

مطالعه تاثیر جنس الکتروود، هدایت الکتریکی سوسپانسیون و مقاومت الکتریکی مدار بر مقدار رسوب تشکیل شده در فرایند رسوبدهی الکتروفوریتیک نانو پودر آلومینا

مصطفی میلانی^۱، سید محمد میرکازمی^۲، سید محمد زهراعی^{*۱}

^۱ سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، تهران، ایران.

^۲ دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۸/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۹/۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۰/۲۲

چکیده فرایند رسوبدهی الکتروفوریتیک به عنوان یک فرایند با سرعت بالا در شکل‌دهی بدنه‌های سرامیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدایت الکتریکی سوسپانسیون و مقاومت الکتریکی مدار به عنوان دو پارامتر اصلی در بیان مدل‌های مختلف سینتیکی تاثیرگذار بوده‌اند، اما همواره این تغییرات در سوسپانسیون و رسوب به عنوان تغییر دهنده پارامترهای الکتریکی، مورد توجه قرار گرفته است در حالی که الکتروودها به عنوان بخشی از سیستم الکتریکی می‌توانند بر دو پارامتر هدایت الکتریکی سوسپانسیون و مقاومت الکتریکی مدار تاثیرگذار باشند. در این پژوهش با استفاده از الکتروودهایی از جنس آلومینیوم، تیتانیوم، فولاد زنگ‌نزن، مس و گرافیت، نانوذرات آلومینا روی سطح الکتروودها رسوبدهی شده و سعی گردید روابط سینتیکی، مورد ارزیابی گیرد. براساس نتایج به دست آمده تغییر جنس آند (در رسوبدهی کاتدی) تاثیر زیادی بر ثوابت روابط سینتیکی داشته و استفاده از الکتروودهای گرافیتی در آند نتایج یکسانی در وزن نهایی پیش‌بینی شده توسط رابطه به دست می‌آورد، در حالی که استفاده از آند آلومینیومی به دلیل ایجاد رخداد آندایز در حضور جریان الکتریکی سبب انحرافی تا حدود ۰/۳۵ می‌شود. براساس آنچه مشخص شد مدل‌هایی که براساس هدایت الکتریکی سوسپانسیون گسترش یافته‌اند، به دلیل کمتر تاثیر پذیرفتن از جنس الکتروود و تغییرات مقاومت الکتریکی آن در اثر عبور جریان، می‌توانند وزن رسوب نهایی را بهتر پیش‌بینی کنند. بنابراین یک رابطه جدید براساس مدل فراری و همکاران ارائه گردید.

کلمات کلیدی: روابط سینتیکی، نانو پودر آلومینا، هدایت الکتریکی سوسپانسیون، مقاومت الکتریکی مدار، رسوبدهی الکتروفوریتیک.

Study the Effect of Different Electrodes, Suspension Conductivity and Cell Resistivity, on Yield of EPD in Nano Alumina Suspension

Mostafa Milani¹, Syed Mohammad Mirkazemi², Syed Mohammad Zahraee^{*1}

¹ Iranian Research Organization of Science and Technology, Department of Advanced Materials and Renewable Energies, Tehran, Iran.

² Iranian University of Science and Technology, Material and Metallurgy faculty, Tehran, Iran.

Abstract Electrophoretic deposition process as a high-speed process of ceramic body shaping has received great attention in recent years. Suspension conductivity and electrical resistance of the EPD cell as two main parameters in the expression of various kinetic models have been influential. Electrical variation in suspension and deposit had more attraction to change these parameters. While electrodes as a part of electrical system could change conductivity and resistivity. Present study is an endeavor to highlight less mentioned parameter, an electrode material, which could change the EPD models. The experiments were carried out based on aluminum, titanium, stainless steel, copper and graphite electrodes and alumina nano powders. The experiments have shown that the anode material (in cathode deposition) could change EPD models' constants and graphite anodes have same deposition weight in experiment and model. While anodizing of aluminum, with presence of electrical current, deviated results to 0.35. Conductivity based models can predict yield of process better than resistivity based models, since less influencing from electrode material and resistivity of cell. So, we developed a new model based on Ferrari et al.'s model.

