement constitué d'un récipient en verre contenant la suspension à déposer, les deux électrodes placées à distance fixe et le générateur de courant.

À ce système nous avons ajouté une pompe à eau qui permet de faire circuler la suspension sans provoquer des turbulences nuisibles à l'efficacité du procédé.

La surface de l'électrode où se fait le dépôt est maintenue égale au 50% environ de celle de la contre-électrode afin d'éviter l'effet dénommé "edge" c'est-à-dire, la formation d'une zone de moins bonne qualité sous forme d'un cadre à la périphérie du dépôt.

Les substrats isolants sont rendus conducteurs pour interposition d'une couche d'or ou de graphite. Dans ce dernier cas, on améliore aussi bien la conductivité du substrat que

l'homogénéité du champ électrique efficace qui devient plus uniforme et capable de produire des dépôts lisses et compacts.

Après avoir optimisé les paramètres du dépôt pour les poudres mullite, nous avons transposé la technique à la zircone dopée à l'yttrine.

Compte tenu de la qualité exigée pour l'application visée de ces couches, à savoir comme électrolyte solide dans les SOFC ou dans les capteurs de gaz, nous avons délibérément choisi d'employer un milieu organique comme dispersant qui garantit une meilleure qualité superficielle des dépôts. Des essais conduits en milieu aqueux ont validé ce choix puisque les dépôts obtenus alors n'étaient pas homogènes car très poreux en raison de la décomposition électrolytique de l'eau.

Dans le procédé EPD requiert que des charges électrostatiques soient présentes en surface des particules à déposer. Dans notre cas, ces charges superficielles sont induites en ajoutant de l'iode à la suspension. Que le milieu organique soit de l'acétone ou de l'éthanol, des ions  $H^+$  sont libérés qui s'adsorbent sur les particules leur conférant des charges positives les faisant migrer vers la cathode.

Les paramètres liés à la suspension tels que la concentration des poudres et de l'additif, les moyens de dispersion (ultra-sons, 'ball-milling'), ont été évalués et optimisés vis-à-vis de la stabilisation de la suspension.

En vue d'une application industrielle, nous avons opté l'emploi de poudres commerciales qui ont été caractérisées par diffraction de rayons X, microscopie à balayage, spectroscopie d'impédance et de granulométrie.

En plus, des poudres synthétisées en laboratoire ont été utilisées en vue d'une comparaison avec la poudre commerciale.

## Capitolo 4/Chapitre 4

### **Depositi elettroforetici di YSZ: relazione fra parametri operativi, microstruttura e proprietà elettriche/ Couches électrophorétiques de YSZ: relation entre les paramètres opérationnels, la microstructure et les propriétés électriques**

#### **4.1 Introduzione**

La deposizione elettroforetica è una tecnica estremamente versatile e potenziale ma richiede l'ottimizzazione dei diversi parametri operativi concernenti sia la preparazione della sospensione sia la deposizione vera e propria.

Nel capitolo 3 si è discusso dell'ottimizzazione dei parametri legati alla sospensione, quali, concentrazione delle polveri, additivi e mezzi di stabilizzazione ed omogenizzazione.

Questo capitolo è dedicato alla caratterizzazione degli strati elettroforetici di zirconia ittria e si suddivide in due parti: la prima dedicata allo studio microstrutturale e la seconda allo studio delle proprietà elettriche.

Nella prima parte del capitolo verranno trattati dettagliatamente gli effetti di quei parametri definiti "elettrici" nel Capitolo 1.3.4 (potenziale applicato, tempo, superficie attiva dell'elettrodo), dal punto di vista "elettroforetico" e da quello microstrutturale pre- e post-trattamento termico a 1200°C. Tutte le prove sono state ripetute tre volte per valutare la riproducibilità dei dati, i valori riportati ne sono una media.

La seconda parte è, invece, dedicata allo studio delle proprietà elettriche mediante la Spettroscopia di Impedenza, trattata nel Capitolo 2. Tale studio è stato condotto nell'ambito della co-tutela di tesi di Dottorato presso i laboratori del centro SPIN dell'Ecole des Mines de St.Etienne (France). La seconda parte mostra, quindi, come si è condotta la caratterizzazione elettrica, dettagliando la messa a punto del sistema di misura ed infine mostrando l'applicazione al caso reale dei depositi elettroforetici.

Per consentire, inoltre, un raffronto fra le caratteristiche dei depositi ottenuti elettroforeticamente e quelle dei depositi ottenuti con altre tecniche, si è scelto, di depositare dei films di YSZ tramite la serigrafia (discussa nell'Appendice B).

### 4.1 Introduction

La deposizione elettroforetica è una tecnica molto eclettica e che possiede molto applicazioni potenziali ma tuttavia, essa richiede l'ottimizzazione di differenti parametri operazionali per la preparazione della sospensione e la sua deposizione.

Il Capitolo 3 è dedicato all'ottimizzazione dei parametri legati alla sospensione, come la concentrazione delle polveri e degli additivi così come i mezzi di stabilizzazione e di omogeneizzazione.

In questo capitolo, formato da due parti: la prima dedicata allo studio microstrutturale e la seconda alle proprietà elettriche, le couche elettroforetiche di YSZ sono caratterizzate.

Nella prima parte di questo capitolo gli effetti dei parametri che si sono definiti «elettrici» nel Capitolo 1, paragrafo 3.4 (potenziale, tempo, superficie attiva dell'elettrodo) sono analizzati da un punto di vista «elettroforetico» e microstrutturale pre e post-trattamento termico a 1200°C. Tutti gli esperimenti sono stati ripetuti tre volte per valutare la riproducibilità dei dati, i valori riportati nei differenti grafici sono una media.

La seconda parte, al contrario, è dedicata allo studio delle proprietà elettriche con la Spettroscopia d'Impedenza, che si è trattata nel Capitolo 2. Questo lavoro è stato condotto nel quadro della co-tutela di tesi di dottorato con il laboratorio del gruppo SPIN dell'École des Mines di Saint-Etienne (Francia).

Questa parte mostra come è stata condotta la caratterizzazione elettrica, dettagliando la messa a punto del sistema di misura e infine, illustrando l'applicazione al caso reale delle couche elettroforetiche.

Con lo scopo di confrontare le caratteristiche dei depositi ottenuti per deposizione elettroforetica con quelle dei depositi ottenuti con altre tecniche, si è deciso di depositare delle couche di YSZ per serigrafia (Annexe B).

### 4.2 Effetto del potenziale applicato

Il campo elettrico, al quale la sospensione è soggetta, è espresso dall'equazione (4.1):

$$E=V/d \quad [4.1]$$

dove  $E$  rappresenta il campo elettrico efficace (V/cm),  $V$  il potenziale applicato (Volt) e  $d$  (cm) la distanza fra gli elettrodi.

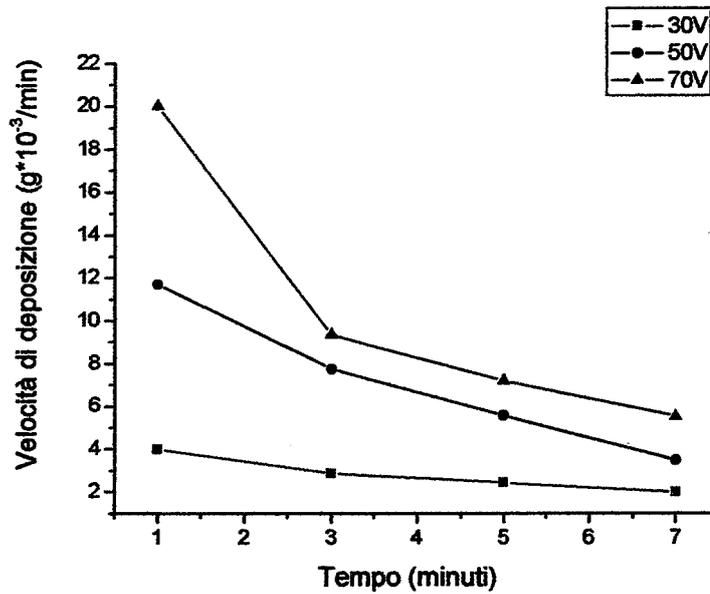
In questo lavoro di tesi si è scelto di lavorare a distanza degli elettrodi costante e pari a 2 cm.

Sono stati applicati potenziali di 30, 50 e 70 Volt, mantenendo costanti gli altri parametri espressi nella (1.30), per valutare l'effetto dell'intensità del campo elettrico sulle caratteristiche e sulla microstruttura dei depositi EPD.

È stato verificato che l'applicazione di diversi potenziali elettrici è praticamente influente sulla qualità del deposito. Tale effetto è spiegabile considerando che l'entità del campo elettrico si riflette sulla velocità di deposizione, indicata con  $v$  (Figura 3.1) secondo l'equazione (4.2):

$$v=\mu \cdot E \quad [4.2]$$

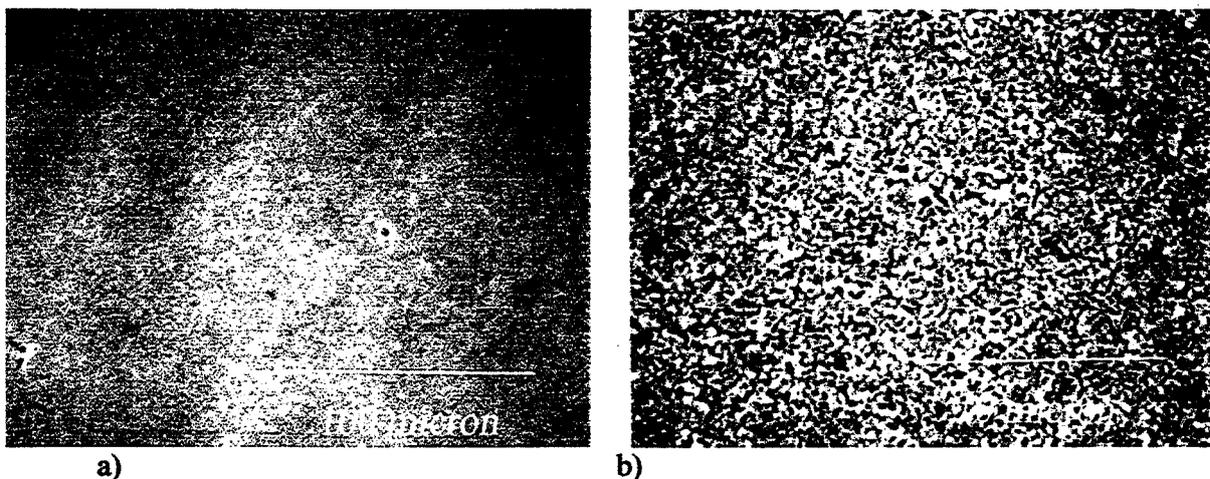
Di conseguenza, si modifica la massa depositata e lo spessore del deposito, ma non la microstruttura.



**Figura 4.1** Effetto del potenziale applicato sulla velocità di deposizione in funzione del tempo per depositi crudi ottenuti con una superficie attiva pari a 10 cm<sup>2</sup>

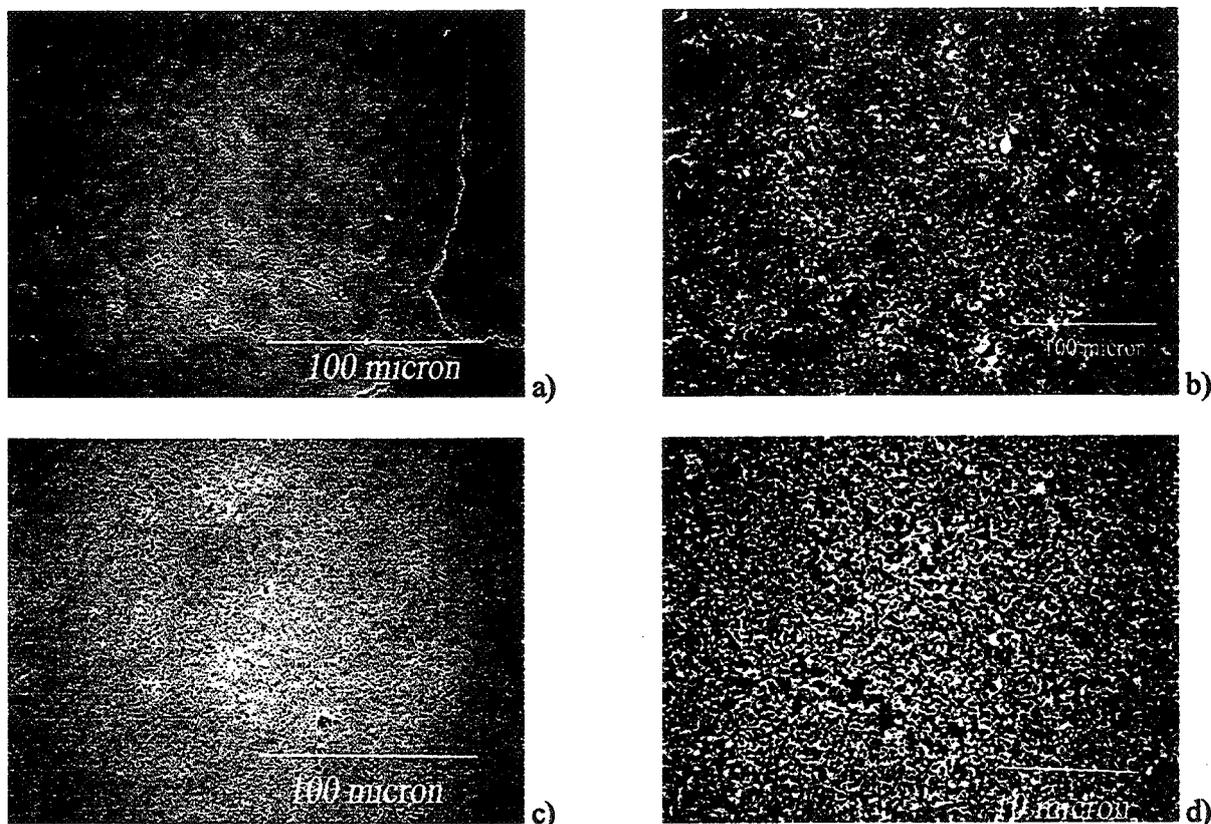
Si può inoltre, osservare che: potenziali minori inducono ridotte cadute ohmiche, che si traducono in velocità di deposizione quasi costanti, contrariamente a quanto accade per potenziali elevati. Il valore di potenziale ideale è, quindi, quello che garantisce una velocità di deposizione costante ma elevata: purtroppo queste due prerogative sono in opposizione fra loro.

In Figura 4.2 (a-b) si mostrano le micrografie SEM di un deposito EPD crudo ottenuto applicando, per tre minuti, un potenziale di 50 Volt. A più elevati ingrandimenti (b) si nota una porosità di dimensioni submicroniche uniformemente distribuita. Nel complesso, il deposito appare omogeneo. Morfologie analoghe sono state osservate per i depositi ottenuti a 30 e 70 Volt.



**Figura 4.2** Micrografie SEM a diversi ingrandimenti 500x (a) e 5000x(b) di un deposito verde EPD ottenuto applicando per tre minuti 50 Volt

Dopo trattamento termico a 1200°C per 1 ora (salita 1°C/min e discesa 2°C/min) i campioni non si modificano sostanzialmente, anche se si nota un leggero incremento della porosità indotta dal ritiro del ceramico in fase di incipiente sinterizzazione. In Figura 4.3 sono mostrate le micrografie SEM dei rivestimenti prodotti a 50 e 70 V dopo calcinazione a 1200°C.



**Figura 4.3** Micrografie SEM diversi ingrandimenti 500x (a-c) e 3000x(b-d) di depositi EPD ottenuti applicando per tre minuti 50(a-b) e 70(c-d) dopo trattamento termico

Aumentando il potenziale, pur mantenendo costanti gli altri parametri, aumenta la resa, come previsto dall'equazione di Hamaker (cfr. 1.29-1.30). In Figura 4.4 tale effetto è evidenziato sulla massa depositata sia a crudo sia dopo trattamento termico. Il trattamento termico induce una riduzione media della massa del 30-40% dovuta alla decomposizione termica e vaporizzazione dei componenti organici.

L'effetto del potenziale sulla resa segue, in entrambi i casi, molto fedelmente l'equazione di Hamaker.

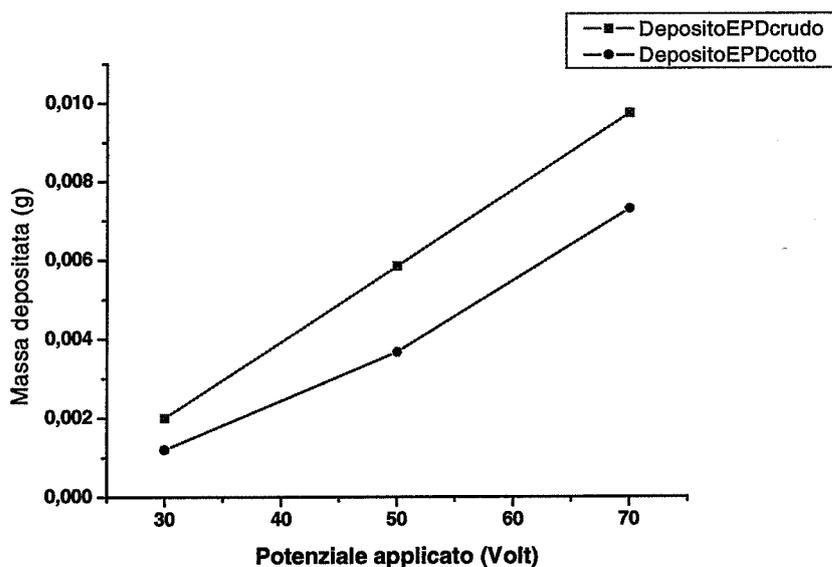


Figura 4.4 Effetto del potenziale applicato sulla massa depositata a parità di superficie attiva di deposizione (5 cm<sup>2</sup>) e di tempo (1 minuto)

L'aumento della resa si riflette nel contemporaneo aumento dello spessore come mostrato in Figura 4.5. La microstruttura è nuovamente omogenea e non influenzata dalle condizioni di deposizione; tuttavia depositi con spessore (e/o resa) elevato presentano sovente delle fessurazioni. Al contrario se si adottano bassi potenziali di deposizione, il deposito appare lacunoso e scarsamente uniforme.

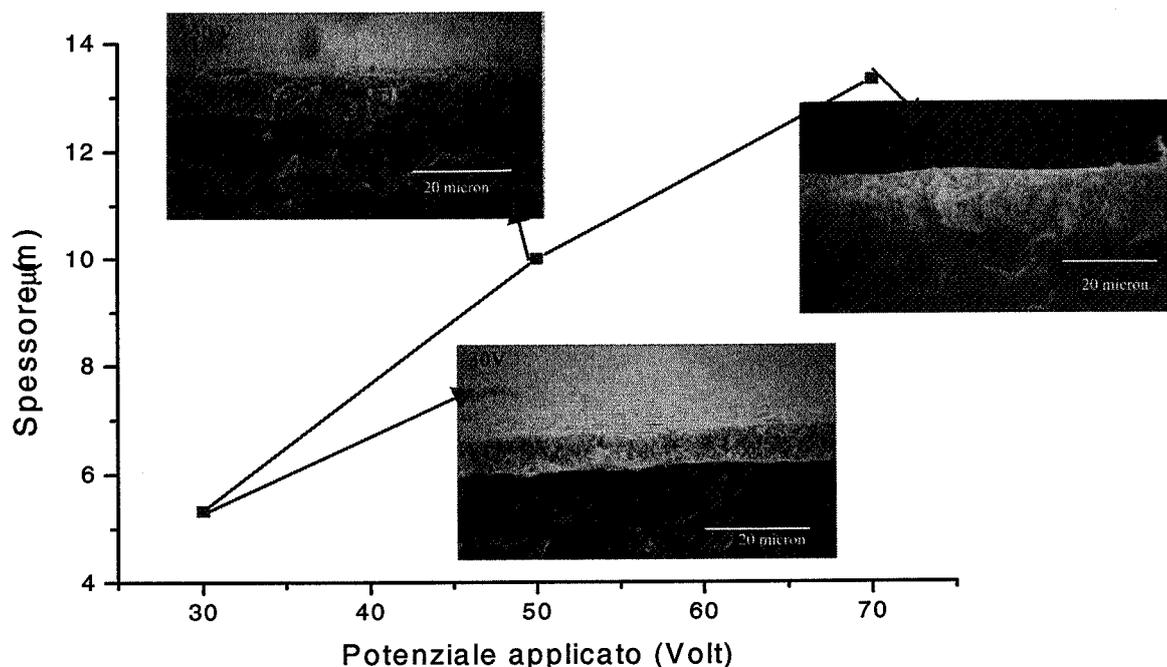


Figura 4.5 Effetto del potenziale applicato sullo spessore (tempi di deposizione pari a 5 minuti, una superficie attiva di deposizione di 15 cm<sup>2</sup>, dopo trattamento termico a 1200°C. Le immagini SEM si riferiscono alle corrispondenti sezioni trasversali dei depositi.

### 4.3 Effetto del tempo di deposizione

La valutazione del parametro operativo tempo è stata condotta variando da 1 a 7 minuti il tempo di deposizione e determinando, anche in questo caso, la resa e lo spessore.

L'equazione di Hamaker presuppone una correlazione lineare che non si verifica nella realtà, per due motivi. Il primo riguarda il tempo di deposizione. Aumentando il tempo, i depositi diventano più spessi e, di conseguenza, facilmente fessurabili e difficilmente maneggiabili. Il secondo è la diminuzione della velocità di deposizione in funzione del tempo, come mostrato nella Figura 4.6.

Tale effetto può essere imputato all'aumento di resistività del sistema in quanto il deposito possiede, generalmente, resistività maggiore rispetto alla sospensione<sup>56</sup>. L'aumento della resistività totale del sistema riduce l'intensità di corrente che fluisce e, quindi, limita il moto delle particelle, come espresso nella sezione 1.3.3.

Nella Figura 4.6 si mostra l'andamento della velocità di deposizione a 30, 50 e 70 V per i tempi di deposizione studiati. Si nota come, a tempi ridotti, ossia pari a 1 minuto, l'aumento di velocità di deposizione è lineare con l'aumento del valore del potenziale applicato; al crescere del tempo, il sistema diventa sempre più resistivo e l'aumento di velocità molto più contenuto.

Un'ulteriore considerazione può esser fatta osservando la Figura 4.6. Per potenziali elevati che, come indicato nel Capitolo 4.2 provocano maggiori cadute ohmiche, la diminuzione di velocità è ovviamente più marcata.

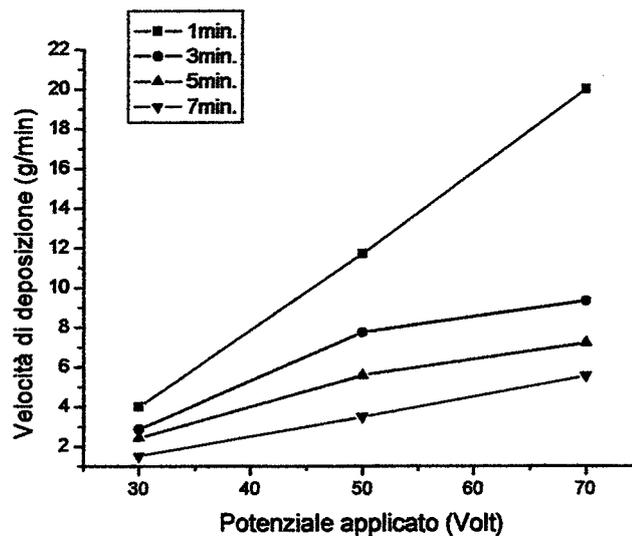


Figura 4.6 Effetto del tempo di deposizione sulla velocità di deposizione, per depositi ottenuti con la stessa superficie attiva (10cm<sup>2</sup>)

Il fattore tempo influenza la resa, come ipotizzato nell'equazione di Hamaker. Tuttavia il previsto andamento lineare non si verifica proprio perché la velocità non rimane costante durante la deposizione. Tale effetto è ancor più rilevante per i potenziali di 50 e 70 Volt che, come indicato nella Figura 4.1, presentano una marcata riduzione della velocità di deposizione.

La Figura 4.7 mostra l'effetto del tempo sulla resa a crudo e su un deposito trattato termicamente, dopo deposizione a diversi potenziali ma con la stessa superficie attiva.

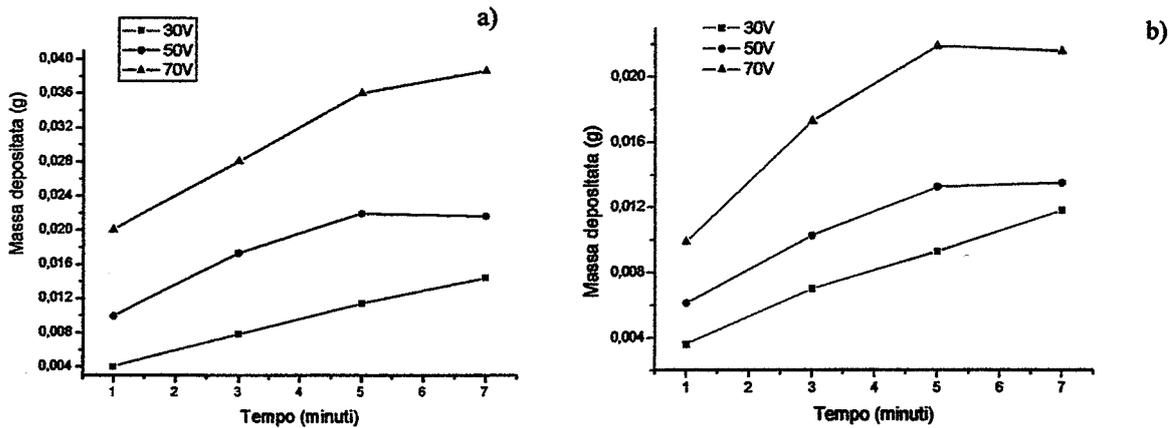


Figura 4.7 Masse depositata in funzione del tempo per depositi ottenuti a differenti potenziali ma con la stessa superficie attiva ( $10\text{cm}^2$ ) a) deposito crudo b) deposito trattato termicamente

L'aumento del tempo di deposizione ha, altresì, effetto sullo spessore, provocandone l'aumento, come si può vedere nella Figura 4.8. Nella Figura 4.9 sono proposte, per un potenziale pari a 70 V le micrografie SEM delle sezioni trasversali ai vari tempi di deposizione. Confrontando le Figure 4.7 e 4.8 si nota come nell'intervallo di tempo da 1 a 5 minuti si verifichi, sia in termini di resa, sia in termini di spessore l'andamento più costante.

Si può aggiungere che, per il potenziale pari a 50 V, scelto sulla base delle considerazioni fatte nella sezione 4.1, il tempo di deposizione ottimale è stato individuato corrispondente all'intervallo di 3-5 minuti.

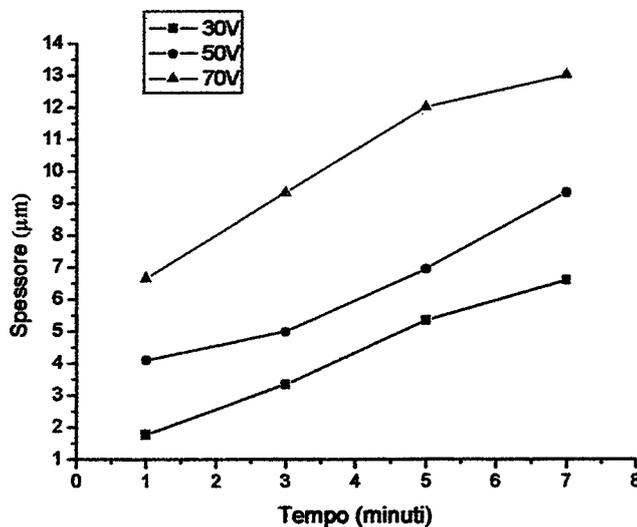
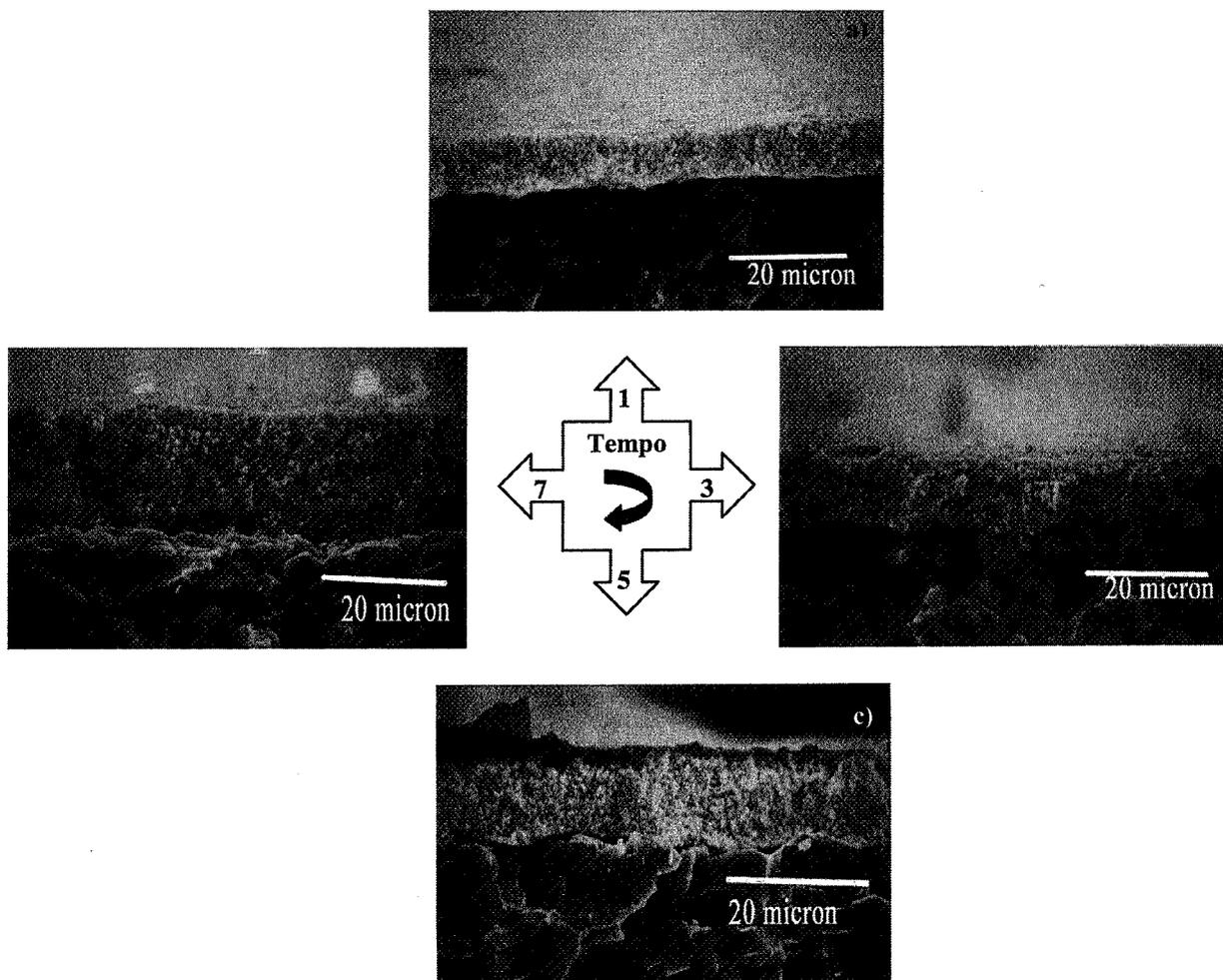


Figura 4.8 Variazione dello spessore in funzione del tempo per depositi EPD ottenuti con la stessa superficie attiva ( $15\text{cm}^2$ )



**Figura 4.9** Micrografie SEM (sezioni trasversali) di depositi EPD ottenuti a 70 V con la stessa superficie attiva ( $15\text{ cm}^2$ ) (a) 1 minuto (b) 3 minuti (c) 5 minuti (d) 7 minuti

#### **4.4 Effetto elettrodo di deposizione**

##### **4.4.1 Effetto della superficie di deposizione**

Nell'equazione di Hamaker (cfr.1.29) compare il parametro  $S$ , ossia l'area attiva dell'elettrodo di deposizione. Per valutare la sua influenza si sono studiati tre differenti aree pari, rispettivamente a 5, 10 e  $15\text{ cm}^2$ .

In Figura 4.10 si mostrano, solo, per semplicità, le velocità di deposizione relative ai depositi sottoposti a trattamento termico, ottenute per i tre potenziali studiati.

La Figura 4.10 permette di evidenziare come dal punto di vista "elettroforetico" l'entità dell' area di deposizione può considerarsi ininfluenza poiché ad ogni aumento di superficie attiva corrisponde un aumento proporzionale della resa, quindi normalizzando la resa alla superficie, le differenze di velocità sono da attribuire solo al diverso potenziale applicato. Infatti, è possibile distinguere tre gruppi che possiedono l'andamento caratteristico del potenziale (cfr. paragrafo 4.2).

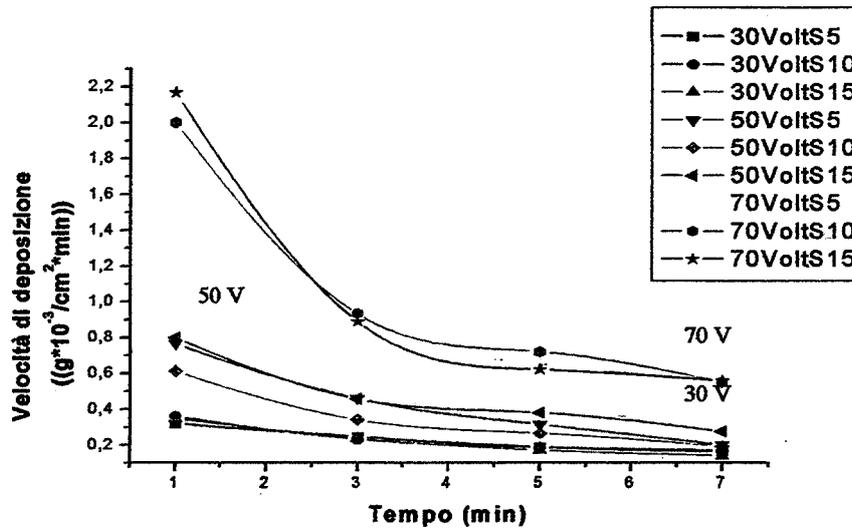


Figura 4.10 Variazione della velocità di deposizione per i tre potenziali studiati

Dal punto di vista della qualità superficiale, invece, bisogna far notare che aree ridotte, soprattutto nel caso di potenziali elevati, inducono rese eccessive dando origine a depositi troppo spessi mentre, a potenziali minori, quale 30 Volt, si ottengono depositi a maggiore uniformità. E' chiaro, invece, che l'abbinamento potenziali ridotti e superfici estese comporta sovente il mancato rivestimento di tutta la superficie, soprattutto se i tempi di deposizione sono inferiori ai tre minuti.

Infatti, per i campioni ottenuti abbinando 30 V e 5 cm<sup>2</sup>, i depositi presentavano uno spessore non uniforme e difficilmente misurabile. Tale effetto é stato riscontrato anche nei campioni ottenuti a 30V-10 cm<sup>2</sup>, con tempi di deposizione pari a 1-3 minuti.

Nella Figura 4.11 si mostrano gli spessori ottenuti per i potenziali 70 e 50 V ((a) e (b), rispettivamente) in funzione delle aree di deposizione. La relazione (4.2) lega lo spessore alla resa ed alla superficie di deposizione:

$$\rho = m / (d * S) \tag{4.2}$$

dove  $\rho$  é lo spessore espresso in  $\mu\text{m}$ ,  $m$  la massa depositata espressa in grammi,  $d$  la densità del materiale ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $S$  é la superficie attiva dell'elettrodo di deposizione ( $\text{cm}^2$ ).

Considerando la densità del materiale come costante, si può assumere che lo spessore non debba variare all'aumentare della superficie e ciò può esser spiegato considerando che, anche se l'aumento della superficie attiva comporta l'aumento della resa ( cfr.1.30), il rapporto resa/area rimane pressocché costante come si evince dal riquadro della Figura 4.11.

Per quanto riguarda il potenziale pari a 30 V é stato possibile valutare lo spessore solo sui campioni ottenuti con area di deposizione pari a 15 cm<sup>2</sup> e su alcuni campioni ottenuti a 10 cm<sup>2</sup>.

Come é possibile evidenziare dalla Figura 4.11 lo spessore può esser considerato costante al variare dell'entità della superficie attiva, quindi, il valore di spessore determinato per i campioni ottenuti dall'abbinamento 30V-15 cm<sup>2</sup> può esser considerato valido anche per le altre superfici( 5 e 10 cm<sup>2</sup>).

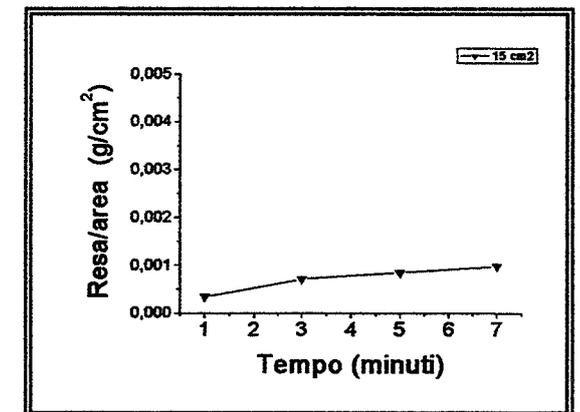
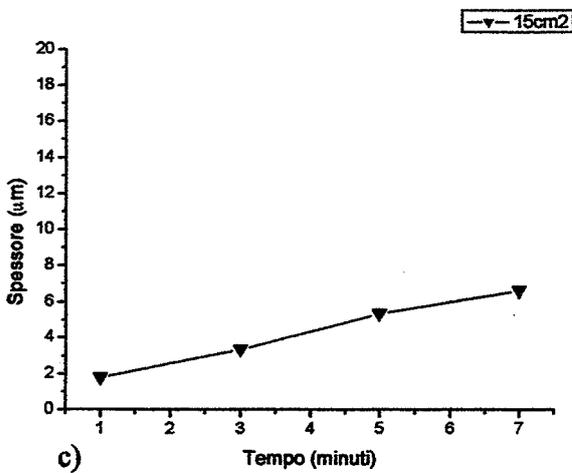
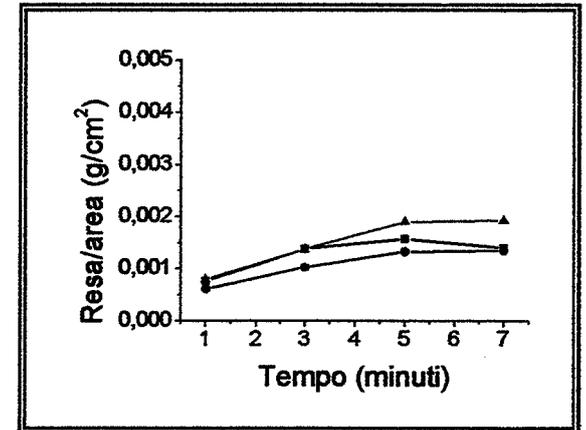
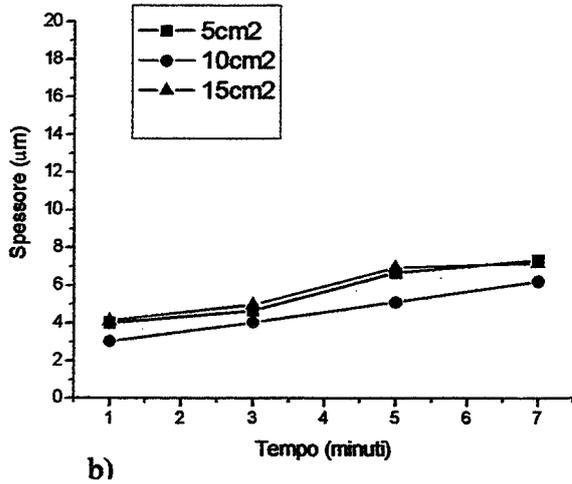
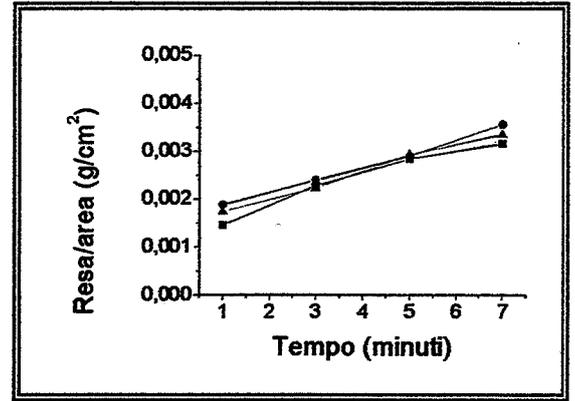
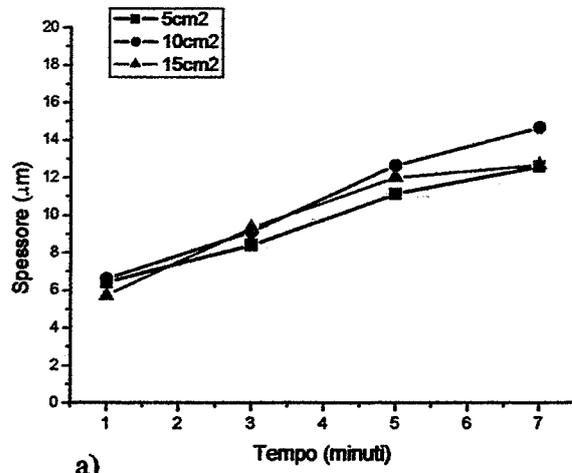


Figura 4.11 Effetto della variazione di superficie attiva sullo spessore misurato dopo trattamento termico a 1200°C  
 a) potenziale applicato pari a 70 V (riquadro rapporto resa/area) b) potenziale applicato pari a 50 V (riquadro rapporto resa/area) c) potenziale applicato pari a 30 V (riquadro rapporto resa/area)

Le sezioni trasversali di depositi EPD, ottenuti a  $S$  variabile e tutti gli altri parametri costanti, mostrate in Figura 4.12 permettono di visualizzare come lo spessore si mantenga costante al variare della superficie attiva di deposizione.

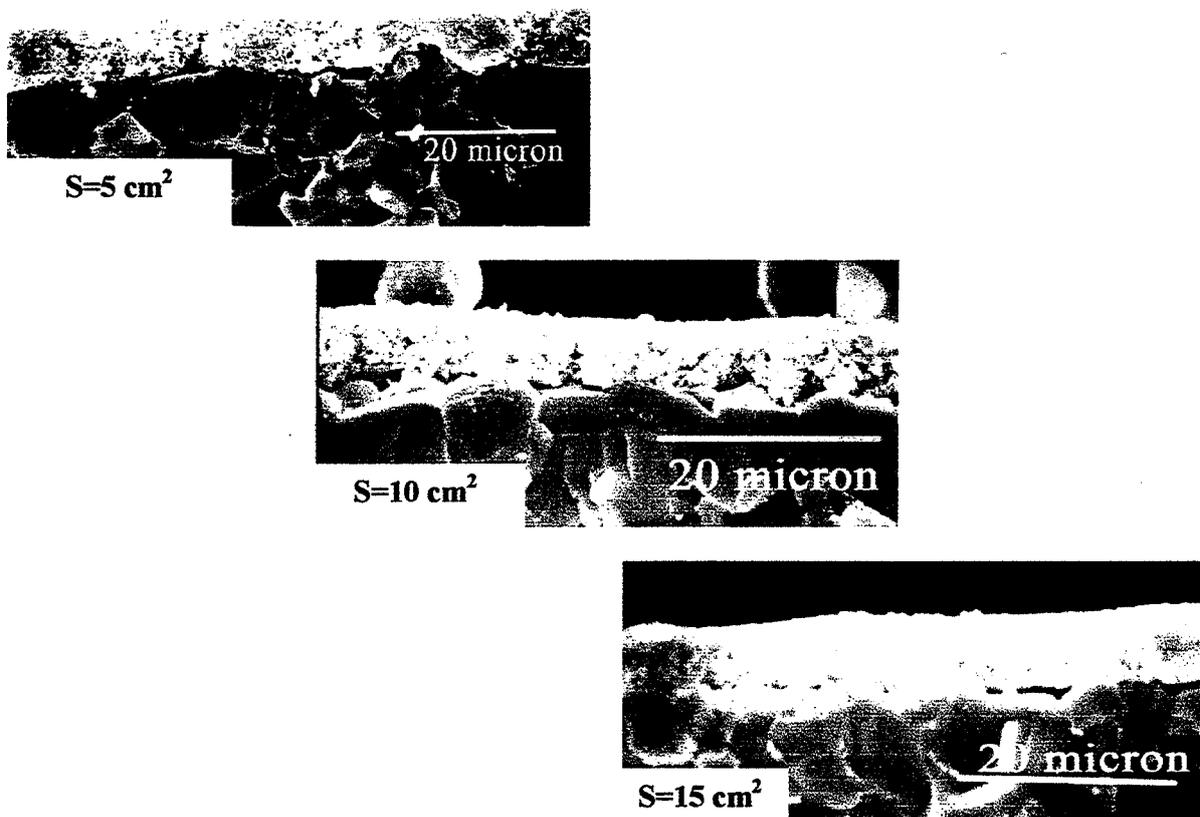


Figura 4.12 Sezioni trasversali di micrografie SEM di depositi EPD ottenuti abbinando 50 V e 3 minuti e variando  $S$

I paragrafi 4.1 e 4.2 hanno evidenziato quali valori in termini, di potenziale e di tempo di deposizione, rispettivamente, siano ottimali. Le osservazioni condotte sul fattore  $S$ , invece, non mettono in evidenza nessun valore preferenziale, nelle condizioni di lavori pari a 50 V e 3-5 minuti.

#### 4.4.2 Effetto della natura del substrato

Per condurre questo studio sono stati preparati dei depositi su un substrato di  $\alpha$ -allumina prerivestito con grafite, al fine di renderlo conduttivo e quindi adatto alla deposizione. Tali campioni possiedono resistenza pari a 1000  $\Omega$  dopo trattamento termico a 300°C (come indicato nel Capitolo 3).

La resistenza del substrato di deposizione influenza l'entità del campo elettrico che subisce la sospensione poiché si riflette sul parametro  $\Delta\Phi$  dell'equazione (1.35), che rappresenta la caduta di potenziale a ciascun elettrodo(V).

Se la resistenza è molto elevata lo sarà anche la caduta ohmica e quindi minore sarà l'effetto del campo elettrico subito, a parità di potenziale applicato.

Per valutare tale effetto sono stati studiati vari materiali: In Figura 4.13 si mostra il diverso andamento della resa e della resistenza per i diversi substrati presi in esame, dove per "Al", si intende una lamina di alluminio, per "grafite" una placchetta grafitica, per "allumina+Pt" dei substrati di  $\alpha$ -allumina prerivestiti con sputtering di Pt e per "allumina+C" i substrati finora utilizzati.

Se il substrato è molto conduttivo, la resa (linea blu) è pressoché identica, all'aumentare della resistenza (linea nera) la resa diminuisce. Ovviamente questo comportamento si riflette sullo spessore.