Keywords: kinetic equations, Alumina nano powder, suspension conductivity, Cell resistivity, Electrophoretic deposition.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو. تلفن: ۰۲۱۵۶۲۷۶۶۳۵، ۰۲۱۵۶۲۷۶۶۳۵، دورنگار: ۰۲۱۵۶۲۷۶۶۳۵

پیام نگار: smzahraee@irost.org

۱- مقدمه

پدیده الکتروفوریتیک یا حرکت ذرات باردار در یک میدان الکتریکی برای اولین بار در سال ۱۸۰۹ توسط دانشمند روسی به نام راس^۱ با حرکت ذرات رس در آب در اثر میدان الکتریکی مشاهده گردید [۱]؛ صنعتی شدن این فرایند و استفاده از آن برای «رسوب» ذرات بر روی یک «بستر» (که به عنوان فرایند رسوب الکتروفوریتیک (EPD)^۲ شناخته می‌شود) برای اولین بار در سال ۱۹۳۳ توسط هارسانی^۳ برای رسوب توریا و تنگستن روی کاتد پلاتین به عنوان گسیل دهنده پرتو الکترونی در تیوب الکترونی انجام گرفت [۲]. این پدیده در سال ۱۹۴۰ توسط هاماکر^۴ در مورد سرامیک‌ها بررسی شد و مسیر توسعه آن به سمت شکل‌دهی سرامیک‌های پیشرفته و ساخت لایه‌های نازک تغییر یافت [۳] و در نهایت بعد از ۵۰ سال یعنی در سال ۱۹۷۸ قطعات صنعتی به روش EPD تولید شد [۴]. در مقایسه با سایر روش‌های شکل‌دهی، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک به علت انعطاف بالا در ساخت بدنه‌های سرامیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

اساس فرایند رسوب‌دهی الکتروفوریتیک مهاجرت و سپس رسوب ذرات باردار روی یک الکتروود در یک سوسپانسیون پایدار است که توسط میدان الکتریکی بین دو «الکتروود» انجام می‌شود. لذا مهم‌ترین اجزای یک سیستم الکتروفوریتیک عبارتند از «سوسپانسیون»، «الکتروودها» و «میدان الکتریکی» که بعد (یا حتی قبل) از اعمال میدان «رسوب» شکل گرفته نیز به این جمع اضافه خواهد شد [۵]. هر کدام از اجزاء نقش تعیین کننده‌ای در سینتیک فرایند داشته و بر خواص رسوب تشکیل شده تاثیر گذار خواهند بود [۶]. لذا همواره تلاش شده رابطه بین وزن رسوب و پارامترهای اعمالی در فرایند به دست آید تا بتوان پیش‌بینی مناسبی از نتایج نهایی داشت. این کار اولین بار توسط هاماکر انجام گرفت [۳] و بعد از آن محققین زیادی به توسعه روابط سینتیکی این فرایند پرداختند [۳-۷]. مبنای تمام روابط ارائه شده، مدل هاماکر [۳] بوده و در برخی موارد بیان ژانگ^۵ و همکاران [۷] از این رابطه

مورد توجه قرار گرفته است. در رابطه ارائه شده توسط سارکار و نیکلسون^۶ [۸] و آنی^۷ و همکاران [۹] مقدار «میدان الکتریکی» در طول فرایند «ثابت» فرض شده است، اما در رابطه ارائه شده توسط ما و چنگ^۸ [۶] این رابطه در حالت «جریان ثابت» نیز، بسط داده شده است.

یکی از عواملی که در سینتیک الکتروفوریتیک کمتر مورد توجه قرار گرفته و می‌تواند تاثیر مهمی بر میزان رسوب نهایی داشته باشد، نوع الکتروود مورد استفاده می‌باشد. در بین مقالات مختلف، مطالعات بیشتر به سمت میزان آلودگی ناشی از خوردگی در اثر عبور جریان معطوف شده است. به عنوان مثال فراری و همکارانش [۱۰] سوسپانسیون آلومینایی را در آب و اتانول به همراه الکترودهایی از جنس روی مورد بررسی قرار داده‌اند. در دو محیط، آزمایش‌هایی برای تعیین جریان خوردگی این فلز (حد پایینی میزان جریانی که سبب خوردگی الکتروود می‌شود) انجام شده و آلودگی در محیط آبی در اثر خوردگی بالاتر، بیشتر بوده است.