Su substrati più conduttivi si produrranno, a parità di area, tempo, potenziale e trattamento termico, spessori di deposito più elevati. Ad esempio, nel passaggio da un substrato di  $\alpha$ -allumina prerivestito con grafite ad uno ricoperto di Pt, si ha, a parità di parametri operativi, un incremento dello spessore di circa  $10 \mu\text{m}^{182}$ .

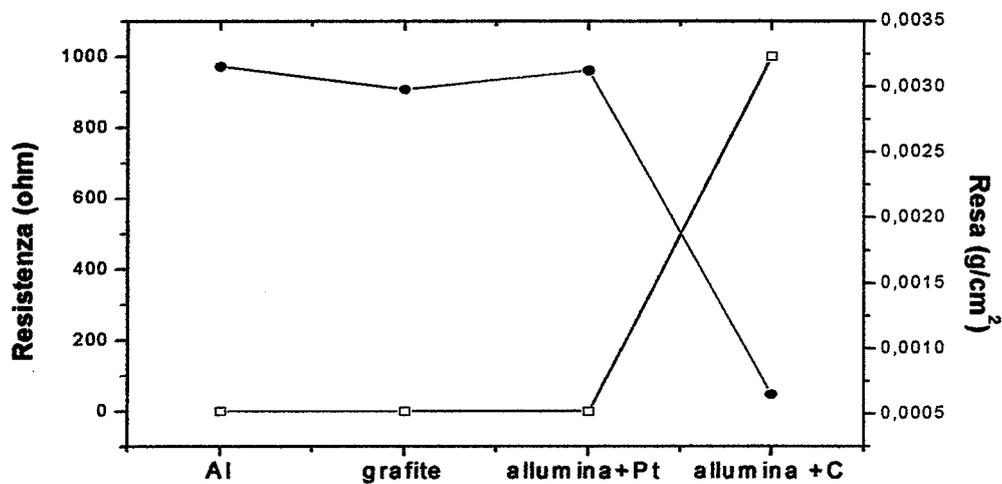


Figura 4.13 Effetto della resistenza di diversi substrati sulla resa di deposizione

#### 4.5 Effetto della temperatura

Il trattamento termico a  $1200^{\circ}\text{C}$  provoca una riduzione dello spessore, come mostrato in Figura 4.1 4, a seguito della densificazione del deposito e dell'eliminazione del film grafitico interposto tra substrato e rivestimento.

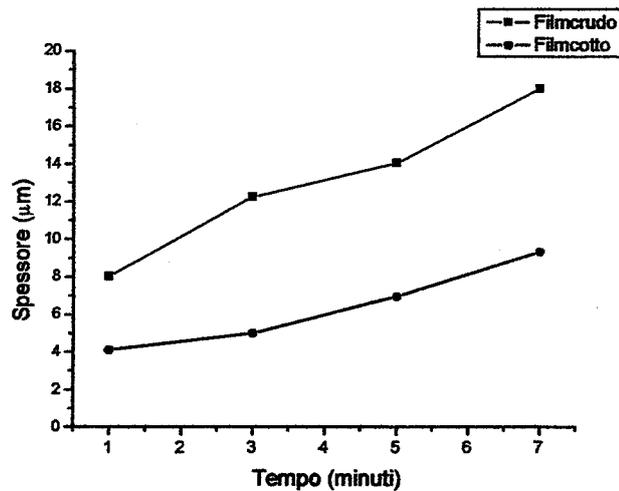


Figura 4.13 Variazione dello spessore del deposito prima e dopo trattamento termico (50 V, 10 cm<sup>2</sup> di superficie attiva)

La contribuzione della grafite allo spessore a crudo é visibile nella Figura 4.14 dove mostra la sezione trasversale di un deposito elettroforetico pre- e post- trattamento termico.

Lo spessore a crudo del deposito non è uniforme contrariamente a quanto accade dopo trattamento termico.

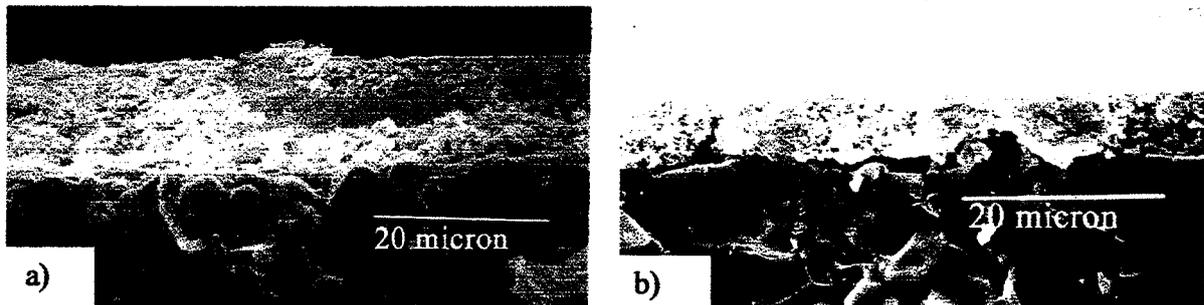


Figura 4.14 Sezioni trasversali di un deposito EPD (50V-5 min)(a) pre (b) post trattamento termico

La densità degli strati EPD può esser calcolata tramite l'equazione (4.2). In Figura 4.15 si mostrano i valori medi per i depositi ottenuti a 30, 50 e 70 V confrontati con il valore di densità teorica. I valori mostrati sono la media delle densità sperimentali calcolate per  $S$  differenti, pari a  $2.33 \pm 0.04$  e  $2.57 \pm 0.07$ , rispettivamente per 50 e 70 V: La densità minore è stata ottenuta con un potenziale di 30 V: infatti, a potenziali ridotti il deposito non é continuo, come evidenziato nel paragrafo 4.2.

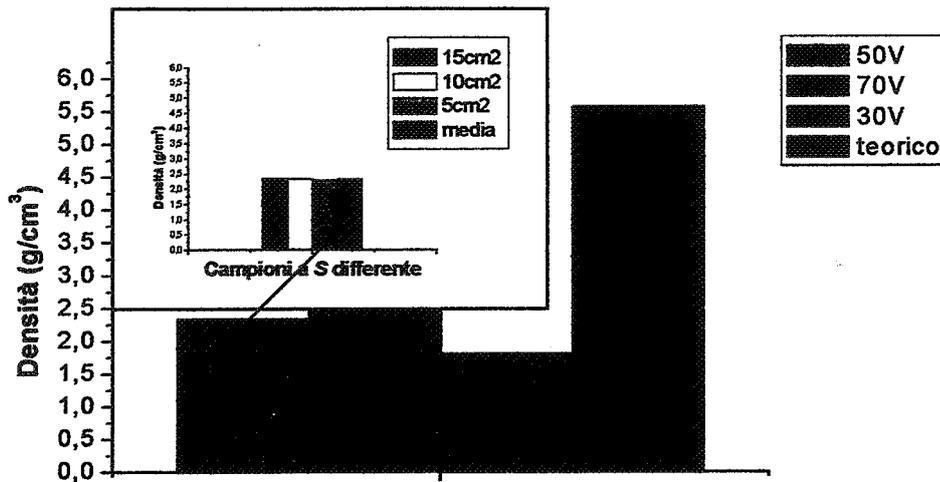


Figura 4.15 Confronto fra valore teorico e sperimentale di campioni EPD a 30, 50 e 70 V. Nel riquadro valori calcolati per il potenziale 50 V a valori di S differenti

La densità minore è stata ottenuta con un potenziale di 30 V: infatti, a potenziali ridotti, il deposito non è continuo come evidenziato nel paragrafo 4.2.

Sulla base dei valori ottenuti a 50 e 70 V, si può affermare che un deposito EPD di zirconia ittrata, trattato a 1200°C, raggiunge mediamente il 44% della densità teorica. Per confronto, si fa notare che la densità raggiunta da una pastiglia ottenuta pressando unissialmente a 300MPa la stessa polvere e trattandola alla stessa temperatura, è pari al 58%.

Ricordiamo che a 1200°C le polveri commerciali utilizzate densificano in modo assai contenuto. D'altronde la temperatura di sinterizzazione consigliata dal fornitore è ben superiore, circa 1450°C.

Confrontando in Figura 4.16 le due micrografie SEM dei depositi trattati a 1200 e 1550°C la differenza di densificazione è ben evidente.

Nel capitolo 5 si approfondiranno gli aspetti relativi alla relazione fra strati EPD e temperatura di sinterizzazione.

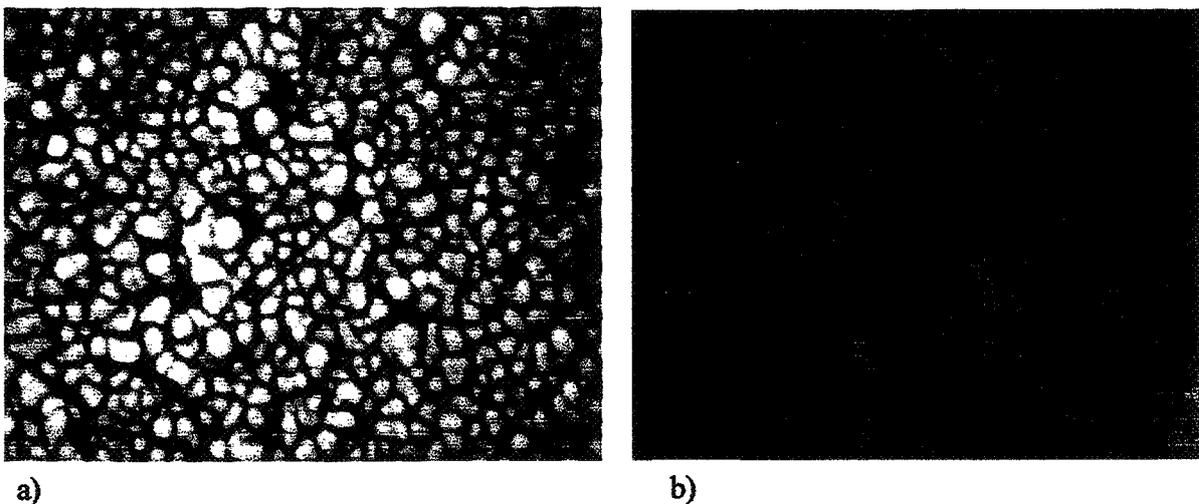


Figura 4.16 Micrografie SEM di depositi EPD trattati a 1200 (a) e 1550°C (b)

**4.6 Cinetica della deposizione elettroforetica**

L’ottimizzazione dei diversi parametri di processo é stata perseguita con diversi scopi: ricercare le condizioni “ideali” per un particolare tipo di deposito in base alle sue funzioni ( come sarà illustrato nel capitolo 5); ottenere informazioni preliminari per orientare la scelta dei parametri, ad esempio per controllare, lo spessore teorico ottenibile; studiare la cinetica di deposizione confrontandola con l’equazione di Hamaker.

In Figura 4.17(a) si riporta l’andamento della spessore in funzione della resa normalizzata alla superficie attiva di deposizione. I punti inseriti nel cerchio blu sono quelli ottenuti a tempi di deposizione elevati, in corrispondenza dei quali la massa depositata diventa praticamente costante . Nell’analisi di questi dati non sono stati inseriti i valori relativi al potenziale di 30 V sulla base delle considerazioni fatte nei paragrafi 4.1,4.3 e 4.4.

Se si circoscrive l’analisi ai dati conseguiti a 3 e 5 minuti di deposizione, si nota un andamento lineare, come mostrato in Figura 4.17 (b).

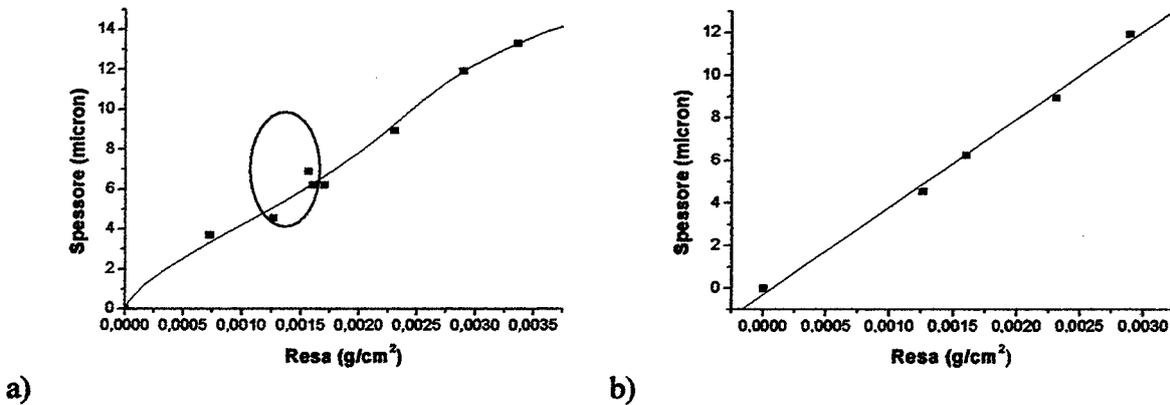


Figura 4.17 (a) Andamento della spessore in funzione della resa normalizzata alla superficie attiva di deposizione a 1,3,5 e 7 minuti (b) Andamento della spessore in funzione della resa normalizzata alla superficie attiva di deposizione a 3 e 5 minuti

Nel capitolo 1.3 si sono affrontati i fattori che influenzano la cinetica di una deposizione elettroforetica. La cinetica teorica non viene rispettata poiché intervengono diversi fattori che essenzialmente riducono la mobilità elettroforetica e quindi la resa. Infatti, la mobilità elettroforetica calcolata applicando l’equazione 1.30 (nel caso di deposizioni condotte a 50 V) é pari a  $+7 \cdot 10^{-8} (\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}))$  ( il segno positivo indica che le particelle, essendo cariche positivamente, si dirigono, verso il catodo).

In realtà, la mobilità varia col tempo fino a decrescere a  $+9 \cdot 10^{-9} (\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}))$ . Tale riduzione é dovuta al non rispetto di due assunzioni implicite nell’equazione di Hamaker e precisamente che concentrazione e campo elettrico subito siano costanti nel tempo.

La Figura 4.18 paragona la curva sperimentale, con due modelli cinetici:

- curva teorica:* l’equazione di Hamaker (cfr.1.30) che considera essenzialmente costanti sia il campo elettrico subito sia la concentrazione
- curva Ecost* l’equazione (1.33)  $w_t = w_0 (1 - e^{-kt})$  che considera variabile la concentrazione, mentre il campo elettrico subito rimane costante , ossia per deposizioni condotte a corrente costante

All'aumentare del tempo di deposizione la curva "E cost" devia sempre più dalla teorica, come indicato in Figura 1.42. Tale discrepanza è dovuta all'assunzione, nell'eqz.1.30, che la concentrazione rimanga costante nel tempo.

Si nota subito che la curva sperimentale è ben differente sia da quella teorica sia dall'eqz.1.33. Tale differenza è riconducibile essenzialmente ad un motivo: il campo elettrico subito dalla sospensione non è costante durante le deposizioni che sono state condotte in regime di potenziale costante. La differenza con la curva teorica è ancor più marcata poiché quest'ultima non tiene conto della variazione di concentrazione nel tempo.

In regime di potenziale costante, le equazioni (1.38)  $(w = \mu S C_o E \int (1/(d_o + z m_t)) dt)$  e (1.37)  $(w = \mu S E \int (1/(d_o + z m_t)) C dt)$  sono valide a campo elettrico variabile e concentrazione costante ed a campo elettrico e concentrazione entrambi variabili, rispettivamente.

Le equazioni (1.38 e 1.37) presuppongono, purtroppo, la conoscenza di parametri estremamente difficili da misurare sperimentalmente, quali tempo ( $d_t$ ) distanza effettiva fra gli elettrodi o il parametro  $z$  c espresso da  $(\epsilon_d/\epsilon_s - 1)/\rho_d S$  (i pedici  $d$  e  $s$  indicano, rispettivamente la sospensione ed il deposito), inoltre lievi variazioni di questi parametri portano a notevoli discrepanze con la curva reale<sup>52</sup>.

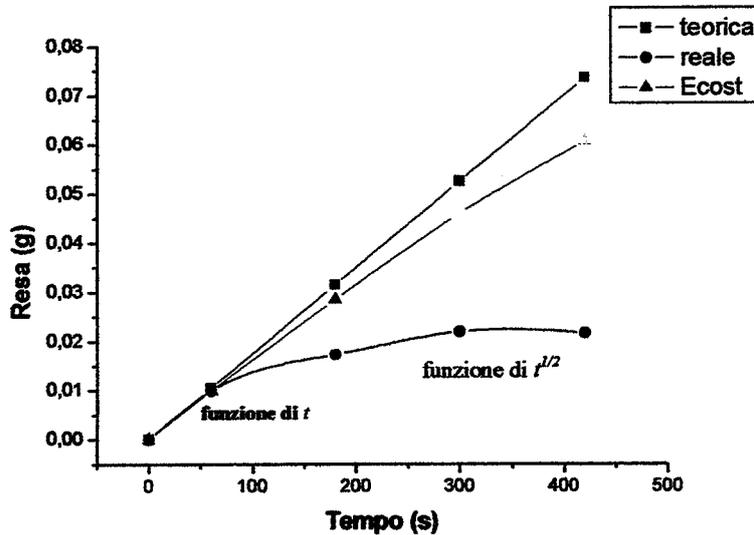


Figura 4.18 Confronto fra curva teorica, curva a campo elettrico costante e curve reale

#### 4.7 Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des couches électrophorétiques de zircone yttrée

La caractérisation électrique a été menée grâce à la technique de spectroscopie d'impédance dans le but d'obtenir des informations sur les propriétés électriques des couches de YSZ préparées par le dépôt par électrophorèse. Cette technique a été décrite dans le Chapitre 2 dédié aux techniques expérimentales utilisées pendant ce travail de thèse et est bien connue pour l'étude des matériaux massif céramiques.

Les mesures ont été conduites auprès du laboratoire MICC du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'École Nationale Supérieure de Mines de Saint-Etienne dans le cadre de la co-tutelle de thèse de doctorat.

Dans un premier temps, nous avons mis au point le système de mesures pour le rendre adapté à l'étude des couches, et dans un deuxième temps nous l'avons appliqué aux couches électrophorétiques afin d'évaluer l'effet de la microstructure sur les propriétés électriques.

Enfin, nous avons fait la comparaison entre les propriétés électriques déterminées sur des couches déposées par électrophorèse et avec une autre technique, en l'occurrence le dépôt par sérigraphie.

##### 4.7.1 Mise au point du système de mesure

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'impédance de type Hewlett Packard HP4192A LF. Cet appareil permet d'effectuer un balayage en fréquence entre 5Hz et 13Mhz et de mesurer des valeurs d'impédance comprises entre 0,1mΩ et 1,3MΩ.

Les mesures ont été réalisées avec un courant alternatif sinusoïdal dont l'amplitude maximale a été fixée à 100mV et en utilisant des électrodes de platine d'épaisseur 4500Å déposées par pulvérisation cathodique.

Des résultats précédents indiquent que dans nos conditions expérimentales, l'utilisation d'électrodes de platine ne modifie pas les propriétés électriques des matériaux et des interfaces matériau – électrode<sup>244</sup>.

Les mesures ont été conduites sous air parce que, comme il a été montré dans la littérature, la conductivité ionique de YSZ est indépendante de la pression partielle d'oxygène dans un large intervalle de températures<sup>252</sup>.

Etant donnée l'application de la spectroscopie d'impédance à la caractérisation des couches déposées sur un substrat, nous avons choisi une géométrie avec les deux électrodes de platine déposées du même côté, selon une configuration co-planaire. La couche de platine a été alors recuite à 550°C pendant 5 minutes.

Normalement dans le cas d'une couche très mince (< 1μm) la courant est limité seulement par l'épaisseur (Figure 4.19) de la couche non pas par la hauteur de l'électrode, dans ce cas la résistance est donnée par<sup>253</sup>

$$R = \rho * (d / (L * e)) \quad [4.18]$$

où  $e$  est l'épaisseur,  $l$  la longueur de l'électrode et  $D$  la distance entre les électrodes.



**Figure 4.19** Schéma qui met en évidence la surface active pour une configuration co-planaire sur une couche mince<sup>253</sup> ■ couche ■ surface active ■ électrode

Dans notre cas on peut appliquer cette configuration simplifiée si la largeur de l'électrode est bien supérieure à l'épaisseur de la couche. En prenant en considération l'épaisseur moyenne des couches EPD (environ 10-15µm), nous avons utilisé la géométrie suivante pour les électrodes avec une largeur et une hauteur de 0.2 et 0.6 cm respectivement, séparées d'une distance de 0.2 cm. De cette façon la zone que l'on analyse intéresse toute l'épaisseur, comme le montre la Figure 4.20.



**Figure 4.20** Zone de mesure de la résistance dans une configuration co-planaire<sup>253</sup>

La simulation des résultats expérimentaux consiste à ajuster les valeurs de R et C pour les demi-cercles. Ceci a été effectué à l'aide d'un logiciel commercial dénommé Zview(Solatron®), version 2.1b écrit par Dereck Johnson et développé chez Scribner Associates Inc.

Cet outil va nous permettre de déterminer de manière quantitative les caractéristiques électriques propres à chaque matériau et de les comparer facilement en fonction des conditions expérimentales.

#### 4.7.2 Spectre d'impédance des pastilles YSZ frittées

Les mesures ont été conduites dans le domaine de températures de 350-600°C sous air, d'abord sur les pastilles denses de YSZ<sub>MC</sub> frittées à 1550°C. Dans le cas de la zircone yttrée, le spectre d'impédance (Figure 4.21, spectre à 512°C) est composé de deux demi-cercles, le premier attribuable au déplacement des porteurs de charge à l'intérieur des grains, le deuxième à la discontinuité représentée par les joints des grains et de plus il y a la pente d'électrodes/électrolyte.

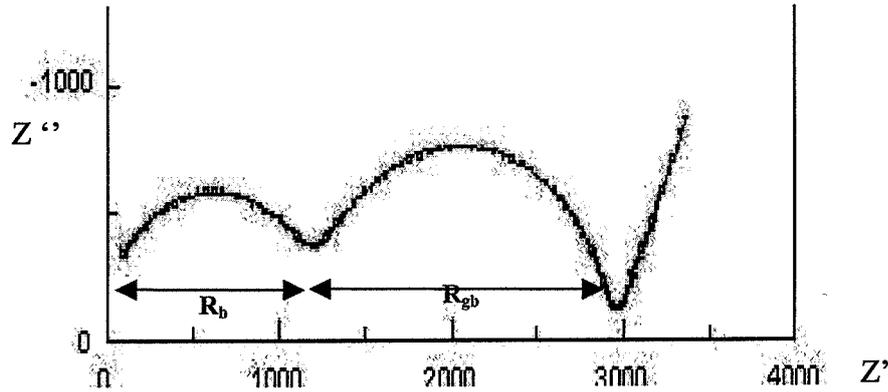


Figure 4.21 Spectre d'impédance avec une configuration classique, c'est à dire avec électrode dessous-dessus, à 512°C pour une pastille de YSZ frittée à 1550°C

Le mécanisme de conduction de la zircone yttrée est un mécanisme lacunaire par les ions  $O^{2-}$ , le passage des ions oxygène d'un grain à un autre rencontre une résistance due à l'interface créée par les joints de grains.

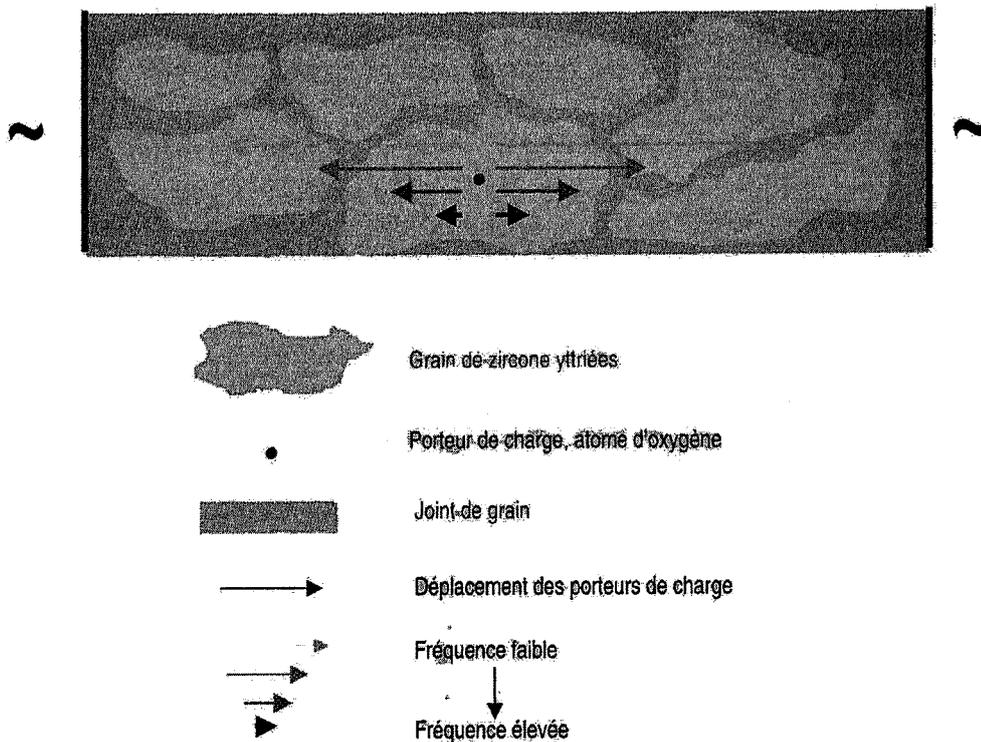


Figure 4.22 Mécanisme de conduction dans la zircone<sup>254</sup>

Sur la Figure 4.23, nous montrons les résultats de la simulation obtenue en appliquant le logiciel Zview sur un spectre de YSZ. De cette façon, on trouve les valeurs de  $R_b$  et  $R_{gb}$ . Ensuite, nous reportons les valeurs des résistances déterminées par le logiciel en fonction de la température afin d'accéder à la valeur de la conductivité selon la relation (2.9),  $(1/\rho = \sigma = l/R_{tot} * S = k/R_{tot})$ .

Pour ce type de matériaux, il est généralement admis que la conductivité varie avec la température suivant la loi (2.10) ( $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ) qui correspond à un phénomène de conduction par sauts thermiquement activés

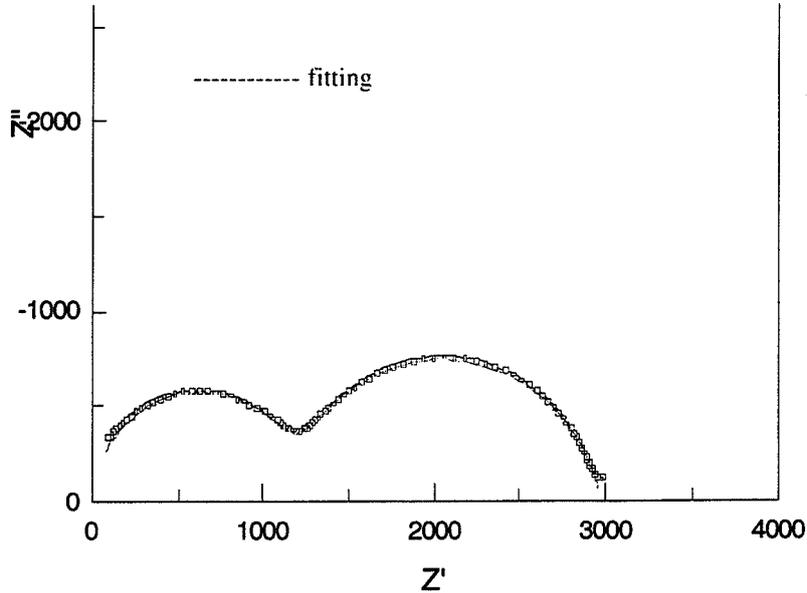


Figure 4.23 Simulation de la courbe d'impédance avec le logiciel ZView

Il est bien connu que dans la zircone yttrée la contribution de la résistance aux joints de grain à la résistance totale est de 100 ou 1000 fois plus importante par rapport à celle du bulk et cela montre bien que la contribution à la conductivité du joint de grain est mineure<sup>255</sup>.

Ce phénomène dénommé «effet du joint de grain» ou «effet de blocage» a différentes origines: ségrégation de dopants au joint de grain, phase secondaire, dimensions des grains, épaisseur et surface intergranulaire<sup>243,250</sup>. Sa contribution diminue avec la température.

La conductivité intragranulaire est due surtout à la densité relative du matériau et elle augmente linéairement avec la densité relative<sup>250</sup>, elle est donc indépendante de la taille des grains<sup>243</sup>.

Un modèle simple dénommé «brick layer model» a été proposé et peut être utilisé pour corréler la microstructure de l'électrolyte avec la conductivité intergranulaire<sup>250</sup>, selon l'équation (4.19):

$$\sigma_{app,jg} = \sigma_{sp,jg} d_g / \delta_{jg} \tag{4.19}$$

ou  $\sigma_{app,jg}$  est la conductivité apparente intergranulaire basée sur les dimensions géométriques de l'échantillon,  $\sigma_{sp,jg}$  est la conductivité spécifique intergranulaire,  $d_g$  est la dimension des grains et  $\delta_{jg}$  l'épaisseur intergranulaire.

Le terme apparente fait référence aux valeurs déterminées avec la mesure par impédance et donc avec la simulation. Il faut souligner ici que d'autres modèles ont été proposés, par exemple le «model Blocking»<sup>243</sup> ou «le brick/boundary model»<sup>252</sup>.

La relation (4.19) va offrir une explication d'un niveau qualitatif, tandis qu'une équation modifiée (4.20) a été proposée pour décrire exactement cette corrélation.

$$\sigma_{app,jg} = \sigma_{sp,jg} d_g A / \delta_{jg} S \tag{4.20}$$

où  $A$  est la surface efficace de conduction qui est en relation avec la surface intergranulaire et  $S$  l'aire de l'électrode<sup>250</sup>. Souvent la conductivité apparente et celle réelle du bulk sont les mêmes, ce qui n'est pas le cas au niveau des joints de grains.

Il est bien connu que la conduction est activée thermiquement : en effet, l'augmentation de la température de travail induit une diminution du diamètre du demi-cercle représentatif de la résistance totale du matériau (Figure 4.24).

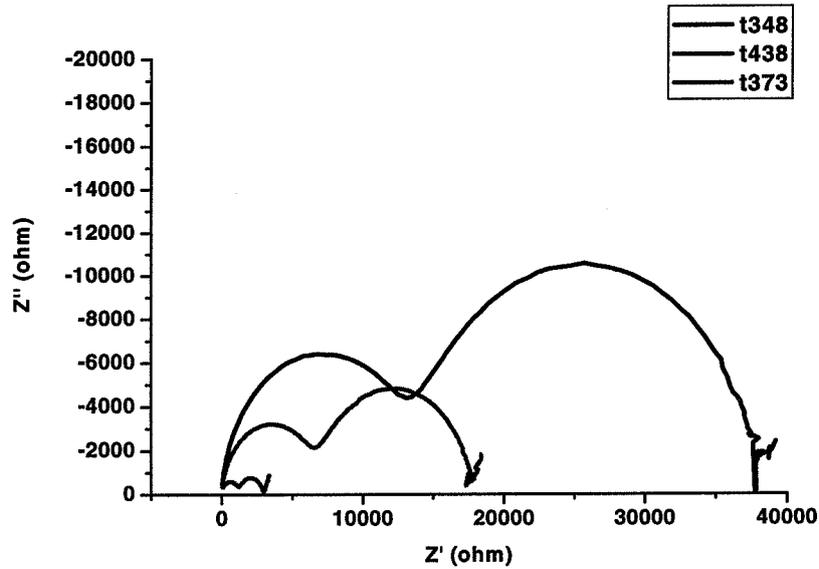


Figure 4.24 Spectre d'Impédance à différentes températures pour la pastille d'YSZ traitée à 1550°C.

Ces résultats montrent l'importante influence de la température sur la valeur de la résistance et par conséquent de la conductivité. Pour le vérifier, nous avons représenté le logarithme népérien de la  $\sigma T$  en fonction de l'inverse de la température, donc dans un Arrhenius plot (Figure 4.25).

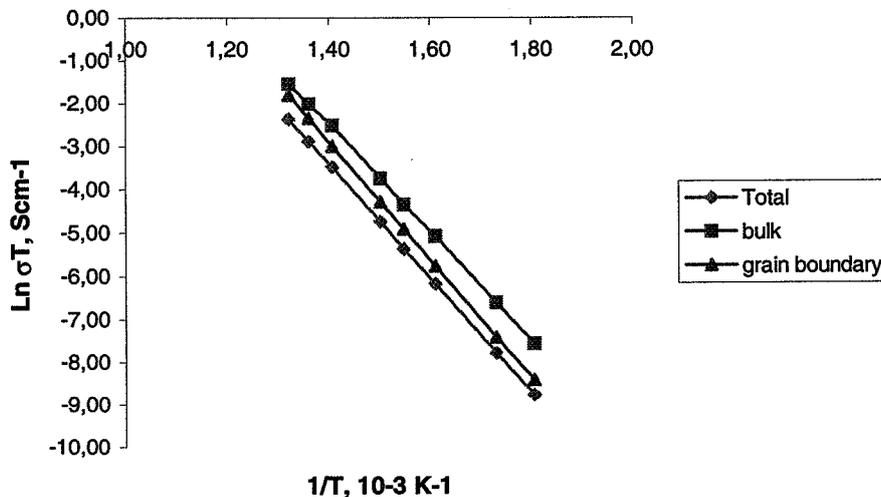
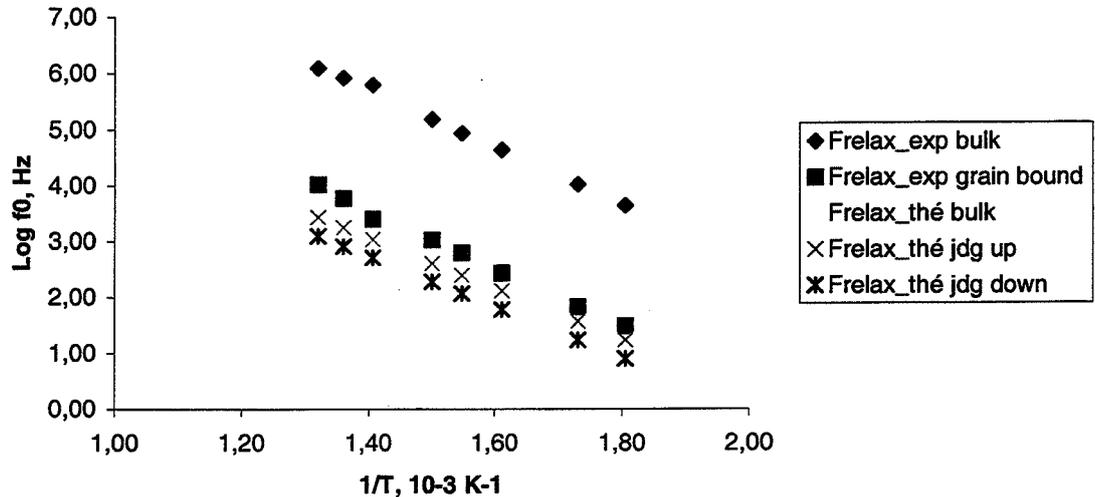


Figure 4.25 Arrhenius plot pour YSZ: Contributions du bulk et des joints de grains

Le Figure 4.26 montre, selon le diagramme de Schouler, la comparaison entre les valeurs théoriques<sup>246</sup> des fréquences de relaxations du bulk et des joints de grains pour le matériau YSZ et les valeurs expérimentales déterminées par fitting des courbes d'impédance mesurées à différentes températures.



**Figure 4.26** Comparaison entre les valeurs théoriques de YSZ et les valeurs expérimentales selon le diagramme de Schouler

Comme on peut le noter les fréquences de relaxation expérimentales sont proches des fréquences théoriques et donc les deux contributions sont bien attribuables au bulk et aux joints de grains.

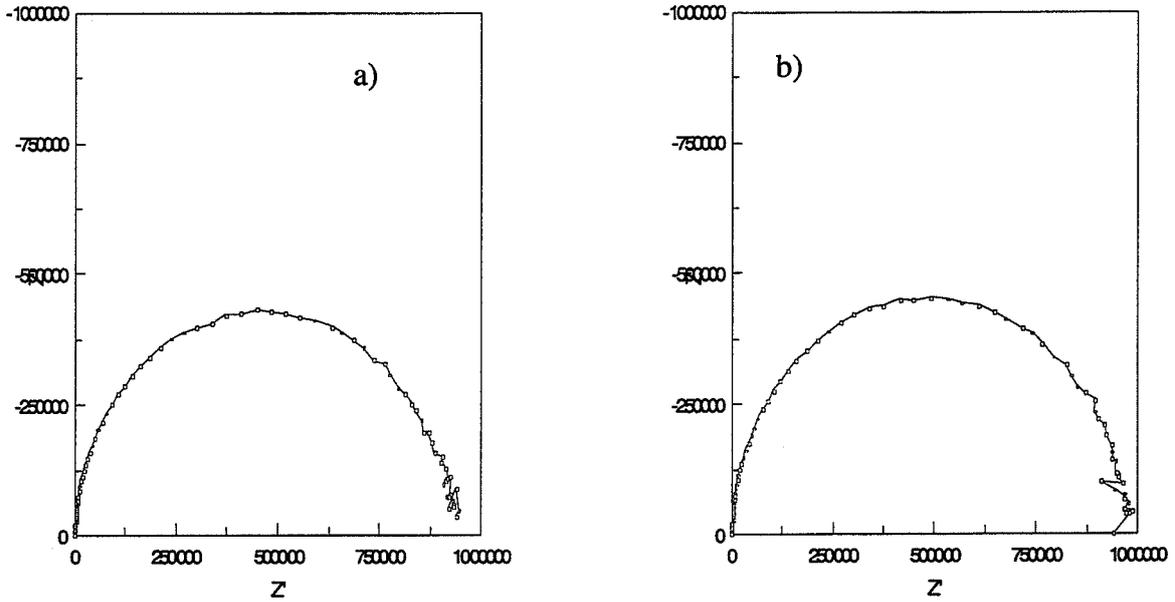
#### 4.7.3 Application de la spectroscopie d'impédance à la couche EPD de YSZ

Pour étudier les couches électrophorétiques qui possèdent une épaisseur très faible, on doit travailler à température plus haute pour avoir une valeur de résistance détectable par notre appareillage.

Sur ces échantillons nous avons tout d'abord évalué la reproductibilité de la mesure, puis l'homogénéité des couches, et enfin l'influence de l'épaisseur sur les valeurs de conductivité.

La reproductibilité a été analysée d'une part en fonction du temps, c'est à dire que nous avons évalué la reproductibilité sur un même échantillon analysé à différents temps et d'autre part au niveau de différents échantillons préparés de façon identique, c'est à dire ayant les mêmes caractéristiques.

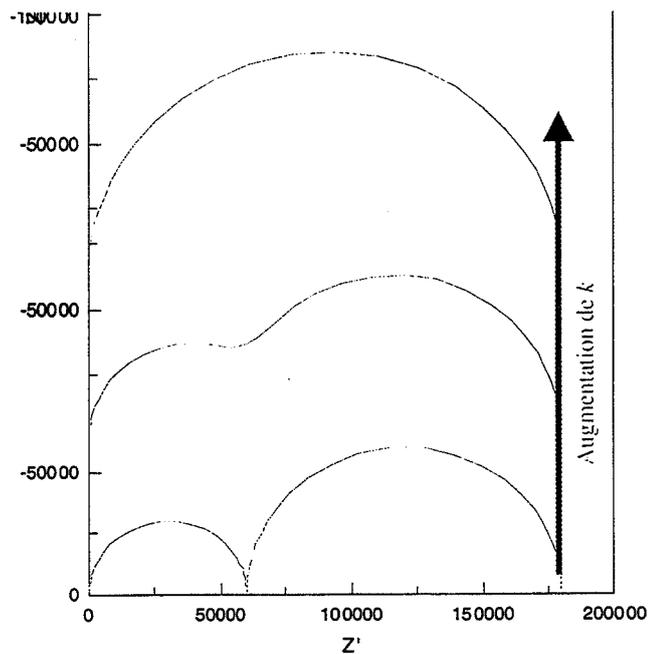
De plus, certaines mesures ont été conduites sur les mêmes échantillons à un mois d'intervalle l'une de l'autre. Les spectres sont pratiquement identiques (Figure 4.27), en accord avec les données en littérature qui indiquent une réduction de valeur de conductivité pour des temps très élevés<sup>256</sup>.



**Figure 4.27** Spectre de la couche EPD obtenue à 810 °C (a) et après un mois(b)

En regardant les spectres des couches, il apparaît clairement que pour ces dépôts il est impossible de voir la double contribution ( $R_b$  et  $R_{gb}$ ) à la résistance totale, et ceci à la différence de ce qui se passe dans les spectres des pastilles.

Cet effet est dû aux différents facteurs géométriques  $k$ . Il est bien connu qu'à partir d'un certain facteur géométrique les mesures sont entachées d'une erreur importante qui se manifeste par un fort recouvrement des cercles *bulk* et *grain boundary*<sup>245</sup> (Figure 4.28).



**Figure4.28** Variation du spectre d'impédance en fonction du facteur géométrique

La valeur critique de  $k$  est 2, au-delà de cette valeur on ne peut pas obtenir une bonne précision sur les mesures des paramètres électriques.

Pour les pastilles de YSZ<sub>MC</sub>  $k$  est presque égal à 2, par contre pour les couches EPD il est variable de 500 à 3000 environ en fonction de l'épaisseur de la couche. Cela explique très bien pourquoi il est impossible de voir la double contribution.

L'importance du facteur  $k$  n'est pas seulement valable pour les couches électrophorétiques où grâce à la faible épaisseur la valeur de  $k$  est très grande, mais aussi pour des couches d'épaisseur beaucoup plus importante (environ 62  $\mu\text{m}$ ) préparées avec la technique de la sérigraphie.

Dans ce cas, aussi, même si  $k$  est seulement proche de 50, il est impossible de voir la double contribution. Et en effet, le diagramme de Schouler (Figure 4.29) ne met pas en évidence une double contribution, mais permet d'attribuer la résistance mesurée aux joints de grains qui, comme il a déjà été dit, possèdent une résistance de deux or trois ordres de grandeurs supérieurs à celle du bulk.

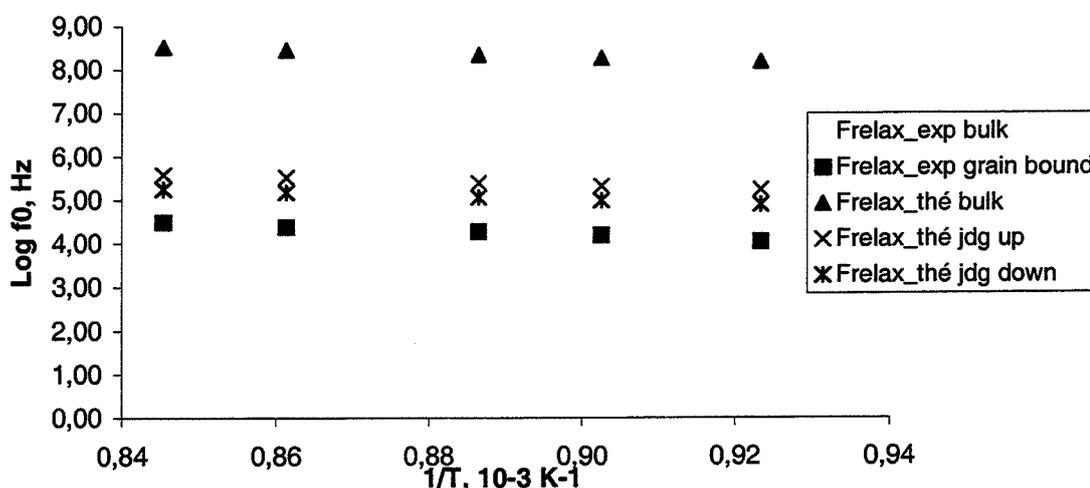
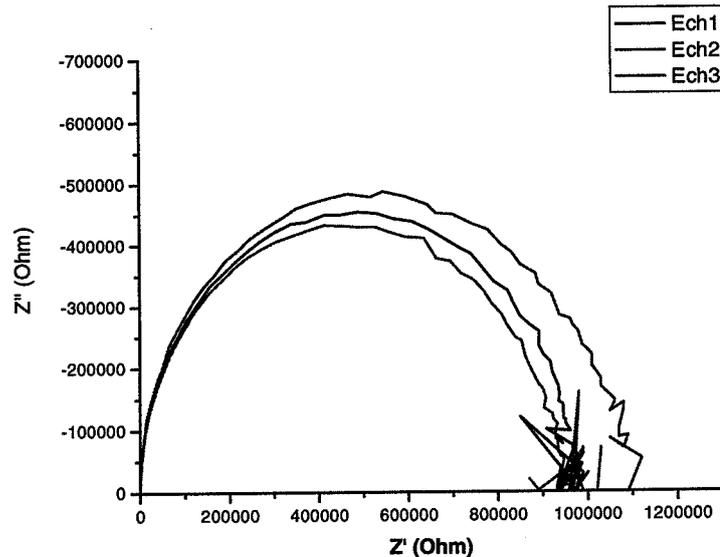


Figure 4.29 Diagramme de Schouler pour la couche électrophorétique

La reproductibilité a été évaluée sur plusieurs échantillons. On a étudié les différents résultats obtenus sur divers échantillons (couches électrophorétiques) préparés avec les mêmes paramètres de dépôt (Figure 4.30). On peut facilement voir que la reproductibilité est bonne : les trois spectres peuvent très bien se superposer.

Ceci constitue également une confirmation indirecte de la reproductibilité des couches électrophorétiques quand les paramètres de dépôt seront optimisés. La haute homogénéité des couches électrophorétiques, à ce point vérifiée au niveau microstructural, se reflète au niveau électrique.



**Figure 4.30** Spectre de trois couches électrophorétiques différentes préparées avec les mêmes paramètres de dépôt

#### 4.7.3.1 Effet de l'épaisseur de la couche électrophorétique

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence comment la variation des paramètres de dépôt, c'est à dire le potentiel, le temps et la surface active de dépôt, se reflète avant tout sur la qualité des dépôts.

Par contre, pour les dépôts électrophorétiques préparés avec des conditions de dépôts optimisées, la microstructure ne change pas: la porosité est réduite, bien distribuée et de dimension submicronique. La variation de ces paramètres implique donc une variation seulement de l'épaisseur.

Jusqu'ici, nous avons vu comment sur des dépôts obtenus dans les mêmes conditions donc ayant la même épaisseur, l'homogénéité microstructurale semble bien corrélée avec les résultats électriques.

Dans ce dernier paragraphe, nous allons évaluer l'influence de l'épaisseur sur le comportement électrique. En vertu de l'homogénéité microstructurale des couches électrophorétiques, une variation de l'épaisseur doit se refléter seulement sur les valeurs des résistances parce que celles-ci sont influencées par le facteur géométrique. Par contre les valeurs de conductivité doivent être identiques.

Dans la Figure 4.31, on montre les valeurs de conductivité observées en fonction de l'épaisseur, il est alors clairement visible qu'il n'y a pas de variation significative, la valeur moyenne est proche de  $0.06 \text{ S.cm}^{-1}$  avec un écart-type égale à  $0.0044 \text{ S.cm}^{-1}$ .

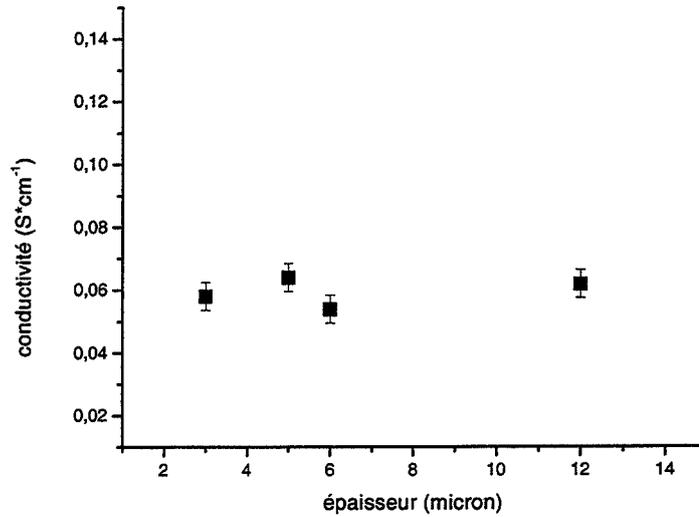


Figure 4.31 Effet de l'épaisseur sur la conductivité

Il est important de faire remarquer ici que les mesures d'épaisseur sont affectées elles mêmes d'une erreur.

4.7.4 Effet du paramètre géométrique

Comme nous l'avons vu précédemment et comme il est bien connu d'après la littérature<sup>244-246</sup>, le facteur géométrique est très important. Pour cela, nous avons décidé d'étudier avec la même configuration planaire deux géométries différentes.

En vertu de  $R = (1/\sigma) \times (L/S)$ , dans le cas A, on considère pour le facteur géométrique: la distance L, entre les électrodes de 0.2 cm et la surface, S, égale à l'épaisseur de la couche,  $e \times 0.6$  cm.

Dans le cas B on considère la distance L égale a 0.1 mm et la surface est égale à l'épaisseur de la couche  $\times 0.2$  mm.

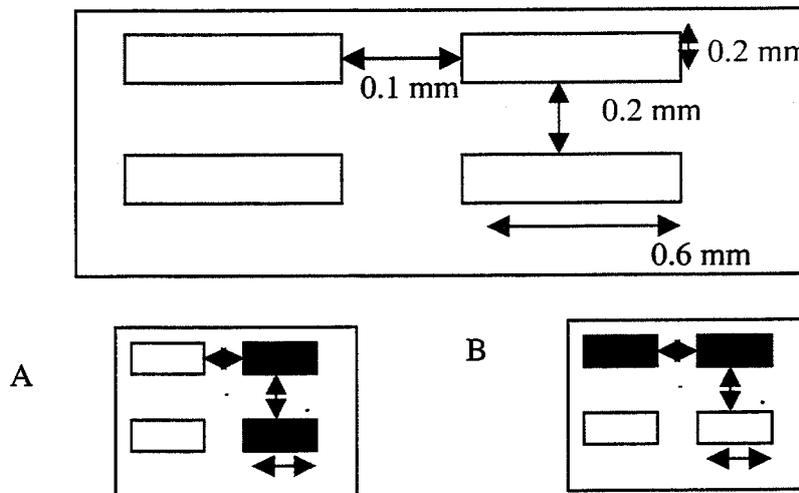


Figure 4.32 Configuration co-planaire et les deux géométries étudiés

Alors le rapport entre la résistance de la configuration A e la B doit être à parité d'épaisseur:

$$R^A/R^B=(L/S)^A/(L/S)^B= (0.2/(e*0.6))/(0.1/(e*0.2))=0.666$$

Dans la Figure 4.33 on peut voir la comparaison des spectres d'impédance mesurés avec les deux géométries.

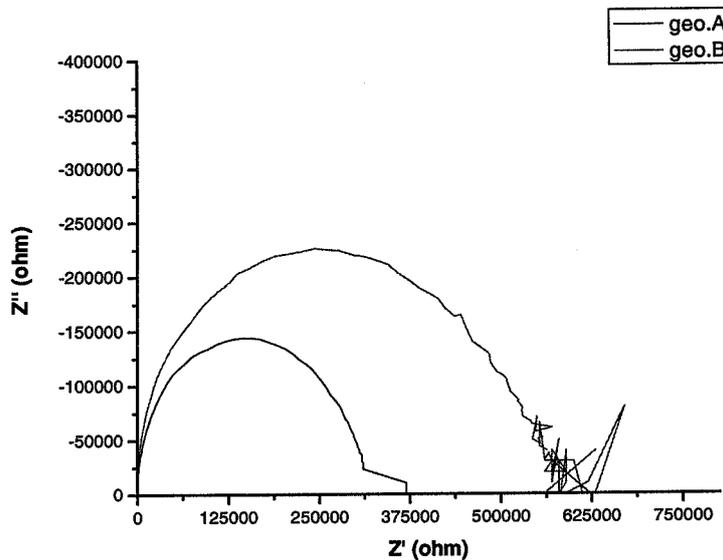


Figure4.33 Spectre de couche électrophorétique mesurée à 740 °C Comparaison entre les configurations A et B

Le rapport moyen sur différents essais donne une valeur égale à 0.6 vraiment très proche de la valeur théorique.

Cette configuration planaire avec plusieurs géométries a été exploitée pour conduire une nouvelle étude sur l'homogénéité de la couche.

Dans la Figure 4.34 on montre les électrodes présentes dans la géométrie B. Deux couples d'électrodes sont ici possibles indiquées avec les sigles «geoinf» et «geosup». Dans le cas de l'homogénéité microstructurale sur tout le dépôt électrophorétique les résistances mesurées doivent se superposer (Figure4.35).

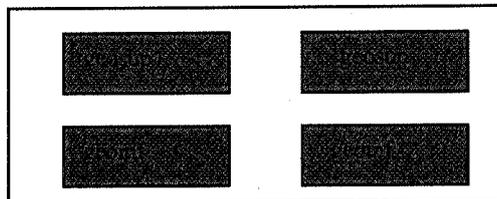
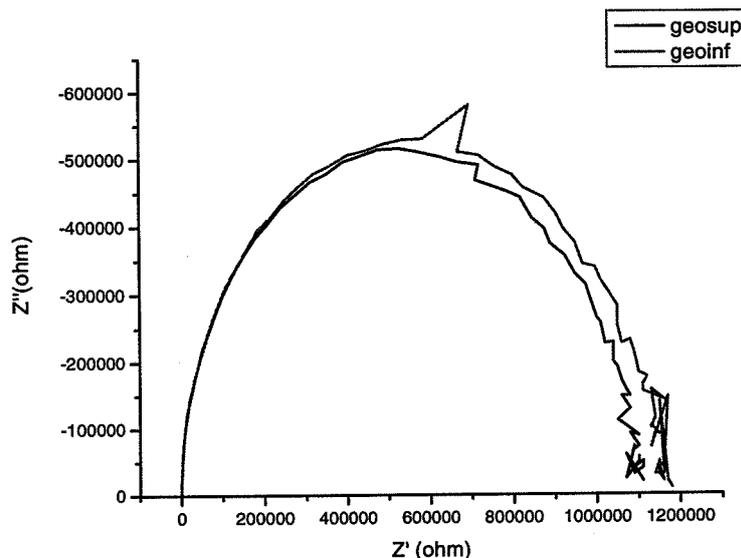


Figure4.34 Couples d'électrodes présents sur une géometrie B

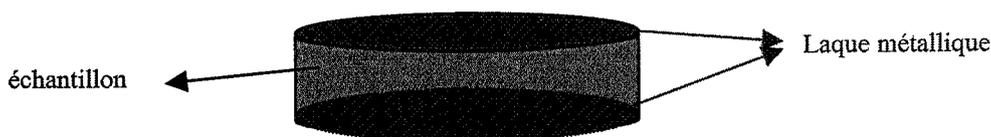


**Figure 4.35** Spectres d'impédance pour une couche EPD à 700°C avec différentes géométries sur la même configuration planaire

Cela constitue une preuve supplémentaire de l'homogénéité microstructurale et électrique des couches électrophorétiques.

Malheureusement, comme nous l'avons déjà montré précédemment, la configuration planaire ne permet pas de voir la contribution du bulk et des joints de grains à la conductivité à cause du facteur géométrique trop élevé.

En effet, si l'on revient à des pastilles, la configuration avec les électrodes dessus-dessous (Figure 4.36) qu'on dénomme ici «configuration vis à vis», permet de déterminer la double contribution.



**Figure 4.36** Configuration vis à vis d'une cellule

Dans la Figure 4.37 on montre la comparaison de spectres d'impédance pour les configurations planaire et vis à vis pour une pastille de YSZ. Dans ce cas le facteur géométrique passe de 2.1 à 0.13.

Dans la configuration planaire, on observe moins clairement la contribution à la résistance totale du bulk et des joints de grain. Cela implique que l'ajustement des courbes est plus sujet à erreur et par conséquent le diagramme de Schouler ne met pas bien en évidence l'attribution de deux demi-cercles.

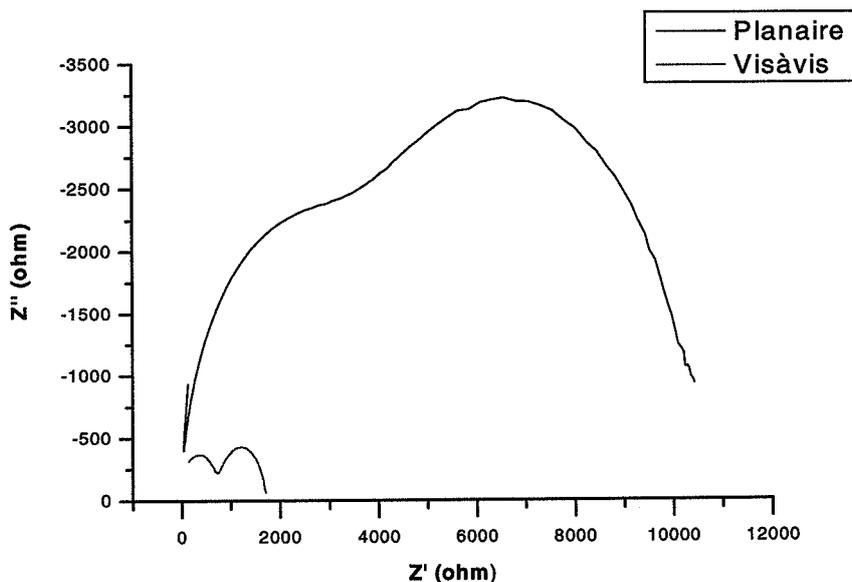


Figure 4.37 Spectre d'impédance à 462°C. Comparaison entre les configurations planaire et vis à vis.

On a cherché de surmonter cet inconvénient en appliquant la configuration vis à vis à la couche électrophorétique selon le schéma (4.38).

Avant tout, nous avons déposé une couche de platine en dessous qui agit tant de contre-électrode que de substrat de dépôt et après une seconde électrode de forme circulaire d'environ 10 nm ( $0.055\text{cm}^2$ ) a été déposée au dessus, par pulvérisation cathodique. Les couches de platine ont été alors recuites à 550°C pendant 5 minutes.

La présence d'une électrode circulaire a permis de résoudre les problèmes de courts-circuits qui se sont vérifiés pendant l'expérimentation.

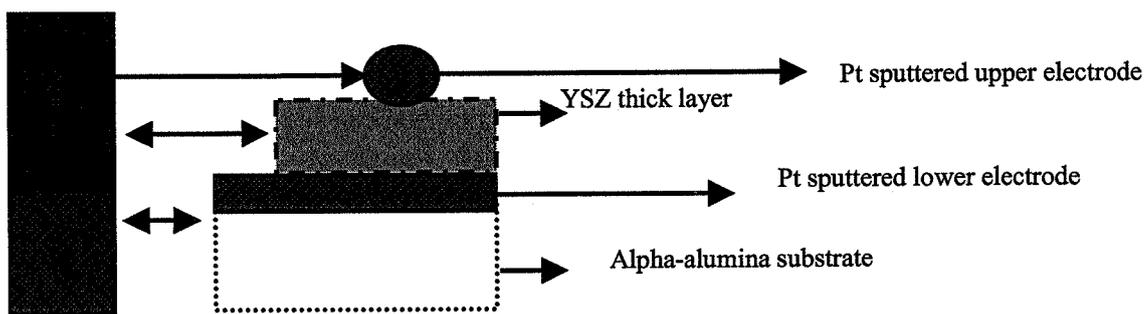


Figure 4.38 Schéma de la configuration vis à vis appliquée à la couche électrophorétique

Dans le but de comparer les réponses électriques des couches électrophorétiques et des couches sérigraphées, la même configuration a été appliquée sur les dépôts obtenus par sérigraphie.

Les films ont été alors caractérisés également par microscopie électronique à balayage (SEM, Hitachi S-3200D).

#### 4.8 Comparaison entre couches EPD et couches sérigraphies

Les couches sérigraphies ont été obtenues par dépôt d'une encre préparée au centre SPIN avec le matériau fonctionnel, c'est à dire la poudre  $YSZ_{MC}$ , le liant (ESL V400A) pour promouvoir l'adhésion permanente et l'agent organique (ESL 404 thinner) qui doit conférer les propriétés rhéologiques correctes à l'encre.

La présence de composés passifs entraîne une modification des propriétés électriques, en particulier parce qu'ils agissent comme éléments résistifs.

La dépot par sérigraphie a été conduite sur le substrat d'alumine- $\alpha$ , recouvert de platine comme indiqué en Figure 4.38.

Les couches électrophorétiques ont été préparées en augmentant le temps de dépot de 1 à 3 minutes, et en frittant ensuite à 1200°C. Les couches présentent une rugosité extérieure très basse et une microstructure homogène en termes de taille de grains et de porosité résiduelle, faites de pores submicronique (Figure 4.39).

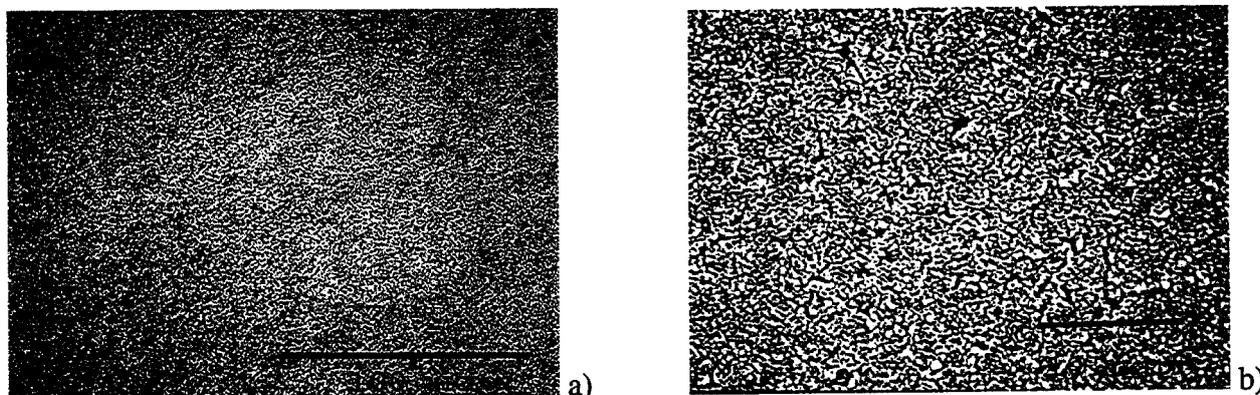
La microstructure n'a pas semblé être affectée par le temps de dépot. Au contraire, les influences du temps de dépot et du matériau conducteur de la couche supérieure étaient plus évidentes sur l'épaisseur de film, comme il a déjà été dit. Dans le but de faire une comparaison on a étudié comme matériau conducteur le platine et le graphite.

L'épaisseur des couches d'EPD déposées sur les substrats d'alumine- $\alpha$  avec une couche intermédiaire de platine passe de 10 à 18  $\mu\text{m}$ , en augmentant le temps de dépot de 1 à 3 minutes.

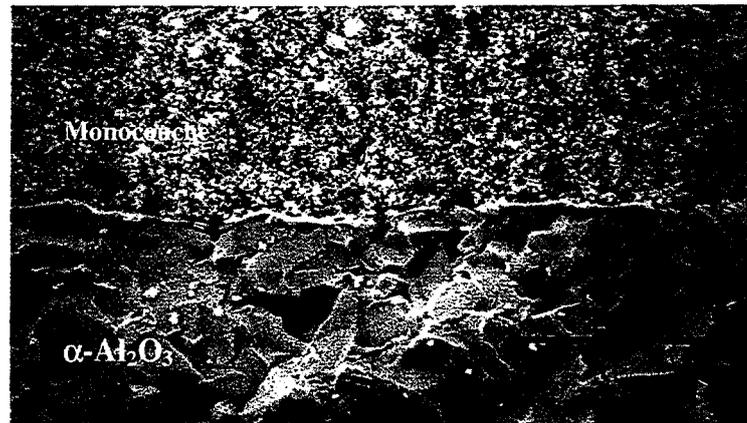
Par contre, dans les mêmes conditions de dépot, dans le cas des substrats recouverts de graphite, après 1 minute de dépot on n'obtient pas une couche continue. Par conséquent, des valeurs d'épaisseurs ont été seulement évaluées après 2 et 3 minutes de dépot, et elles atteignaient respectivement environ 7 et 8,5  $\mu\text{m}$ .

Cette différence en terme d'épaisseur est raisonnablement attribuée à la résistance différente des couches intermédiaires, comme démontré dans le paragraphe 4.4.2. La résistance moyenne des couches en platine était environ 1,5 et 0,4  $\Omega$ , respectivement avant et après traitement thermique. Dans le cas des couches en graphite, les valeurs correspondantes de résistance étaient de 40 et 1  $\text{k}\Omega$

Les observations au SEM sur la surface et sur la section transversale des couches EPD mettent en lumière les caractéristiques microstructurales: épaisseur uniforme, surface lisse et bonne adhésion au substrat sans phénomène de délamination à l'interface (Figure 4.40 et Figure 4.41).



**Figure 4.40** Micrographies SEM à basse (a) et haute (b) résolution de couches EPD sur un substrat recouvert de platine avec un potentiel de dépot égal à 50 V pendant 1 minute



**Figure 4.41** Section transversale d'une micrographie SEM d'une couche EPD de YSZ déposée sous 50 V et pendant 3 minutes sur le substrat recouvert de platine

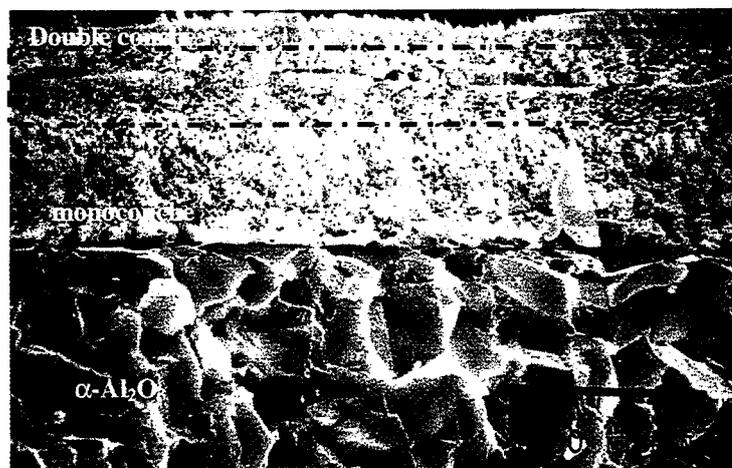
Par contre une légère délamination peut être observée avec les couches déposées sur les substrats couverts de graphite, ce phénomène peut être attribué à l'étape de décomposition du composé graphité pendant le traitement thermique.

Le même phénomène est vérifié avec les doubles couches déposées en deux étapes successives, indépendamment du procédé adopté (avec ou sans une étape intermédiaire de cuisson de la couche inférieure), mais probablement juste en raison de la présence de la couche intermédiaire de graphite nécessaire pour exécuter la deuxième étape de dépôt.

Dans tous les cas on a clairement observé une discontinuité entre les deux couches (Figure 4.42).

La couche supérieure a toujours présenté une épaisseur inférieure, même si elle a été déposée dans les mêmes conditions que la première, simplement parce qu'elle a été réalisée sur une couche à plus haute résistance.

La double couche a été préparée dans le but d'obtenir des dépôts électrophorétiques ayant des épaisseurs comparables aux épaisseurs des dépôts sérigraphiques.

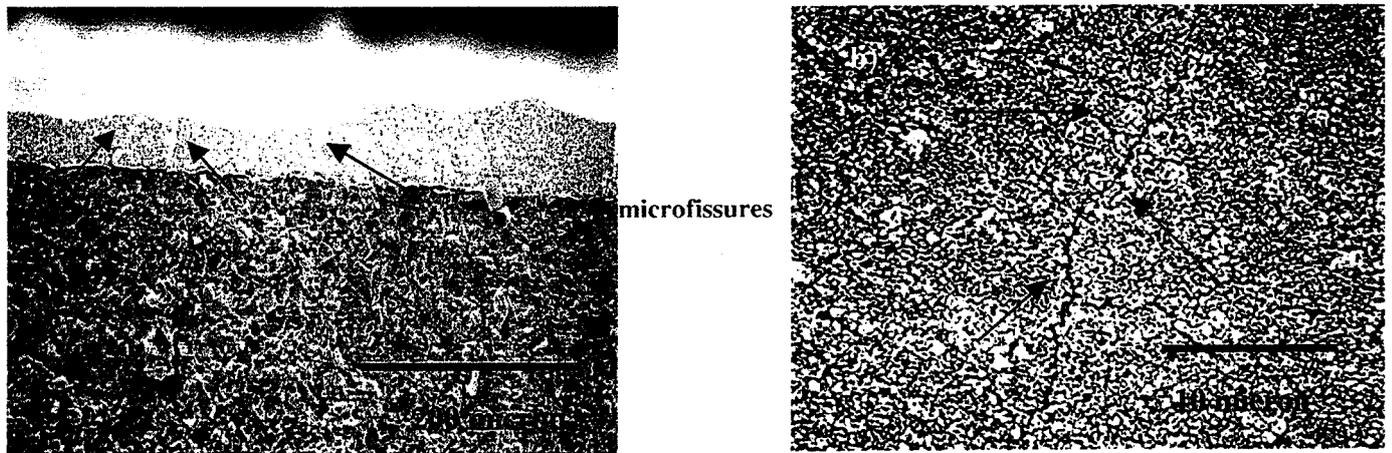


**Figure 4.42** Section transversale d'une micrographie SEM d'un dépôt EPD de YSZ déposée par double dépôt sous 50 V et pendant 3 minutes sur le substrat couvert de platine. La deuxième dépôt a été obtenue sur la monocouche cuite à 1200°C et couverte avec une couche de graphite

Les couches sérigraphiques, au contraire, montrent une rugosité très élevée avec une microstructure nettement fissurée, surtout sur la monocouche, et rendant impossible la caractérisation électrique. Ce problème a été surmonté grâce à la double dépôt des couches, qui dans ce cas conduit à une épaisseur plus importante.

Cependant, la surface n'est jamais lisse comme le dépôt EPD, car il y a toujours dans le dépôt sérigraphique un effet «mémoire» c'est à dire la présence des traces des mailles de l'écran, comme le montre la Figure 4.43 (a). Pour cette raison, l'épaisseur du dépôt était très variable d'un point à un autre et une valeur moyenne de 38  $\mu\text{m}$  a été relevée.

De plus, des microfissures sont visibles, qui traversent la surface et le bulk de la couche (Figure 4.43 (b)) et sont probablement dues aux stress provoqués par la décomposition thermique des agents organique pendant le traitement thermique.



**Figure 4.43** Micrographie SEM (a) section transversale (b) surface d'une couche sérigraphique

Après avoir effectué la caractérisation microstructurale et avoir mis en évidence les différences entre couches électrophorétiques et couches sérigraphiques, nous avons conduit la caractérisation électrique en spectroscopie d'impédance.

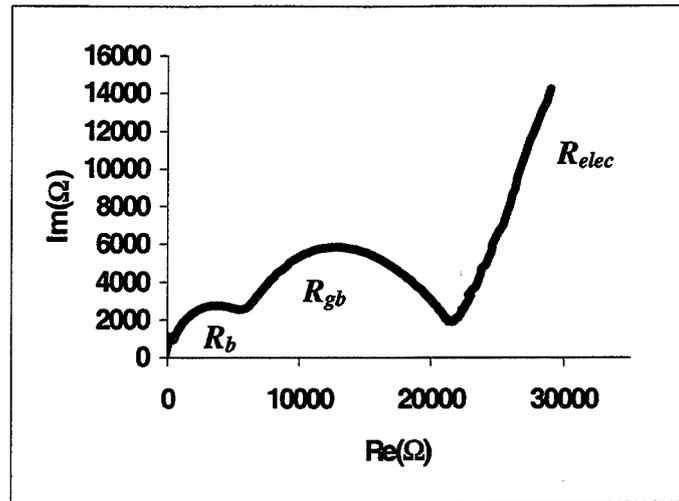
Les monocouches sérigraphiques, à cause de leur forte dishomogénéité microstructurale, ne peuvent pas être analysées, et des courts-circuits entre les électrodes supérieures et inférieures se produisent. Seulement les monocouches électrophorétiques ont pu être analysées parce que le phénomène de délamination à l'interface entre la première et la deuxième couche implique une conductivité globale très basse (moins de  $0.02 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ).

Sur la Figure 4.44, on montre un spectre caractéristique à  $400^\circ\text{C}$  qui met en évidence les différentes contributions à la résistance totale. On voit bien qu'en présence de la configuration «vis à vis», qui conduit un facteur géométrique faible, la contribution des joints de grains et du bulk est évidente.

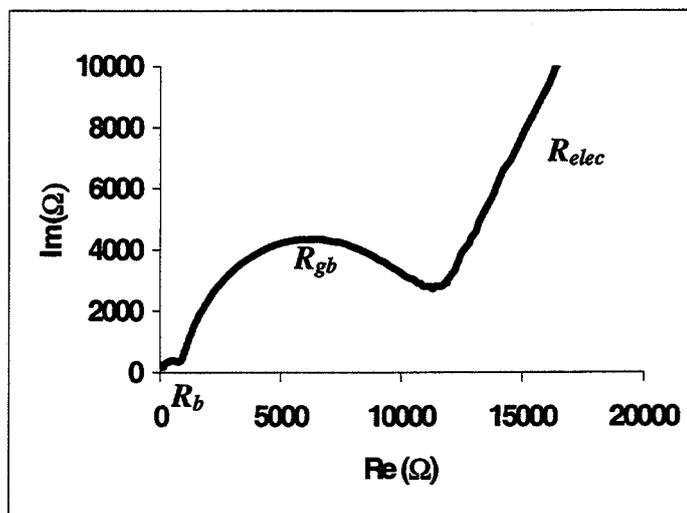
Dans les deux cas, la contribution des joints de grains est plus importante que celle du bulk, comme on peut s'y attendre pour des matériaux polycristallins.

Toutefois, cette contribution est plus forte pour les dépôts électrophorétiques : un rapport différent de  $R_{gb}/R_{bulk}$  a été calculé (2.18 et 12.77 pour les couches sérigraphiques et les couches EPD, respectivement). C'est à dire que le facteur de blocage est proche de 0.75 pour les couches sérigraphiques et de 0.9 pour les couches électrophorétiques.

Les dépôts électrophorétiques montrent cependant une résistance totale sensiblement plus faible, point particulièrement important pour les applications visées.



a)



b)

Figure 4.44 Spectre d'impédance obtenu à 400°C pour la  
 (a) double couche sérigraphique (b) monocouche électrophorétique

La contribution des joints de grain est habituellement due à la microstructure, par exemple à cause de la présence d'impuretés, d'une phase secondaire, ou même d'une densification incomplète<sup>255,257,258</sup>.

On sait qu'à 1200°C on est en présence d'une densification incomplète, les grains de YSZ ont subi une croissance très limitée et il y a encore de la porosité (Figure 4.16 du paragraphe 4.6). La contribution plus élevée de  $R_{gb}$  dans des couches d'EPD ne peut pas être expliquée seulement par ces considérations, on est en présence d'une autre contribution qu'on peut attribuer à une des étapes de la dépôt par électrophorèse. Le *ball milling* a été conduit, dans un premier temps, avec des billes d'alumine- $\alpha$ , et il est possible que ces billes aient relâché de l'aluminium.

L'examen au SEM (Figure 4.45) a permis d'isoler aux nœuds triples des grains de zirconce ces particules d'Al qui ont une taille moyenne d'environ 200 nm et agissent comme des impuretés qui se concentrent aux joints de grains et provoquent l'augmentation de la résistance aux joints de grains.

Toutefois on remarque aussi que si la contribution des joints de grains est forte, la résistance totale, c'est à dire  $R_{TOT}$ , est faible. On s'attend alors à ce qu'avec les billes de zirconce stabilisées avec l'oxyde de calcium, ce phénomène tende à disparaître.

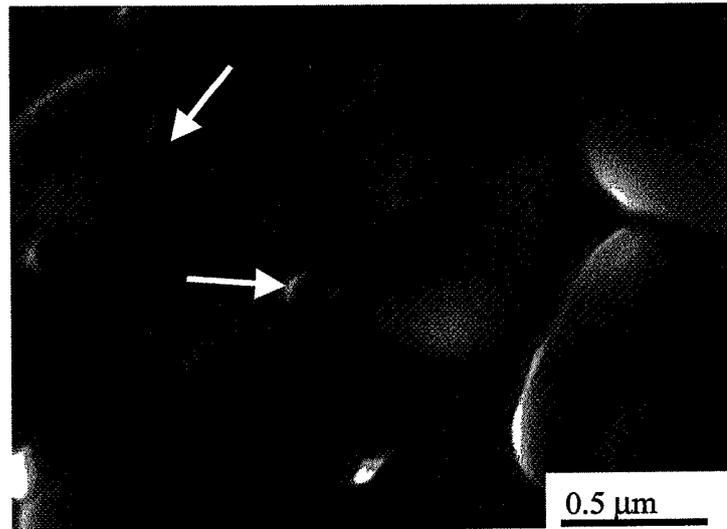


Figure 4.45 Micrographie SEM de la poudre YSZ<sub>MC</sub> post-BM et EPD et soumise à traitement thermique à 1550°C

Dans la Figure 4.46 on montre la comparaison entre la valeur de conductivité des couches sérigraphiques et des couches électrophorétiques traités thermiquement à 1200°C, la valeur de conductivité pour la pastille de YSZ<sub>MC</sub> traité à 1550°C est également reportée.

L'extrapolation à 1000°C des courbes d'Arrhenius donne les valeurs suivantes de conductivité: environ 0.035 S.cm<sup>-1</sup> avec une énergie d'activation moyenne de 1.08 eV pour les couches sérigraphiques, contre 0.08 S.cm<sup>-1</sup> et 1.15 eV pour les couches électrophorétiques. La valeur de référence pour une pastille traitée à 1550°C c'est à dire au maximum de la densification est 0.155 S.cm<sup>-1</sup> et 1.11 eV. En plus, à température des ordre de 600°C cette différence est encore plus marquée: les couches électrophorétiques possèdent des valeurs de conductivité supérieures d'un ordre de grandeur par rapport à celles sérigraphiques

Les valeurs de conductivité des couches électrophorétiques sont donc proches des valeurs théoriques de conductivités, c'est à dire pour la pastille possédant la densité maximale, même si elles sont frittées à température inférieure (1550°C et 1200°C, respectivement). Les valeurs d'énergie d'activation sont donc en accord avec la littérature<sup>226,250,251,257</sup>.

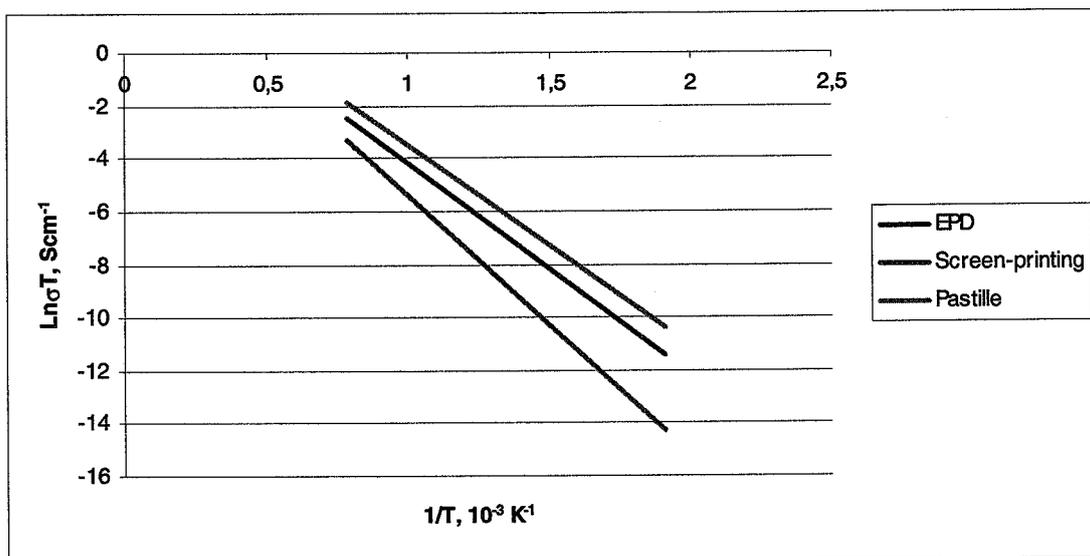


Figure 4.46 Courbes d'Arrhenius pour les doubles couches sérigraphiques et les monocouches électrophorétiques traitées à 1200°C et pour la pastille traitée à 1550°C.

Les différences entre les couches sérigraphies et celles électrophorétiques sont attribuables à la différente microstructure: la résistance totale plus élevée des couches sérigraphies peut être raisonnablement imputée à la microfissuration diffuse de la surface et du bulk.

La comparaison des valeurs de conductivité totale (on rappelle qu'avec la configuration co-planaire le facteur  $k$  est trop élevé pour permettre de distinguer la double contribution des joints de grain et du bulk à la conductivité totale) déterminées avec les configurations co-planaire et vis à vis, c'est à dire en présence d'une sous-couche de platine qui agit comme une des deux électrode de mesure a mis en évidence un léger désaccord.

Le valeur déterminée tant pour les couches électrophorétiques que pour celles sérigraphies est légèrement inférieure dans le cas de la configuration co-planaire.

Les analyses EDX ont mis en évidence qu'à 1300°C le platine a diffusé en surface mais il est aussi vrai que cette technique ne permet d'analyser que les premiers 5  $\mu\text{m}$  environ de la couche. On peut donc imaginer qu'à 1200°C le phénomène de diffusion a déjà commencé et cela pourrait expliquer les courts circuits observés lors des mesures.

Toutefois, on ne peut pas exclure que la légère différence de conductivité est attribuable à la différente configuration appliquée.

Une analyse plus approfondie est donc indispensable pour comprendre la raison de ce comportement et la recherche est en cours pour vérifier la validité des mesures en configuration co-planaire appliquée aux couches.

#### **4.9 Conclusioni**

In questo capitolo si è affrontata l'ottimizzazione dei parametri "elettrici" definiti nell'equazione di Hamaker per la deposizione elettroforetica di polveri di zirconia ittrata sia da un punto di vista prettamente "elettroforetico" sia microstrutturale. L'influenza di ogni fattore è stata studiata mantenendo gli altri, costanti.

Per quanto riguarda l'influenza del campo elettrico subito, tre potenziali sono stati applicati precisamente 30, 50 e 70 V. Il potenziale pari a 30 V mostra una velocità di deposizione costante ma non sufficiente a garantire depositi uniformi, il potenziale di 70 Volt, al contrario, garantisce un'elevata velocità di deposizione ma i depositi ottenuti sono sovente fessurati. Il potenziale di 50 Volt è, in queste condizioni operative, un giusto compromesso fra le due opposte tendenze.

Dal punto di vista microstrutturale, invece, non si riscontrano notevoli differenze morfologiche pre- e/o post- trattamento termico. Infatti, la variazione del potenziale applicato, induce solo una variazione della velocità di deposizione, quindi della resa e dello spessore che aumenta linearmente con il valore del potenziale applicato.

L'influenza del fattore tempo è significativa sulla resa (e/o spessore) in quanto all'aumentare del tempo la velocità di deposizione diminuisce a causa dell'aumento di resistività totale del sistema e quindi si può arrivare anche ad assenza di deposizione per tempi di deposizione estremamente lunghi. Tale diminuzione è ancor più marcata per i potenziali elevati che provocano maggiori cadute ohmiche. Per i tempi di deposizione adottati nella presente sperimentazione, si è riscontrato come la resa diventi praticamente costante in funzione del tempo.

A livello morfologico i campioni, anche in questo caso, non differiscono in maniera sostanziale ma è possibile circoscrivere un intervallo di tempi di deposizione in cui l'andamento dello spessore e della resa sono ottimali.

La superficie di deposizione attiva è stata fatta variare da 5 a 15  $\text{cm}^2$ . Dal punto di vista elettroforetico l'entità di tale fattore è ininfluenza poiché ad ogni aumento della superficie corrisponde un aumento proporzionale della resa.

E' dal punto di vista della qualità superficiale che si possono fare delle distinzioni: l'abbinamento di potenziali elevati ed aree estese induce sovente la fessurazione del deposito; al contrario l'abbinamento di potenziali ed aree entrambi ridotti è insufficiente a garantire l'uniformità del deposito. La natura o meglio la resistività del substrato conduttore influenza lo spessore. Ovviamente depositi meno resistivi inducono spessori maggiori.

E' possibile, nel caso di depositi uniformi, risalire alla densità sperimentale che raggiunge il 44% della densità teorica dopo trattamento termico a 1200°C.

Lo studio dei parametri di deposizione è stato condotto con un duplice scopo. Innanzi tutto, ricercare le condizioni operative ottimali al fine di produrre un deposito funzionale, ed in seconda istanza, ottenere le informazioni necessarie ad orientare la scelta dei parametri in funzione, per esempio, dello spessore ottenibile.

La complessità del fenomeno elettroforetico si può evincere chiaramente dalla deviazione della curva sperimentale da quella teorica (equazione di Hamaker).

I campioni, preparati ottimizzando i parametri di deposizione sono stati caratterizzati tramite Spettroscopia d'Impedenza con lo scopo sia di valutarne in senso stretto le proprietà elettriche (valori di conduttività) sia di valutare le analogie microstruttura-caratteristiche elettriche.

Come primo passo è stata studiata l'applicazione di una configurazione co-planare in modo tale da consentire lo studio dei film. In questo modo si è valutata, la riproducibilità degli spettri in funzione del tempo e della geometria.

Inoltre, si è valutata la riproducibilità degli strati EPD ottenuti alle medesime condizioni operative e l'effetto di tali parametri sulle caratteristiche elettriche.

Questo studio preliminare ha altresì messo in luce come la configurazione co-planare non permetta di evidenziare la contribuzione di bulk e bordi di grano, a causa del fattore geometrico  $k$  troppo elevato.

Al fine di consentire uno studio più approfondito è stata applicata una nuova configurazione che permettesse di ridurre il fattore  $k$ . Tuttavia il nuovo modello applicato possiede degli inconvenienti sperimentali che richiedono analisi più profonde volte a capire i fenomeni intercorrenti.

Tali risultati hanno evidenziato come l'elevata qualità superficiale degli strati EPD, (microstruttura omogenea, microporosità ben distribuita, spessore uniforme) riscontrata a livello microstrutturale si rifletta a livello elettrico.

Per quanto riguarda le proprietà elettriche in senso stretto le misure hanno messo in luce come gli strati EPD, densificati a 1200°C, posseggano valori di conduttività paragonabili a quelli dei massivi densificati a 1550°C.

Riassumendo, degli strati spesso a base di YSZ atti ad esser utilizzati come elettrolita nelle SOFC, sono stati depositati con successo applicando due tecniche semplici, facilmente trasferibili alla produzione industriale: la serigrafia e la deposizione elettroforetica. I depositi elettroforetici mostrano una microstruttura omogenea con una microporosità ben distribuita, una superficie liscia e uno spessore controllato. Al contrario gli strati serigrafici sono affetti da una rugosità esteriore significativa e da una microfessurazione diffusa.

Le caratteristiche microstrutturali si riflettono sul comportamento elettrico, infatti, gli strati elettroforetici posseggono valori di conduttività più elevati e prossimi ai valori teorici. Tali valori abbinati allo spessore controllato e ridotto (nell'ordine dei  $\mu\text{m}$ ) dimostrano come la deposizione elettroforetica sia una valida risposta alle richieste di miglioramento delle prestazioni degli strati elettrolitici.

#### 4.9 Conclusions

Dans ce chapitre on a entrepris l'optimisation des paramètres "électriques" définis dans l'équation de Hamaker relativement au dépôt par électrophorèse de poudres de zirconie yttrée d'un point de vue strictement "électrophorétique" et microstructural.

L'étude des paramètres de dépôt par électrophorèse a été menée avec un double objectif : avant tout, rechercher les conditions opérationnelles optimales afin de produire des dépôts fonctionnels, et ensuite, obtenir des informations nécessaires pour adapter les paramètres en fonction, par exemple, de l'épaisseur à réaliser. L'influence de chacun d'eux a été étudiée en maintenant les autres invariants.

En ce qui concerne l'influence du champ électrique imposé, trois potentiels ont été appliqués 30, 50 et 70 V précisément. Un potentiel de 30 V induit une vitesse de dépôt constante mais pas suffisante pour garantir des dépôts d'épaisseur uniforme ; un potentiel de 70 Volt, au contraire, garantit une vitesse de dépôt élevée mais provoque une fissuration des couches. Un potentiel de 50 Volt est, dans nos conditions expérimentales, un bon compromis. Du point de vue microstructural, par contre, on ne relève pas de différences considérables dans les états pré- et/ou post-traitement thermique. En effet, la variation du potentiel imposé, induit seulement une variation de la vitesse de dépôt donc du rendement et de l'épaisseur qui augmente linéairement avec la valeur du potentiel, la compacité des poudres étant sensiblement la même.

L'influence du facteur temps est significative sur le rendement (et/ou l'épaisseur) bien qu'au cours du temps, la vitesse de dépôt diminue à cause de l'augmentation de la résistivité totale du système et donc il peut même arriver que l'épaisseur du dépôt n'augmente plus pour de temps de dépôt longs. Une telle diminution de la vitesse est encore plus marquée pour les potentiels élevés qui provoquent des chutes ohmiques importantes. Pour les temps de dépôt adoptés dans la présente expérimentation, il a été relevé que le rendement est pratiquement constant au cours du temps. Au niveau morphologique, les dépôts ne diffèrent pratiquement pas ; il est possible circonscrire un intervalle de temps de dépôt dans lequel l'épaisseur et du rendement obtenus sont optimaux.

L'évolution de la surface active de dépôt entre 5 à 15 cm<sup>2</sup> n'importe pas puisqu'à chaque augmentation de surface correspond une augmentation proportionnelle du rendement. Cependant, du point de vue de la qualité superficielle, on peut faire des distinctions : le couplage entre potentiel élevé et aire étendue induit souvent la fissuration des dépôts ; au contraire, le couplage faible potentiel et aire réduite est insuffisant pour garantir l'uniformité des dépôts. La nature ou mieux la résistivité du substrat conducteur influence l'épaisseur finale des dépôts. Évidemment, les substrats moins résistifs induisent des épaisseurs plus importantes.

Notons qu'il est possible, dans le meilleur des cas, d'atteindre une densité expérimentale des dépôts approchant 44% de la densité théorique après traitement thermique à 1200°C. De plus, vis-à-vis de l'équation de Hamaker qui prévoit une variation linéaire du rendement, c'est à dire de l'épaisseur déposée, en fonction de chacun des paramètres, la complexité du phénomène électrophorétique mène à des évolutions qui s'écartent de cette prévision.

Les échantillons préparés en optimisant les paramètres de dépôt ont été caractérisés par Spectroscopie d'Impédance avec le but d'en évaluer les propriétés électriques (conductivité) et de procéder à la corrélation entre les microstructures et ces propriétés.

Dans la perspective de la caractérisation de films, une première étape a été d'aménager le dispositif de mesure pour avoir les deux électrodes sur une même face de l'échantillon (configuration co-planaire). Avec ce mode, la reproductibilité des spectres en fonction du temps et de la géométrie a été jugée satisfaisante. Il a permis l'évaluation de la reproductibilité des couches EPD obtenues aux mêmes conditions opérationnelles et d'accéder à l'effet des paramètres sur les caractéristiques électriques. Cependant, ce travail préliminaire a mis en lumière un inconvénient : la configuration co-planaire ne permet pas de révéler les deux contributions à la résistance du 'bulk' et des joints de grain, à cause du facteur géométrique  $k$  trop élevé. Alors et afin de permettre une étude plus complète, une nouvelle configuration qui permet de réduire le facteur  $k$ , a été réalisée dite configuration vis-à-vis où la couche conductrice de platine servant d'électrode lors du procédé EPD, sert aussi d'électrode d'amenée et de mesure du potentiel en spectroscopie d'impédance.

Ces résultats ont mis en évidence comment l'élévation de la qualité superficielle des couches EPD se refléchet à niveau électrique. Les mesures ont mis en lumière que les couches EPD densifiées à 1200°C, ont des valeurs de conductivité comparables à celles de la référence constituée de pastilles densifiées à 1550°C.

Par ailleurs, une comparaison des propriétés a été menée entre les deux procédés concurrentiels : l'EPD et la sérigraphie. Des résultats de cette étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées : les couches épaisses d'YSZ, appropriées au développement de la conception des SOFC, ont été déposées avec succès en employant ces techniques simples et facilement transférables à la production en série. Les dépôts d'EPD présentent une microstructure homogène, une microporosité bien-distribuée, une surface peu rugueuse et une épaisseur uniforme et facilement contrôlable. Au contraire, les couches sérigraphées sont affectées par une rugosité significative et par une microfissuration diffuse. Les caractéristiques microstructurales influençant les propriétés électriques, les couches électrophorétiques affichent des valeurs de conductivité supérieures à celles des couches sérigraphées, surtout à basse température.

## Chapitre 5

### Caractérisation microstructurale avancée des couches EPD en relation avec leur traitement thermique

#### 5.1 Introduction

Dans le cadre d'une utilisation des films de YSZ comme électrolyte solide dans le domaine des «*solid oxide fuel cells*» (SOFC), les températures de travail doivent être inférieures à 1300°C pour éviter les problèmes d'incompatibilité thermique et chimique entre les matériaux de l'électrode et l'électrolyte, comme cela a déjà été dit au Chapitre 1.6.

Cependant, comme l'ont démontré les nombreuses études conduites dans le laboratoire d'accueil, les films de YSZ peuvent être employés efficacement dans le domaine de capteurs. Dans ce cas, à la différence des SOFC, il n'existe pas des limitations pour les températures de frittage. Alors, nous avons choisi d'augmenter la température de frittage jusqu'à 1550°C, température à laquelle, comme déclaré dans le Chapitre 3, on atteint le frittage complet de la zircone yttrée.