عواملی چون هدایت الکتریکی سوسپانسیون و غلظت آن نیز می‌توانند در میزان آلودگی توسط الکتروودها نقش داشته باشند. هرچه هدایت الکتریکی سوسپانسیون بالاتر باشد، اکسیداسیون کمتری در الکتروودها دیده می‌شود [۹]، لذا آلودگی توسط الکتروود به میزان هدایت الکتریکی سوسپانسیون نیز وابسته بوده و به همین ترتیب هرچه غلظت سوسپانسیون بیشتر شود میزان آلودگی توسط الکتروودها کمتر می‌شود [۱۰].

نوع دیگری از تاثیر الکتروود بر بازده و کیفیت رسوب، تاثیر جنس الکتروود بر میزان جذب گازهای ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح الکتروود است. تحقیقات نشان داده که کاتد پالادیومی می‌تواند هیدروژنی که از الکتروود آب ایجاد می‌شود را جذب کرده و یک کامپوزیت لایه‌ای از آلومینا- زیرکونیا بدون حباب تشکیل دهد [۱۱].

در این پژوهش سعی شده تا تاثیر جنس الکتروود بر سینتیک فرایند رسوب‌دهی الکتروفوریتیک بررسی شود. سینتیک فرایند رسوب (وزن رسوب نهایی) به عنوان یک پاسخ مهم در فرایند الکتروفوریتیک که نشان دهنده بسیاری از

1 Reuss

2 Electrophoretic Deposition.

3 Harsanyi

4 Hamaker

5 Zhang

6 Sarkar and Nicholson

7 Anne

8 Ma and Cheng

وزن رسوب نهایی مشخص گردد. بررسی‌ها در بازه زمانی ۴۵۰ ثانیه انجام گرفته و تاثیر جنس الکترودها در وزن رسوب بررسی شده است.

پارامترهای رسوب است، برای این کار در نظر گرفته شده است تا از طریق مقایسه بین نتایج به دست آمده در آزمایش با نتایج حاصل از روابط سینتیکی، تاثیر جنس الکترودها بر میزان

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده.

نام ماده	شرکت تولید کننده	مشخصات	مقدار مورد استفاده
آلومینا	US Nano Research	خلوص ۹۹/۵ درصد، $d_{50} = 80 \text{ nm}$	۲۰ گرم
ید	Merck Millipore	خلوص ۹۹ درصد	۴۰۰ ppm نسبت به پودر آلومینا
نمک کلریدی منیزیم	Sigma Aldrich	خلوص ۹۹/۹۹ درصد	۳۰۰ ppm نسبت به پودر آلومینا
نمک کلریدی ایتريم	Sigma Aldrich	خلوص ۹۹/۹۹ درصد	۴۵۰ ppm نسبت به پودر آلومینا
نمک کلریدی لانتانیم	Sigma Aldrich	خلوص ۹۹/۹۹ درصد	۲۰۰ ppm نسبت به پودر آلومینا
اتانول	Merck Millipore	خلوص ۹۹/۵ درصد	۸۰ میلی لیتر

است که ۸۷۵ میلی متر مربع از مساحت الکترودها در داخل سوسپانسیون قرار گرفت. در هر آزمون سوسپانسیون‌ها درست قبل از آزمایش‌ها تهیه شدند تا تمام شرایط یکسان باشد. سپس سوسپانسیون در داخل سل الکتروفوریتیک ریخته و الکترودها به صورت کاملاً موازی و در فاصله مورد نظر قرار داده شدند.