Le présent Chapitre détaille l'étude entreprise pour caractériser la microstructure des couches en analysant l'effet de la température sur les dépôts électrophorétiques. Pour la présentation, nous avons subdivisé le procédé par électrophorèse en plusieurs étapes fondamentales décomposées de la manière suivante:

- A. Préparation de la suspension dans le milieu organique,
- B. Dispersion par *ball milling*,
- C. Etape de dépôt par électrophorèse,
- D. Traitement thermique.

Après chacune de ces phases, des analyses ont été conduites par les techniques XRD (*X-ray diffraction*, Philips PW 1710), appuyées d'analyses par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*, Varian Liberty 100), XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ESCALAB 200R-VG Scientific, anticathode Mg-K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.60$  eV)), SEM-EDX (*Scanning electron microscopy* couplée à *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, JEOL

840A) et TEM-EDX (*Transmission Electron Microscopy* couplée à *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* Jeol 200CX). Toutes les techniques ont été décrites dans le Chapitre 2 dédié aux techniques expérimentales.

### 5.2 Etape A : Préparation de la suspension dans le milieu organique

Dans un premier temps, nous avons d'abord évalué la possible évolution des phases dans la poudre telle quelle pendant le traitement thermique.

Il est bien connu (annexe A) que la zircone peut exister sous forme de trois phases polymorphes: monoclinique, quadratique et cubique (dans certaines conditions précises, la phase orthorhombique est aussi possible).

Avec une zircone pure, les trois phases sont facilement distinguables par diffraction de rayons X, tout en ayant accès au pourcentage molaire de monoclinique. Le problème se complique quand on doit distinguer entre phase cubique et phase quadratique puisque les pics caractéristiques ont tendance à se superposer, rendant difficile la distinction entre les deux phases.

Dans le domaine des zircons dopés, l'addition des différents dopants va provoquer plusieurs effets dont le premier d'entre eux est la modification des paramètres du réseau qui engendre une variation, soit de l'intensité, soit des positions des pics caractéristiques.

La zircone utilisée dans ce travail est une solution solide du système  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  où  $x$  représente la fraction molaire. Pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0.09 et 0.25, la zircone dopée est stabilisée dans sa structure cubique de type fluorite. Ce matériau est normalement dénommé YSZ (*yttrine stabilized zirconia*). En réalité, l'unanimité n'est pas acquise sur la valeur minimale qui garantit la complète stabilisation. Dans le cadre commercial, on considère souvent une concentration molaire limite égale au 8% d'yttrine (surtout si la YSZ est utilisée comme conducteur ionique puisqu'à cette concentration, la conductivité ionique est maximale).

Sur la Figure 5.1, les positions des raies de diffraction X extraites des fiches JCPDS-48-0024 et 30-1468 respectivement, pour les phases quadratique et cubique, sont montrés. Il est clair qu'il est extrêmement difficile de discriminer entre les deux phases. Seules des acquisitions très resserrées dans les intervalles repérés par les zones hachurées, soit  $33.5^\circ$ - $36.5^\circ$  en  $2\theta$  (où sont présents les pics  $I_c(200)$ ,  $I_q(110)$ ,  $I_q(002)$ ), soit  $49.5^\circ$ - $51.5^\circ$  en  $2\theta$  (où sont présents les pics  $I_c(220)$ ,  $I_q(112)$ ,  $I_q(1200)$ ), autorisent la révélation de l'une ou l'autre phase. Mais il est clair que la distinction des deux phases reste qualitative.

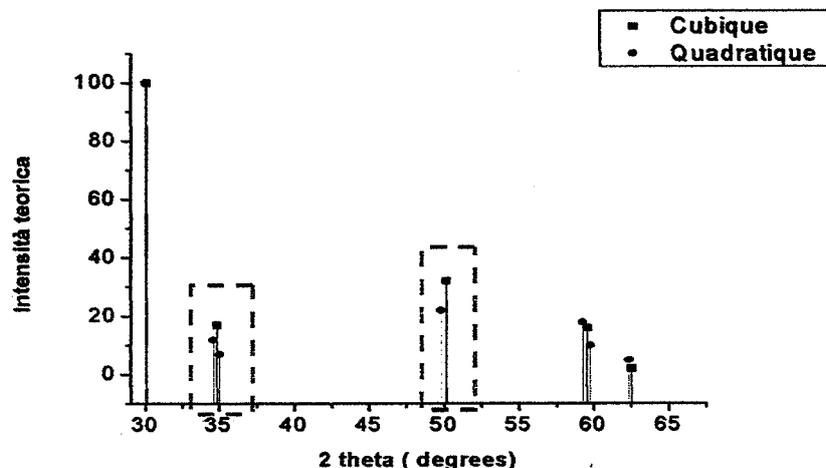


Figure 5.1 Diffractogrammes théoriques des phases cubique et quadratique (données JCPDS 30-1468 et 48-0024, respectivement)

Sur la Figure 5.2, on montre les diffractogrammes XRD comparatifs des poudres non traitée et traitées à haute température, c'est à dire 1200 et 1550°C. Ces diffractogrammes semblent bien coïncider avec ceux de la phase cubique. Pour évaluer l'éventuelle présence de la phase quadratique, des enregistrements ont été faits dans l'intervalle 33.5°-36.5°. Bien que les pics dans cette région soient très légèrement décalés, ils ne sont pas dédoublés et ne peuvent être attribués qu'à la phase cubique.

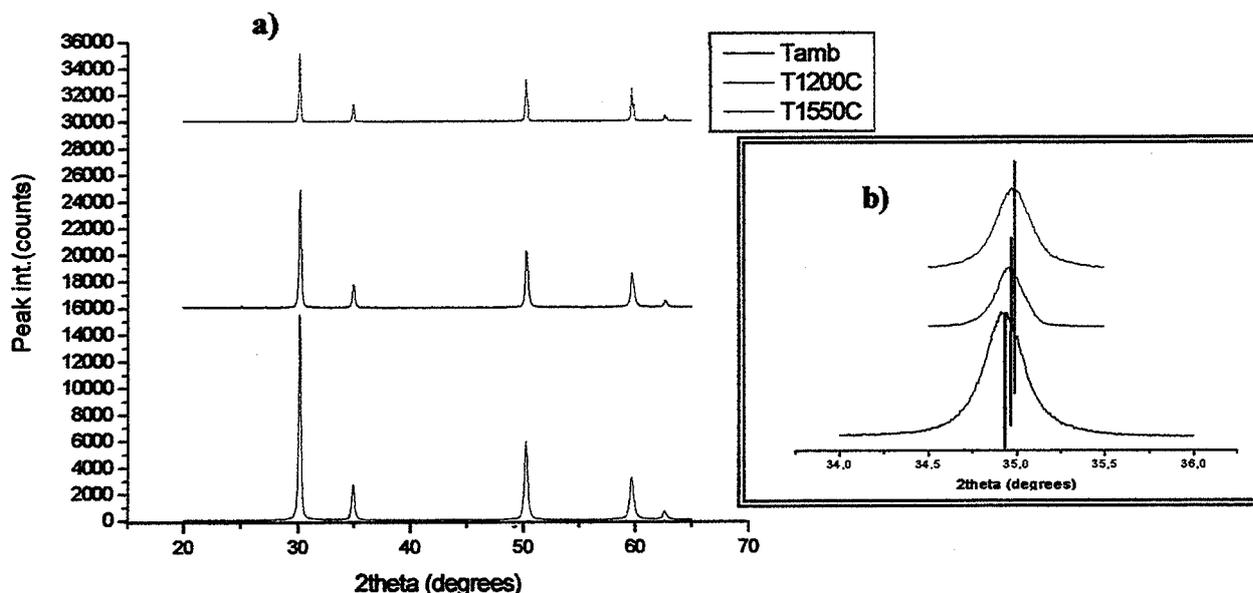


Figure 5.2 Diffractogrammes XRD de la poudre Mel Chemicals en fonction de la température: a) intervalle 20-65° en  $2\theta$  - b) intervalle 34-36° en  $2\theta$ .

L'étape A proprement dite consiste en la dispersion de la poudre dans le système dispersant constitué d'un mélange éthanol + acétone avec ou sans iode. Les analyses conduites avec l'un ou l'autre système organique n'ont pas mis en évidence la déstabilisation de la forme cubique. Un éventuel effet de dégradation pourrait apparaître dans un milieu aqueux pour des temps prolongés et à une température bien plus haute que l'ambiante<sup>258</sup>.

Les analyses ICP-AES ont été conduites à température ambiante en séchant à 80°C le dispersant organique décanté par centrifugation et en re-dispersant le résidu dans eau. Le milieu aqueux est obligatoire puisque n'est pas possible de faire la détermination par ICP en milieu organique.

Les analyses ICP-AES ont mis en lumière qu'une légère dissolution d'yttrium à hauteur de 1.89 ppm, se produit dans le dispersant organique contenant de l'iode. Par contre, il n'a pas été possible de déterminer la concentration en zirconium dans la mesure où elle reste inférieure aux limites de détection de l'appareillage.

Pour rendre plus simple la comparaison, on a transformé la concentration d'yttrium en concentration molaire d'yttrine. On peut estimer qu'une perte de  $1.8 \cdot 10^{-4}$  % molaire relativement aux 8% déclarés par le fournisseur, s'est produite.

Les valeurs déterminées sont en bon accord avec celles données dans la littérature<sup>259,260</sup>.

### 5.3 Etape B: le moyen de dispersion

Une première différence apparaît lorsque l'on compare les diffractogrammes de la poudre dispersée dans le milieu mixte et soumise à l'action du *ball milling* pendant 8 heures, sans ou avec traitement thermique à 1550°C. Le diffractogramme de la poudre après séchage est similaire à celui de la poudre telle quelle. Par contre, après traitement thermique on note sur des acquisitions plus résolues, la formation d'un épaulement sur le pic de la cubique  $I_c$  (200) situé vers 35° (Figure 5.3 (b)) attribué à une distorsion réticulaire provoquée par le *ball milling*<sup>261,262</sup>.

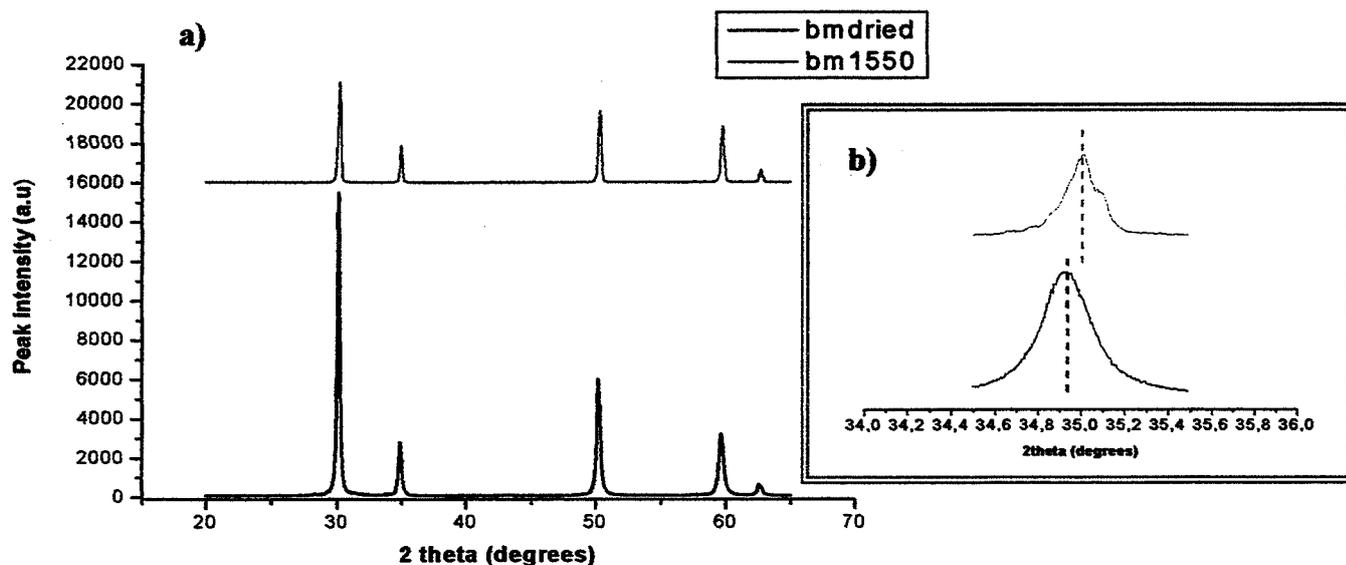


Figure 5.3 Diffractogrammes XRD de la poudre Mel Chemicals soumise à *ball milling* sans ou avec traitement thermique de 1550°C : a) intervalle 20-65° en  $2\theta$  - b) intervalle 34-36° en  $2\theta$ .

A partir du décalage des pics (Figure 5.3 b), on se rend compte que le paramètre de réseau a varié de 5.137-5.138 Å pour la poudre telle quelle soumise à *ball milling*, à 5.129 Å pour la poudre soumise à *ball milling* puis au traitement thermique. La valeur connue pour une poudre YSZ à 8% molaire d'yttrine, est 5.139 Å.

Il est surprenant que l'épaulement n'apparaisse qu'après traitement thermique. En effet, l'étape de Ball-Milling est source des défauts (lacunes, dislocations, joint de grains...) qui engendrent une augmentation l'énergie libre du système. Le traitement thermique à 1550°C devrait réorganiser le réseau cristallin et ramener le paramètre à la valeur classique de 5,139 Å.

L'élimination partielle des défauts augmentant la qualité cristalline, les pics diminuent de largeur et ainsi on se rend mieux compte de la présence de plusieurs composantes dans le pic de diffraction vers 36°, ce qui tend à dire qu'il s'est formé un peu de phase quadratique.

Les analyses ICP-AES ont mis en évidence une perte de 0.09% molaire d'yttrine pendant le *ball milling* et les analyses EDX sur la poudre après *ball milling* ont relevé une concentration majorée à environ 8.35% molaire par rapport à la poudre sans *ball milling* (c'est à dire la poudre tel quelle), soit 7.3 % molaire. Cette différence est imputée au dépôt sur la surface des poudres, de l'yttrium solubilisé par l'action du *ball milling*.

### 5.4 Etape C : le dépôt par électrophorèse

On rappelle que les dépôts étudiés ont été obtenus dans les conditions optimales décrites dans le Chapitre 3, sur des substrats en alumina- $\alpha$  utilisés dans l'industrie électronique et comme supports classiques de sérigraphie.

Le dépôt par électrophorèse peut être considérée comme un procédé qui se déroule en deux temps:

- i. la migration électrophorétique dans la suspension,
- ii. la phase de dépôt proprement dite sur le substrat d'alumine.

L'effet de la migration a été évalué en prélevant de la poudre au début du cycle d'électrophorèse (repérée par le sigle EP) et en prélevant de la poudre de la suspension à la fin du cycle (repérée par post-EP). Toutes les deux ont été soumises ensuite à traitement thermique

Les diffractogrammes obtenus sont montrés sur la Figure 5.4. Ce n'est seulement qu'après le traitement thermique qu'un dédoublement et/ou une distorsion des pics se manifeste.

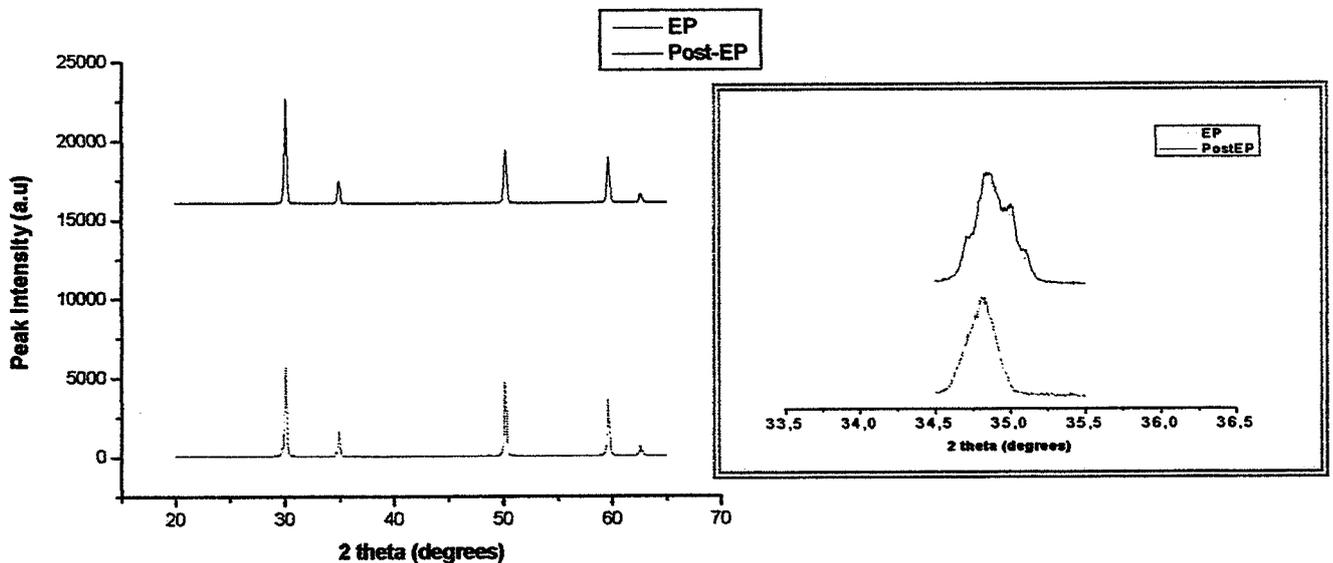


Figure 5.4 Diffractogrammes XRD de la poudre  $YSZ_{MC}$  pendant l'électrophorèse (EP) et après l'action du champ électrique (Post-EP), puis traités thermiquement à  $1550^{\circ}C$  : a) intervalle  $20-65^{\circ}$  en  $2\theta$  - b) intervalle  $33.5-36.5^{\circ}$  en  $2\theta$ .

On a dit précédemment que le *ball milling* provoque une légère dissolution d'yttrium. Celui-ci peut s'adsorber sur les particules. Vu que pendant l'électrophorèse la particule avec ses contre-ions (lionsphère) se déplace de façon à former une unique unité cinétique, dans notre cas, on peut imaginer que la particule contenant de l'yttrium adsorbé va se diriger vers l'électrode de charge opposée.

Par conséquent, pendant le déplacement électrophorétique, la concentration locale en yttrium est majorée. En effet, le diffractogramme XRD ne met pas en évidence l'apparition d'épaulement et la concentration molaire, déterminée par EDX, varie de 11 à 17% molaire en yttrine.

Par contre, le diffractogramme XRD de la poudre post-EPD, c'est à dire la poudre dans la suspension à la fin du cycle EPD, montre la formation d'épaulements tandis que la concentration molaire, déterminée aussi par EDX, est maintenant d'environ 9%. L'accumulation locale d'yttrium est évitée par une agitation continue de la suspension afin de limiter des possibles phénomènes de sédimentation.

Cette considération peut être révisée à partir des données ICP-AES. On attend que la perte après EPD soit estimée au moins 0.09% molaire (comme pour le *ball milling*) ou si il y a de la contribution de l'EPD qu'elle soit majorée. Mais si les unités cinétiques à plus fort contenu d'ytrium se sont déplacées et donc déposée on devrait attendre que la concentration molaire sur la poudre (et par reflex dans la solution surnatante qu'on a analysée par ICP) soit moindre, comme on retrouve expérimentalement.

La deuxième étape du dépôt par électrophorèse, c'est à dire l'accumulation des particules sur le substrat, est à l'origine d'une constante évolution de la phase cubique/quadratique vers la monoclinique si les dépôts sont suivis de traitements thermiques (Figure 5.5). Après traitement thermique à 1550°C, la phase prédominante est la phase monoclinique; elle peut être quantifiée à l'aide de la relation de Garvie-Nicholson (équation. 5.1)<sup>263</sup>. La valeur moyenne ainsi trouvée est de 96%.

$$X = I_M(-111) / (I_M(-111) + I_{CT}(111)) \quad [5.1]$$

Pour mieux mettre en évidence ce phénomène, l'intervalle 27 à 31° en 2θ où le pic le plus intense de la monoclinique correspondant à (1-11)<sub>M</sub> apparaît à 28,18°, est montré sur la Figure 5.5 (b). On y constate que le pic le plus intense de la phase cubique (111)<sub>C</sub> a disparu.

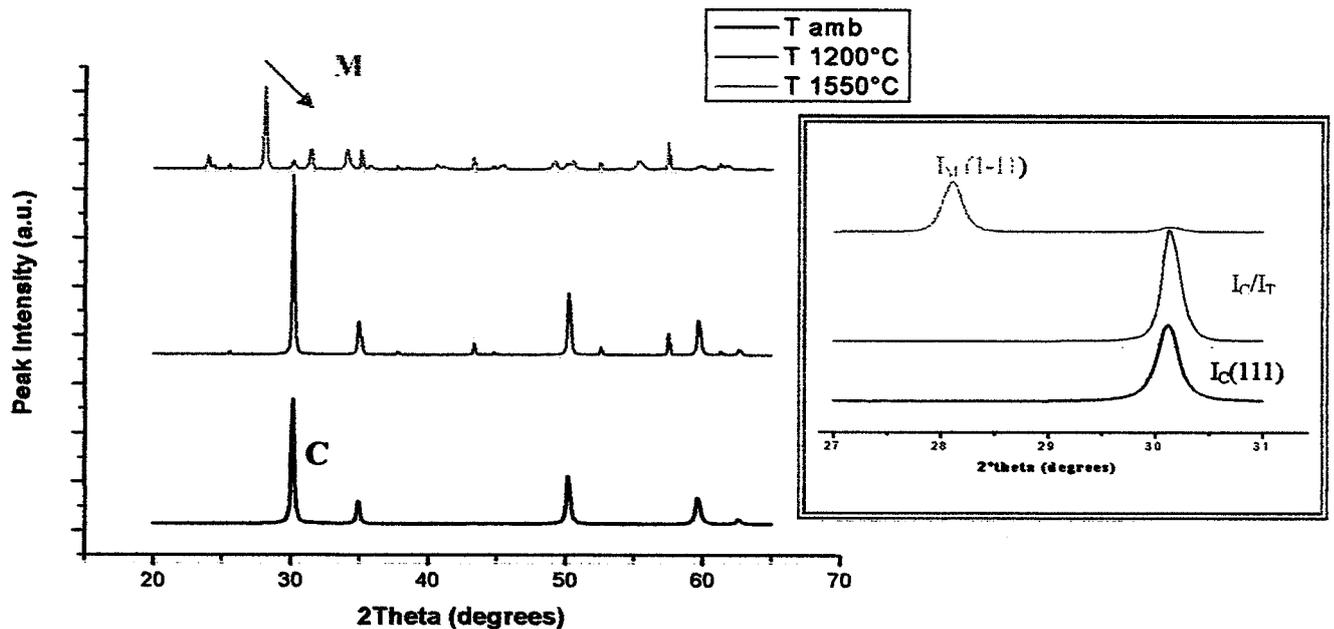


Figure 5.5 Diffractogrammes XRD des dépôts EPD sur substrat en alumine- $\alpha$  après divers traitements thermiques: a) intervalle 20-65° en 2θ (les pics supplémentaires à ceux de la phase cubique, notamment après recuit à 1200°C, sont à associer au substrat) b) intervalle 27-31° en 2θ.

Dans le cas des analyses XRD des couches déposées sur substrat alumine, les diffractogrammes se compliquent puisque les pics du substrat (alumina- $\alpha$  pure à 96%) et les pics de la phase monoclinique, se superposent comme montré sur la Figure 5.6.

Afin de permettre la discrimination, on a aussi procédé à des acquisitions resserrées dans l'intervalle 49.5-51.5° en 2θ puisque, dans cet intervalle, la superposition est moindre.

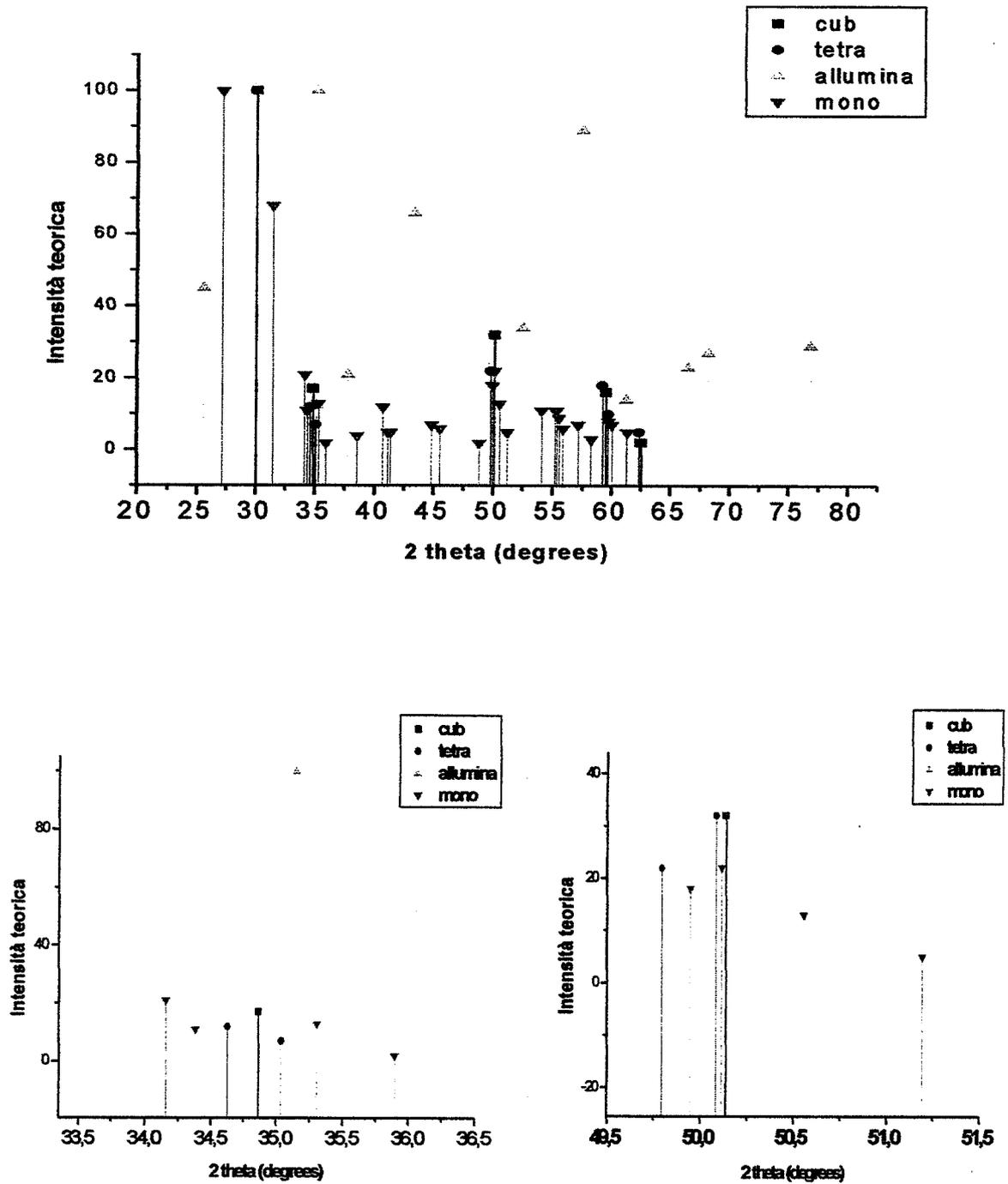


Figure 5.6 Diffractogrammes théoriques des phases monoclinique, cubique, et quadratique de la zirconie (JCPDS-37-1484; JCPDS-48-0024 et 30-1468, respectivement) et de l'alumina- $\alpha$  (JCPDS-46-1212)

Sur la Figure 5.7 (a), les diffractogrammes obtenus dans l'intervalle 49.5-51.5° en 2 $\theta$ , sont présentés. Pour comparaison, on montre aussi le diffractogramme de la poudre telle quelle qui présente un pic unique et bien centré à 50.18°. Par contre, sur le dépôt apparaît une légère distorsion qui s'accroît à 1200°C. A 1500°C, les pics cubique/quadratique ont disparu et on remarque seulement un des pics peu intense de la phase monoclinique.

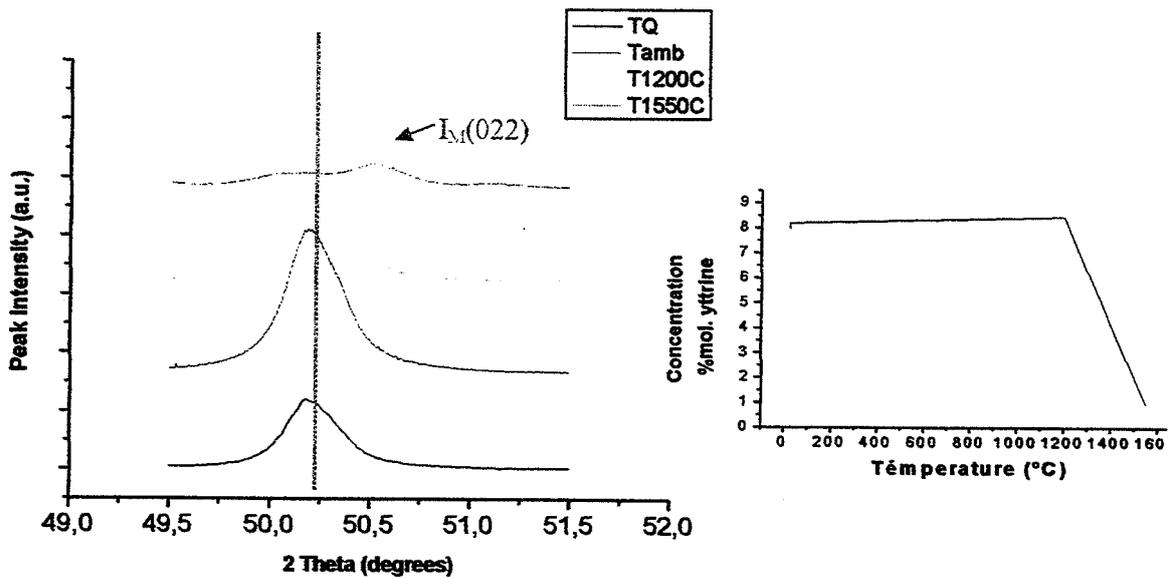


Figure 5.7 Diffractogrammes XRD de la poudre YSZ<sub>MC</sub> à température ambiante et des dépôts EPD après divers traitements thermiques : a) intervalle 49.5-51.5° en 2θ ; b) variation de la concentration molaire de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température.

Corrélativement, la concentration molaire déterminée par EDX (rel. [5.1]) évolue de 7.3% pour la poudre YSZ<sub>MC</sub> à température ambiante (ou 8.18 % pour le film à température ambiante), à 0.93% molaire pour le film traité à 1550°C en passant par 8.45 % pour le film traité à 1200°C (Figure 5.7 (b)).

La légère augmentation de la concentration des films à basse température est la conséquence du phénomène d'adsorption sur les particules de YSZ et de la migration vers le dépôt des unités cinétiques contenant majoritairement de l'yttrium.

La transformation de la phase cubique/quadratique en monoclinique sous-entend une forte diminution de la concentration molaire d'yttrine comme prévu par le diagramme d'état.

Le proportion de phase monoclinique augmente avec l'accroissement du champ électrique (Figure 5.8). Il est apparu que la densité, voire l'homogénéité, des couches suit la même variation; le dépôt est plus uniforme et continu à 70 et 50 V qu'à 15 V.

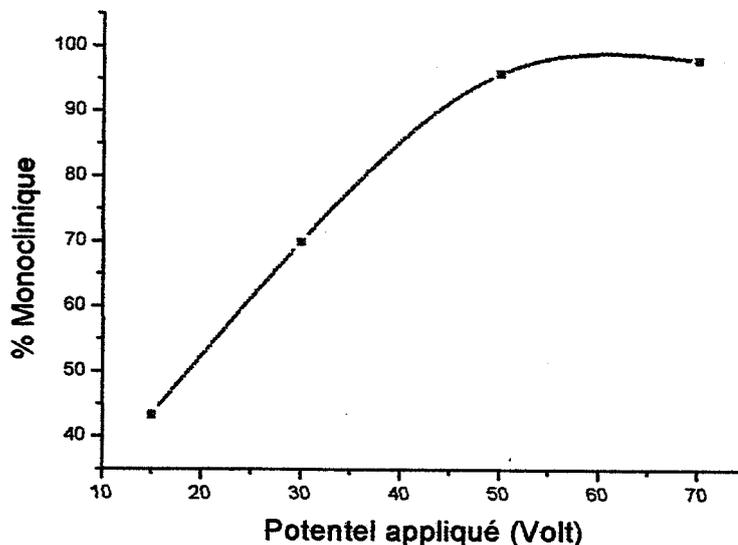


Figure 5.8 Variation du pourcentage de phase monoclinique en fonction du potentiel électrique appliqué

Ceci laisse possiblement supposer que l'entité champ électrique peut influencer la transformation cubique/monoclinique en déstabilisant la poudre. En effet, quand un oxyde mixte (A,B)O est soumis à une sollicitation thermodynamique, représentée par un gradient de potentiel chimique ou électrique, il peut, grâce à une électromobilité différente de ses cations, évoluer vers une démixtion. En conséquence, l'oxyde mixte peut être le siège de zones riches en l'un ou l'autre des deux composants A et B, menant à une dégradation de certaines de ses propriétés<sup>264-267</sup>.

### 5.5 Etape D: le traitement thermique

L'apparition de la phase monoclinique se produit quand on augmente la température de frittage. Pour évaluer la température critique de transformation, on a conduit le traitement thermique pendant le même temps (1 heure) à différentes températures rapprochées.

Les diffractogrammes XRD sont montrés sur la Figure 5.9 où l'on note que la transformation ne s'amorce qu'à la température de 1450°C.

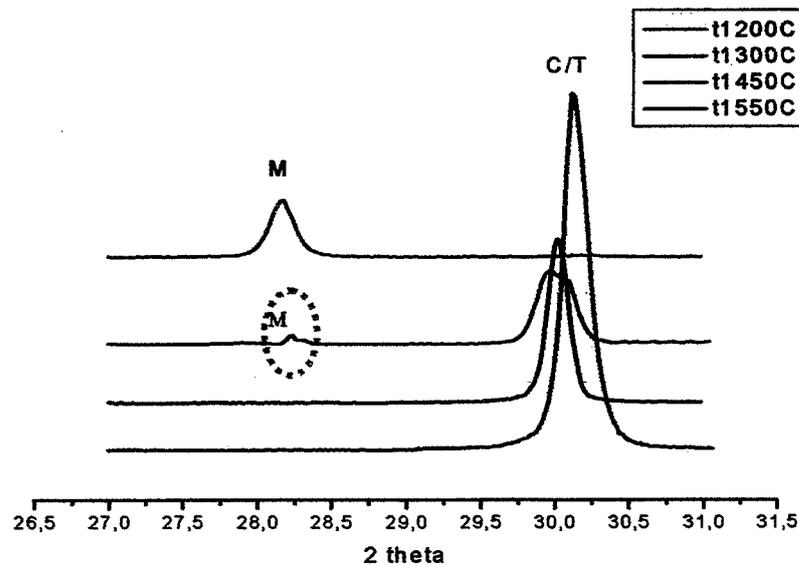
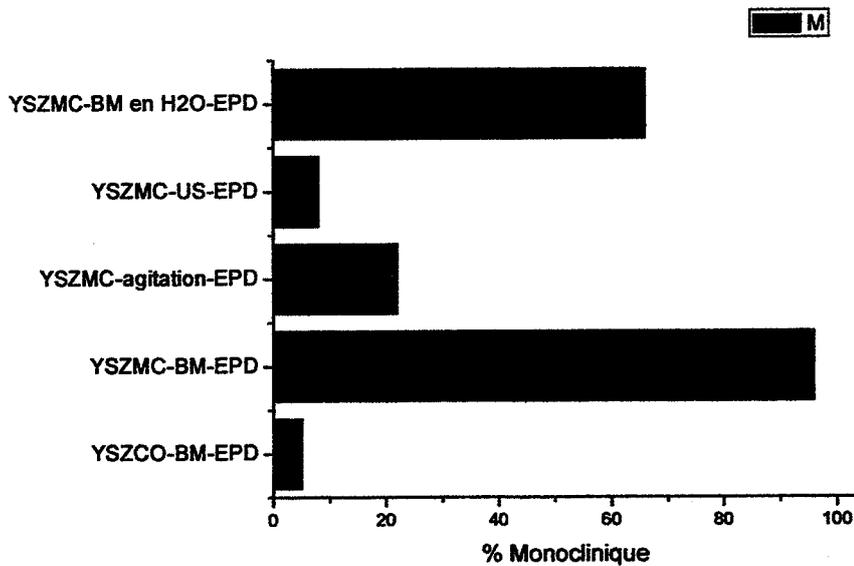


Figure 5.10 Diffractogrammes XRD des dépôts EPD en fonction de la température sur l'intervalle 27-31° en 2 $\theta$ .

### 5.6 Compréhension de l'évolution de la composition de YSZ pendant le procédé EPD

La transformation de la phase cubique à la phase monoclinique pendant le traitement thermique au-delà de 1450°C des films EPD impose la perte d'yttrine. Un tel constat a aussi été fait sur des préparations conduites en préparant par co-précipitation une poudre de YSZ à 12% molaire d'yttrine, repérée par YSZ<sub>CO</sub>. Dans ce cas, le pourcentage final de phase monoclinique, déterminée avec l'équation de Garvie-Nicholson (5.1) est réduit de 96 à 5%, pour la YSZ<sub>MC</sub> et pour la YSZ<sub>CO</sub>, respectivement soumises aux mêmes traitements de BM et EPD (Figure 5.11).



**Figure 5.11** Variation du pourcentage de phase monoclinique après traitement thermique à 1550°C des dépôts EPD en fonction du type de préparation et de la concentration molaire initiale d'yttrine 8 ou 12%).

Le choix de l'agent dispersant est très important puisque si la dispersion est menée par *ball milling* dans l'eau, le taux de monoclinique se réduit à 66% tandis que si la dispersion est obtenue par simple agitation ou à l'aide d'ultrasons, dans le même milieu organique (Acetone+EtOH+iodine), le pourcentage de monoclinique est fortement réduit à des valeurs de 22 et 8%, respectivement (Figure 5.11). Un tel phénomène est à relier au fait que sous eau, l'action de broyage du *ball milling* est moins efficace comparée à celle du liquide organique, ou, d'un autre point de vue, il est moins perturbant<sup>262</sup>.

Il est bien connu, en effet, que le *ball milling* provoque une augmentation de l'énergie libre du système et donc possiblement provoque une évolution des phases<sup>261,262</sup>. Pour cette raison, si la dispersion est menée avec des moyens moins agressifs, par exemple, par ultrasons, le pourcentage de phase monoclinique va se réduire de manière significative. Par contre, avec les US la suspension n'est pas aussi bien dispersée.

Malheureusement, dans ce travail, ni la dilution aqueuse, ni la dispersion par ultrasons, n'ont pu être utilisées puisque les suspensions obtenues sont instables c'est à dire, inadaptées à la réalisation de dépôts électrophorétiques (se reporter au Chapitre 3). De même, le dopage à un niveau de 12% d'yttrine n'est pas possible surtout en vue d'un transfert industriel mais aussi de part la considération qu'un tel taux diminue trop la valeur de la conductivité ionique de la zircone.

Sur la base des données précédentes, il est évident que le facteur critique pour la transformation cubique/monoclinique est le traitement thermique des couches EPD. Nous avons donc poussé l'analyse des dépôts après un traitement thermique à 1200°C et un traitement à 1550°C, qui encadrent la transformation.

### 5.6.1 Traitement thermique à 1200°C

Pour faciliter l'exposé, nous utiliserons les sigles suivants servant à identifier les traitements subis.

Echantillon	Dénomination	Traitements subis
1	Film/Poudre "cru"	Poudre du film prélevée avant le traitement thermique
2	Film "cru"	Film déposé sur le substrat avant le traitement thermique
3	Film après traitement thermique	Film déposé sur le substrat et soumis à traitement thermique
4	Film/Poudre (A)	Poudre du film prélevée après traitement thermique
5	Film/Poudre (B)	Poudre du film prélevée avant, puis traitée thermiquement

Les 3 échantillons ayant subi le traitement thermique à 1200°C ont été analysés par SEM-EDX ; la concentration détectée en yttrine est proche de 8.1% pour tous. L'échantillon 4 (Film/Poudre (A)) a été aussi analysée par TEM-EDX. Ce travail a révélé que des zones possédant une forte différence de composition, existent puisque des grains à 4% de concentration cohabitent à côté de grains nettement parfois plus riches en yttrine, lesquels appartiennent au système cristallin cubique. La figure 5.12 (b) présente le cliché de diffraction électronique général issu d'une partie conséquente des grains de la poudre. Les taches de diffraction se répartissent sur des anneaux dont les diamètres permettent le relevé des distances interréticulaires associées, lesquelles coïncident très bien avec les valeurs données par le fichier JCPDS et attribuées à la (ou les) variante(s) cubique Fm-3m ou quadratique P4<sub>2</sub>/nmc de la zircon. Cependant, à l'intérieur du premier anneau, on peut distinguer de faibles «taches» (encerclées) dont la distance interréticulaire associée proche de 3.12 Å, est attribuée à la plus forte raie de diffraction {111} à 3.16 Å de la phase monoclinique (Figure 5.12 (b)).

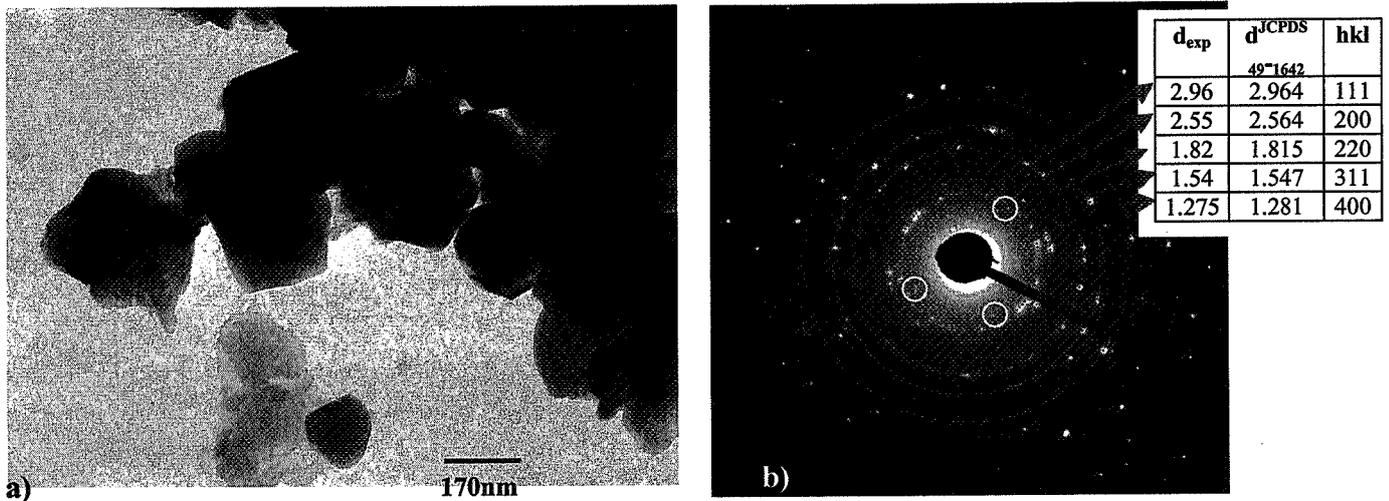


Figure 5.12 Echantillon 3 traité à 1200°C : a) Micrographie TEM - b) Cliché de diffraction indexé correspondant.

Il est bien connu que la zircon dopée à raison de 8% molaire d'yttrine est métastable à la température de 1200°C<sup>268</sup>. La présence des phases dans ce système n'est pas seulement due à des facteurs thermodynamiques (énergie libre, par exemple), mais aussi à un facteur cinétique, les deux contributions compliquant l'interprétation du diagramme d'état<sup>269</sup>. Le diagramme d'équilibre prévoit un mélange de phase cubique riche en yttrine environnants des grains de zircon quadratique appauvrie en yttrine. On peut estimer en partant du diagramme d'état un 78,5% de phase cubique avec une concentration molaire en yttrine égale à 18% contre le 21.5 % phase quadratique avec une concentration en yttrine égale au 5 % molaire.

La nature de cette transformation cubique → quadratique, c'est à dire si elle est du premier ou du deuxième ordre, n'est pas encore bien éclaircie<sup>270,271</sup>. Si la transformation est displacive (mécanisme sans diffusion), on parle de phase quadratique *t'* – quadratique non

*transformable* qui possède une concentration d'yttrine égale à celle de la phase cubique qui lui a donné naissance; si elle se fait par un mécanisme diffusif, on parle de phase *t* - *quadratique transformable* qui possède une concentration inférieure. La phase *t'* ne servirait pas de siège à la phase monoclinique<sup>270-272</sup>.

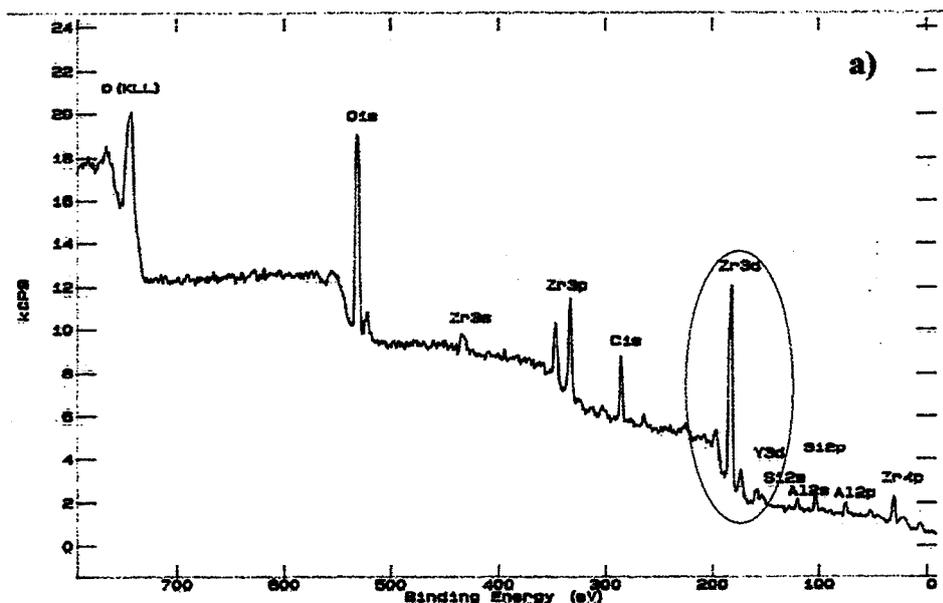
Le constat expérimental que des taches de diffraction supplémentaires prouvant la présence de la phase monoclinique et qu'une faible proportion de grains ayant subi une importante chute de composition en yttrine, n'est pas très cohérent avec ce qu'annonce le diagramme d'équilibre. Ce constat indique plutôt que la transformation se produit par un appauvrissement local d'une faible proportion de grains qui deviennent quadratiques (phase *t*) pour se transformer alors spontanément en grains monocliniques<sup>273</sup>.