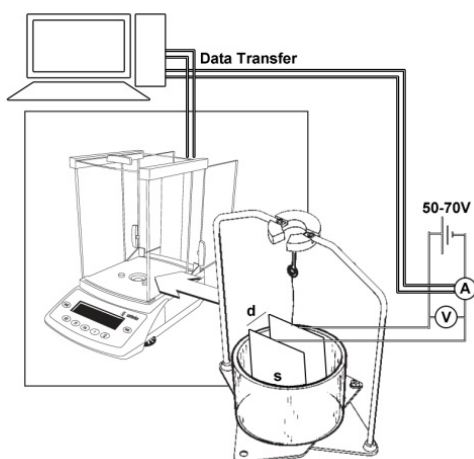
جدول ۲. مشخصات الکترودها در آزمون‌های مختلف.

کد نمونه	X الکترودها کاتر (آند)	Y الکترودها محل رسوب (کاتد)
X-Y	X: Al, SS, C	Y: Al, SS, Cu, Ti
X-Y	X: Al, SS, Cu, Ti, C	Y: SS

۲- روش تحقیق

نانو پودر آلومینا به عنوان پودر اولیه انتخاب شد. از ید و نمک‌های کلریدی منیزیم، ایتريم و لانتانیم در حامل اتانول به عنوان پراکنده‌ساز استفاده گردید. مشخصات مواد مورد استفاده در جدول (۱) آمده است. سوسپانسیون‌ها با اضافه کردن نمک‌ها و ید به اتانول و سپس اضافه کردن نانو پودر آلومینا به اتانول ساخته شد. پراکنده‌سازها و پودر آلومینا در حین هم‌زدن در مدت ده دقیقه اضافه گردید، سپس سوسپانسیون با استفاده از اولتراسونیک پرایی به مدت ۱۵ دقیقه آگلومره‌زدایی و به مدت یک ساعت و نیم توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا همگن شود. فرایند رسوب در پتانسیل الکتریکی ۷۰ ولت، زمان ۴۵۰ ثانیه و در فاصله الکترودها ۱ سانتی‌متر انجام گرفت. سوسپانسیون در تمام آزمون‌ها ثابت بوده و الکترودها به عنوان متغیر در نظر گرفته شدند. الکترودها از پنج جنس مختلف در کوپل‌هایی به شکل X-Y انتخاب شدند. جدول (۲) مشخصات آزمون‌های مختلف را نشان می‌دهد. Al, SS, C, Cu, Ti به ترتیب به آلومینیوم (سری ۱۰۰۰)، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶، ورق گرافیتی، مس (الکتریکی) و تیتانیوم Ti6Al4V اشاره دارد.

قبل از استفاده از الکترودها، با اسیک نیتریک یک مولار، سپس با آب یون‌زدایی شده و استون شسته شد. لازم به ذکر



شکل ۱. شماتیک تجهیزات رسوب الکتروفوریتیک و ثبت آن.

در فرایند آزمایش تمهیداتی در نظر گرفته شد تا وزن رسوب و جریان الکتریکی اعمالی به صورت برخط (On line) در تمام مدت آزمایش (۰ تا ۴۵۰ ثانیه) ثبت گردد. برای این کار از یک ترازوی ۴ رقم اعشار ساخت شرکت Sartorius مدل ED۲۲۴S و کیت دانسیته YDK۰۱LP استفاده شد.

الکترودها رسوب به کیت دانسیته متصل و تغییرات وزن آن (نسبت به وزن اولیه) ثبت گردید. جریان الکتریکی سل نیز با استفاده از آمپر متر دقیق ثبت شد (شکل ۱). تعداد نقاط ثبت شده در هر ثانیه در مورد وزن، ۵ نقطه و برای جریان، ۲ نقطه بود.

در تغییر هدایت الکتریکی سوسپانسیون خلاصه کردند. بر این اساس رابطه زیر از بازنویسی رابطه هاماکر به دست آمد [10]:

$$\frac{\Lambda_{s,\infty}}{\Lambda_{s,0}} \left(\frac{w}{w_0 - w} \right) + 1 = \exp\left(\frac{t}{\tau_{\infty}}\right) \quad \text{معادله (۳)}$$

$$\tau_{\infty} = \frac{w_0}{f\mu\Lambda_{s,\infty}I}$$

که $\Lambda_{s,0}$ و $\Lambda_{s,\infty}$ به ترتیب هدایت الکتریکی سوسپانسیون در ابتدای فرایند و هدایت الکتریکی محیط مایع و I جریان اعمالی به سیستم است.