Au-delà d'une température de 1000°C, le phénomène de diffusion des cations devenant important<sup>251</sup>, une baisse continue en yttrine peut se développer à partir d'une déplétion partielle de l'yttrium à la surface de grains qui devient source de germes monocliniques. La stabilité relative des phases en faveur de la monoclinique, favorise la poursuite localement de la perte en yttrine pour étendre les germes à des grains entiers de phase monoclinique<sup>274</sup>.

### 5.6.2 Traitement thermique à 1550°C

La forme cristallographique de la zirconite présente dans les dépôts EPD traités à 1550°C, est essentiellement monoclinique comme l'indique bien la technique XRD (Figure 5.5). A l'évidence, l'amorce de cette transformation constatée après traitement à 1200°C, s'est ici fortement poursuivie en raison de l'augmentation de température. Ce phénomène est à relier à la diffusion préférentielle de l'ion  $Y^{3+}$  comparée à celle des espèces  $Zr^{275-277}$ .

Des analyses XPS ont été menées pour évaluer si la diffusion de l'yttrium engendre un gradient superficiel, la technique XPS à la différence de la technique DRX, ayant la capacité de produire une analyse limitée à une faible profondeur depuis la surface (quelques nm - voir Chapitre 2.6).



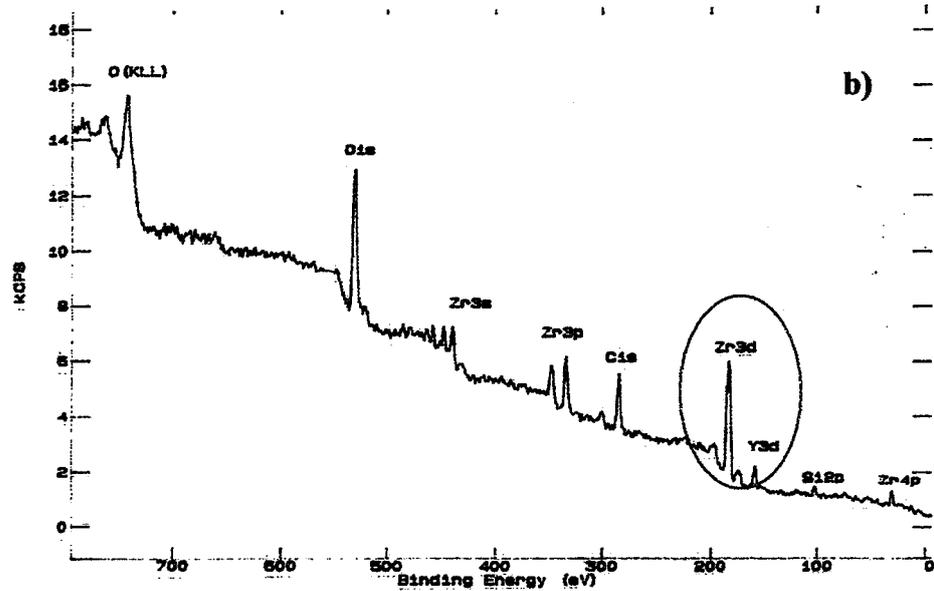


Figure 5.13 Spectres XPS (a) : de l'échantillon 3 (film soumis à traitement thermique) – (b): échantillon 5 Film/Poudre (B)- Poudre prélevée du film puis traitée thermiquement.

L'étude a porté sur les échantillons 3 et 4 et pour comparaison, sur l'échantillon 2. Sur la figure 5.13, les deux spectres XPS pour l'échantillon 3 (Figure 5.13 (a)) et pour l'échantillon 5 (Film/Poudre (B)- Poudre prélevée du film puis traitée thermiquement - Figure 5.13 (b)), sont montrés.

Les énergies de liaison relevées, caractéristiques des éléments déterminés, sont données dans le tableau 5.1

Tableau 5.1 Valeur des énergies de liaison des éléments analysés.

Energie de liaison (eV)	Zr3d <sub>5/2</sub>	Y3d <sub>5/2</sub>	O1s	Si2p
Echantillon 2 Film "cru"	182.1	157.2	530.0+531.8	101.9
Echantillon 3: Film soumis à traitement à 1550°C	181.4	157.4	529.5+531.7	102.3
Echantillon 5: Film/Poudre (B)	182.1	157.2	529.7+531.7	

A l'aide de l'équation 2.5 (voir Chapitre 2), nous avons obtenu les rapports atomiques puis la concentration molaire d'yttrine, à partir de la mesure de l'aire des pics après déconvolution des spectres XPS (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 Rapports atomiques ramenés au zirconium et concentrations molaires d'yttrine.

Rapport atomique	ZrO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> Zr	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	% mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Echantillon 2: "Film "cru"	0.17	4.34	1.55	0.22	8.1
Echantillon 3: Film soumis à traitement à 1550°C	0.096	3.31	1.34	0.53	4.5
Echantillon 5: Film/Poudre (B)	0.2	3.76	2.31		9

De ces valeurs, il est clair que la surface des films est elle aussi appauvrie en yttrine après le traitement thermique. On peut noter au passage que pour un dépôt EPD qui n'a pas subi le traitement thermique, la concentration est proche des 8% molaire.

Le substrat, par contre, participe activement à la dégradation. Un tel comportement est mis en lumière par la comparaison des spectres XRD de l'échantillon 3 (traitement thermique sur le substrat) et de l'échantillon 5 (traitement thermique hors substrat) (Figure 5.15). Le premier fait apparaître le diffractogramme de la phase monoclinique; le second correspond à celui de la phase cubique (ou quadratique).

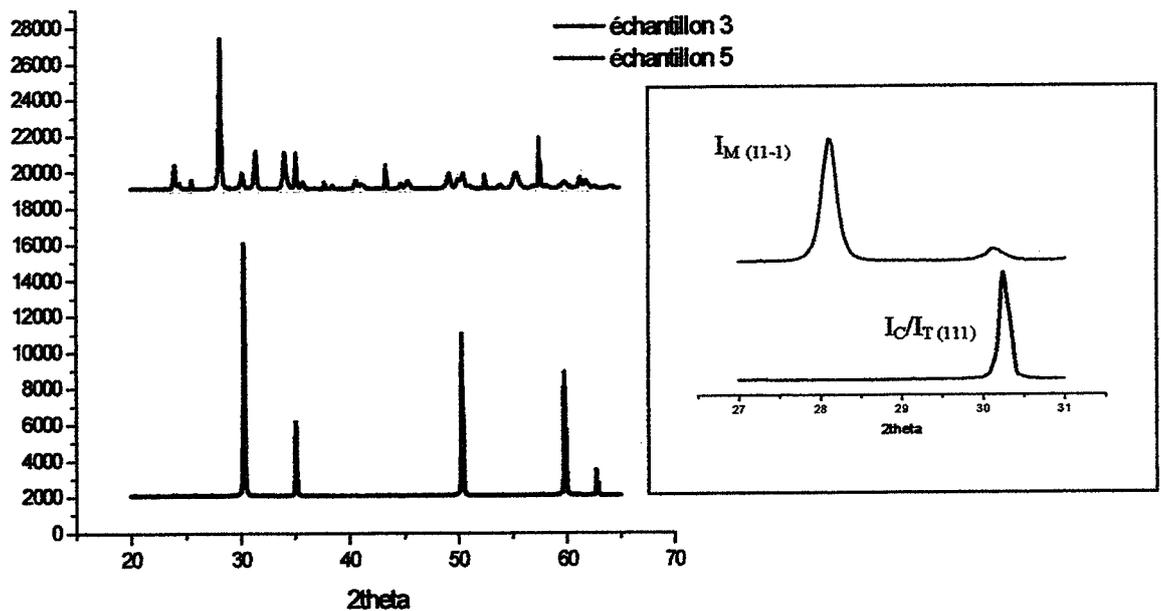


Figure 5.15 Diffractogrammes XRD comparés entre ceux issus de l'échantillon 3 et de l'échantillon 5.

Pour comprendre cet effet, nous avons mis en oeuvre les techniques SEM-EDX et TEM-EDX.

L'exposé des résultats obtenus a été séparé en deux grandes catégories: résultats sur le système film/substrat et résultats sur le système poudre/film. Dans tous les cas, le traitement thermique à 1550°C a été appliqué.

### 5.6.2.1 Système film/substrat (Echantillon 3 - film après traitement thermique et échantillon 4 - Film/Poudre (A): poudre prélevée du film après traitement thermique).

Les analyses TEM-EDX de l'échantillon 4 - Poudre/Film (A) confirment l'existence d'un phénomène de diffusion puisque la composition des poudres est maintenant dans la moyenne 0.9-1% molaire d'yttrine (Figure 5.16) et qu'il s'agit très clairement de la zirconone monoclinique, comme le démontre l'indexation des clichés de diffraction (Figures 5.17 et 5.18). D'une part, les distances interréticulaires mesurées coïncident celles des fiches JCPDS du système monoclinique de la zirconone et d'autre part, l'angle non droit du réseau valant  $99.22^\circ$  est retrouvé. Enfin, la présence de macles est encore un indice en faveur de l'existence de la monoclinique puisque résultant de la transformation quadratique/monoclinique. La Figure 5.17 montre un cliché de diffraction d'une région maclée; on y remarque verticalement une symétrie miroir dont le plan est perpendiculaire à la direction de l'espace réciproque  $[100]^*$ , elle même perpendiculaire au plan (100) du réseau direct. La macle est donc une macle (100) qui contient la direction  $[001]$  commune aux deux cristaux maclés.

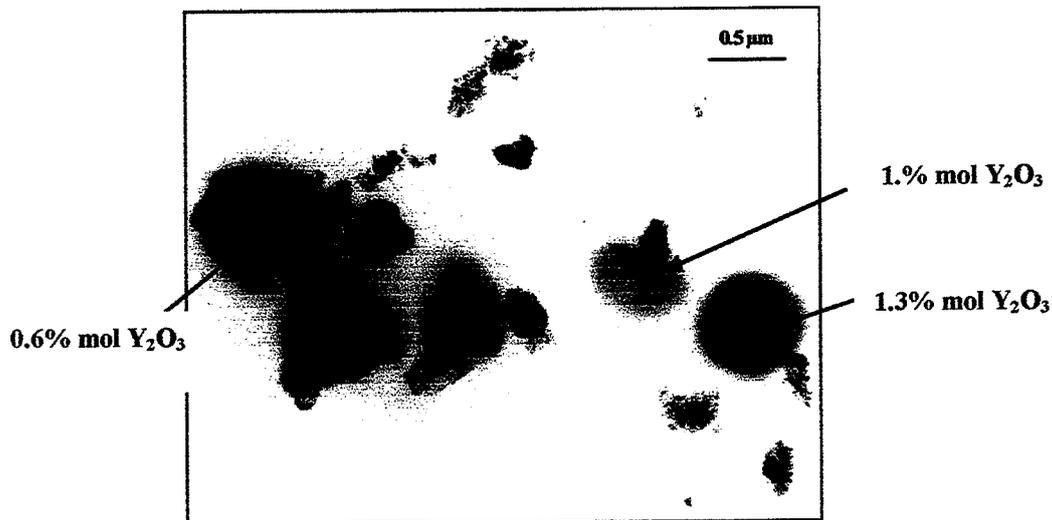
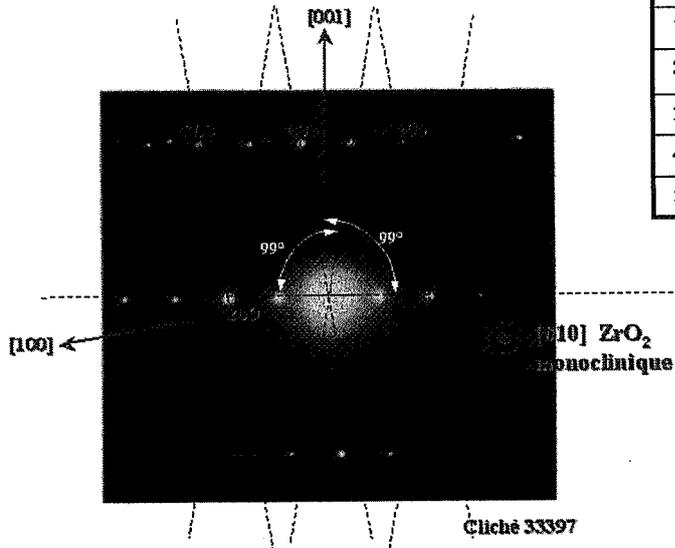


Figure 5.16 Echantillon 4 (Poudre/film (A)) : Micrographie TEM et composition molaire en yttrine de quelques grains obtenus par EDX.

Il est bien connu que dans l'arrangement monoclinique, la structure atomique des ions oxygène forme des arrangements irréguliers. Ceci explique en partie la tendance de la structure monoclinique à former des macles; les plans de macle sont composés des ions  $O_{II}$  pendant les ions  $O_I$  se réarrangent légèrement de chaque côté du plan de macle de manière à minimiser les distorsions<sup>276</sup>. Essentiellement, la présence de macles résulte d'une nécessité de transformer, à géométrie constante, un ensemble de grains de matière. Pour cela, plusieurs variantes se développent pour compenser les cisaillements nécessaires à produire l'abaissement de la symétrie cristalline. Notamment, comme le montre le cliché 5.17, la juxtaposition d'angles à  $99^\circ$  opposés permet la conservation de directions invariantes.

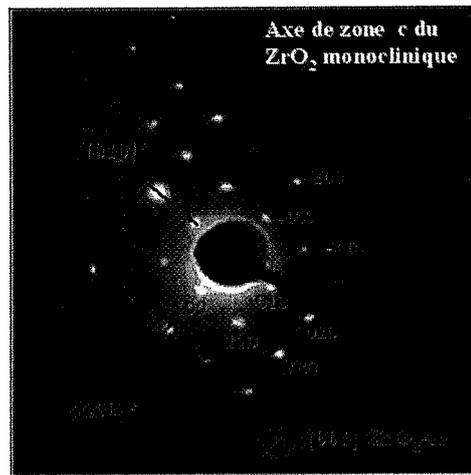
**Macle (100) dans la zircono monoclinique :**



	$d_{exp.}$	$d_{ICPDS}$ (37-1484)	hkl
1	2.63	2.623	200
2	1.72	1.694	003
3	1.55	1.539	-203
4	1.32	1.329	203
5			

**Figure 5.17** Cliché de diffraction TEM de l'échantillon 4 (Poudre/film (A)) cohérent avec une indexation en phase monoclinique et la présence de macles (001).

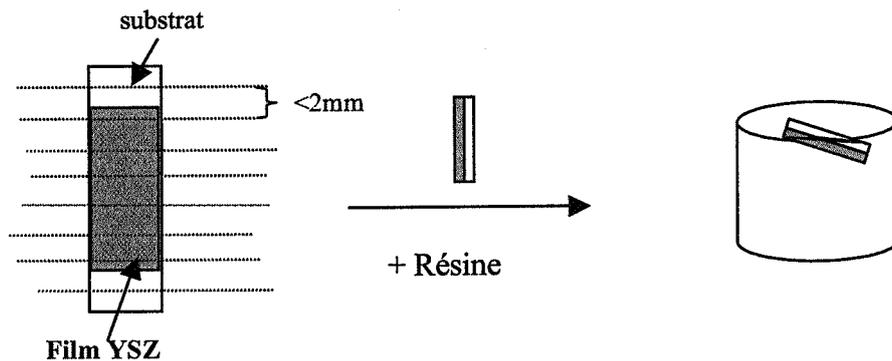
**Identification de la zircono monoclinique :**



	$d_{exp.}$	$d_{ICPDS}$ (37-1484)	hkl
1	5.21	5.244	010
2	5.25	5.212	100
3	3.73	3.698	110
4	3.68	3.689	1-10
5	2.34	2.334	120

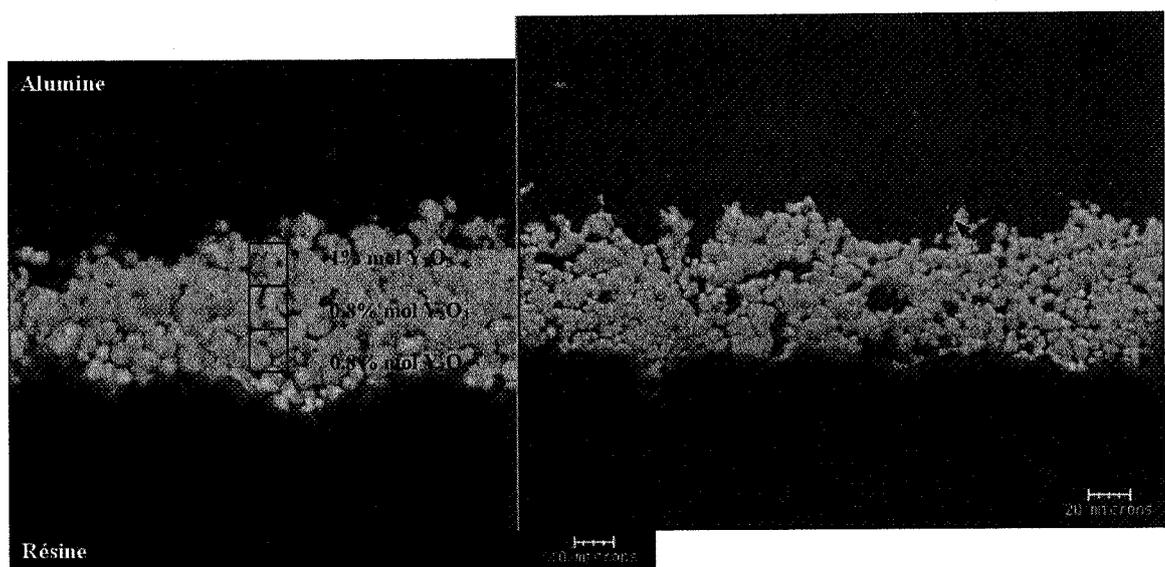
**Figure 5.18.** Indexation en axe de zone [001]-monoclinique du cliché de diffraction TEM d'un grain de l'échantillon 4.

Pour étudier plus avant l'échantillon 4, film après traitement thermique, on a effectué une préparation spécifique des échantillons selon la manière suivante : l'échantillon est coupé au fil diamanté en tranches de quelques millimètres d'épaisseur (souvent  $< 2\text{mm}$ ), puis enrobé d'une résine époxy de sorte à ce que la surface des dépôts fasse un faible angle avec le plan supérieur de l'enrobage qui sera *in fine* le plan d'observation. Après séchage à  $60^\circ\text{C}$  pendant une journée, l'échantillon enrobé est apte à être soumis à la préparation métallographique classique (Figure 5.19). L'examen alors s'apparente à une coupe biaisée du dépôt (angle de la coupe:  $15^\circ$  environ). Cette manière de procéder permet une vue étalée du film et ainsi de pouvoir procéder plus facilement à des analyses séparées entre la surface, le cœur et le fond des dépôts.



**Figure 5.19** Préparation des échantillons pour les observations en coupe biaisée au SEM (les lignes rouges indiquent les traces des coupes faites au film diamanté).

Les échantillons ont été analysés par SEM-EDX. Comme l'indique la figure 5.20, on peut noter que la concentration en yttrine dans toute l'épaisseur du dépôt est en moyenne proche, voire inférieure à 1% molaire (les zones en rouge indiquent l'aire d'analyse). Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues sur l'échantillon 5: film/poudre (A).



**Figure 5.20** Micrographies SEM et résultats d'analyse EDX de l'échantillon 3.

Des analyses plus fines montrent qu'il n'existe pas de zones enrichies en yttrium. Une analyse faite à l'interface entre deux grains accolés (Figure 5.21) indique que la concentration en yttrium n'y dépasse 1.2% molaire. Comme le mentionne la littérature, les joints de grains sont un site préférentiel pour la ségrégation de l'yttrium<sup>279-282</sup>, on pouvait s'attendre à un enrichissement conséquent des zones intergranulaires des dépôts. De plus, la présence d'un champ électrique peut avoir fait varier de manière significative les flux ioniques surtout dans les zones interfaciales comme les joints de grains. En ces zones, la vitesse de transport est généralement augmentée en comparaison de celle existant au sein du matériau<sup>283</sup>.

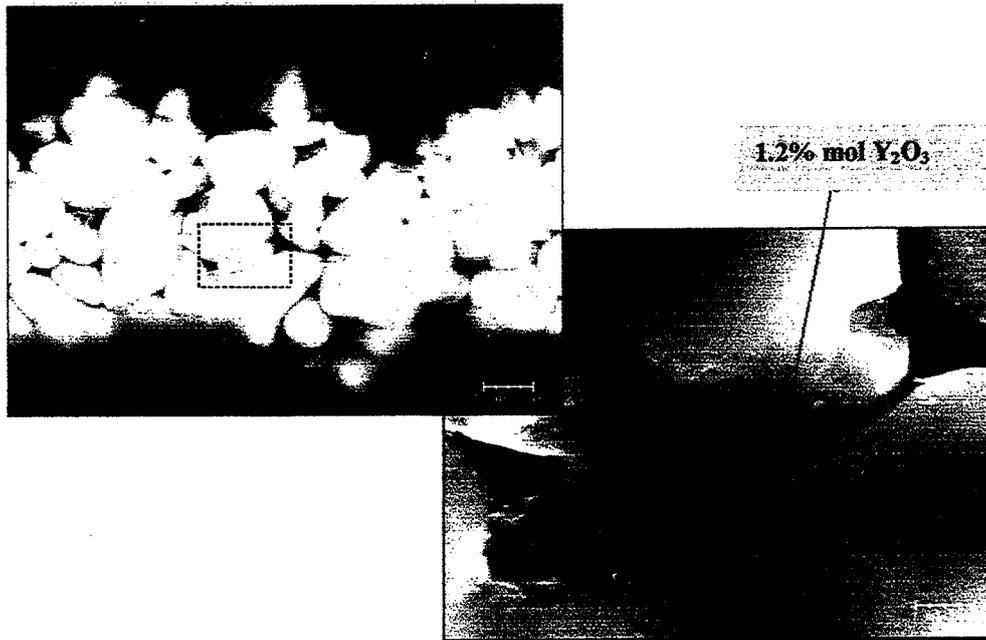
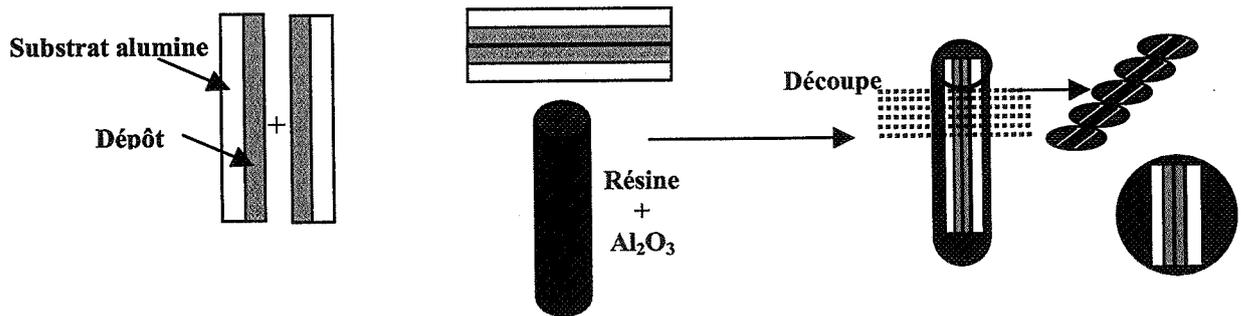


Figure 5.21 Micrographie MEB et analyse EDX du joint de grain.

A l'appui de ce travail, nous avons effectué des analyses TEM sur ce système en vue d'analyser de quelle façon et où se localisent les phénomènes de diffusion et d'accumulation de l'yttrium.

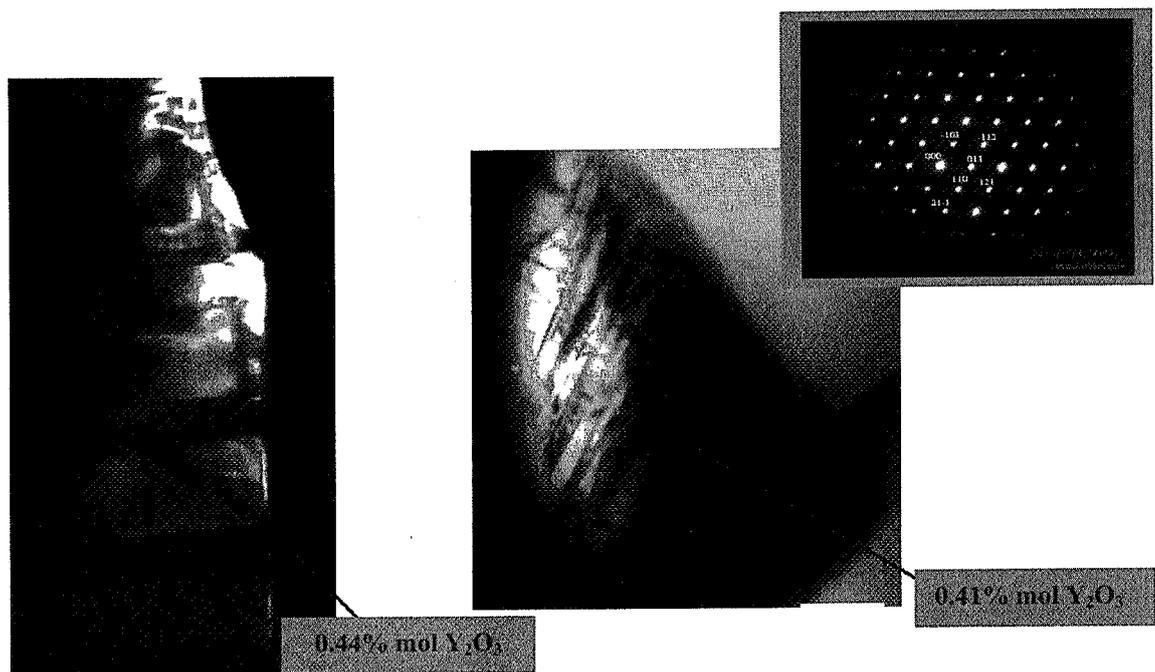
Dans ce cas, les échantillons sont préparés de sorte à réaliser une vue transverse des couches déposées (dite vue en «cross-section»). Ils sont réalisés en collant sous presse, dépôt contre dépôt, deux bandes découpées aux dimensions de 2 mm en largeur et 1 cm en longueur environ. Ce «sandwich» est alors introduit dans un tube en laiton de 3 mm de diamètre extérieur qui, au préalable, était rempli d'une résine époxy mélangée à de la poudre d'alumine. A la cuisson (60°C pendant quelques heures), la polymérisation va garantir une tenue mécanique suffisante à l'ensemble.

L'assemblage ainsi obtenu est tronçonné à l'aide d'une scie à fil diamanté en tranches de 150 µm d'épaisseur, lesquelles sont amincies jusqu'à 20 µm en leur centre grâce à un meulage concave à la pâte diamantée. La finition de l'amincissement est obtenue par un bombardement d'ions argon en incidence rasante (dispositif PIPS de Gatan) de sorte à réaliser un trou exactement au niveau des couches déposées ; les bords de ce trou sont en principe suffisamment minces pour être traversés par les électrons du faisceau des microscopes électroniques en transmission 200 kV (Figure 5.22).



**Figure 5.22** Préparation des échantillons pour les observations TEM: a) collage et formation d'un «sandwich» - b) le «sandwich» est introduit dans un tube en laiton avec une résine, puis le tout est cuit à 60°C - c) le tube est découpé en tranches de 150  $\mu\text{m}$  - d) les tranches sont d'abord amincies en leur centre par meulage concave et par bombardement ionique d'argon.

Les images TEM démontrent clairement que les grains possèdent une symétrie cristalline de type monoclinique. Notamment, ils présentent des macles et leur concentration molaire d'yttrine est inférieure à 0.5% (Figure 5.23). Il faut mentionner que ces grains sont situés immédiatement à l'interface dépôt/substrat alumine. Compte tenu des difficultés de préparation, seuls quelques grains de zirconne accolés au substrat ont pu être conservés lors de la préparation.



**Figure 5.23** Micrographies MET de grains de zirconne accolés au substrat et cliché de diffraction indexé dans la phase monoclinique (JCPDS 37-1484) en axe de zone [1-11]. Le taux d'yttrine obtenu par analyse EDX est aussi reporté.

Si on compare le résultat de l'analyse SEM-EDX trouvé sur le joint de grain où la concentration d'yttrium est proche de 1.2% molaire à celui trouvé à l'intérieur des grains par TEM-EDX (concentration proche de 0.5 % molaire), on peut supposer que la diffusion de l'yttrium se fait par les joints de grain surtout en sachant que la diffusion des cations en volume est beaucoup plus lente comparée à celle aux joints de grain (Figure 5.24)<sup>284,285</sup>.

La diffusion d'yttrium est au moins quatre fois plus rapide que la diffusion du zirconium<sup>286</sup>. Ceci est attribué à la différence de valence des cations<sup>287</sup>.

Le coefficient de diffusion aux joints de grain est majoré d'environ 5 ordres de grandeur en comparaison de celui en volume. Le tableau 5.3 donne les différentes relations exprimant le coefficient de diffusion pour la phase quadratique et pour la phase cubique. Les valeurs calculées pour la température de 1550°C sont:

$$\begin{array}{ll}
 6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \text{ (quadratique (tetragonal) en volume)} & 2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \text{ (cubique en volume)} \\
 9.5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \text{ (quadratique aux joints)} & 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \text{ (cubique aux joints)}
 \end{array}$$

On sait que la distance parcourue par les ions est de l'ordre de  $\sqrt{Dt}$ . Ces distances dans les 4 cas mentionnés ci-dessus, pour un temps de 1 heure, sont respectivement: 0.15  $\mu\text{m}$  et 58  $\mu\text{m}$  pour la forme quadratique – 0.09  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  pour la forme cubique. Les valeurs relatives à la diffusion dans les joints de grain est seulement indicatives car elle est régie par des lois qui diffèrent sensiblement de celle en volume. On remarque cependant la forte capacité des espèces à diffuser à la température de 1550°C, surtout apparemment dans la phase cubique. En réalité, la diffusion se fait successivement dans les 2 phases; globalement l'yttrium peut se déplacer sur plusieurs dizaines de micromètres à cette température et pendant une heure de temps.

Tableau 5.3 Expressions des coefficients de diffusion issues de la Figure 5.24.

Phase quadratique	Phase cubique
$D_{\text{bulk}} = 1.8 \exp(-610 \text{ KJ mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{bulk}} = 3 \cdot 10^{-5} \exp(-460 \text{ KJ mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
$D_{\text{ig}} = 3 \cdot 10^2 \exp(-506 \text{ KJ mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$D_{\text{ig}} = 2 \cdot 10^3 \exp(-309 \text{ KJ mol}^{-1} / RT) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

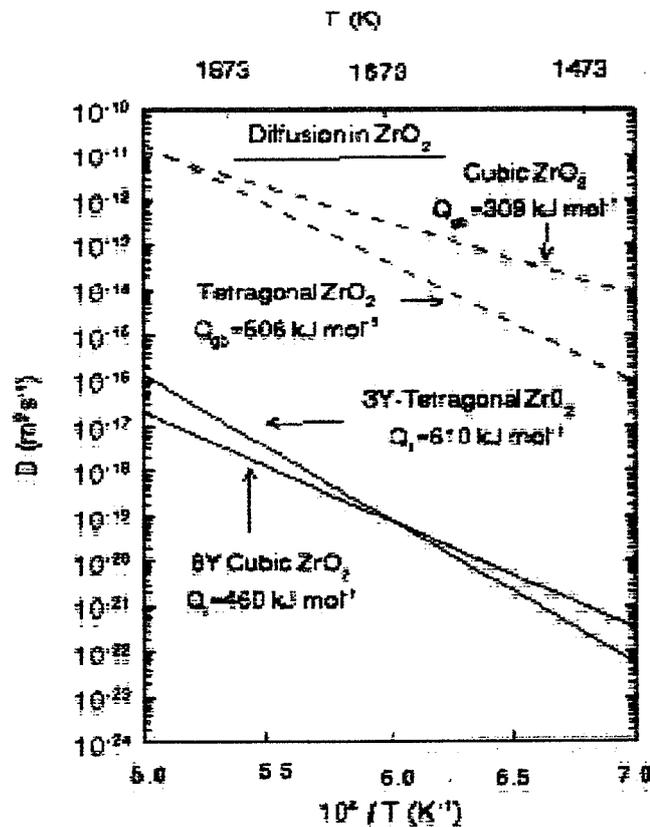


Figure 5.24 Evolution des coefficients de diffusion en volume et aux joints de grain, avec la température pour la phase quadratique et cubique de la zircone<sup>284</sup>

Le travail d'analyse TEM sur les échantillons "sandwich", notamment sur le substrat, a permis de mettre en évidence dans le substrat l'existence de poches vitreuses dans lesquelles la présence des espèces Y et Zr est détectée (Figure 5.25). La concentration en Y et Zr est de l'ordre de quelques pourcent et ne semble pas évoluer avec le lieu où est localisée la poche analysée. Des poches aussi éloignées que 120 µm possèdent encore ces deux espèces.

Le substrat à base d'alumine est un matériau utilisé en microélectronique comme support; il contient en faible proportion les agents de frittage comme SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MgO et CaO. Nous avons vérifié en préparant une lame mince du substrat seul que ses poches vitreuses ne contiennent pas à l'origine les espèces Y et Zr (se reporter aux Figures 5.26 (a) et (b) qui permettent la comparaison des spectres).

A l'évidence, l'yttrium qui a quitté le dépôt lors du traitement thermique, se retrouve dans le substrat. Ainsi, au cours de la montée en température, les poches devenues liquides du substrat parviennent à solubiliser. Elles solubilisent également un peu de zirconium. Dans ce cas, on parle de "reactive ou liquid-film migration" (RFM or LFM)<sup>288</sup>. Dans le cas de notre substrat, la composition du verre des poches s'approche du système binaire SiO<sub>2</sub>-MgO (cf tableau de la Figure 5.25). Un tel système devient liquide à 1543°C, mais la présence de calcite peut abaisser la température de liquéfaction à 1450°C, qui est la température constatée d'apparition de la phase monoclinique.

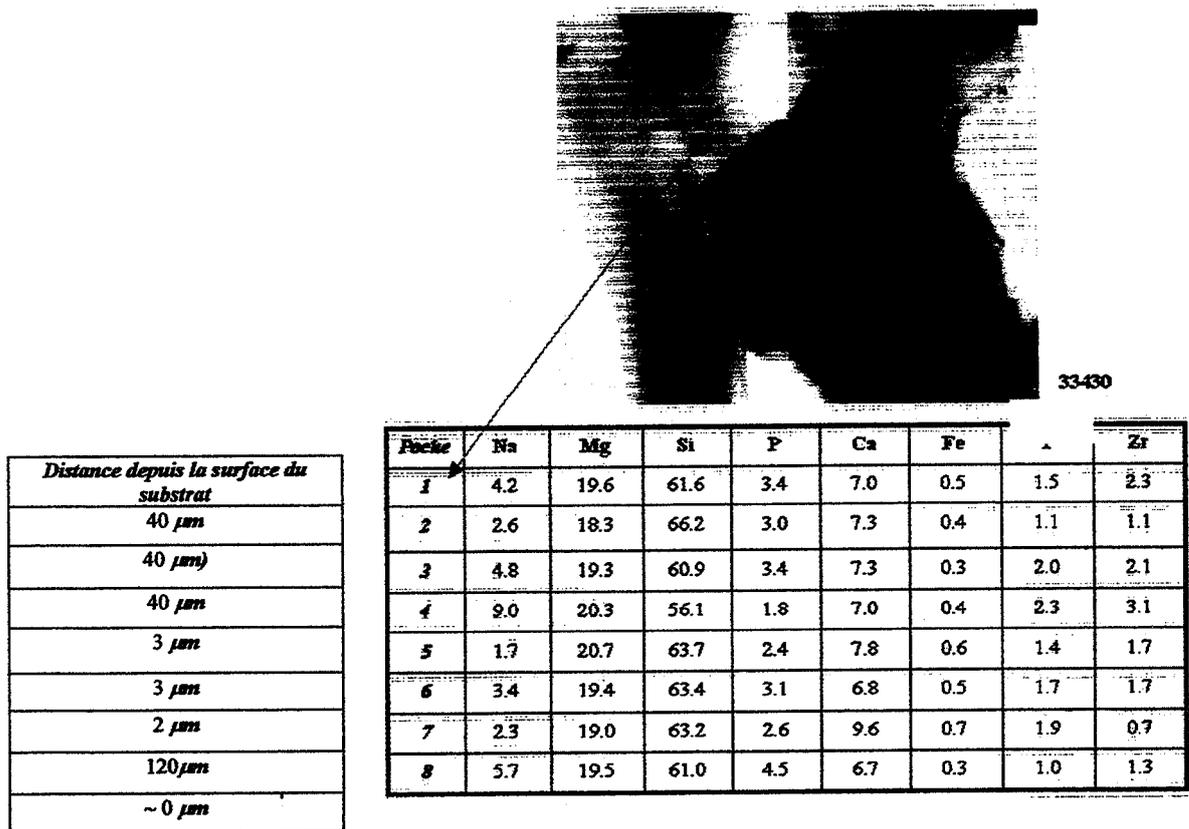


Figure 5.25 (a) Micrographie TEM d'une poche vitreuse dans l'alumine du substrat - (b) Tableau des concentrations atomiques (%) des espèces présentes dans différentes poches situées à diverses distances de l'interface alumine/dépôt de zircon (obtenues par TEM EDX - Figure 5.26).

Une question se pose : quelle est la force motrice de ce phénomène? Il faut que l'enthalpie de mélange de l'yttrine dans le verre d'oxydes liquides des poches, soit inférieure à l'enthalpie de mélange de l'yttrine dans la zircon. On peut le supposer facilement. Il faut aussi

que la diffusion soit suffisamment efficace, y compris aux joints des grains de l'alumine, pour que le système thermodynamique  $Zr(Y)O_2 + verre$  évolue vers  $ZrO_2 + verre(Y,Zr)$ . Apparemment, c'est le cas puisque l'yttrium est retrouvé très loin de l'interface.

Par ailleurs, le mécanisme de transport de l'yttrium vers les joints peut être de la diffusion simple, mais il peut aussi être corrélé à la croissance et/ou à la recristallisation des grains de la zirconie. Ce type de phénomène de diffusion est alors apparenté au mécanisme DIGM (*diffusion-induced grain boundary migration*) associé à une situation d'instabilité cinétique<sup>289</sup>. Enfin, il est logique de ne pas constater une ségrégation d'yttrine aux joints des grains de zirconie puisque la diffusion aux joints est très efficace pour transporter les ions vers le substrat.

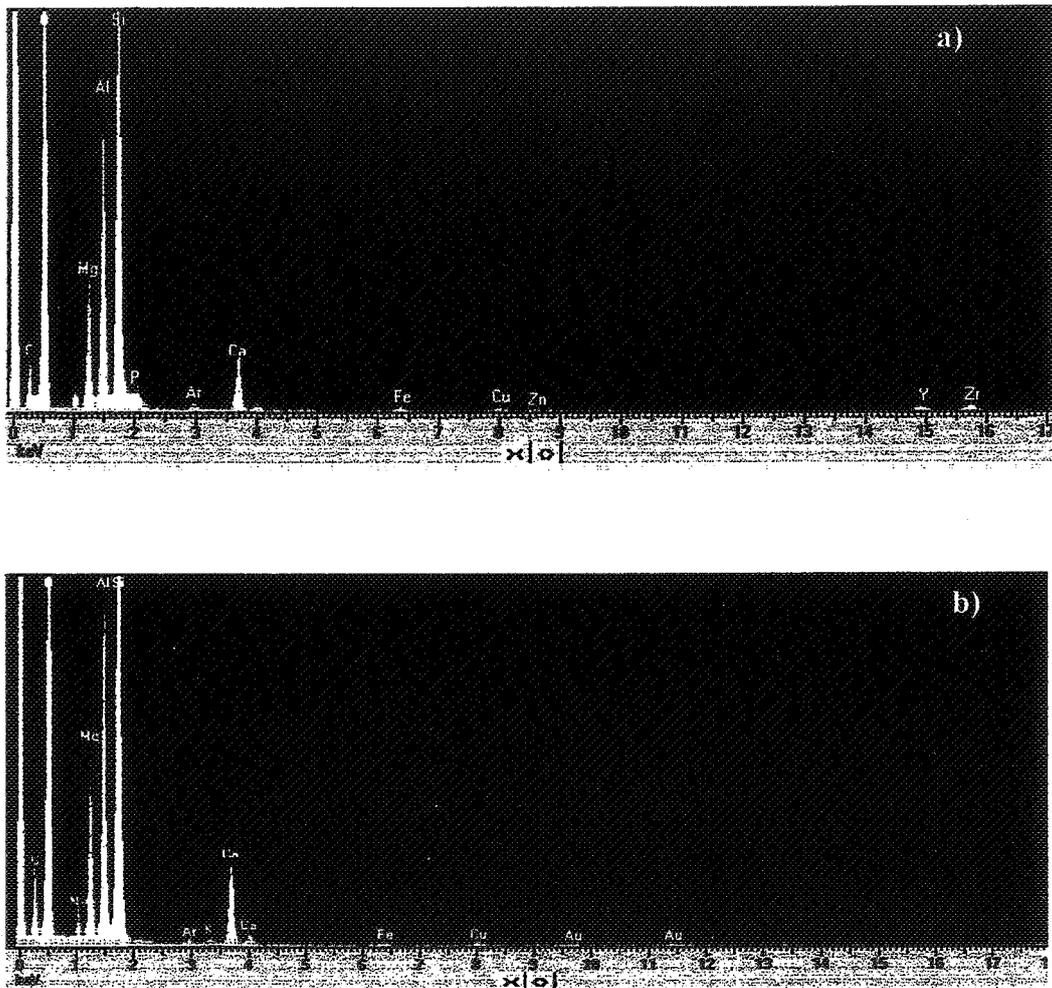


Figure 5.26 Comparaison des spectres EDX-TEM issus de poches vitreuses du substrat: (a) substrat avec dépôt EPD et après traitement thermique (noter la présence d'yttrium et de zirconium) - (b) substrat originel.

Comme preuves ultimes d'un tel phénomène, nous avons entrepris la comparaison entre les diffractogrammes XRD (Figure 5.27) de dépôts EPD sur le substrat de nature commerciale et sur un substrat d' $Al_2O_3-\alpha$  obtenu en laboratoire à partir d'une poudre très pure et frittée à  $1600^\circ C$ . La comparaison a aussi été faite entre des dépôts sur substrats de nature différente, comme le cermet Ni-YSZ et le platine (Figure 5.28).

On peut noter que seul le substrat que nous avons choisi pour l'étude des dépôts EPD, mène à l'apparition de la phase monoclinique après traitement thermique à  $1550^\circ C$ . On peut compléter cette vision en examinant le diffractogramme XRD du film/poudre B traitée

thermiquement après l'avoir prélevée du substrat d'alumine commerciale (Figure 5.29). Alors on constate que la transformation n'a pas eu lieu.

La conclusion de tout cela est que cet état de fait est imputable exclusivement à la présence et au contact avec une phase vitreuse.

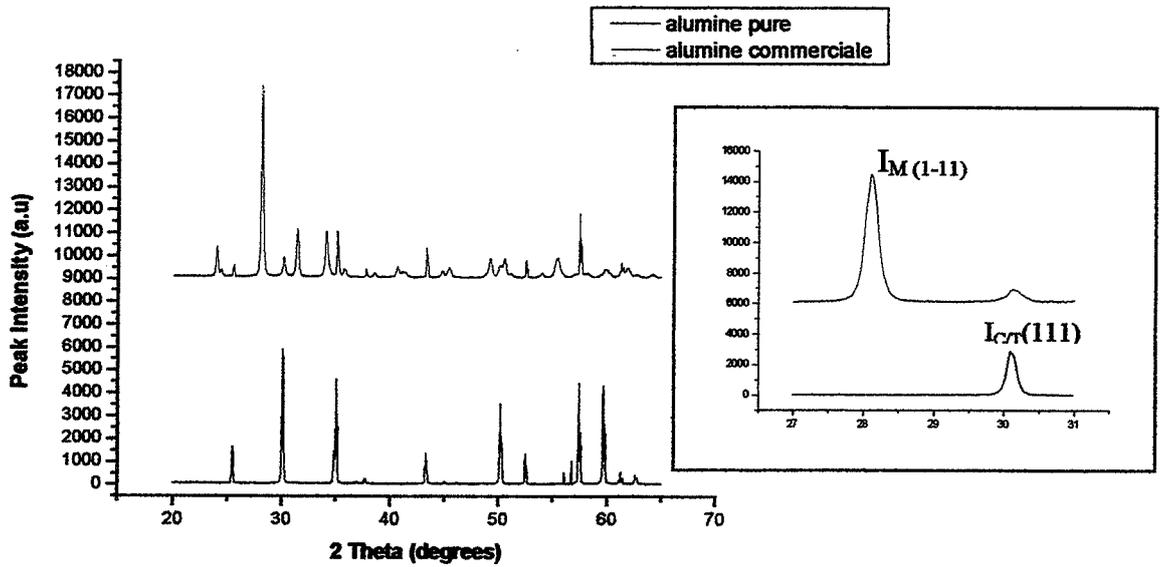


Figure 5.27 Comparaison entre les diffractogrammes XRD (a) issus d'un film EPD déposé sur une alumine pure (échantillon 3) et sur l'alumine commerciale utilisée à l'origine de l'étude. Dans les deux cas, le traitement thermique à 1550°C a été effectué - (b) Intervalle 27-31° en 2θ.

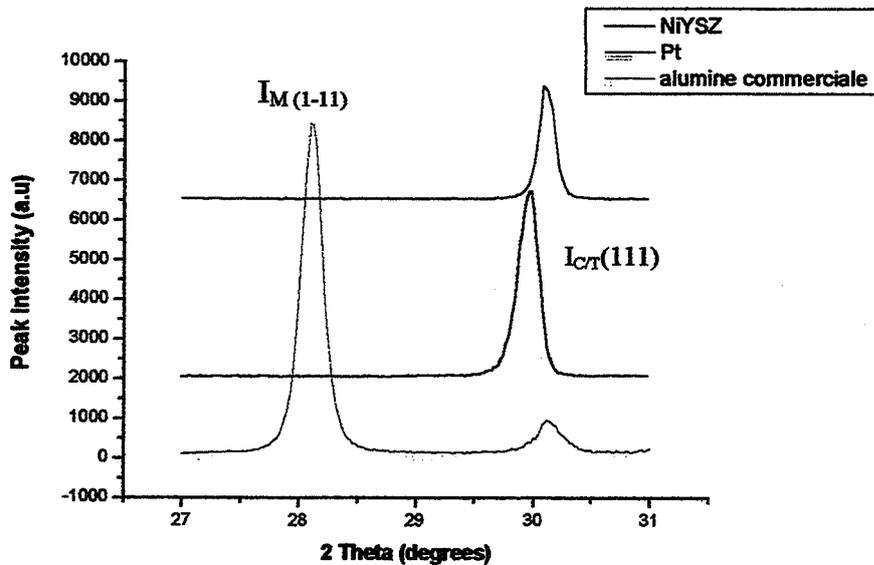


Figure 5.28 Diffractogrammes XRD dans l'intervalle 27-31° en 2θ de films EPD déposés sur l'alumine commerciale, sur un cermet Ni-YSZ et sur du platine Tous ont été soumis au traitement thermique de 1550°C.

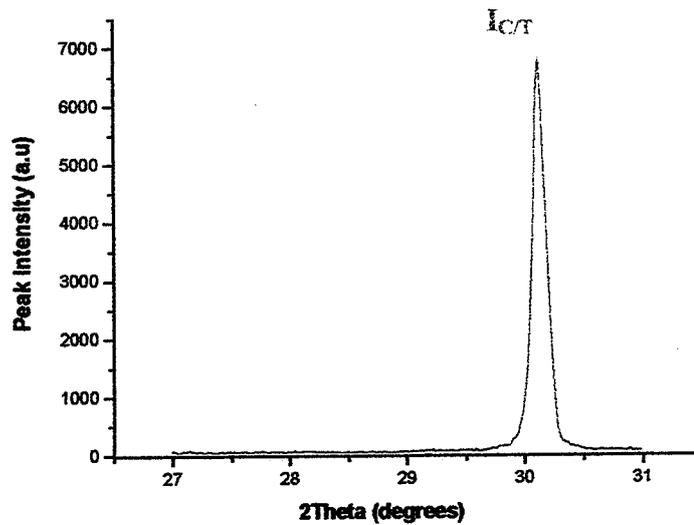


Figure 5.29 Diffractogramme XRD du film/poudre (B) déposé sur le substrat d'alumine commerciale, puis prélevée avant le traitement thermique.

Cette conclusion peut expliquer pourquoi les dépôts électrophorétiques obtenus à bas potentiel (15 et 30V) présentent un pourcentage de monoclinique. A ces potentiels, les dépôts ne sont pas très continus et surtout moins denses. Ainsi les points de contact entre le dépôt et le substrat sont moins nombreux offrant alors une résistance à la diffusion de l'yttrium.

#### 5.6.2.2 Film/Poudre (B) - Poudre prélevée de film et puis traitée thermiquement

Il est apparu qu'en l'absence de substrat, il n'y a pas de variation de la composition dans la YSZ. Ceci est prouvé à partir des analyses TEM-EDX ( Figures 5.30-5.31).

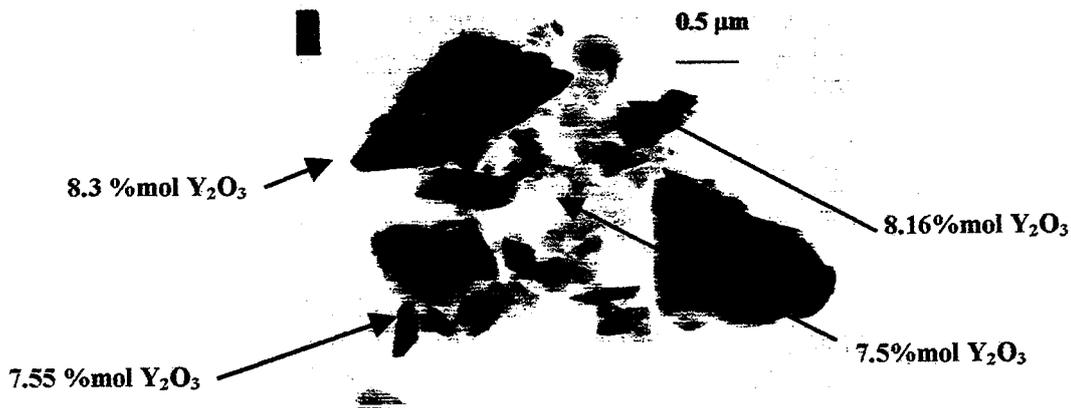


Figure 5.30 Micrographie TEM des grains de la poudre déposée sur substrat alumine commerciale, prélevée avant d'être traitée à 1550°C (Echantillon 5 - Poudre B). La composition molaire en yttrine obtenue par EDX dans différents grains est rapportée.

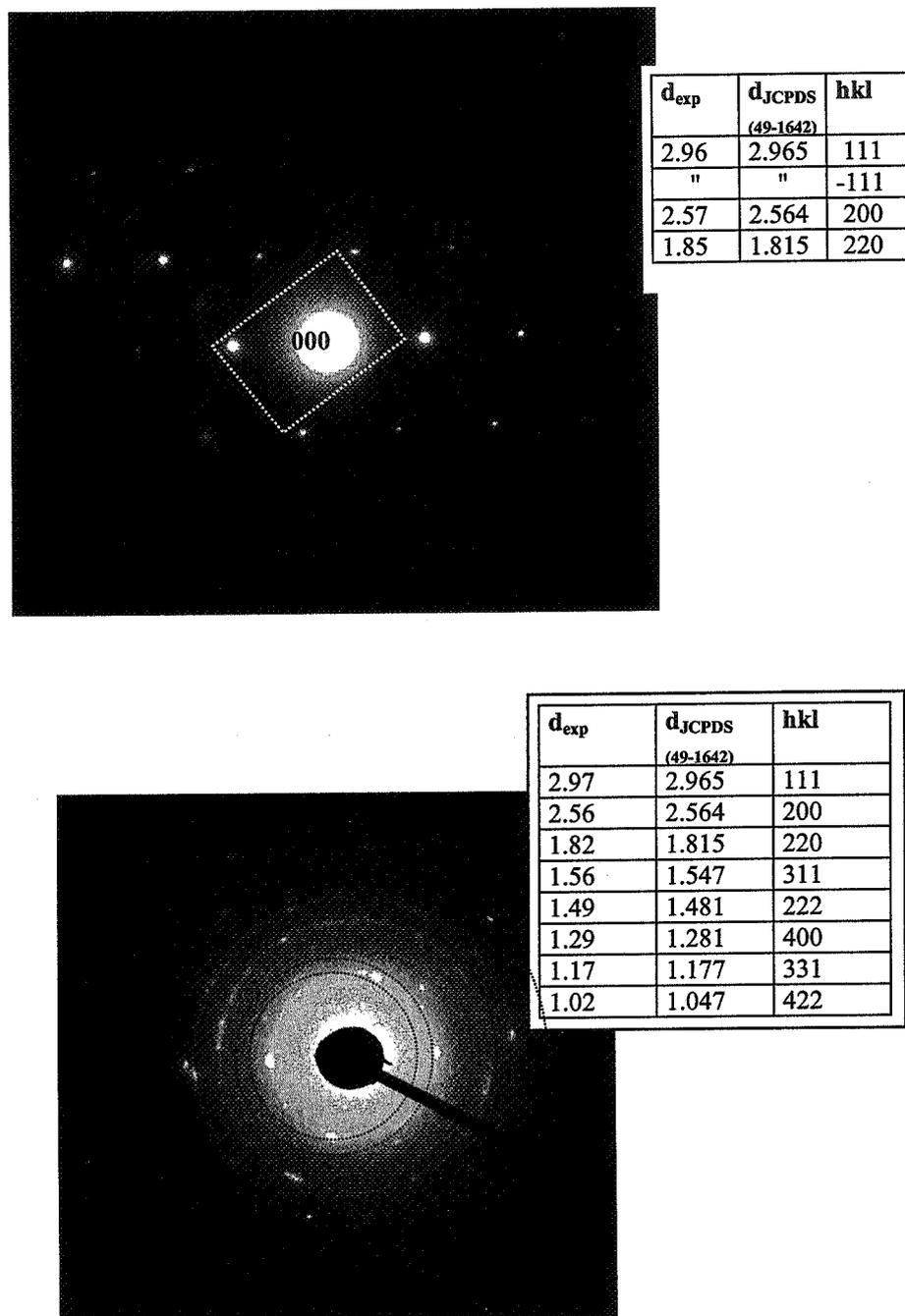


Figure 5.31 Clichés de diffraction électronique sur plusieurs (anneaux) ou sur un (spots) grain(s) de la poudre B.

Il faut noter que le résultat d'une analyse peut dépendre de la technique utilisée. A chaque technique correspond une profondeur d'analyse liée à la profondeur de pénétration de la sonde ou à la profondeur d'échappement du signal produit. La Figure 5.32 schématise les résultats obtenus en relation avec la profondeur d'analyse associées aux différents techniques utilisées.

Le pénétration des rayons X est due à un simple phénomène d'absorption et est régie par la loi :  $I = I_0 \exp(-\mu t)$  [relation 2.3]. Dans le cas de la zircone de masse volumique  $\rho$  égale à  $5.98 \text{ g/cm}^3$  et de coefficient d'adsorption massique  $\mu/\rho$  valant  $143 \text{ cm}^2/\text{g}$  (donné par les Tables Internationales de Cristallographie) et si on considère que la pénétration est limitée au fait

d'avoir un rapport entre les intensités  $I/I_0$  valant  $10^{-1}$  (cf note 1), on trouve une profondeur de pénétration de 13  $\mu\text{m}$  en incidence normale.

Avec la technique SEM-EDX, sur la base de la Figure 2.7 à la tension d'accélération de 30 keV et pour la zircone, la pénétration est proche de 4-5  $\mu\text{m}$ . Il faut noter que pour éviter la superposition des pics du Zr et du Y, on est obligés de s'intéresser aux excitations des niveaux K qui se situent sur le domaine 15-17 keV (les pics associés aux niveau L vers 2 keV, se superposent). Ceci nous oblige à utiliser un potentiel d'accélération de 30 keV de sorte à avoir un bon rendement d'ionisation en vertu de la règle selon laquelle l'énergie des électrons incidents doit être proche du double de l'énergie de la transition.

La comparaison des techniques XRD, EDX et XPS du point de vue de la profondeur d'analyse, indique qu'en surface ou proche surface, il est possible d'avoir un résultat différent de celui obtenu en XRD. Notamment la monoclinique peut être détectée par XRD sans que l'analyse chimique par EDX ne montre une évolution.

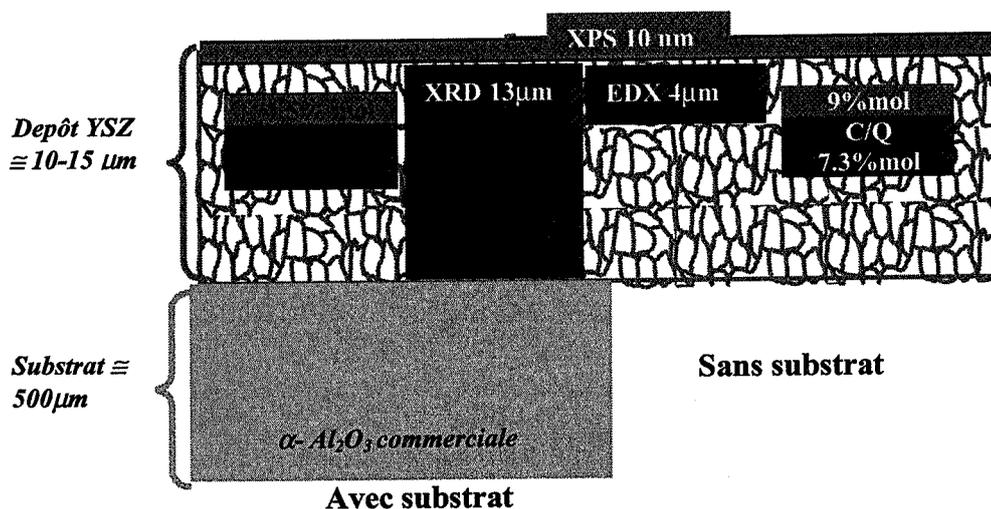


Figure 5.32 Comparaison entre les valeurs obtenues par diverses techniques sur des dépôts en contact avec le substrat ou sur des échantillons sans contact avec le substrat.

**Note 1 :** Un rapport  $I/I_0$  de  $10^{-1}$  peut sembler trop grand mais il faut compter avec le fait que le diffractogramme de l'alumine est en moyenne d'une intensité bien plus faible comparée à celle de la zircone pure, en raison de l'écart des facteurs de diffusion du zirconium et de aluminium (le carré du rapport de ces facteurs vaut presque 10).

### 5.7 Comparaison entre dépôts sérigraphiés et dépôts électrophorétiques

Comme cela a été décrit dans le chapitre 4, les différences fondamentales observées entre dépôts électrophorétiques et dépôt sérigraphiques semblent attribuables à leur épaisseur (les dépôts sérigraphiques sont beaucoup plus épais) et à l'homogénéité microstructurale (les dépôts sérigraphiques sont moins homogènes en ce sens qu'ils comportent des zones où la porosité diffère et qu'ils souffrent de l'«effet mémoire» » c'est à dire la présence des traces des mailles de l'écran.

A propos de l'effet d'épaisseur, on a comparé des dépôts EPD de grande épaisseur obtenus en faisant passer le temps de dépôt à 17 mn afin d'avoir une épaisseur d'environ 35  $\mu\text{m}$ , (Figure 5.33) qui s'approche de l'épaisseur d'une mono couche sérigraphiée ( $\approx 40\mu\text{m}$ ). Noter la fragmentation du film due au retrait lors de traitement thermique, dû à recristallisation des grains de la poudre initiale.

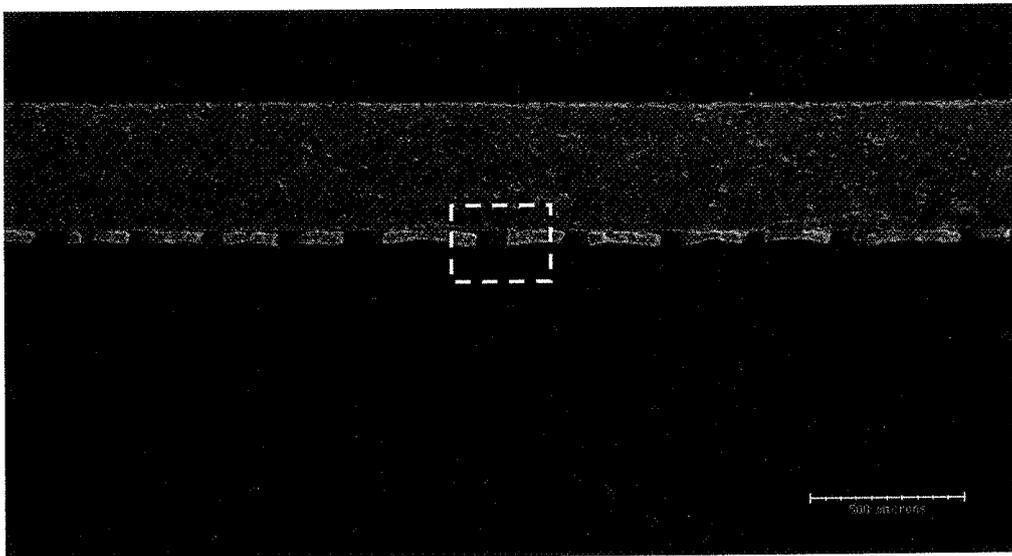


Figure 5.33 Micrographie MEB d'un film EPD obtenu à partir d'un potentiel de 50 V et un temps de déposition de 17 minutes, puis traité à 1550°C.

La diffraction de rayons X sur cet échantillon met en lumière le fait que le pic de plus forte intensité de la monoclinique ( $I_M$  11-1) a disparu alors qu'il est, au contraire, présent dans les diffractogrammes des dépôts plus minces (Figure 5.34).

En analysant par SEM-EDX la zone en pointillé de la figure 5.35, on met en évidence une ségrégation d'yttrine au sein du dépôt puisque sa fraction molaire passe de 7 au 3% en allant de la surface du dépôt vers le substrat.

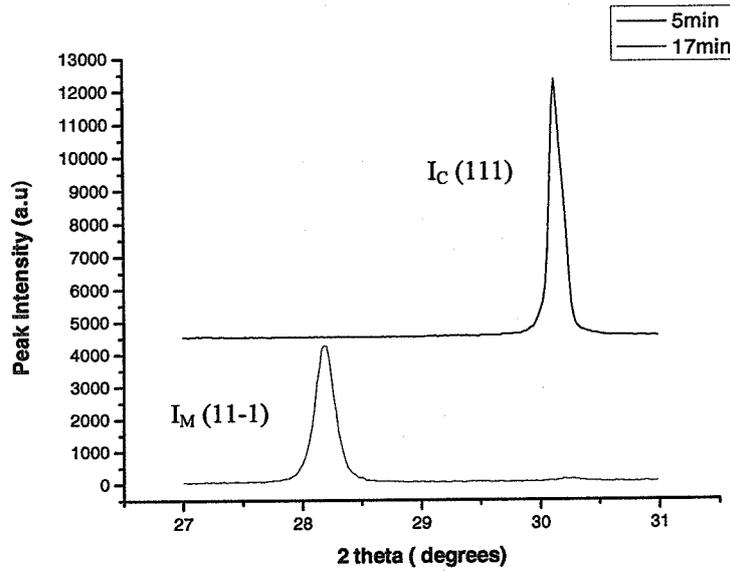


Figura 5.34 Comparaison des diffractogrammes XRD des films EPD obtenus à différents temps de dépôt et traités à 1550°C.

Il est possible de déterminer l'épaisseur critique où la transformation cubique/monoclinique d'yttrine se produit. Cette épaisseur est comprise entre 10 et 15 µm depuis l'interface, au-delà la zircone YSZ est présente seulement sous la forme cristallographique cubique (Figure 5.35).

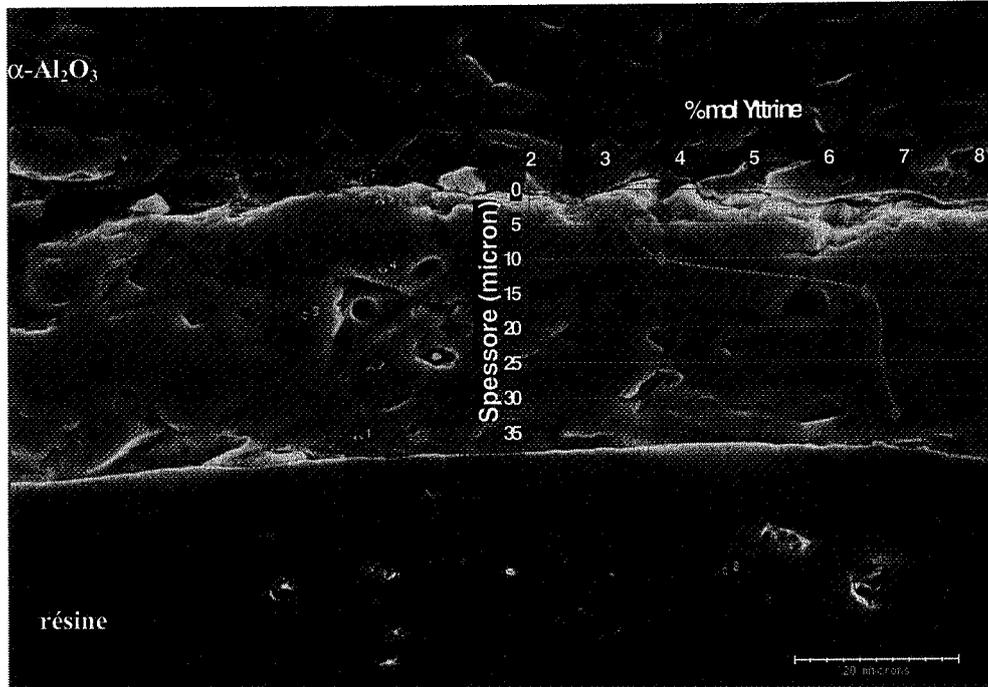


Figura 5.35 Micrographie MEB d'une portion du film EPD montrée par la figure 5.34 et variation du pourcentage molaire d'yttrine dans l'épaisseur du dépôt.

Les cartographies EDX effectuées sur cet échantillon (Figure 5.35), indiquent la distribution de Zr, Y et Al. Ces images mettent bien en évidence la diminution en yttrium à l'approche de l'interface alors que le zirconium est assez bien distribué dans tout le substrat

(Figure 5.36). Il semble que sur l'image de l'yttrium on constate sa présence aussi dans le substrat. Il faut être prudent car le niveau 'lumière' de cette image a été rehaussé pour atteindre un niveau convenable et comparable à celui de l'image Zr. De fait, le bruit est aussi amplifié. Il faut surtout ajouter que l'étape de polissage a produit une pollution en yttrium du substrat par insertion de débris dans les pores de l'alumine.

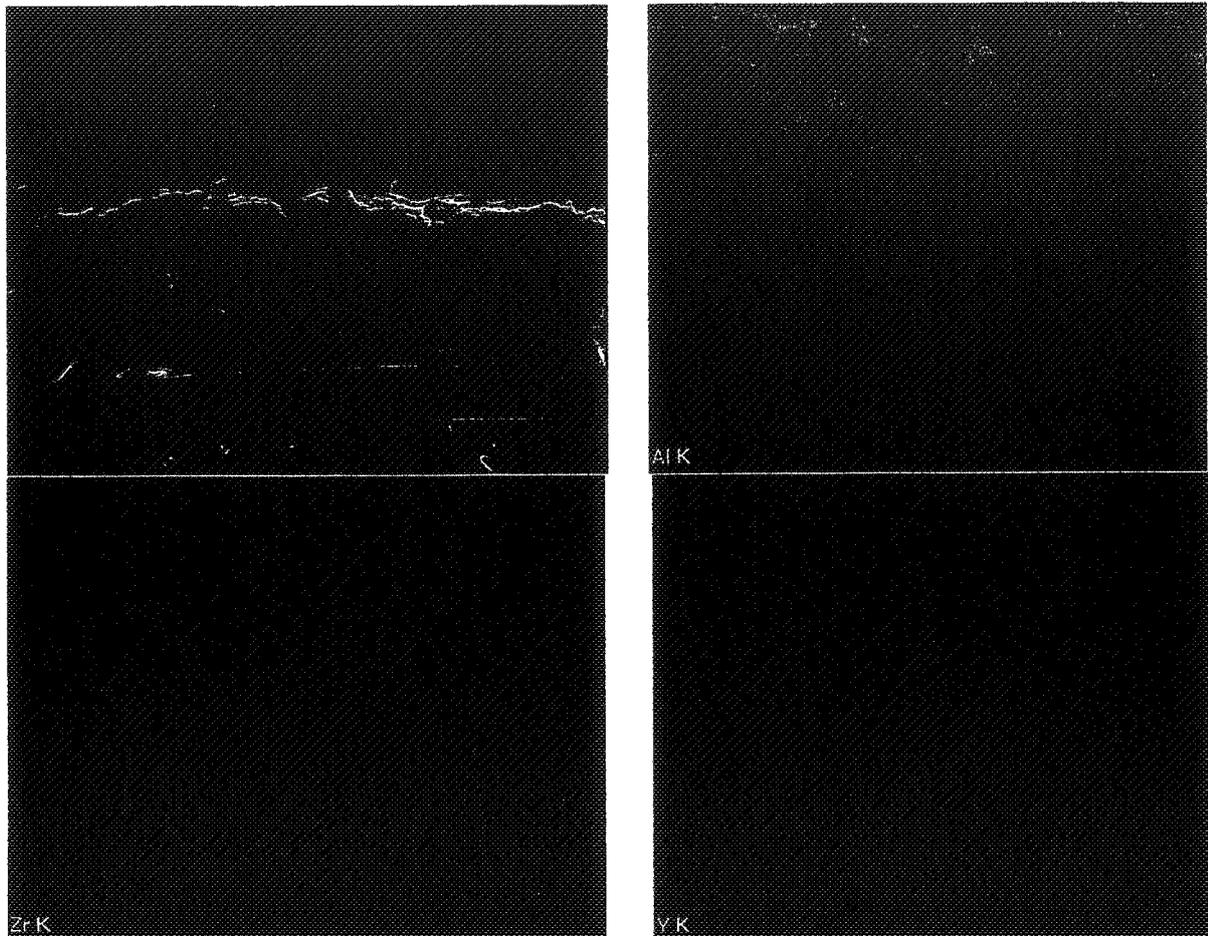


Figure 5.37 Cartographies EDX des éléments de l'échantillon présenté sur la Figure 5.35.

Pour comparaison, on montre sur la Figure 5.36 les images SEM d'une mono couche sérigraphiée. La concentration molaire en yttrine, pareillement à ce qui est observé avec les dépôts EPD épais, n'est pas homogène. Dans les zones de forte porosité (Figure 5.36 (a)) c'est seulement sur une épaisseur inférieure à  $5\mu\text{m}$ , que la variante monoclinique s'observe. Noter que cette région est bien liée au substrat.

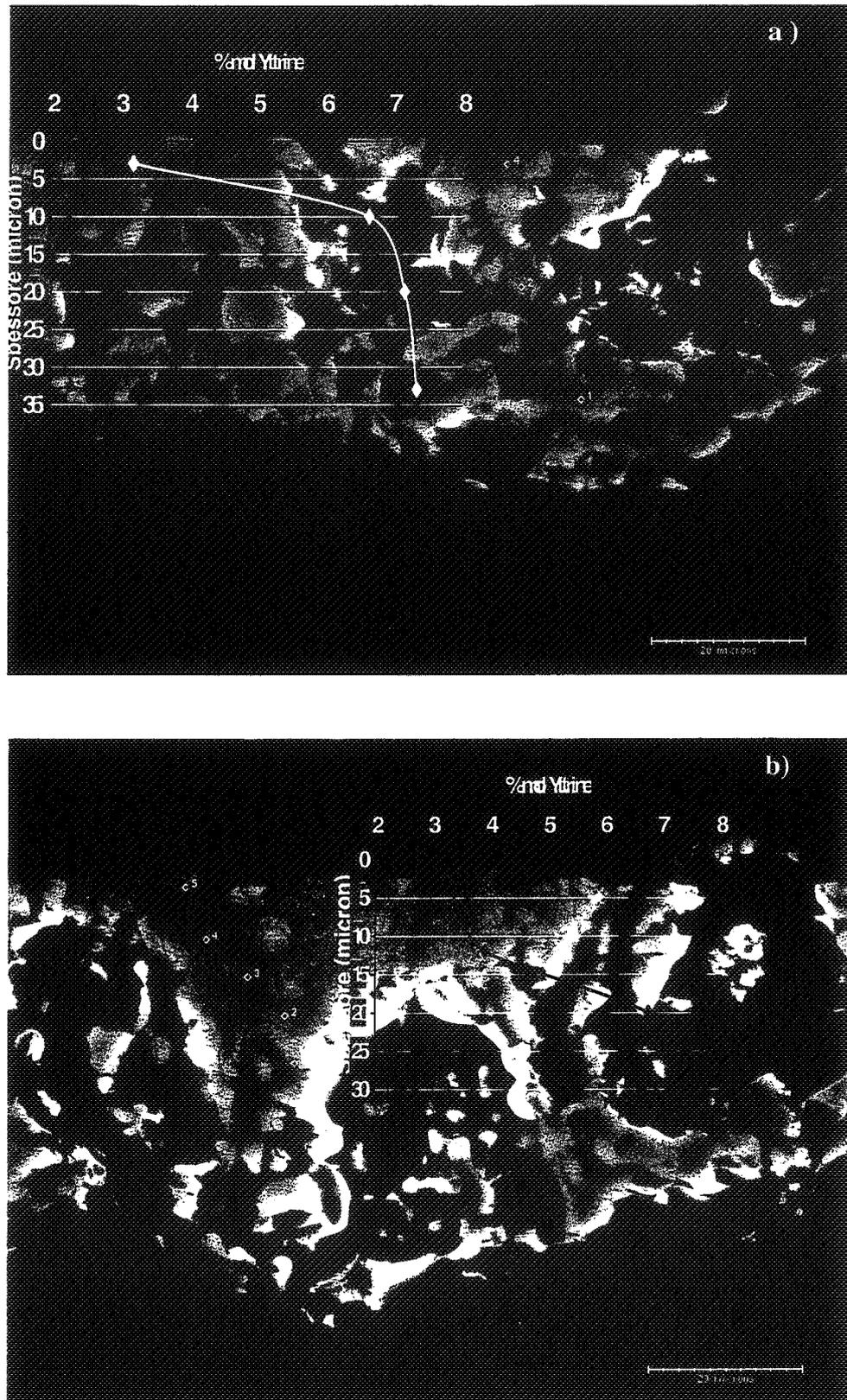


Figure 5.36 Micrographies MEB d'un couche sérigraphiée et traitée à 1550C : a) zone à forte porosité: Variation du pourcentage molaire d'yttrine dans l'épaisseur - b) zone plus compacte: Variation du pourcentage molaire d'yttrine dans l'épaisseur.

Par contre dans les zones de moindre porosité (Figure 5.36 (b)), on retrouve une épaisseur où la phase monoclinique est présente, comparable à celle relevée dans les dépôts EPD épais.

Sur la Figure 5.37, les cartographies EDX de la mono couche sérigraphiée au niveau de la zone montrée sur la figure 5.36 (b), sont montrées. Il est facile de remarquer que seule la zone bien attachée au substrat présente une concentration réduite en yttrium.

Les mêmes conclusions ont été relevées à partir de dépôts double-couche (la technique du double dépôt est faite pour réduire la porosité des couches sérigraphiées).

Cette constatation explique pourquoi lors des analyses XRD sur les dépôts sérigraphiés, c'est seulement la variété cubique/quadratique qui est détectée : la réduction de la concentration en yttrine se produit dans les 10-15 premiers micromètres depuis le substrat alors que la profondeur de pénétration des RX ne dépasse pas 13  $\mu\text{m}$  sur une épaisseur de couche de 40  $\mu\text{m}$ .

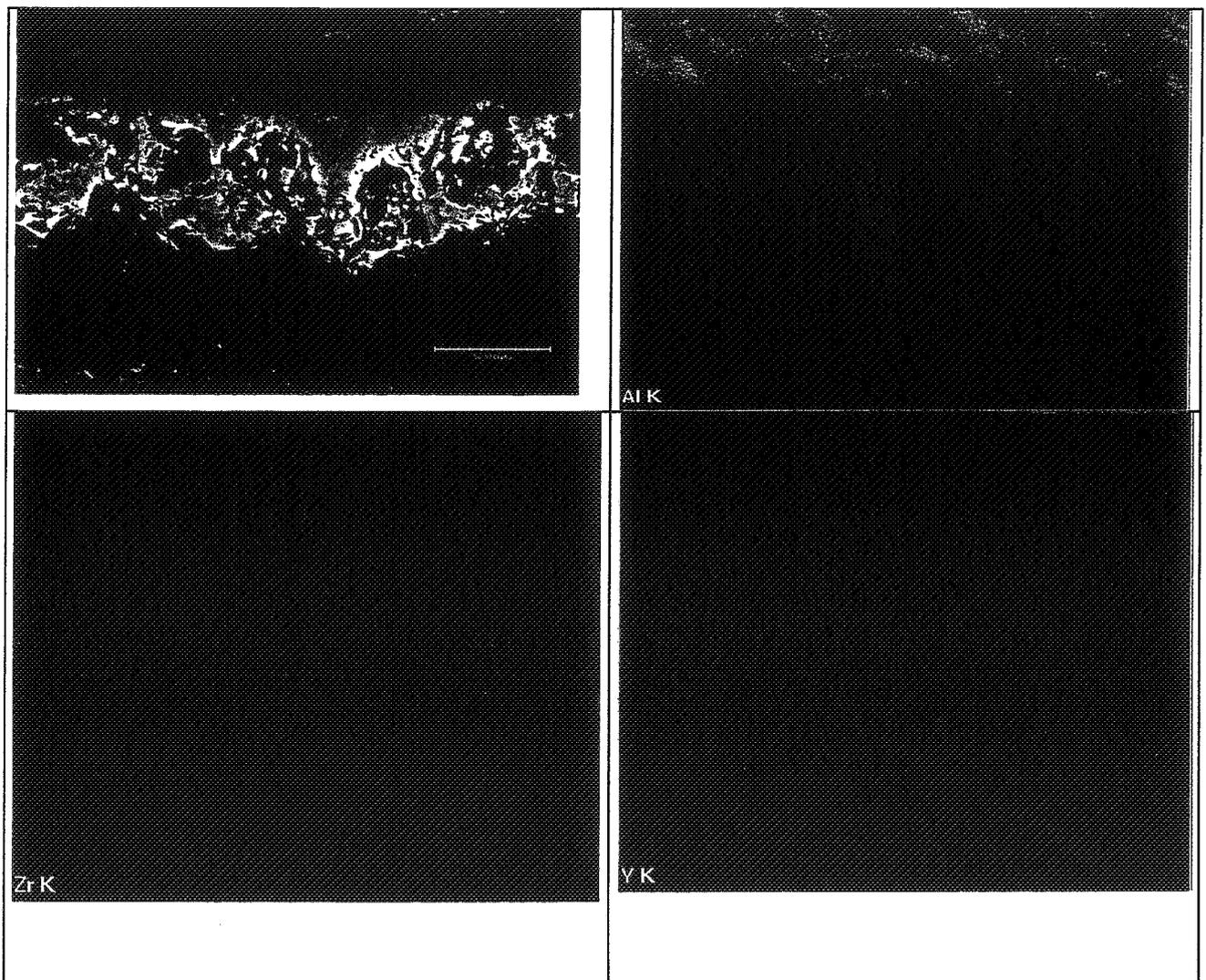


Figure 5.39 Cartographies EDX des éléments chimiques : cas de la monocouche sérigraphiée.

### 5.8 Conclusions

Le présent Chapitre était dédié à la caractérisation microstructurale des couches en analysant l'effet de la température sur les dépôts électrophorétiques.

Les étapes fondamentales du processus ont été analysées en s'aidant des techniques de caractérisation XRD, ICP-AES, XPS, SEM-EDX et TEM-EDX.

La première étape du processus, c'est à dire la préparation de la suspension dans le milieu organique, n'a pas mis en évidence la déstabilisation de la variété cristallographique cubique de la poudre initiale de zircon, aussi bien à l'état pré que post traitement thermique à 1550°C.

Les analyses ICP-AES ont mis en lumière qu'une légère dissolution d'yttrium égale au  $1.8 \cdot 10^{-4}$  % molaire relativement aux 8% déclarés par le fournisseur, s'est produite.

L'étape suivante, c'est à dire la dispersion par *ball milling*, fait apparaître une première différence dans les diffractogrammes XRD. Après le traitement thermique, on note sur les acquisitions angulairement très résolues, la formation d'un épaulement sur le pic de la cubique  $I_c$  (200) situé vers 35° et attribué à une distorsion réticulaire provoquée par le *ball milling* à l'origine de défauts structuraux dans les grains.

Les analyses ICP-AES ont mis en évidence une perte de 0.09% molaire d'yttrine pendant cette étape alors que les analyses EDX ont relevé une concentration majorée à environ 8.35% molaire imputée au dépôt sur la surface des poudres, de l'yttrium solubilisé par l'action du *ball milling*.

Le dépôt par lui-même peut être considéré comme un procédé qui se déroule en deux temps : le premier correspond à la migration des particules dans la suspension ; le second est la phase de dépôt proprement dite.

Le second temps du dépôt par électrophorèse, c'est à dire l'accumulation des particules sur le substrat, mène à la constatation d'une constante évolution de la phase cubique/quadratique vers la monoclinique si les dépôts sont ensuite soumis à un traitement thermique à haute température, la température critique de transformation étant proche de 1450°C.

Il a été constaté que le taux de transformation de la phase cubique/quadratique en monoclinique augmente avec l'accroissement du champ électrique. Il apparaît que la densité, voire l'homogénéité des couches suit la même variation; le dépôt étant plus uniforme et continu à 70 et 50 V qu'à 15 V par exemple.

La transformation de la phase cubique en phase monoclinique pendant le traitement thermique des films EPD au-delà de 1450°C, sous-entend une forte diminution de la concentration molaire d'yttrine. En effet, si le taux initial d'yttrine dans la poudre de zircon passe de 8 à 12% molaire, *in fine* le pourcentage de monoclinique se réduit de 96 à 5%.

Vu l'importance de la température du traitement thermique, nous avons analysé par les moyens SEM-EDX et TEM-EDX, l'effet de deux températures, c'est à dire 1200°C et 1550°C.

A 1200°C, l'examen des clichés de diffraction électronique prouve la présence de la phase monoclinique mais qu'une faible proportion des grains de zircon a subi une importante chute de composition en yttrine. L'appauvrissement local en yttrine de ces grains causent leur transformation ; ils deviennent quadratiques puis spontanément monocliniques.

Par contre après le traitement thermique à 1550°C, la forme cristallographique de la zircon identifiée par diffraction électronique est essentiellement monoclinique. A l'évidence, l'amorce de cette transformation constatée après traitement à 1200°C, s'est ici fortement poursuivie en raison de l'augmentation de température. Ce phénomène est à relier à la diffusion préférentielle de l'ion  $Y^{3+}$ .

Lorsque le traitement thermique est effectué en présence du substrat d'alumine, il y a la diffusion puisque la composition de poudres se situe dans la gamme inférieure à 1% molaire d'yttrine et qu'il s'agit clairement de la zirconite monoclinique confirmée en plus pour la présence de macles. Des analyses plus fines montrent qu'il n'existe pas de zones enrichies en yttrium, ni aux joints des grains de la zirconite, ni à l'interface dépôt/substrat, ni en surface des dépôts comme le confirment les analyses XPS.

L'analyse TEM d'échantillons "sandwich" a permis, en outre, de mettre en évidence dans le substrat l'existence de poches vitreuses dans lesquelles la présence des espèces Y et Zr est détectée. Par contre, le substrat seul ne contient pas à l'origine les espèces Y et Zr, dans ses poches vitreuses.

A l'évidence, l'yttrium a quitté le dépôt lors du traitement thermique ; il se retrouve dans le substrat. Ainsi, au cours de la montée en température, les poches devenues liquides du substrat parviennent à le solubiliser. Pour preuve, la transformation de phase des poudres déposées par EPD mais traitées thermiquement après avoir été détachées du substrat, ne se produit pas.

La conclusion de tout cela est que cet état de fait est imputable exclusivement à la présence et au contact avec une phase vitreuse. Malgré tout la présence de poches vitreuses ne suffit pas ; il faut aussi garantir un bon contact entre les poudres déposées et le substrat afin de préserver des couloirs de diffusion. En effet, les dépôts électrophorétiques obtenus à bas potentiels ne développent qu'un faible pourcentage de monoclinique. A ces potentiels, les dépôts ne sont pas très continus et garantissent mal le contact avec les nombreuses poches vitreuses du substrat. Il est clair que l'action directe du *ball milling* est limitée comparativement à l'effet diffusif ; elle engendre cependant une évolution partielle de la zirconite initiale vers la variété quadratique.

En dernier lieu, nous avons évalué les différences fondamentales observées entre dépôts électrophorétiques et dépôts sérigraphiques. Ces différences sont attribuées à leur épaisseur et à leur microstructure. Les analyses conduites sur les dépôts EPD plus épais (environ 35  $\mu\text{m}$ ) montrent que le pic de plus forte intensité de la monoclinique a disparu alors qu'il est, au contraire, présent dans les diffractogrammes des dépôts plus minces.

Il est possible de préciser l'épaisseur critique à laquelle la transformation cubique/monoclinique de la zirconite se produit. Cette épaisseur est comprise entre 10 et 15  $\mu\text{m}$  depuis l'interface ; au-delà, la zirconite YSZ est présente seulement sous la forme cristallographique cubique dans les conditions de traitement thermique que nous avons choisies, c'est-à-dire 1550°C pendant 1h.

Dans le cas d'une monocouche sérigraphiée de même épaisseur que celle d'un dépôt EPD, la concentration molaire en yttrine, pareillement à ce qui est observé avec les dépôts EPD épais, n'est plus homogène. Dans les zones de forte porosité, c'est seulement sur une épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$  que la variante monoclinique s'observe. La région concernée est alors bien liée au substrat. Par contre, dans les zones de moindre porosité, on retrouve une épaisseur où la phase monoclinique est présente, comparable à celle relevée dans les dépôts EPD épais.

## *Conclusioni*

La deposizione elettroforetica (EPD) è una tecnica eclettica e promettente ed è stata applicata con successo alla produzione di film di elevata qualità e con spessore controllato.

Per queste sue caratteristiche l'EPD è stata impiegata durante la presente tesi di dottorato per sviluppare film a base di zirconia ittrata in vista della sua applicazione come elettrolita solido nelle SOFC.

La tesi si è articolata in tre parti sperimentali: nella prima parte l'attività si è concentrata sulla messa a punto dell'impianto di deposizione e sull'ottimizzazione dei parametri elettroforetici.

Tale attività ha permesso di operare con alti rapporti ceramico/disperdente organico, il che garantisce una migliore qualità superficiale del deposito, e di definire che l'area dell'elettrodo di deposizione deve essere pari a circa il 50% di quella del contro elettrodo, per evitare il cosiddetto effetto "edge", ossia la formazione di un deposito a cornice.

Inoltre, si è verificato che la deposizione di un film d'Au o di grafite su substrati isolanti permette di conferire adeguata conduttività al substrato e di garantire omogeneità ed uniformità al campo elettrico efficace, il che porta a depositi compatti e meno rugosi.

La deposizione vera e propria è stata preceduta da un lavoro preliminare di ottimizzazione dei parametri della sospensione quali concentrazione delle polveri, additivi e mezzi di dispersione oltre che dei parametri definiti "elettrici" quali potenziale applicato, superficie attiva e tempo di deposizione.

L'ottenimento di film riproducibili ad elevata qualità è risultato subordinato alla scelta di un opportuno "set" di parametri. Nel nostro sistema in studio un potenziale di 50 V rappresenta un giusto compromesso per la velocità di deposizione, che se lenta (bassi potenziali) non garantisce depositi uniformi, mentre, se troppo elevata (alti potenziali) provoca fessurazione del film.

Anche la superficie di deposizione è apparsa determinante per la qualità del deposito: l'abbinamento di potenziali elevati ed aree estese induce la fessurazione del deposito; se i potenziali e le aree sono entrambi ridotti, l'uniformità del deposito è insufficiente. Anche la natura o meglio la resistività del substrato conduttore influenza lo spessore: ovviamente substrati meno resistivi inducono spessori maggiori.

L'influenza del fattore tempo è significativa sulla resa (e/o spessore) in quanto, all'aumentare del tempo, la velocità di deposizione diminuisce a causa dell'aumento di resistività totale del sistema e quindi è possibile circoscrivere un intervallo di tempi di deposizione in cui l'andamento dello spessore e della resa sono ottimali.

Sulla base di queste considerazioni e dei risultati conseguiti è possibile indicare come parametri ottimali: potenziale applicato di 50 Volt, superficie attiva di deposizione di 10 cm<sup>2</sup> e tempo di deposizione compreso fra i 3 ed i 5 minuti.

I film elettroforetici così ottimizzati sono stati, quindi, caratterizzati microstrutturalmente ed elettricamente, pre e post trattamento termico a 1200°C, (temperatura scelta per garantire la compatibilità chimico-fisica con gli altri componenti delle SOFC).

Dal punto di vista microstrutturale si è messo in evidenza una microstruttura omogenea, una microporosità ben distribuita, densità elevata e spessore uniforme e controllato mentre dal punto di vista elettrico si è evidenziato come gli strati elettroforetici posseggano conduttività comparabile con i materiali massivi e riproducibilità delle caratteristiche elettriche.

La caratterizzazione elettrica è stata preceduta da un lavoro di messa a punto del sistema di misura per renderlo applicabile ai depositi.

Il connubio microstruttura-proprietà elettriche è evidente dal confronto con i depositi serigrafici. In questo caso, lo spessore disomogeneo e l'elevata porosità inducono un decremento delle caratteristiche elettriche.

In effetti, i film elettroforetici posseggono, a temperature significativamente ridotte e cioè nell'ordine dei 600°C, conduttività maggiori di circa un ordine di grandezza rispetto ai depositi serigrafici.

La caratterizzazione microstrutturale è stata completata analizzando i depositi elettroforetici trattati a 1550°C, temperatura alla quale avviene la massima densificazione.

A questa temperatura è di fondamentale importanza la natura del substrato scelto come supporto. Infatti, nel caso di un substrato quale  $\alpha$ -allumina per uso elettronico, si verifica la trasformazione di fase della zirconia cubica e/o tetragonale a monoclina con significativo decadimento delle proprietà elettriche e meccaniche del deposito.

Analisi approfondite hanno evidenziato l'esistenza di sacche vetrose a base di silicati alcalini e alcalino-terrosi che sono in grado di solubilizzare ad alta temperatura ittrio e zirconio. Esse non sono sufficienti ad indurre depauperamenti radicali in ittria ma una condizione necessaria è rappresentata dalla continuità ed adesione del deposito. Il depauperamento in ittria riguarda spessori di deposito fino a 15  $\mu\text{m}$ , definibile, quindi, come spessore "critico".

L'effetto della microstruttura del deposito si evince chiaramente dal confronto con i depositi serigrafici che a causa del spessore molto più elevato e della porosità diffusa sono soggetti a trasformazioni che riguardano, nelle zone più continue, spessori di circa 15  $\mu\text{m}$  e, nelle zone meno omogenee, spessori dell'ordine dei 5  $\mu\text{m}$ . Per questo motivo il presente lavoro di tesi si è completato con la ricerca di substrati alternativi atti ad evitare il depauperamento in ittria.

In sintesi, strati a base di YSZ atti ad esser utilizzati come elettrolita nelle SOFC sono stati depositati con successo applicando due tecniche semplici, facilmente trasferibili alla produzione industriale: la serigrafia e la deposizione elettroforetica. Le caratteristiche microstrutturali si riflettono sul comportamento elettrico; infatti, gli strati elettroforetici posseggono valori di conduttività più elevati e prossimi ai valori teorici. Tali valori abbinati allo spessore controllato e ridotto (nell'ordine di pochi  $\mu\text{m}$ ) dimostrano come la deposizione elettroforetica sia una valida risposta alle richieste di miglioramento delle prestazioni degli strati elettrolitici.

## *Conclusions*

Le dépôt par électrophorèse, technique éclectique et prometteuse, est bien connue pour permettre la production de films déposés de haute qualité et d'épaisseur contrôlée.

Au vu de ces possibilités, la technique EPD a été appliquée avec succès lors de ce présent travail de thèse de doctorat pour produire des couches à base de zirconne yttrée orientées vers des applications comme électrolyte solide dans les piles à combustibles.

Le manuscrit de thèse s'articule en trois parties d'ordre expérimental. Dans un premier temps, notre travail s'est focalisé sur la mise au point de l'appareillage permettant la réalisation des dépôts et sur l'optimisation des paramètres influant sur leur qualité.

Cette activité a permis l'obtention des dépôts à partir d'un haut rapport céramique/dispersant organique, lequel garantit une meilleure qualité de la surface des dépôts. Elle a permis aussi de valider le fait que l'aire de l'électrode recevant le dépôt doit atteindre

environ 50% de l'aire de la contre-électrode afin d'éviter l'effet "edge", c'est-à-dire la formation d'un excès de dépôt sur les bords.

De plus, on a pu valider que le dépôt préalable d'un film d'or ou de graphite sur les substrats isolants permet de conférer une conductivité adéquate au substrat pour favoriser l'homogénéité et l'uniformité du champ électrique, garantissant alors des dépôts compacts et lisses.

La phase de dépôt proprement dite a été précédée d'un travail préliminaire d'optimisation des paramètres de la suspension comme la concentration des poudres, l'additif et le moyen de dispersion en complément des paramètres dits "électriques" tels que le potentiel appliqué, la surface active et le temps de dépôt.

L'obtention de films reproductibles en qualité est subordonnée à la sélection d'une série de paramètres adéquats. Ainsi le choix d'un potentiel appliqué à la cellule de 50 V représente un bon compromis. En effet, la tension contrôle la vitesse de déposition qui, si elle est lente (basse tension), ne garantit pas des dépôts uniformes, et qui, si elle est trop élevée, provoque la fissuration des films.

De même, la superficie des dépôts est apparue déterminante pour la qualité de dépôt. La conjugaison de potentiels élevés et d'aires étendues induit la fissuration du dépôt tandis que si les potentiels et les aires sont tous deux réduits, l'uniformité des dépôts est insuffisante. Même la nature via la résistivité du substrat influence l'épaisseur des dépôts ; évidemment, les substrats moins résistifs induisent des épaisseurs majorées.

L'influence du facteur temps est significative sur la rendement (et/ou sur l'épaisseur) puisqu'au cours du temps, la vitesse de dépôt diminue à cause de l'augmentation de la résistivité totale du système. Il est donc possible de proposer un temps de dépôt pour lequel la marche du rendement et de la rendement sont optimales.

Sur la base de ces considérations et des résultats atteints, il est possible d'afficher les paramètres optimisés : potentiel appliqué de 50 Volt, superficie active du dépôt de 10 cm<sup>2</sup> et temps de dépôt compris entre 3 et 5 minutes.

Dans un second temps, les films électrophorétiques ont été caractérisés électriquement et microstructuralement après les étapes de pré et de post-traitement thermique à 1200°C, température choisie pour garantir la compatibilité physico-chimique avec les autres éléments des SOFC. Concernant la caractérisation électrique, un travail de mise au point du système de mesure pour le rendre applicable aux dépôts, a été nécessaire.

Du point de vue microstructurale, une microstructure homogène, une microporosité bien distribuée, une densité élevée et une épaisseur uniforme des films, ont été révélées. Du point de vue électrique, la reproductibilité des caractéristiques est assurée, les couches électrophorétiques ayant une conductivité comparable avec celle des matériaux massifs.

La relation entre la microstructure et les propriétés électriques est évidente si on compare les résultats obtenus sur les dépôts EPD avec ceux obtenus sur les dépôts sérigraphiques. Dans ce dernier cas, leur épaisseur moins uniforme et leur porosité plus élevée induisent une diminution des caractéristiques électriques. En effet, les films électrophorétiques possèdent, à des températures significativement réduites et c'est-à-dire de l'ordre de 600°C, une conductivité majorée d'environ un ordre de grandeur par rapport aux dépôts sérigraphiques.

La caractérisation microstructurale a été complétée en analysant les dépôts électrophorétiques traités à 1550°C, température à laquelle s'observe le maximum de densification. À cette température, la nature du matériau choisi comme support est d'une importance fondamentale. En effet, dans le cas d'un substrat à base de alumine- $\alpha$  classiquement employé dans l'industrie électronique, on relève la transformation de phase de la zircone cubique et/ou quadratique en monoclinique corrélée à une décroissance significative des propriétés électriques et mécaniques des dépôts.

D'une part, des analyses approfondies par microscopie électronique en transmission ont révélé au sein des substrats d'alumine, la présence, dans les poches vitreuses à base de silicates alcalins, des espèces yttrium et zirconium absentes dans les substrats vierges. D'autre part, la mise en œuvre d'analyses chimiques par différentes techniques de spectroscopie, a validé la migration de l'yttrine des dépôts vers le substrat. La diminution du taux d'yttrine concerne des épaisseurs de dépôt jusqu'à 15  $\mu\text{m}$  à partir de l'interface dépôt/substrat.

Cette réduction drastique du taux d'yttrine est à mettre en relation avec la continuité et l'adhésion du dépôt sur le substrat. L'effet de la microstructure du dépôt se manifeste clairement lorsque l'on étudie les dépôts sérigraphiques traités thermiquement : à cause de leur épaisseur beaucoup plus élevée et d'une porosité disparate, ils ne sont sensibles aux transformations de phase que dans les zones compactes à l'interface.

Enfin, après cette phase de caractérisation, le présent travail de thèse s'est poursuivi en direction de la recherche de substrats alternatifs aptes à éviter la diminution en yttrine, comme mettre un film barrière préalablement déposé sur le substrat ou utiliser un matériau support de plus grande pureté sans poches vitreuses.

En conclusion générale, des couches à base de zircone yttriée aptes à être utilisées comme électrolyte solide dans les piles à combustibles, ont été déposées avec succès en appliquant deux techniques simples, facilement transférables à la production industrielle : la sérigraphie et le dépôt par électrophorèse.

Les caractéristiques microstructurales de ces couches se reflètent sur leur comportement électrique. Notamment, les couches électrophorétiques possèdent des valeurs de conductivité plus élevées et proches des valeurs théoriques.

Ces valeurs couplées au fait de pouvoir développer des couches d'épaisseur faible contrôlée (de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ), démontrent combien le dépôt par électrophorèse est une réponse valide aux demandes d'amélioration des caractéristiques des couches d'électrolytique.

**Bibliografia/Bibliographie**

1. Dahotre N.B., Sudarshan T.S., *Intermetallic and ceramic coatings* (Marcel Dekker, Inc. New York Basel, 1999)
2. AIMAT- *Manuale dei materiali per l'ingegneria* Ed. McGraw-Hill Libri Italia srl (1996)
3. Farrel T.P., *Advanced furnace materials* *Advanced Materials&Process* 4/98 31-34
4. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., *Materials Science and Technology* Vol.11 (Ed.Swain M.V., VCH 1994)
5. Kleiman J., Iskanderova Z., Tennyson R.C., *Ion implantation protects surfaces* *Advanced Materials&Process* 4/98 26-30
6. Reed J. *Principles of ceramics processing* (Wiley-Interscience Publication, John Wiley& Sons, INC.,1995)
7. Zhiqiang J., Haynes J.A., Voelkl E., Rigsbee J.M., *Phase formation and stability in reactively sputter deposited yttria-stabilized zirconia coatings* *J.Am.Ceram.Soc.*, **84** [5] 929-36 (2001)
8. Van den Berge F.M.J., *Thermal Spray Processes* *Advanced Materials&Process* 12/98 31-34
9. Kucuk A., Lima R.S., Berndt C.C., *Influence of plasma spray parameters on formation and morphology of ZrO<sub>2</sub>wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic particles* *J.Am.Ceram.Soc.*, **84** [4] (2001) 693-00
10. Buchmann M., Friedrich C., Gadow R., *Residual stress characterisation of thermal barrier coatings-comparison of thermally sprayed, EB-PVB and CVD coatings* *Ceram.Eng.&Sci.Proc.* Vol.21, (2000), Issue 4
11. Amato I., Montanaro L., *Lezioni dal corso di Scienza e tecnologia dei materiali ceramici* Vol.III Ed.Libreria Cortina, Torino-151-152 (2000)
12. Xanthopoulou G.G., *Self-propagating SHS of inorganic pigments* *Am.Ceram.Bull.* July (1998) 87-91
13. Brinker C.J., Scherer G W. *Sol-Gel Science* Ed. Academic Press, Inc., 1990)
14. Zhitomirsky I., *Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition* *Jom-e*, 52 (1)(2000)
15. Zhitomirsky I., *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamentals aspects* *Advances in Colloid and Interface Science* 97 (2002) 279-317
16. Sarkar P., Nicholson P.S., *Electrophoretic Deposition (EPD) Mechanism, Kinetics, and Application to Ceramics* *J.Am.Ceram.Soc.*, **79**[8] (1996) 1987-2002
17. Atik M., de Lima Neto P., Avaca L.A., Aegerter A., Zarzyki J., *Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO<sub>2</sub> coatings* *J. Mat.Sci.Lett.* 13 (1994) 1081-85
18. Aries L., *Preparation of electrolytic ceramic films on stainless steel conversion coatings* *J.App.Elect.* **24**(1994) 554-558
19. Taylor M.P., Chandler P., Marquis P.M., *The influence of Powder Morphology on the Microstructure of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings* *Bioceramics* Vol.6, 185-190 (Ed.Ducheneye P. and Christiansen D.© Butterworth-Heinemann Ltd. ,1993)
20. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., *Biomaterials Science* Ed. Academic Press, Inc., 1990
21. Hench L.L., *Bioceramics* *J.Am.Ceram.Soc.*, **81** [7] (1998) 1705-28
22. Pfaff H.G., Willmann G., Pöthing R., *Properties of HA-Coatings* *Bioceramics* Vol.6, 419-424 Ed. (Ducheneye P. and Christiansen D.© Butterworth-Heinemann Ltd., 1993)
23. Pilliar R.M., Filiaggi M.J., *New calcium Phosphate Coating Methods* *Bioceramics* Vol.6, 165-171 Ed. ( Ducheneye P. and Christiansen D.© Butterworth-Heinemann Ltd., 1993)
24. Manso M., Jiménez C., Morant C., Herrero H., Martínez-Duart J.M., *Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions* *Biomaterials* 21 1755-1761(2000)

25. Vogt T., Hunter B., Thornton J., *Structural evolution of thermal-sprayed yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings with annealing-a neutron diffraction study* J.Am.Ceram.Soc., **84** [3] (2001) 678-80
26. Langjahr P.A., Oberacker R., Hoffmann M.J., *Long-Term Behavior and Application Limits of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings* J.Am.Ceram.Soc., **84** [6] (2001)1301-308
27. Lucchini E., *I sensori di ossigeno e le loro applicazioni in campo sensoristica* "Scienza e cultura 2" Università delle Venezie, Ed.Universitarie Patavine (1998) 65-73
28. Lee W.Y, Stinton D.P., Berndt C.C., Erdogan F., Lee Y., Mutasim Z., *Concept of Functionally Graded Materials for Advanced Thermal Barrier Coatings Applications* J.Am.Ceram.Soc., **79** [12] (1996) 3003-12
29. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stöver D., *Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings* J.Am.Ceram.Soc., 01/18 **83** [8] (2000) 2023-28
30. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D., *Ceramic materials for thermal barrier coatings* J.Eur.Ceram.Soc., **24** (2004) 1-10
31. Aparicio M., Durán A., *Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-silicon Carbide composites* J.Am.Ceram.Soc., **83** [6] 1351-53(2000)
32. Santacesaria E., Visca M., *Chimica fisica dei colloidi e delle interfaci* Ed. P.F.C.S e G.I.C.I., CLUP (1985)
33. Everett D.H., *Basic Principles of Colloid Science* (Royal Society of chemistry paperbacks London, 1988)
34. Hunter R., *Zeta potential in colloid science* (Academic Press London, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers,1981)
35. Ring T.R., *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis* Ed.Academic Press
36. Lewis J.A., *Colloidal Processing of Ceramics* J.Am.Ceram.Soc., **83** [10] (2000) 2341-59
37. Wei W., Wang S., Ho F., *Electrokinetic Properties of Colloidal Zirconia powders in Aqueous Suspension* J.Am.Ceram.Soc., **82** [12] (1999)3385-92
38. Sigmund W.M., Bell N., Bergström L., *Novel powder-processing methods for advanced ceramics*, J.Am.Ceram.Soc., **83** [7] (2000) 1557-74
39. French R.H., *Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics*, J.Am.Ceram.Soc., **83** [9] (2000)2117-46
40. Kunes K., Havrda J., Hronikova K., Gregorova E., Pabst W., *Stabilization of bioceramic suspensions prepared from alumina-containing zirconia powders* Ceramics-Silikáty **44** (2000) (1) 1-8
41. Horn R.G., *Particle interaction in suspensions, Ceramic Processing*, Ed. By R.A. Terpstra PPAC Pex and A.H. de Vries, pag 58-101
42. Gani M.S.J., *Electrophoretic Deposition- A Review* Industrial Ceramics Vol.14 N.4 (1994) 163-173
43. Boncoeur M.,Carpentier S., *Le formage par dépôt électrophorétique* L'Industrie Céramique, Février (1972), N.648 79-81
44. Brown D.R., Salt F.W., *The mechanism of electrophoretic deposition* J. Appl.Chem., **15** (1965) 40-48
45. Moreno R., Ferrari B., *Advanced Ceramics via EPD of Aqueous Slurries* The Am. Ceram. Bull. January (2000) 44-48
46. Boccaccini A.R., Zhitomirsky I., *Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing* Current Opinion in Solid State&Materials Science **6** (2002) 251-260
47. Gal-Or L., Liubovich S., Haber S., *Deep electrophoretic penetration and deposition of ceramic particles inside porous substrates* J.Electrochem.Soc., Vol.139, No4 (1992)1078-1081

48. Ulberg Z.R., Shilov V.N., Eremova Y.Y., *Stationary electrophoretic deposit as a concentrated disperse system: effect of accumulative mechanism* Progress in Organic Coatings 25 (1995) 283-292
49. Shane M.J., Talbot J.B., Kinney B.G, Sluzky E., Hesse K.R., *Electrophoretic deposition of phosphors* J. Coll. Interface Sci., 165 (1994) 334-340
50. De. D., Nicholson P., *Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition* J.Am.Ceram.Soc., 82 [11] (1999) 3031-36
51. Biesheuvel P.M., Verweij H., *Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition* J.Am.Ceram.Soc., 82 [6] (1999)1451-1455
52. Will J., Hruschka M., Gubler L., Gauckler L., *Electrophoretic deposition of zirconia on porous anodic substrates* J.Am.Ceram.Soc., 84 [2] 328-32 (2001)
53. Zhang Z., Huang Y., Jiang Z., *Electrophoretic deposition forming of SiC-TZP composites in a nonaqueous sol media* J.Am.Ceram.Soc., 77[7] (1994)1946-49
54. Sarkar P., Nicholson P.S., *Comments on "Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Non aqueous Sol Media* J.Am.Ceram.Soc., 78 [11] (1995) 3165-66
55. Zhang Z., Huang Y., Jiang Z., *Repley to "Comments on "Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Non aqueous Sol Media" J.Am.Ceram.Soc., 78 [11] (1995)3167-68*
56. Van der Biest O.O., Vandeperre L.J. *Electrophoretic deposition of materials* Ann.Rev.Mater. Sci. 1999, 29:327-52
57. de Beer E., Duval J., Meulenkamp E.A., *Electrophoretic deposition: a quantitative model for particle deposition and binder formation from alcohol-based suspensions* J. Coll. and Interface Sc. 222, 117-124 (2000)
58. Chen C-Y., Chen S-Y., Liu D-M., *Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes* Acta Mater. Vol47 No.9, pp 2717-2726, 1999
59. Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y., *Electrophoretic deposition assisted by soluble anode* Materials Lett., 57 (2003) 2348-2351
60. Sarkar P., De D., Yamashita K., Nicholson P.S., Umegaki T., *Mimicking nanometer atomic process on a micrometer scale via electrophoretic deposition* J.Am.Ceram. Soc., 83 [6] 1399-401 (2000)
61. Anderson J.L., Kim J., Garoff S., Sides P.J., *Two-particles dynamics on electrodes* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp0191-197 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
62. Ma J., Cheng W., *Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition* Materials Lett., 56 (2002) 721-727
63. Ferrari B., Moreno R., *Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips,* J.Eur.Ceram.Soc., 17 (1997) 549-556
64. Mizuguchi J., Sumi K., Muchi T., *A Highly stable Nonaqueous Suspensions for the Electrophoretic deposition of Powdered Substances* J. Electrochem. Soc. (September 1993) 1819-1825
65. Hamaker H.C., *Formation of Deposition by Electrophoresis* Trans. Faraday Soc., 36 (1940)279-87
66. Choudhary J.Y., Ray H.S., *Electrophoretic deposition of alumina from aqueous suspensions* Trans. J.Br. Veram. Soc., 81 (1982) 189-193
67. Moreno R., Ferrari B., *Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition* Materials Research Bulletin 35 (2000) 887-897
68. Vandeperre D., Van der Biest O., Bouyer F., Persello J., Foissy A., *Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics* J. Eur.Ceram.Soc., 17 (1997) 373-376

69. Moreno R., Ferrari B., *The conductivity of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slips for electrophoretic deposition* Materials Letters 28 (1996) 353-355
70. Tertykh L.I., *Emulsions of polyethylhydridesiloxane in water for electrophoretic coatings* Colloids and Surfaces A 152 (1999) 67-71
71. Hatton B.D., Sakka Y., *Influence of washing on zirconia powder for electrophoretic deposition* J.Am.Ceram.Soc., 84 [3] 666-68 (2001)
72. Wang G., Nicholson P.S., *Heterocoagulation in ionically stabilized mixed-oxide colloidal dispersions in ethanol* J.Am.Ceram.Soc., 84 [6] 1250-56 (2001)
73. Hayashi S., Nakagawa Z., Yasumori A., Okada K., *Effects of H<sub>2</sub>O in EtOH-H<sub>2</sub>O disperse medium on the electrophoretic deposition of CaSiO<sub>3</sub> fine powder* J.Eur.Ceram.Soc., 19 (1999) 75-79
74. Borner A., Herbig R., *ESA measurement for electrophoretic deposition of ceramic materials* Colloids and Surfaces A 159 (1999) 439-447
75. Harbach F., Nienburg H., *Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions-I Basic concepts and application to zirconia* J. Eur.Ceram.Soc., 18 672-683 (1998)
76. Harbach F., Nienburg H., *Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions-II Beta-alumina e concepts for industrial production* J. Eur.Ceram.Soc., 18 685-692 (1998)
77. Hoffmann H., *Theory and Practice of Electrocoating of Porcelain Enamel* Ceram. Bull. Vol.57, (1978) No.6 605-608
78. Warke H., Hoens M.F.A., *New perspectives in the Electrophoretic Enameling Process by Tailormade pretreatment and Technical improvements* Ceram. Eng. Sci. Proc., 6 (1985) 335-331
79. Betz A., Helm K.O., *Electroporcelain Enameling* Ceram. Eng. Sci. Proc., 9 (1988) 3380-385
80. Sas F.C., Greenwood D., *Electrophoresis Update* Ceram. Eng. Sci. Proc., 14 (1993) 116-118
81. Van der Biest O., Put S., Anné G., Vleugels J., *Electrophoretic shaping of free standing objets* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 62-69 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
82. Nobre M.A.L., Castro R.H.R., Gouvea D., *Engineering surface and electrophoretic deposition of SiC powder* Materials Lett., 50 (2001) 115-119
83. Bouyer F., Foissy A., *Electrophoretic deposition of silicon carbide* J.Am.Ceram.Soc., 82 [8] 2001-10 (1999)
84. Powers R.W., *The electrophoretic forming of beta-alumina ceramic* J.Electrochem.Soc., Vol.122 No.4 (1975) 490-500
85. Powers R.W., *Ceramic aspects of forming beta alumina by electrophoretic deposition* Am.Ceram.Soc. Bull., 65 [9] (1986) 120-77
86. Powers R.W., *Powder requirements for beta-alumina ceramics formed by electrophoretic deposition* Am.Ceram.Soc.Bull., 65 [9] (1986) 1277-81
87. Kennedy J.H., Foissy A., *Fabrication of beta-alumina tubes by electrophoretic deposition from suspensions in dichloromethane* J. Electrochem. Soc., Vol.122, No.4 (1975) 482-486
88. Su B., Ponton C.B., Button T.W., *Hydrothermal and electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) films* J. Eur.Ceram.Soc., 21 1539-1542 (2001)
89. Yoo J.H., Gao W., *Electrical properties of PZT microtubes fabricated by electrophoretic deposition* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 146-150 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
90. Van Tassel J., Randall C.A., *Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick PZT films* J.Eur.Ceram.Soc., 19(1999) 955-958

91. Laubersheimer J., Ritzhaupt-Kleiss H.J., Haubelt J., Emig G., *Electrophoretic Deposition of Sol-Gel Ceramic Microcomponents using UV-curable alkoxide precursors* J.Eur.Ceram.Soc., 18 (1998) 255-60
92. Castro Y., Ferrari B., Moreno R., Duràn A., *Silica sol-gel coatings on metals produced by EPD* P1-82 Proc. 11<sup>TH</sup> Int. workshop on SOL-GEL September 16-21, 2001 Abano Terme, Italy
93. Katagiri K., Hasegawa K., Matsuda A., Tatsumisago M., Minami T., *Preparation of transparent thick films by electrophoretic sol-gel deposition using phenyltriethoxysilane-derived particles* J. Am.Ceram.Soc., 81 [9] (1998) 2501-503
94. von Both H., Haubelt J., *Ceramic microstructures by electrophoretic deposition of colloidal suspensions* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 78-85 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
95. Hamagami J.I., Kanamura K., Umegaki T., *Direct deposition of alumina onto nonconductive porous ceramics by electrophoresis* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 55-61 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
96. Clasen R., Tabellion J., *Electrophoretic deposition from aqueous suspensions-technical applications* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 138-145 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
97. Depasse E., Talbot J.B., *Electrophoretic deposition of zeolites* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 86-93 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
98. Zhitomirsky I., Petric A., *Fabrication of Organoceramic Films by Electrodeposition* Am.Ceram.Soc.Bull., Vol.80, No.5 (2001)41-46
99. Ozturk K., Basu R.N., Randall C.A., Mayo M.J., *Diffusion bonding of rigid zirconia pieces using electrophoretically deposited particulate interlayers* Scripta Materialia, Vol.41, No.11, 1191-1195 (1999)
100. Matthews F.L., Rawlings R.D., *Composite materials: engineering and science* Chapman&Hall, London (1994)
101. Boccaccini A.R., Kaya C., Trusty P.A., *Processing and characterisation of 2-D woven metal fibre-reinforced multilayer silica matrix composites using electrophoretic deposition and pressure filtration* J.Eur.Ceram. Soc., 19 (1999) 2859-2866
102. Boccaccini A.R., Boccaccini D.N., Ponton C.B., *Fabricación de materiales cerámicos compuestos con refuerzos de tejidos de fibras de carburo de silicio usando deposición electroforética* Bo.Soc.Esp. Vidrio, Cerám. 35 [4] (1996)257-263
103. Boccaccini A.R., Ponton C.B., *Processing ceramic-matrix composites using electrophoretic deposition* JOM-October (1995) 34-37
104. Boccaccini A.R., Trusty P.A., Taplin D.M.R., Ponton C.B., *Colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltration woven fibre preforms using electrophoretic deposition* J. Eur.Ceram.-Soc., 16 (1996) 1319-1327
105. Boccaccini A.R., Kaya C., Chawla K.K., *Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review* Composites Part A 32 (2001) 997-1006
106. Kooner S., Westby W.S., Watson C.M.A., Farries P.M., *Processing of Nextel<sup>TM</sup>720/mullite composition composite using electrophoretic deposition* J.Eur.Ceram.Soc., 20 (2000) 631-638

107. Fridrich C., Gadow R., Speicher M., *Protective multilayer coatings for carbon-carbon composites* Surface and Coatings Tech. 157 (2002) 267-273
108. Kaya C., Butler E.G., Selcuk A., Boccaccini A.R., Lewis M.H., *Mullite (Nextel™720) fibre reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties* J. Eur.Ceram.Soc., 22 (2002) 2333-2342
109. Boccaccini A.R., MacLaren I., Lewis M.H., Ponton C.B., *Electrophoretic Deposition Infiltration of 2-D Woven SiC Fibre Mats with Mixed Sols of Mullite Composition* J. Eur.Ceram.Soc., 17 (1997) 1545-1550
110. Kaya C., Boccaccini A.R., Chawla K.K., *Electrophoretic Deposition of Nickel-Coated-Carbon-Fiber-Reinforced Borosilicate-Glass-Matrix Composites* J.Am.Ceram.Soc., 83 [8] (2000) 1985-88
111. Formento A., *Preliminary study on the electrophoretic deposition of a ceramic matrix on carbon fibers* Proc.EUROSOLID 4 St.Vincent (1997) 211-216
112. Mueller E., Moritz K., Dittrich R., *Application of electrophoresis for fabricating SiC-matrix composites reinforced by carbon fibers* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 246-254 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
113. Ordnung M., Lehmann J., Ziegler G., *Electrophoretic deposition of silicon powder for producing fibre-reinforced ceramic matrix composites* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 255-262 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
114. Kaya C., Chawla K.K., Boccaccini A.R., *Processing of oxide and non-oxide lightweight ceramic composites suitable for very high temperature applications using electrophoretic deposition* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 263-270 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
115. Kaya C., Kaya F., Boccaccini A.R., *Fabrication of stainless-steel-fiber-reinforced cordierite-matrix composites of tubular shape using electrophoretic deposition* J.Am.Ceram.Soc., 85 [10] (2002) 2575-77
116. Boccaccini A.R., Schindler U., Kruger H.G., *Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition* Materials Lett. 51 (2001) 225-230
117. Boccaccini A.R., Kaya C., *Alumina ceramics based on seeded boehmite and electrophoretic deposition* Ceramics Int. 28 (2002) 893-897
118. Kaya C., Trusty P.A., Ponton C.B., *Preparation of heterocoagulated colloidal suspensions for fabrication of ceramic matrix composites by electrophoretic filtration deposition* Bri.Ceram.Trans. (1998) Vol.97 No.2 48-54
119. Tabellion J., Oetzel C., Clasen R., *Densification of porous ceramics and glasses by electrophoretic impregnation* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 31-38 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
120. Wang Z., Xiao P., Shemilt J., *Fabrication of composite coatings using a combination of electrochemical methods and reaction bonding process* J. Eur.Ceram.Soc., 20 (2000) 1469-1473
121. Kaya C., Gu X., Al-Dawery I., Butler E.G., *Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing* Science and Tech. Adv.Mater. 3 (2002) 35-44
122. Yamashita K., Nagai T., Umegaki T., *Fabrication of green films of single-and multi-component ceramic composites by electrophoretic deposition technique* J. Mat. Sci. 32 (1997) 6661-6664

123. Windes W.E., Zimmerman J., Reimanis I.E., *Electrophoretic deposition applied to thick metal-ceramic coatings* Surface and Coatings Tech. 157 (2002) 267-273
124. Shetha N.K., Sakurada K., Nasuko M., Saji T., *Composite coatings of nickel and ceramic particles prepared in two steps* Surface and Coatings Tech. 140 (2001) 175-181
125. Kruger H.G., Knote A., Schindler U., Kern H., Boccaccini A.R., *The fabrication of composite coatings by means of electrohoretic deposition and galvanic methods* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 159-166 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
126. Wang Z., Shemilt J., Xiao P., *Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings* Scripta Mater. 42 (2000) 653-659
127. Vandeperre L., Van der Biest O., Bouyer F., Foissy A., *SiC-graphite laminates shaped by EPD* Am.Ceram.Bull. (1998) 53-58
128. Vandeperre L., Van der Biest O., *Electrophoretic forming of silicon-carbide laminates with graphite interfaces* Fourth Euroceramics-Vol.1-359-366 (Ed. By C.Galassi, Gruppo Editoriale Faenza, 1995)
129. Hatton B., Nicholson P.S., *Design and fracture of layered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TZ3Y composites produced by electrophoretic deposition* J.Am.Ceram.Soc., **84** [3] (2001) 571-76
130. Nicholson P., Sarkar P., Datta S., *Producing ceramic laminates composites by EPD* Am.Ceram.Soc. Bull., Vol.75 No.11 (1996) 48-51
131. Nicholson P., Sarkar P., Huang X., *Electrophoretic deposition and its use to synthesize ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro-laminate ceramic/ceramic composites* J.Mat.Sci. **28** (1993) 6274-6278
132. Sarkar P., Haung X., Nicholson P.S., *Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition* J.Am.Ceram.Soc., **75** [10] (1992) 2907-909
133. Hamagami J., Inda Y., Umegaki T., Yamashita K., *High temperature pH sensing and O<sup>2</sup> conduction properties of electrophoretically fabricated ceria composites* Solid State Ionics 113-115(1998) 235-239
134. Vandeperre L., Van der Biest O., *Graceful failure of laminated ceramic tubes produced by electrophoretic deposition* J. Eur.Ceram.Soc., **18**(1998) 1915-1921
135. Zhitomirsky I., I-Or L., *Formation of hollow fibers by electrophoretic deposition* Materials Lett. **38** (1999) 10-17
136. Fischer R., Fischer E., De Portu G., Roncari E., *Preparation of ceramic micro-laminate by electrophoresis in aqueous system* J.Mat.Sci.Lett. **14** (1995) 25-27
137. Ferrari B., Sanchez-Herencia A.J., Moreno R., *Electrophoretic forming of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP layered ceramics from aqueous suspensions* Materials Research Bull. Vol.33 N.3 487-499 (1997)
138. Ferrari B., Sanchez-Herencia A.J., Moreno R., *Aqueous electrophoretic deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> layered ceramics* Materials Lett. **35** (1998) 370-374
139. Sarkar p., Huang X., Nicholson P., *Zirconia/alumina functionally graded composites by electrophoretic deposition techniques* J.Am.Ceram.Soc., **76** [4] (1993) 1055-56
140. Put S., Annè G., Vleugels J., Van der Biest O., *Functionally graded ZrO<sub>2</sub>-WC composites processed by electrophoretic deposition* ECRS Proc. 2001 Part1 194-196
141. Sarkar P., Darra S., Nicholson P.S., *Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition* Composites Part B **28B** (1997) 49-56
142. Put S., Vleugels J., Van der Biest O., *Functionally graded WC-Co materials produced by electrophoretic deposition* Scripta Materialia **45** (2001) 1139-1145
143. Put S., Vleugels J., Annè G., Van der Biest O *Advanced symmetrically graded ceramic-metal composites* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 198-205 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society

144. Kawai C., Wakamatsu S., Sakagami S., Nomura T., *Fabrication of continuous fibre-reinforced SiC matrix composites with gradient compositions* J.Mat.Sci.Lett. **12** (1993) 1156-1159
145. Anné G., Put S., Vleugels J., Van der Biest O *Continuously graded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> disc made by EPD* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 206-213 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
146. Kaya C., *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> functionally graded composites of tubular shape from nano-sols using double step electrophoretic deposition* J. Eur.Ceram.Soc., **23** (2003) 1655-1660
147. Gutierrez C.P., Mosley J.R., Wallace T.C., *Electrophoretic deposition: a versatile coating method* J.Electrochem.Soc., Vol.109, No.10 (1962) 923-927
148. Zhitomirsky *Cathodic electrophoretic deposition of diamond particles* Materials Lett. **37** (1998) 72-78
149. Shuzky E., Hesse K., *Electrophoretic preparation of phosphor screens* J.Electrochem.Soc., Vol.136 No.9 (1989) 2724-2727
150. Talbot J.B., *Electrophoretic deposition in the processing of information displays* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 128-137 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
151. Grosso P.F., Rutherford R.E., Sargent D.E., *Electrophoretic deposition of luminescent materials* J. Electrochem. Soc., Vol.117, No.11 (1970) 1456-1459
152. Pande P.C, Bocking S., Duke S., Miles R.W., Carter M.J., Latimer I.D., Hill R., *Recrystallisation of electrophoretically deposited CdTe Films* J. Crystal Growth **159** (166) 930-934
153. Ueno Y., Minoura H., Nishikawa T., Tsuki M., *Electrophoretically deposited CdS and CdSe anodes for photoelectrochemical cells* J.Electrochem.Soc., Vol.130, No.1 (1983) 43-47
154. Koinuma M., Seki H., Matsumoto Y., *Photoelectrochemical properties of layered niobate (K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>) films prepared by electrophoretic deposition* J.Electroanalytic Chem., **531** (2002) 81-85
155. Shimbo M., Tanzawa K., Miyakawa M., Emoto T., *Electrophoretic deposition of glass powder for passivation of high voltage transistors* J.Electrochem.Soc., Vol.132 No.2 (1985) 393-398
156. Linder F., Feltz A., *Thin layer NTC semiconductor ceramics based on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Zn<sub>2</sub>NiMn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z=1/3,2/3)* J.Eur.Ceram.Soc., **11** (1993) 269-274
157. Yu B., Khoo S.B., *Controllable zeolite films on electrodes- comparing dc voltage electrophoretic deposition and a novel pulsed voltage method* Electrochemistry Com. **4** (2002) 737-742
158. Seike T., Natsuda M., Miyake M., *Fabrication of Y-type zeolite films by electrophoretic deposition* Solide State Ionics **151** (2002) 123-127
159. Nagai M., Yamashita K., Umegaki T., Takuma Y., *Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties* J.Am.Ceram.Soc., **76** [1] (1993) 253-55
160. Yamashita K., Matsyda M., Inda Y., Umegaki T., Ito M., Okura T., *Dielectric depression and dispersion in electrophoretically fabricated BaTiO<sub>3</sub> ceramic films* J.Am.Ceram.Soc., **80** [7] (1997) 1907-909
161. Louh R.F., Hsu Y.H., *Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique* Materials Chem.Phy., **79** (2003) 226-229
162. Zhang J., Lee B., *Electrophoretic deposition and characterisation of micrometer-scale BaTiO<sub>3</sub> based X/R dielectric thick films* J.Am. Ceram.Soc., **83** [10] (2000) 2417-22

163. Maiti H.S., Datta S., Basu R., *High- $T_c$  Superconductor coating on metals substrates by an electrophoretic technique* J. Am. Ceram.Soc., **72** [9] (1989) 1733-35
164. Chu C.T., Dunn B., *Fabrication of  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  superconducting coatings by electrophoretic deposition* Appl.Phys. Lett. **55** (5) (1989) 492-494
165. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Argyropoulou R., Tarantilis P., Vottea I., Ochsenkuhn K.M., Parissakis G., *Large area YbaCuO and BSCCO coatings produced on different substrates by an electrophoretic deposition technique* J.Mat.Proc.Tech., **108** (2001) 179-184
166. Yau J.K.F., Sorrell C.C., *High- $J_c$   $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$  tapes fabricated by electrophoretic deposition* Physica C **282-287** (1997) 2563-2564
167. Soh D., Shan Y., Park J., Li Y., Cho Y., *Preparation of YBCO superconducting thick film by electrophoresis* Physica C **337** (2000) 44-48
168. Jianguang F., Baimei W., Proch D., *YBCO thick film for RF cavity* App.Superconductivity Vol.3 N.6 351-356 (1995)
169. Kawachi M., Sato N., Noto K., Yowshizawa M., *Fabrication of grain-aligned YBCO films using electrophoretic deposition in a magnetic field* Physica C **372-376** (2002) 802-805
170. Yue C.F.J., Kumar D., Singh R.K., *Fabrication of Ag-sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O thick films by a novel a.c. electric field assisted electrophoretic deposition method* Physica C **314** (1999) 291-298
171. Kanamura K., Goto A., Rho Y.H., Umegaki T., *Electrophoretic fabrication of LiCoO<sub>2</sub> positive electrodes for rechargeable lithium batteries* J.Power Sources **97-98** (2001) 294-297
172. Song C., Villemure G., *Preparation of clay-modified electrodes by electrophoretic deposition of clay films* J.Electroanalytical Chem., **462** (1999) 143-149
173. Ding T., Jia W., *Electrophoretic deposition of  $SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$  films in oxygen sensor* Sensors and Actuators B **82** (2002) 284-286
174. Zhitomirsky I., Petric A., *Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications* J.Eur.Ceram.Soc. **20**(2000) 2055-2061
175. Zhitomirsky I., Petric A., *Use of electrophoresis for deposition of fuel cell materials* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 222-229 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
176. Negishi H., Yanagishita H., Yokokawa H., *Electrophoretic deposition for solid oxide fuel cell material powders* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 214-221 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
177. Ishirara T., Shimose k., Kudo T., Nishigushi H., Akbay T., Tacita Y., *Preparation of yttria-stabilized zirconia thin films on strontium-doped  $LaMnO_3$  cathode substrates via electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells* J.Am.Ceram.Soc., **83** [8] (2000) 1921-27
178. Basu R., Randall C., Mayo M., *Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition* J.Am.Ceram.Soc., **84** [1] (2001) 33-40
179. Chen F., Liu M., *Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process* J.Eur.Ceram.Soc. **21**(2001) 127-134
180. Peng Z., Liu M., *Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  (LSM) substrates* J.Am.Ceram.Soc., **84** [2] (2001) 283-88
181. Ishihara T., Sato K., Takita Y., *Electrophoretic Deposition of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  electrolyte films in solid oxide fuel cells* J.Am.Ceram.Soc., **79** [4] (1996) 913-19
182. Simone A., Rotureau D., Montanaro L., Pijolat C., Negro A., Viricelle J., *Development of zirconia thick film for solid oxide fuel cells: comparison between electrophoretic and screen-printing depositions* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and

- Applications" pp. 238-245 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
183. Ducheyne P., Radin S., Heughebaert M., Heughebaert J.C., *Calcium phosphate ceramic coatings on porous titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution* Biomaterials (1990), Vo.11 244-254
  184. Shirkhazadeh M., *Bioactive calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition* J.Mat.Sci.Lett., 10(1991) 1415-1417
  185. Sridhar T.M., Mudali U.K., Subbaiyan M., *Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel* Corrosion Science 45 (2003) 237-252
  186. Stoch A., Brozek A., Kmita G., Stoch J., Jastrebski W., Rakowska A., *Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants* J.Mol.Structure 596 (2000) 191-200
  187. Zhitomirsky I., *Electrophoretic deposition of chemically bonded ceramics in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* J. Mater.Sci.Let. 17 (1998) 2101-2104
  188. Nie X., Leyland A., Matthews A., *Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro arc oxidation and electrophoresis* Surface and Coatings Tech. 125 (2000) 407-414
  189. Zhitomirsky I., *Electrophoretic hydroxyapatite coatings and fibers* Materials Lett.,42 (2000) 262-271
  190. Wang C., Ma J., Cheng W., Zhang R., *Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition* Materials Lett., 57 (2002) 99-105
  191. Krishna Rao U., Subbaro E.C., *Electrophoretic deposition of magnesia* Ceram.Bull. Vol.58, No.4 (1979) 467-469
  192. Hosseinbabaei F., Raissidehkordi B., *Electrophoretic Deposition of MgO thick films from an acetone suspension* J. Eur.Ceram.Soc., 20 (2000) 2165-2168
  193. Tsukada T., Venigalla S., Adair J.H., *Low-temperature Electrochemical synthesis of ZrO<sub>2</sub> films on zirconium substrates: Deposition of thick amorphous films and in situ crystallization on zirconium anode* J.Am.Ceram.Soc., 80 [12] (1997)3187-92
  194. Fisch H.A., *Electrophoretic Deposition of Aluminide Coatings from aqueous Suspensions* J. Electrochem. Soc., Vol.119, (1972) No.1 January
  195. Mrijuan J.M., Oishi N., Boccaccini A.R., *TiO<sub>2</sub> coatings on SiC-type fibrous substrates by electrophoretic deposition* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 175-182 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
  196. Castro Y., Ferrari B., Duran A.,Moreno *Effect processing parameters in the EPD kinetics of particulate sols produced by basic catalysis* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 15-22 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
  197. Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V., Kustov L.M., *Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes* Appl.Catalysis A: 199 (2000) 257-261
  198. Yang K.S., Jiang Z., Chung J.S., *Electrophoretically Al-coated wire mesh and its application for catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene* Surface and Coatings Tech. 168 (2003) 103-110
  199. Cherniak L., Massover I., Gal-Or L., *Electrophoretic deposition of non-oxide ceramic powders from ethanol suspensions* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp. 110-117 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
  200. Put S., Vleuges J., Anné G., Van der Biest O., *Processing of hardmetal coatings on steel substrates* Proceedings on "Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications" pp.

- 183-190 Ed. A.R. Boccaccini, O.Van der Biest., J.B.Talbot -PV2002-21- published by The Electrochemical Society
201. Ferrari B., Farinas J.C., Moreno R., *Determination and Control of Metallic Impurities in Alumina Deposits Obtained by Aqueous Electrophoretic Deposition* *Ceramics J.Am.Ceram.Soc.*, **84** [4] (2001)733-39
  202. Simovic K., Miskovic-Stankovic Kivevic D., Jovanic P., *Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspension* *Colloids and surfaces A*:209 (2002) 47-55
  203. Ferrari B., Moreno R., *The conductivity of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slips for electrophoretic deposition* *Materials Lett.* 28 (1996) 353-355
  204. Simone A., Spinelli P., *The electrophoretic depositino : an overview on theory and practice* *Metrials Eng.* Vol.13 N.1, 33-63 (2002)
  205. Formento A., Montanaro L., *Micromechanical characterisation of electrophoretic-deposited green films* *J.Am.Ceram.Soc.*, **82** [12] (1999) 3521-25
  206. Rogach A., *Nanocrystalline CdTe and CdTe(S) particles:wet chemical preparation, size-dependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications* *Mat.Sci.Eng.*, B69-70 (2000) 435-440 (
  207. Li H.X., Lin M.Z., Hou J.G., *Electrophoretic deposition of ligand-stabilized silver ) - nanoparticles synthesized by the process of photochemical reduction* *J.Crystal Growth* 212 (2000) 222-226
  208. Tang F., Uchikoshi T., Ozawa K., Sakka Y., *Electrophoretic deposition of aqueous nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions* *Mat.Res.Bull.* 37 (20002) 653-660
  209. Du C., Heldbrant D., Pan N., *Preparation and preliminary study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition* *Materials Lett.* 57 (2002) 434-438
  210. Ogata N., Van Tassel J., Randall C.A., *Electrode formation by electrophoretic depositino of nanopowders* *Materials Lett.*
  211. Lai L.B., Chen D.H., Huang T.C., *Preparation and characterization of Ti-supported nanostructured Pt electrodes by electrophoretic deposition* *Mat.Res. Bull.*, 36 (2001) 1049-1055
  212. Wang Y.C., Leu I.C., Hon M.H., *Preparation and characterisation of nanosized ZnO arrays by electrophoretic deposition* *J.Crystal Growth* 237-239 (2002) 564-568
  213. Tang F., Uchikoshi T., Sakka Y., *Electrophoretic deposition behavior of aqueous nanosized zinc oxide suspensions* *J.Am.Ceram.Soc.*, **85** [9] (2002) 2161-65
  214. Tang F., Uchikoshi T., Sakka Y., *Electrophoretic deposition of aqueous nanosized zinc oxide suspensions on a zinc electrode* *Mat.Res. Bull.*, 38 (2003) 207-212
  215. Minh N. Q., *Ceramic Fuel Cells* *J.Am.Ceram.Soc.*, **76** [3] (1993)563-88
  216. Badwal S.P.S, Foger K., *Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review* *Ceram.Int.* 22 (1996) 257-265
  217. Yamamoto O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects* *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423-2435
  218. Badwal S.P.S., *Stability of solid oxide fuel cell components* *Solid State Ionics* 143 (2001) 39-46
  219. Huijsmans J.P.P., *Ceramics in solid oxide fuel cells* *Current Opinion in Solid State and Materials Sc.* 5 (2001) 317-323
  220. Boudghene Stambouli A., Traversa E., *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy* *Renewable and Sustainable Energy Review* 6 (2002) 433-455
  221. [www.iwe.rwth-aachen.de/](http://www.iwe.rwth-aachen.de/)
  222. Ivers-Tiffée E., Weber A., Herbstritt D. *Materials and technologies for SOFC-components ;* *J. Eur.Ceram.Soc.*, **21** (2001) 1805-1811

223. Singhal S.C., *Advances in solid oxide fuel cell technology* Solid State Ionics 135 (2000) 305-316
224. D'Souza C., Sammes N.M., *Mechanical Properties of strontium-doped lanthanum manganite* J.Am.Ceram.Soc., **83** [1] (2000) 47-52
225. Badwal S.P.S., Jiang S.P., Love J., Nowotny J., Rekas M., Vance E.R., *Chemical diffusion in perovskite cathodes of solid oxide fuel cells: the Sr doped  $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$ ) system* Ceram.Int. 27 (2001) 419-429
226. Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., *Oxygen-Ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells* Ionics 6 (2000) 1-21
227. Wiik K., Schmidt C.R., Faaland S., Shamsili S., Einarsrud M., Grande T., *Reactions between strontium-substituted lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia: I, powder samples* J.Am.Ceram.Soc., **82** [3] (1999) 721-28
228. Kindermann L., Das D., Bahadur D., Weib R., Nickel H., Hilpert K., *Chemical interactions between La-SDr-Mn-Fe-O based perovskites and yttria-stabilized zirconia* J.Am.Ceram.Soc., **80** [4] (1997) 909-14
229. Will J., Mitterdorfer A., Kleinlogel C., Perednis D., Gauckler L.J., *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells* Solid State Ionics 131 (2000) 79-96
230. Holtappels P., Bagger C., *Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes* J.Eur.Ceram.Soc. 22 (2002) 41-48
231. Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Milosevic D., *Scandia-zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation* Solid State Ionics 136-137 (2000) 91-99
232. Cassir M., Gourba E., *Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells-potential use in transport applications* Ann.Chim.Sci.Mat. (2001) 26 (4), 49-58
233. Taniguchi S., Kadowaki M., Yasyo T., Akiyama Y., Miyake Y., Nishio K., *Improvement of thermal cycle characteristics of a planar-tube solid oxide fuel cell by using a ceramic fiber as sealing material* J.Pow.Sources 90 (2000) 163-169
234. Dokiya M., *SOFC system and technology* Solid State Ionics 152-153 (2002) 383-392
235. Mathews T., Rabu N., Sellar J.R., Muddle B.C., *Fabrication of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$  thin films by electrophoretic deposition and its conductivity measurement* Solid State Ionics 128 (2000) 111-115
236. Zhitomirsky I., Petric A., *Electrolytic and electrophoretic deposition of  $\text{CeO}_2$  films* Materials Lett. 40 (1999) 263-268
237. Kobayashi K., Takahashi I., Shiono M., Dokiya M., *Supported  $\text{Zr}(\text{Sc})\text{O}_2$  SOFC for reduced temperature prepared by electrophoretic deposition* Solid State Ionics 152-153 (2002) 591-596
238. Billi E., Ph.D. Thèse Développement de capteurs de gaz électro-chimiques pour le contrôle de la pollution de l'air- INSA di Lyon-Politecnico di Torino- 2003
239. West A. R., *Solid State Chemistry and its applications* Ed. J.Wiley&Sons, 1984
240. Skoog D.A., Leary J.J., *Chimica Analitica Strumentale* Ed. by EdiSES, Napoli 1995
241. Pena M.A., *XPS en el estudio de materiales inorganicos* Seminario de "Materiales Inorgánicos y Técnicas para su caracterización; aplicaciones en catálisis Cuenca, Junio 2002
242. <http://www.chm.colostate.edu/erf/teaching/c532/XPSnotes.pdf>
243. Li Y., Liu M., Gong J., Chen Y., Tabg Z., Zhang Z., *Grain-boundary effect in zirconia stabilized with yttria and calcia by electrical measurement* Mat.Sci.Eng., B103 (2003) 108-114
244. Guillet N., Tesi di Dottorato *Etude d'un capteur de gaz potentiométrique. Influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique* EMSE, Saint-Etienne, 2001
245. Steil M.C., Tesi di dottorato *Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes: céramiques à base de zirconne cubique,* EMSE, St.Etienne, 1996

246. Dessemond L., Tesi di dottorato *Spectroscopie d'impedance des fessures dans la zircone cubique* INPG, Grenoble, 1992
247. Srdic V., Vladimir Omorjan R.P., *Electrical conductivity of sol-gel derived yttria-stabilized zirconia* Ceramics Int., 27 (2001) 859-863
248. Formento A., *La deposizione elettroforetica: una tecnica alternativa per la realizzazione di compositi a matrice ceramica* Ph.D. thesis 1999-Politecnico di Torino-Italy
249. <http://www.zrchem.com/>
250. Chen X.J., Khor K.A., Chan S.H., Yu L.G., *Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia* Mat.Sc.Eng.A35 (2002) 246-252
251. Lakki A., Herzog R., Weller M., Shubert H., Reetz C., Gorke O., Kilo M., Borchardt G., *Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of  $ZrO_2-8 \text{ mol}\%Y_2O_3$  polycrystals* J.Eur.Ceram.Soc. 20 (2000) 285-296
252. Monty C., *About ionic conductivity/diffusion relationships in yttria doped zirconia* Ionics 8 (2002) 1-10
253. Menil F., Coillard V., Debéda H., Lucat C., *A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with co-planar electrodes* Sensors and Actuators B 77 (2001) 84-89
254. Hersent E., Ramarolahy M., Milin M., *Etude de la conduction dans les matériaux*, Rapport d'APPEX EMSE juin 2003
255. Craig A., Fisher J., Matsubara H., *The influence of grain boundary misorientation on ionic conductivity in YSZ* J.Eur.Ceram.Soc. 19 (1999) 703-707
256. Singhal S.C., Dokiya M., *Electrolyte materials, processing and performance* Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell ed. By Singhal S.C., Dokiya M., ISBN-1-56677-377-6 (2003)
257. Lee J.H., Mori T., Li J-G., Ikegami T., Komatsu M., Haneda H., *Improvement of grain-boundary conductivity of 8 mol% yttria-stabilized zirconia by precursor scavenging of siliceous phase* J.Electr. Soc., 147 (7) 2822-2829 (2000)
258. Sato T., Shimada M., *Transformation of yttria-doped tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals by annealing in water* J.Am.Ceram.Soc., 68 [6] (1985) 356-359
259. Ho F-Y., Wei W-C., *Dissolution of yttrium ions and phase transformation of 3Y-TZP powder in aqueous solution* J.Am.Ceram.Soc., 82 [6] (1999) 1614-616
260. Kimel R.A., Adsir J.H., *Aqueous degradation and chemical passivation of yttria-tetragonally-stabilized zirconia at 25°C* J.Am.Ceram.Soc., 85 [6] (2002) 1403-408
261. Begin-Colin S., Le Caer G., Zandona M., Bouzy E., Malaman B., *Influence of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides* J. Alloys and Compounds 227 (1995) 157-166
262. Wang Z., Shemilt J., Xiao P., *Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic deposition, reaction bonding and low temperature sintering* J.Eur.Ceram.Soc. 22 (2002) 183-189
263. Garvie R.C., Nicholson P.S., *Phase Analysis in zirconia systems* J.Am.Ceram.Soc., 55 [6] (1972) 303-305
264. Martin M., *Electrotransport and demixing in oxides* Solid State Ionics 136-137 (2000) 331-337
265. Hong J-O., Teller O., Martin M., Yoo H-I., *Demixing of mixed oxide (A,B)O in a oxygen potential gradient: numerical solution of the time evolution of the demixing process* Solid State Ionics 123 (1999) 75-85
266. Hong J-O., Yoo H-I., *Electrotransport-induced demixing in semiconducting  $(Mn_xFe_{1-x})_3O_4$*  Solid State Ionics 113-115 (1998) 265-270

267. Korfiatis D.P., Potamianou S.F., Tsagarakis E.D., Thoma K.A.Th., *Demixing profiles in oxides upon the application of an electrical field* Solid State Ionics 136-137 (2000) 1367-1371
268. Gibson I.R., Dransfield G.P., Irvine J.T.S., *Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilized zirconias* . J.Eur.Ceram.Soc., 18 (1998) 661-667
269. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M., *Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application* Solid State Ionics 86-88 (1996) 1131-1149
270. Schelling P.K., Phillpot S.R., Wolf D., *Mechanism of the cubic-to-tetragonal phase transition in zirconia and yttria-stabilized-zirconia by molecular-dynamics simulation* J.Am.Ceram.Soc., 84 [7] 1609-19 (2001)
271. Fan D., Chen L-Q., *Possibility of spinoidal decomposition in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  alloys: a theoretical investigation* J.Am.Ceram.Soc., 78 [6] 1680-86 (1995)
272. Moon J., Choi H., Lee C., *Cooling rate effects on the phase transformation of  $ZrO_2$  base thermal barrier coatings coated by APS* J.Ceram. Proc. Res., Vol. No.1 69-73 (2000)
273. Yoshimura M., *Phase stability of zirconia* Am.Ceram.Soc. Bull., 67 [12] (1988) 1950-52
274. Lange F.F., Dunlop G.L., Davis B.I., *Degradation during aging of transformation-toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  materials at 250°C* J.Am.Ceram.Soc., 69 [3] 237-40 (1986)
275. <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9710/Schulz/Schulz-9710.html>
276. [http://oraweb03.cern.ch:9000/pls/targisol/diffusion\(40\)](http://oraweb03.cern.ch:9000/pls/targisol/diffusion(40))
277. [http://oraweb03.cern.ch:9000/pls/targisol/diffusion\(39\)](http://oraweb03.cern.ch:9000/pls/targisol/diffusion(39))
278. Gremillard L., Tesi di dottorato *Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale* INSA de Lyon (2002)
279. Ikuhara Y., Thavorniti P., Sakuma T., *Solute segregation at grain boundaries in superplastic  $SiO_2$ -doped TZP* Acta Mater. Vol.45, No.12 5275-5284 (1997)
280. Domínguez-Rodríguez A., Gomez-García D., Lorenzo-Martin C., Muñoz-Bernabé A., *Influence of the yttrium segregation at grain boundaries in the superplasticity of yttria tetragonal zirconia polycrystals* J.Eur.Ceram.Soc., 23 (2003) 2969-2973
281. Hines J.A., Ikuhara Y., Chokshi A.H., Sakuma Y., *The influence of trace impurities on the mechanical characteristics of a superplastics 2 Mol% yttria stabilized zirconia* Acta Mater. Vol.46, No.15 5557-5568 (1998)
282. Li J-F., Watanabe R., *Phase transformation in  $Y_2O_3$ -partially stabilized  $ZrO_2$  polycrystals of various grain sizes during low-temperature aging in water* J.Am.Ceram.Soc., 81 [10] 2687-91 (1998)
283. Korte C., Ravishankar N., Carter C.B., Schmalzried H., *Kinetics of spinel formation in an external applied electric field* Solid State Ionics 148 Vol.1-2 (2002) 111-121
284. Chokshi A.H., *Diffusion, Diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia* Scripta Mater., 48 (2003) 791-796
285. Kowalski K., Bernasik A., Sadowski A., *Bulk and grain boundary diffusion of titanium in yttria-stabilized zirconia* J.Eur.Ceram.Soc., 20 (2000) 951-958
286. Kilo M., Borchardt G., Lesage B., Kaitasov O., Weber S., Scherrer S., M., *Cation transport in yttria stabilized cubic zirconia:  $^{96}Zr$  tracer diffusion in  $(Zr_xY_{1-x})O_{2-x/2}$  single crystal with  $0.15 \leq x \leq 0.48$*  J.Eur.Ceram.Soc., 20 (2000) 2069-2077
287. Weber S., Scherrer S., Scherrer H., Kilo M., Taylor M.A., Borchardt G., *SIMS analysis of multi-diffusion profiles of lanthanides in stabilized zirconia* Appl.Sur.Sci., 203-204, 15 (2003) 656-659
288. Chaim R., Heuer A.H., Brandon D.G., *Phase equilibration in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  alloys by liquid-film migration* J. Am.Ceram.Soc., 69 [3] 243-248 (1986)

289. Brokman A., King A.H., Vilenkin A.J., *The role of segregation on diffusion-induced grain boundary migration* Acta Mater. 49 (2001) 1-11
290. Stevens R., *Zirconia and zirconia ceramics* Pubb. by Magnesium Elektron Ltd (1986)
291. Ferroni L., Tesi di dottorato, *Correlazione tra nano/microstruttura e proprietà meccaniche di ceramici a base di zirconia*, Politecnico di Torino, (1995)
292. <http://ares.ame.arizona.edu/materials/ysz.html>
293. Subbarao C., *Solid Electrolytes and their applications*, Plenum press 1980, New York
294. Ruh R., Mazdidasni K.S., Valentie P.G., Bielstein H.O., *Phase relations in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  at low  $Y_2O_3$  contents* Comm.Am.Ceram.Soc., C-190 (1984)
295. Leoni M., Jones R.L., Scardi O., *Phase stability of Scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs* Sur.&Coatings Tech. 108-109 (1998) 107-113
296. Sheu T-S., Tien T-Y., Chen I-W., *Cubic-to-tetragonal (t') transformation in zirconia-containing systems* J.Am.Ceram.Soc.,75 [5] 1108-16 (1992)
297. Du Y., Jin Z., Huang., *Thermodynamic assessment of the  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  system* J.Am.Ceram.Soc.,74 [7] 1569-77 (1991)
298. Franzosi G., Tulliani J.M., *Serigrafia:tecnica preferita per la realizzazione di sensori di gas* Ceramurgia, 4, (1999) 273-284

## Appendice A

### Zirconia

La zirconia è un sistema polimorfo, può presentarsi cioè in diverse forme cristallografiche a seconda della temperatura: monoclina, tetragonale e cubica. La struttura ortorombica è stata osservata solo in condizioni particolari e cioè ad alte pressioni.

La stabilità delle fasi è in funzione della temperatura: la monoclina è stabile fino a 1170°C, la tetragonale fino a 2370°C. Al di là di questo valore fino al punto di fusione (2680°C) è stabile solo la forma cubica. La presenza di agenti dopanti può, però, far variare questi intervalli e stabilizzare la forma cubica a temperatura ambiente.

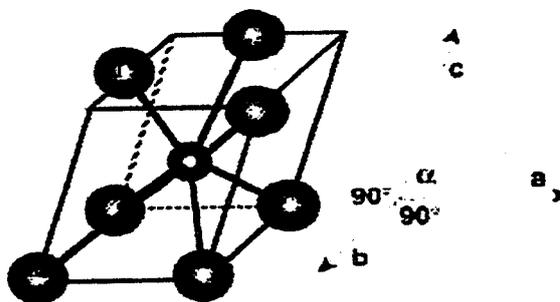
I parametri reticolari sono mostrati in tabella A.1<sup>278</sup>.

Tabella A.1 Parametri reticolari delle forme cristalline della zirconia

Strutture Cristalline	Ortorombica	Monoclina	Tetragonale	Cubica
Gruppo spaziale		P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /nmc	Fm3m
Parametri di cella	a=5.042 Å b=5.092 Å c=5.257 Å	a= 5.156 Å b=5.191 Å c=5.304 Å  β=98.9°	a=3.602Å b=5.177 Å	a=5,124 Å
Densità	6064 Kg/m <sup>3</sup>	5830 Kg/m <sup>3</sup>	6100Kg/m <sup>3</sup>	6090Kg/m <sup>3</sup>

#### A.1 Zirconia Monoclina

La zirconia monoclina corrisponde alla forma naturale definita „baddeleyite“. In questa struttura gli ioni Zr<sup>+4</sup> sono coordinati da 7 ioni O<sup>-2</sup> con una struttura quasi tetraedrica (Figura A.1) dato che uno solo degli angoli differisce notevolmente dai valori degli angoli in un tetraedro.



**Maille monoclinique**  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$

● : Ion oxygène O<sup>2-</sup>      ● : Ion Zirconium Zr<sup>4+</sup>

Figura A.1 Cella elementare della struttura monoclina<sup>290</sup>

A causa di questa disposizione degli atomi d'ossigeno, la struttura degli ioni ossigeno non è perfettamente piana ed il piano contenente gli ioni  $O_I$  è irregolare. Ciò può spiegare almeno in parte la tendenza della forma monoclina a generare dei piani geminati. I piani geminati sono composti da ioni  $O_{II}$  mentre gli ioni  $O_I$  si dispongono leggermente sul lato del piano in modo tale da minimizzare le distorsioni<sup>278</sup>. L'individuazione del piano di geminato si ottiene compiendo alcune operazioni di simmetria tra cui la rotazione e la traslazione (Figura A.2).

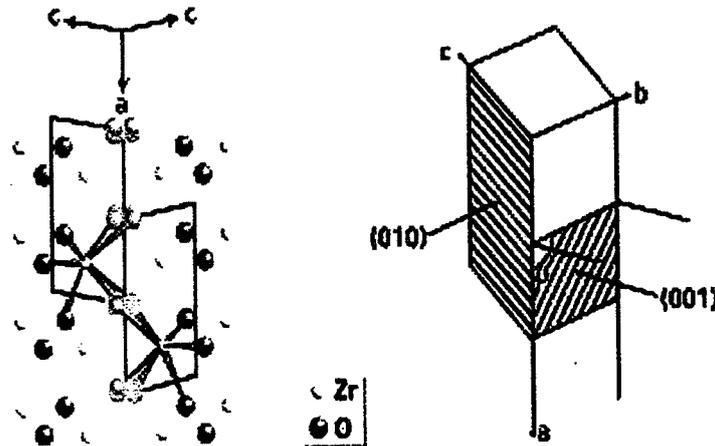
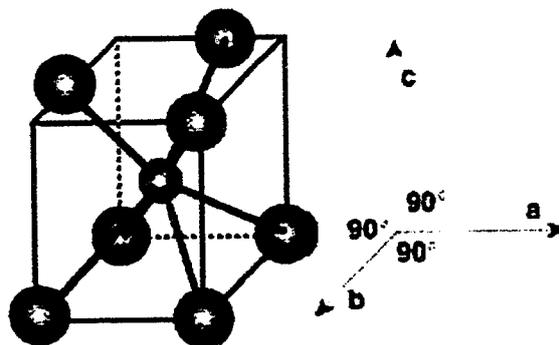


Figura A.2 Proiezione del piano (010) che mostra gli ioni  $O_I$  presenti nel piano geminato  $(001)^{290}$

**A.2 Zirconia Tetragonale.**

In questa struttura gli ioni Zr hanno una coordinazione di 8. Quattro atomi di ossigeno a una distanza di 2.065 Å in un tetraedro appiattito e quattro ad una distanza di 2.455 Å in un tetraedro elongato. I due tetraedri sono correlati reciprocamente da una rotazione di 90° (Figura A.3).



**Maille quadratique**  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

● : Ion oxygène  $O^{2-}$     ● : Ion Zirconium  $Zr^{4+}$

Figura A.3 Cella elementare della zirconia tetragonale<sup>290</sup>

La struttura della tetragonale viene descritta come una simmetria *cf*c per conservare l'analogia con la struttura delle fluorite piuttosto che con la simmetria a *ccc* più appropriata per tale fase della zirconia (Figura A.4). Si definisce tetragonalità il rapporto *c/a* nella struttura *cf*c.

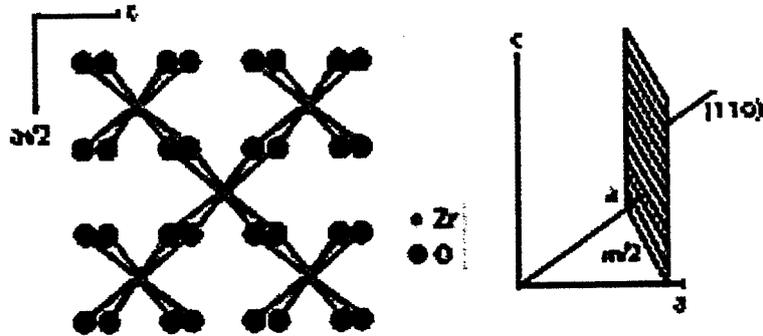


Figura A.4 Proiezione del piano (110) nella struttura *cf*c della tetragonale<sup>290</sup>

**A.3 Zirconia Cubica**

La zirconia cubica possiede una struttura di tipo fluorite ( $\text{CaF}_2$ , *cf*c). Ogni ione  $\text{Zr}^{+4}$  è circondato da 8 ioni ossigeno formando due tetraedri regolari. (Figura A.5). In Figura A.6 si mostra la proiezione del piano (110).

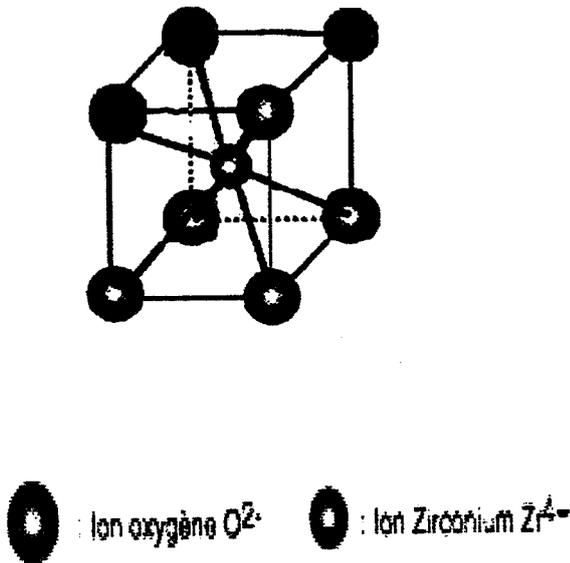


Figura A.5 Cella elementare della zirconia cubica

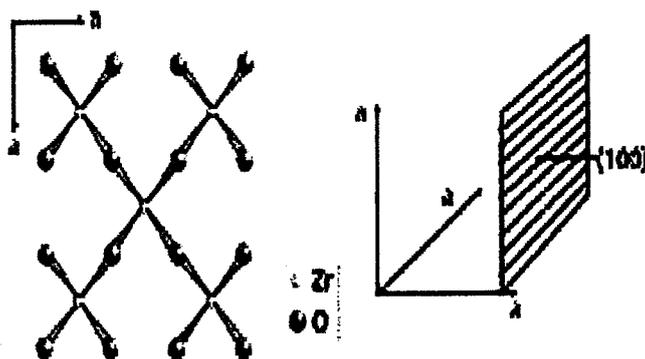


Figura A.6 Proiezione del piano (110)<sup>249</sup>

**A.4 Stabilizzazione di fase**

La trasformazione t→m si accompagna ad un aumento di volume rilevante pari a circa il 4.5% e rapido, la trasformazione è di tipo martensitico.

Questo fenomeno induce la fessurazione rendendo la zirconia pura inutilizzabile per i pezzi massivi (si usa solamente sotto forma di polvere, come abrasivo per esempio). Per evitare questo inconveniente si aggiungono degli stabilizzanti di fase in grado di mantenere il materiale nella forma tetragonale o cubica.

La maggior parte delle applicazioni della zirconia utilizza delle zirconie stabilizzate parzialmente (PS) o totalmente (FSZ)

La zirconia stabilizzata totalmente contiene solamente la fase cubica mentre la zirconia stabilizzata parzialmente contiene una miscela di fase tetragonale e cubica. Una particolarità è rappresentata da una stabilizzazione solamente (o principalmente) in fase tetragonale costituita da grani molto fini (<1µm) in questo caso viene denominata *tetragonal zirconia polycrystal, TZP*.

Il principale difetto delle PSZ è rappresentato dalla natura altamente metastabile dei precipitati di fase tetragonale che li rendono suscettibili di nucleazione autocatalitica<sup>29</sup>.

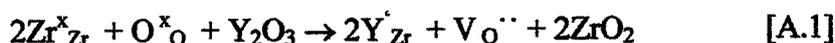
I principali ossidi stabilizzanti sono yttria, ceria, magnesia, calcia e titania. Gli stabilizzanti devono entrare in soluzione solida sotto forma di atomi interstiziali per ioni di piccole dimensioni (Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>) o sostituzionali per atomi più grandi (Ce<sup>+4</sup> o Y<sup>+3</sup>).

La presenza dello stabilizzante comporta la variazione dei parametri di celle e tale variazione è in funzione della concentrazione della natura del dopante. Infatti, in questo caso vengono anche accentuati i problemi di identificazione della fase cubica e tetragonale già presenti nella zirconia pura.

**A.4.1 Zirconia stabilizzata con ittria**

La zirconia stabilizzata con ittria, *yttria stabilized zirconia, YSZ* viene normalmente indicata con la sigla YSZ. La stabilizzazione della zirconia comporta la sostituzione degli ioni zirconio a valenza 4+ con ioni ittrio a valenza 3+. Tale sostituzione provoca la formazione di vacanze d'ossigeno (Figura A.7). Tali vacanze sono responsabili dell'aumento dei fenomeni di conduzione

La reazione di sostituzione può essere scritta secondo la notazione di Kroger-Vink (A.1):



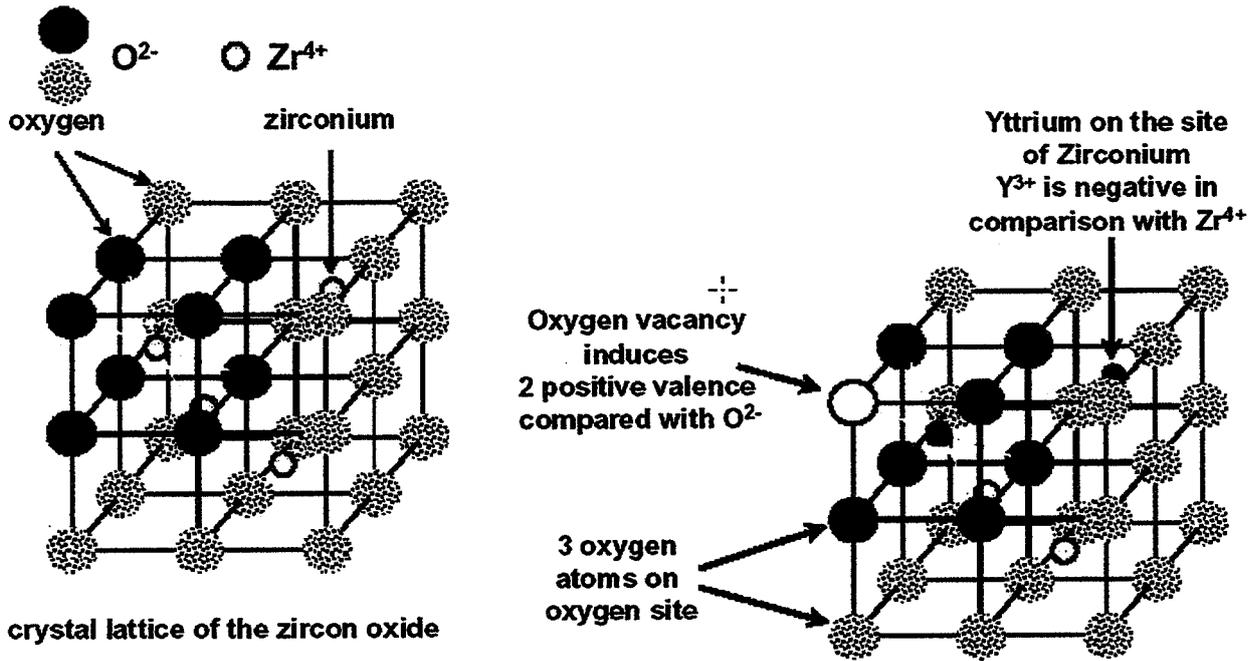


Figura A.7 Struttura a base fluoritica della YSZ<sup>221</sup>

La Figura A.8 mostra come avviene la conduzione per vacanze d'ossigeno.

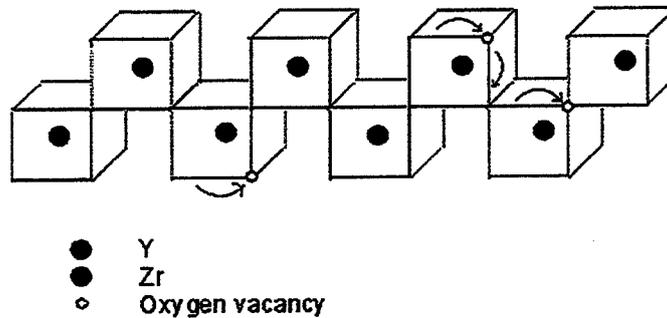


Figura A.8 Meccanismo di conduzione nella YSZ<sup>292</sup>

La Figura A.9 mostra i differenti diagrammi di stato formulati sulla base di quello presentato da Scott nel '75. Vi sono molte discrepanze soprattutto nella regione a minor contenuto di ittria (Figura A.8) poiché spesso non si tiene conto delle possibili fasi metastabili<sup>269,273</sup>.

L'intervallo di concentrazione in ittria che garantisce la completa fase stabilizzata non è ancora perfettamente definito; la fase cubica esiste nell'intervallo 13-68%  $Y_2O_3$ <sup>293</sup> esistono tuttavia studi in cui il valore minimo accettato varia da 6.6 a 8%<sup>294</sup> ed in effetti la concentrazione commerciale in uso è pari all'8%.

La presenza di solamente tre fasi: *c* (cubica), *t* (tetragonale) e *m* (monoclina) è in, quindi, realtà una semplificazione del sistema. In quanto può esistere anche la forma *t'* che presenta una concentrazione in ittria maggiore rispetto alla tetragonale e molto prossima alla cubica, tanto da non esser più trasformabile nella forma monoclina. Viene perciò indicata come *t'* -fase tetragonale non trasformabile. Nell'intervallo 0-5 % molare in ittria la fase tetragonale viene

indicata solamente con *t* che sottintende la trasformabilità della fase tetragonale in monoclina. Per composizioni maggiori il rapporto *c/a* nella YSZ diminuisce da  $\approx 1.02$  per la fase *t* pura a 1.0075-1.0025 nel range di composizioni che da origine alla fase *t'*<sup>295</sup>. Tale effetto potrebbe esser sfruttato per distinguere le due fasi tramite accurate analisi XRD. In questo range esiste una miscela di fase *t* e di fase cubica.

La trasformazione  $e \rightarrow t'$  è molto discussa ed è stata descritta sia come diffusiva, non diffusiva, primo ordine, secondo ordine martensitica, non martensitica, omogenea, non omogenea e spinoidale<sup>296,297</sup>. Tale situazione controversa è frutto delle difficoltà a compiere studi sperimentali alla alte temperature in cui si verifica tale transizione.

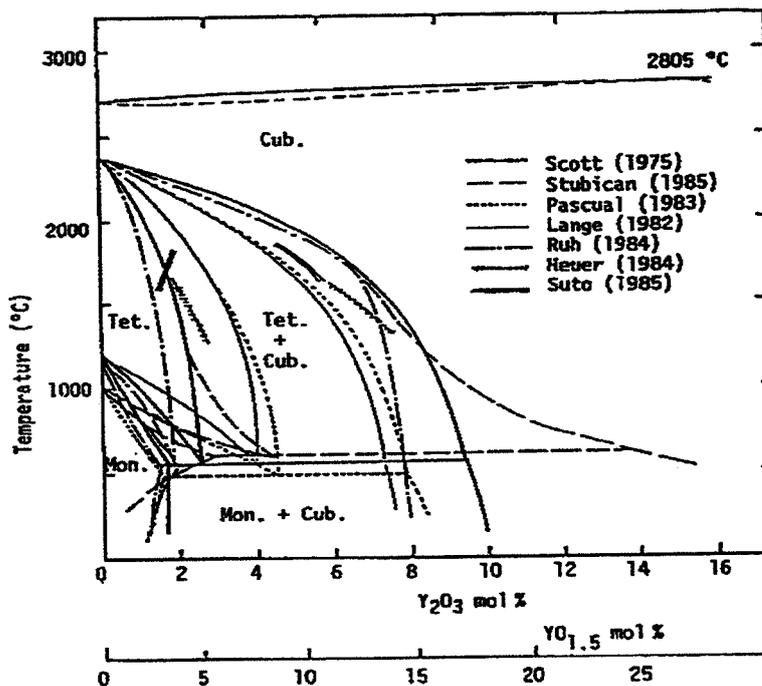


Fig. 5. Phase diagrams for the system  $ZrO_2-Y_2O_3$  ( $ZrO_2$ -rich region), summarized by Yoshimura.<sup>9</sup>

Figura A.9 Porzione del diagramma di stato ricca in zirconia. Confronto fra i diversi diagrammi di stato proposti<sup>269</sup>

La differenza fra zirconie stabilizzate totalmente o parzialmente si riflette essenzialmente in due aspetti: le proprietà meccaniche e la conducibilità.

Nel primo caso per contenuti inferiori al 5% (siamo quindi in presenza della fase tetragonale) la durezza aumenta (Figura A.109 (a)) mentre il valore di conducibilità aumenta all'aumentare della concentrazione (siamo nel campo delle stabilizzate totalmente) (Figura A.10 (b)). Il decremento delle conducibilità dopo il 10 % molare spiega perché commercialmente venga usata la contrazione molare di 8: garantisce il minimo della stabilità della fase fluoritica e presenta una valore di conducibilità elevato.

## Appendice B

### La tecnica serigrafica

La serigrafia (*screen printing*) è la tecnologia più largamente impiegata per depositare film spessi a livello industriale, perchè presenta fra i numerosi vantaggi, l'elevata versatilità nella preparazione dei materiali e la relativa semplicità di formazione dei film<sup>298</sup>.

La serigrafia si basa essenzialmente sul concetto di forzare una pasta, detta inchiostro, attraverso le aperture di uno schermo, per mezzo di una racla in gomma o in plastica: in questo modo l'inchiostro viene depositato sul substrato sottostante, riproducendo la forma delle aperture dello schermo (Figura B.1).

Si tratta a livello di principio di una tecnica nota da secoli, probabilmente la più antica tecnica di riproduzione grafica, che a partire dagli anni '70, ha trovato applicazione nella microelettronica come metodo alternativo alla realizzazione di circuiti stampati, prendendo il nome di "*thick-film technology*" in quanto gli spessori sono in genere variabili da 25 a 120  $\mu\text{m}$ , quindi di uno o due ordini di grandezza superiori agli spessori ottenibili con le metodologie di deposizione di film sottili (PVD, CVD, EPD)

Gli inchiostri che vengono impiegati sono delle dispersioni di polveri di metalli o di ossidi inorganici in un fluido organico e sono generalmente costituiti da tre parti: una fase funzionale, un legante ed un veicolo

Le polveri, che costituiscono la fase funzionale, vengono scelte in base alla funzione richiesta e quindi possono essere metalliche per i conduttori, di vetro e/o ceramici per i dielettrici etc.

Il legante può essere un vetro o un altro materiali che permetta di mantenere le polveri adese fra di loro e con il substrato, dopo gli usuali trattamenti termici

Il veicolo, infine, è una miscela di resine e solventi, dove le resine agiscono come legante temporaneo per tenere insieme il film crudo ed inducono l'adesione al substrato mentre i solventi agiscono sulla viscosità rendendo la pasta adatta ad essere depositata tramite serigrafia.

La deposizione per serigrafia costa di quattro passaggi fondamentali:

1. selezione e preparazione del substrato
2. preparazione del materiali sotto forma di pasta
3. deposizione per serigrafia della pasta
4. cottura del campione

Nel nostro caso il substrato è costituito da lastre in  $\alpha$ -allumina per uso elettronico prodotte dalla Euroacciai. Esse posseggono una superficie di circa 5  $\text{cm}^2$  e sono laserate in modo tale da avere delle sezioni larghe circa 0.5 cm. Il substrato viene preventivamente lavato con acetone.

L'inchiostro è preparato miscelando la base funzionale, in questo caso YSZ con il legante organico (ESL V400A) e con l'agente reologico (ESL 404 thinner).

La deposizione avviene forzando l'inchiostro attraverso le maglie (270 a 400 mesh) dello schermo, per poter far ciò la polvere di partenza deve avere una granulometria inferiore alle aperture delle maglie. Generalmente si usano polveri con taglia inferiore ai 10  $\mu\text{m}$ .

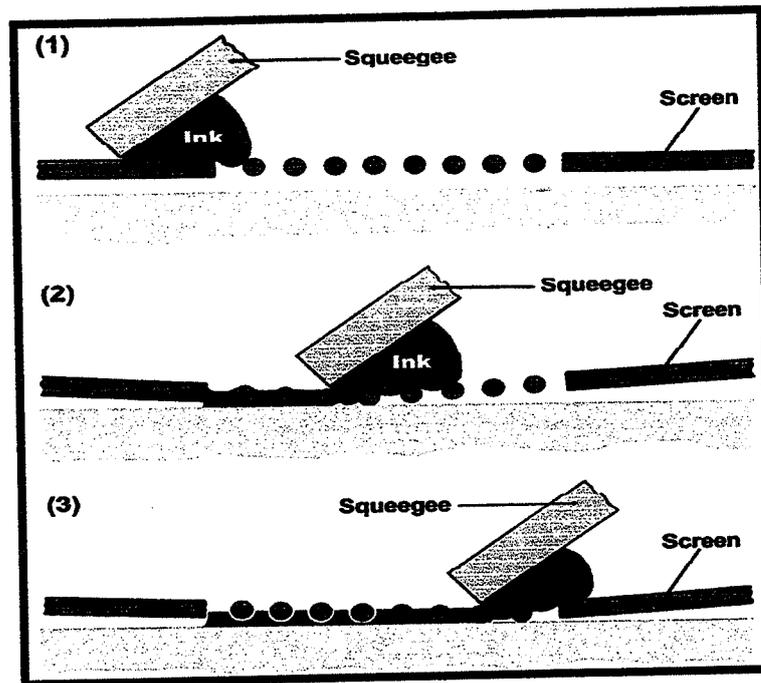


Figure B.1 Schema semplificato del processo di deposizione serigrafica 1) applicazione dell'inchiostro 2) movimento della spatola 3) deposito finito<sup>298</sup>

La cottura del campione viene condotta previo essiccamento. Come mostrato in figura B.2 vi è un prima fase di essiccamento a cui segue la decomposizione termica dei costituenti organici a 300-400°C. A queste fasi è associato un notevole ritiro del deposito.

A temperature superiori avviene il rammollimento del legante che può in questo modo bagnare la superficie delle particelle e agire da collante tra l'una e l'altra e tra le particelle ed il substrato, nella fase finale di raffreddamento. Il sistema è mantenuto per un certo tempo alla temperatura massima del programma di calcinazione, che in questo caso è stata di 1200°C.

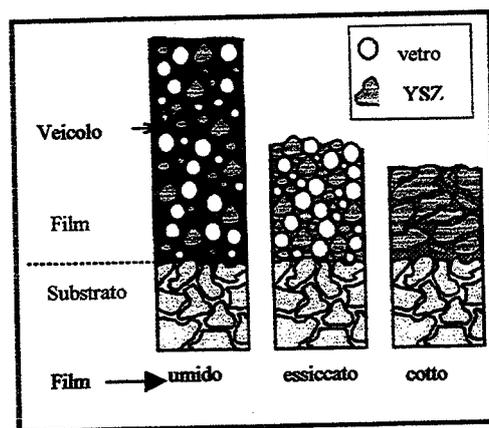


Figura B.2 Ritiro del film spesso da umido ad essiccato all'aria e successivamente trattato termicamente<sup>298</sup>

# INDICE

	<b>PAGINE</b>
<i>Introduzione</i>	i
 <b>Capitolo 1 –Metodologie di produzione di rivestimenti ceramici e la tecnica di deposizione elettroforetica</b>	
<b>1.1 Generalità sui rivestimenti ceramici</b>	<b>1</b>
1.1.1 <i>Tipi di rivestimento</i>	1
1.1.2 <i>Tecniche di deposizione di rivestimenti</i>	3
1.1.3 <i>Alcuni esempi di rivestimenti</i>	14
<b>1.2 La stabilità delle sospensioni ceramiche</b>	<b>21</b>
1.2.1 <i>Introduzione</i>	21
1.2.2 <i>Stabilità delle sospensioni</i>	21
1.2.3 <i>Fenomeni repulsivi</i>	23
1.2.4 <i>Teoria DLVO</i>	26
1.2.5 <i>Stabilizzazione di particelle colloidali</i>	28
1.2.6 <i>Come modificare le forze interparticellari</i>	32
<b>1.3 La deposizione elettroforetica (EPD)</b>	<b>34</b>
1.3.1 <i>Introduzione</i>	34
1.3.2 <i>Fondamenti teorici della deposizione elettroforetica</i>	35
1.3.3 <i>Cinetica della deposizione elettroforetica</i>	42
1.3.4 <i>Parametri elettrici attivi sull'EPD</i>	49
1.3.5 <i>Parametri legati alla sospensione</i>	52
1.3.6 <i>Vantaggi e svantaggi dell'EPD</i>	54
<b>1.4 Applicazione della deposizione elettroforetica alla deposizione di ceramici</b>	<b>56</b>
1.4.1 <i>Introduzione</i>	56
1.4.2 <i>Deposizione elettroforetica di ceramici tradizionali</i>	56
1.4.3 <i>Deposizione elettroforetica di ceramici avanzati</i>	58
1.4.3.1 <i>Componenti monolitici e depositi di giunzione</i>	58
1.4.3.2 <i>Compositi</i>	61
1.4.3.3 <i>Depositati funzionalizzanti</i>	69
1.4.3.4 <i>Materiali nanostrutturali</i>	77
<b>1.5 Pile a combustibile</b>	<b>79</b>
1.5.1 <i>Introduzione</i>	79
1.5.2 <i>SOFC</i>	81
1.5.3 <i>Materiali e tecnologie per componenti SOFC</i>	84
1.5.4 <i>Design</i>	90
1.5.5 <i>Prospettive future</i>	91
1.5.6 <i>Applicazione dell'EPD ai componenti SOFC</i>	93
<b>1.6 Conclusioni</b>	<b>96</b>

## **Capitolo 2 – Tecniche sperimentali impiegate per le caratterizzazioni**

<b>2.1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>ala</b>
<b>2.2</b>	<b>Granulometria laser</b>	
<b>2.3</b>	<b>Diffrazione di raggi X</b>	
<b>2.4</b>	<b>Analisi ICP</b>	
<b>2.5</b>	<b>L'immagine elettronica</b>	
2.5.1	Modalità di utilizzo nel SEM	
2.5.2	Modalità di utilizzo nel TEM	
2.5.3	EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	
<b>2.6</b>	<b>Analisi XPS</b>	
<b>2.7</b>	<b>La Spettroscopia di Impedenza</b>	

## **Capitolo 3 – Messa a punto di un impianto laboratoriale per EPD**

<b>3.1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>112</b>
<b>3.2</b>	<b>Messa a punto dell'impianto di deposizione</b>	<b>113</b>
3.2.1	La sospensione	113
3.2.2	L'impianto	114
3.2.3	L'elettrodo di deposizione	115
3.2.4	Parametri operativi per la deposizione di mullite	116
<b>3.3</b>	<b>Applicazione alla deposizione elettroforetica di polveri di zirconia</b>	<b>120</b>
3.3.1	Deposizioni in ambiente acquoso	123
<b>3.4</b>	<b>Le materie prime</b>	<b>124</b>
3.4.1	Le polveri	124
3.4.2	Polvere YSZ <sub>MC</sub>	124
3.4.3	Preparazione laboratoriale di polvere per coprecipitazione	127
<b>3.5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>128</b>

## **Capitolo 4 – Depositi elettroforetici di YSZ: relazione fra parametri operativi, microstruttura e proprietà elettriche**

<b>4.1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>130</b>
<b>4.2</b>	<b>Effetto del potenziale di deposizione</b>	<b>131</b>

<b>4.3 Effetto del tempo di deposizione</b>	<b>135</b>
<b>4.4 Effetto dell'elettrodo di deposizione</b>	<b>137</b>
4.4.1 Effetto della superficie di deposizione	137
4.4.2 Effetto della natura del substrato	140
<b>4.5 Effetto della temperatura</b>	<b>141</b>
<b>4.6 Cinetica della deposizione elettroforetica</b>	<b>144</b>
<b>4.7 Caratterizzazione elettrica per spettroscopia di impedenza di strati elettroforetici di zirconia ittrata</b>	<b>146</b>
4.7.1 Messa a punto del sistema di misura	146
4.7.2 Spettro di impedenza di YSZ	147
4.7.3 Applicazione della spettroscopia di impedenza agli strati EPD di YSZ	151
4.7.3.1 Effetto dello spessore del deposito elettroforetico	154
4.7.4 Effetto del fattore geometrico	155
<b>4.8 Confronto fra depositi serigrafici e depositi elettroforetici</b>	<b>159</b>
<b>4.9 Conclusioni</b>	<b>166</b>
 <b>Capitolo 5 –Caratterizzazione microstrutturale avanzata di strati elettroforetici in relazione al loro trattamento termico</b>	
<b>5.1 Introduzione</b>	<b>168</b>
<b>5.2 Stadio A:Preparazione della sospensione in mezzo organico</b>	<b>169</b>
<b>5.3 Stadio B: il mezzo di dispersione</b>	<b>171</b>
<b>5.4 Stadio C: la deposizione elettroforetica</b>	<b>172</b>
<b>5.5 Stadio D: il trattamento termico</b>	<b>176</b>
<b>5.6 Comprensione dell'evoluzione composizionale di YSZ durante il processo elettroforetico</b>	<b>176</b>
5.6.1 Trattamento termico a 1200°C	177
5.6.2 Trattamento termico a 1550°C	179
5.6.2.1 Sistema film/substrato	182
<b>5.7 Confronto fra depositi serigrafici e depositi elettroforetici</b>	<b>194</b>
<b>5.8 Conclusioni</b>	<b>199</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>201</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>205</b>

<b>Appendice A. Zirconia</b>	<b>220</b>
<b>A.1 Zirconia monoclina</b>	<b>220</b>
<b>A.2 Zirconia tetragonale</b>	<b>221</b>
<b>A.3 Zirconia cubica</b>	<b>222</b>
<b>A.4 Stabilizzazione di fase</b>	<b>223</b>
A.4.1 Zirconia stabilizzata con ittria	223
 <b>Appendice B. La tecnica serigrafica</b>	 <b>226</b>

## SOMMAIRE

	<b>PAGES</b>
<b>Introduction</b>	iii
 <b>Chapitre1- Méthodologies de production des couches céramiques et le procédé de dépôt par électrophorèse.</b>	
<b>1.2 Généralités sur les couches céramiques</b>	<b>1</b>
1.2.1 Types de couches	1
1.2.2 Techniques de dépôt des couches	3
1.2.3 Quelques exemples de couches	14
<b>1.2 La stabilité des suspensions céramiques</b>	<b>21</b>
1.2.1 Introduction	21
1.2.2 Stabilité des suspensions	21
1.2.3 Phénomènes répulsifs	23
1.2.4 Théorie DLVO	26
1.2.5 Stabilisation des particules colloïdales	28
1.2.6 Comment modifier les actions entre particules ?	32
<b>1.3 Le dépôt par électrophorèse (EPD)</b>	<b>34</b>
1.3.1 Introduction	34
1.3.2 Bases théoriques de l'électrophorèse	35
1.3.3 Cinétique de dépôt	42
1.3.4 Paramètres électriques actifs sur l'EPD	49
1.3.5 Paramètres actifs sur la suspension	52
1.3.6 Avantages et inconvénients de l'EPD	54
<b>1.4 Application de la technique électrophorétique au dépôt des céramiques</b>	<b>56</b>
1.4.1 Introduction	
1.4.2 Dépôt par électrophorèse de céramiques traditionnelles	56
1.4.3 Dépôt par électrophorèse de céramiques techniques	56
1.4.3.1 Composants monolithiques et couches de jonction	58

1.4.3.2 Composites	58
1.4.3.3 Couches fonctionnelles	61
1.4.3.4 Matériaux nanostructurés	69
	77
<b>1.5 Piles à combustible</b>	
1.5.1 Introduction	79
1.5.2 SOFC	79
1.5.3 Matériaux et technologies pour les composants SOFC	81
1.5.4 Design	84
1.5.5 Perspectives futures	90
1.5.6 Application de l'EPD aux composants SOFC	91
	93
<b>1.6 Conclusion</b>	
	97
 <b>Chapitre 2 - Techniques de caractérisations utilisées</b>	
<b>2.1 Introduction</b>	98
<b>2.2 Granulométrie laser</b>	98
<b>2.3 Diffraction des rayons X</b>	99
<b>2.4 Méthode d'analyses ICP</b>	101
<b>2.5 Imagerie électronique</b>	101
2.5.1 Les modes d'imagerie électronique en SEM	102
2.5.2 Les modes utilisés en TEM	103
2.5.3 Spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	104
<b>2.6 Spectroscopie d'analyse XPS</b>	106
<b>2.7 Spectroscopie d'Impédance</b>	108
 <b>Chapitre 3 - Mise au point de l'appareillage de dépôt par électrophorèse</b>	
<b>3.1 Introduction</b>	112
<b>3.2 Mise au point de l'appareillage</b>	113
3.2.1 La suspension	113
3.2.2 L'appareillage	114
3.2.3 L'électrode de dépôt	115
3.2.4 Paramètres opérationnels pour le dépôt d'une poudre de mullite	116
<b>3.3 Application au dépôt des poudres de zircon</b>	120
3.3.1 Dépôt dans un milieu aqueux	123
<b>3.4 Les matériaux</b>	124
3.4.1 Les poudres	124

3.4.2 Poudre YSZ <sub>MC</sub>	124
3.4.3 Synthèse de poudre par voie sol-gel	127
<b>3.5 Conclusion</b>	<b>129</b>
<b>Chapitre 4 – Couches électrophorétiques de zircone yttrée : relation entre les paramètres opérationnels, la microstructure et les propriétés électriques</b>	
<b>4.1 Introduction</b>	<b>130</b>
<b>4.2 Effet du potentiel de dépôt</b>	<b>131</b>
<b>4.3 Effet du temps de dépôt</b>	<b>135</b>
<b>4.4 Effet de l'électrode</b>	<b>137</b>
4.4.1 Effet de la surface du dépôt	137
4.4.2 Effet de la nature du substrat	140
<b>4.5 Effet de la température</b>	<b>141</b>
<b>4.6 Cinétique de dépôt</b>	<b>144</b>
<b>4.7 Caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des couches électrophorétiques en zircone yttrée</b>	<b>146</b>
4.7.1 Mise au point du système de mesure	146
4.7.2 Spectre d'impédance de YSZ	147
4.7.3 Application de la spectroscopie d'impédance aux couches EPD en YSZ	151 154
4.7.3.1 Effet de l'épaisseur de la couche électrophorétique	155
4.7.4 Effet du paramètre géométrique	159
<b>4.8 Comparaison entre couches EPD et couches sérigraphiées</b>	<b>166</b>
<b>4.9 Conclusion</b>	
<b>Chapitre 5 - Caractérisation microstructurale avancée des couches EPD en relation avec leur traitement thermique</b>	
<b>5.1 Introduction</b>	<b>168</b>
<b>5.2 Etape A : Préparation de la suspension dans le milieu organique</b>	<b>169</b>
<b>5.3 Etape B : le moyen de dispersion</b>	<b>171</b>
<b>5.4 Etape C : le dépôt par électrophorèse</b>	<b>172</b>

<b>5.5 Etape D : le traitement thermique</b>	<b>176</b>
<b>5.6 Compréhension de l'évolution de la composition de YSZ pendant le procédé EPD</b>	<b>176</b>
5.6.1 Traitement thermique à 1200°C	177
5.6.2 Traitement thermique à 1550°C	179
5.6.2.1 Système film/substrat	182
<b>5.7 Comparaison entre dépôts sérigraphiés et dépôts électrophorétiques</b>	<b>194</b>
<b>5.8 Conclusion</b>	<b>199</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>202</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>205</b>
<b>Appendice A : la zirconie</b>	<b>220</b>
A.1 Zirconie monoclinique	220
A.2 Zirconie quadratique	221
A.3 Zirconie cubique	222
A.4 Stabilisation de phase	223
A.4.1 Zirconie stabilisée à l'yttrine	223
<b>Appendice B : La technique sérigraphique</b>	<b>226</b>