رابطه سارکار و نیکلسون برای شرایط پتانسیل الکتریکی ثابت اثبات شده [۸] اما رابطه فراری و همکاران برای شرایط جریان الکتریکی ثابت تعریف شده است [۱۰]. با ایجاد تغییراتی در رابطه فراری و همکاران این رابطه برای شرایط پتانسیل الکتریکی ثابت نیز قابل استفاده است. برای این کار پارامتر جریان که در رابطه ثابت در نظر گرفته شده بود، به عنوان یک پارامتر قابل اندازه گیری در هر زمان در رابطه وارد شد. لذا رابطه فراری و همکاران به صورت زیر بازنویسی گردید:

$$\exp\left(\frac{tj}{\tau'_{\infty}}\right) - \frac{\Lambda_{s,\infty}}{\Lambda_{s,0}} \left(\frac{w}{w_0 - w} \right) = 0 \quad \text{معادله (۴)}$$

که:

$$\tau'_{\infty} = \frac{V}{f\mu\Lambda_{s,\infty}} \quad \text{معادله (۵)}$$

و دانسیته جریان در هر لحظه و V حجم سوسپانسیون است. با داشتن مقادیر وزن در هر لحظه از فرایند و جاگذاری آن در روابط، می توان مقدار $f\mu$ در هر دو رابطه را به صورت عددی به دست آورد. برای این کار می توان بازه های مختلفی در نظر گرفت که در این آزمایش بازه های ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ ثانیه اول آزمایش مدنظر قرار گرفته و براساس این اطلاعات مقادیر $f\mu$ در دو رابطه ۱ و رابطه ۴ محاسبه شد و سپس با در نظر گرفتن این مقادیر عبارت سمت چپ محاسبه گردید و نمودار آن برحسب زمان تا ۴۵۰ ثانیه رسم شد. براساس اثبات های صورت گرفته، در صورت دقت کامل رابطه، این عدد باید در تمام زمان ها صفر باشد که با توجه به وجود برخی خطاها همواره از نقطه صفر دچار انحراف می شود. میزان انطباق بر محور افقی مشخص کننده میزان دقت رابطه خواهد بود. شکل (۲) این نمودار را برای رابطه سارکار و

در نهایت از یک روش عددی برای بررسی نتایج به دست آمده استفاده شد. برای این کار ابتدا اطلاعات وزن ثبت شده رسوب در مدت زمان ۵۰ ثانیه (به همین ترتیب ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ ثانیه) اول فرایند در رابطه ها قرار داده و ثابت هر رابطه با استفاده از حل عددی آن تخمین زده شده است. برای این کار از نرم افزار اکسل ۲۰۱۳ استفاده گردید. سپس این ثوابت در رابطه قرار گرفت؛ مقادیر رابطه در زمان های مختلف محاسبه گردید و اطلاعات به دست آمده در یک نمودار رسم شد.

۳- نتایج و بحث

در بین روابط مختلفی که وزن رسوب نهایی در فرایند رسوب دهی الکتروفوریتیک را پیش بینی می کند، دو رابطه ای که براساس مقاومت الکتریکی مدار معادل و هدایت الکتریکی سوسپانسیون بنا نهاده شده اند، پیش بینی های بهتری را ارائه می دهند. رابطه اول را سارکار و نیکلسون ارائه داده اند [۸]. این محققین بیشتر به دنبال نشان دادن تغییرات میدان الکتریکی دو سوی سوسپانسیون در اثر تشکیل رسوب بوده اند. در فرضیات آنها تغییرات غلظت سوسپانسیون و تغییرات میدان الکتریکی دو سوی سوسپانسیون عوامل مهم در تغییرات وزن رسوب هستند. براین اساس رابطه زیر را جهت محاسبه وزن رسوب نهایی ارائه نموده اند [۸]:

$$R'w + (R'w_0 + d) \cdot \ln\left(1 - \frac{w}{w_0}\right) + k'Et = 0 \quad \text{معادله (۱)}$$

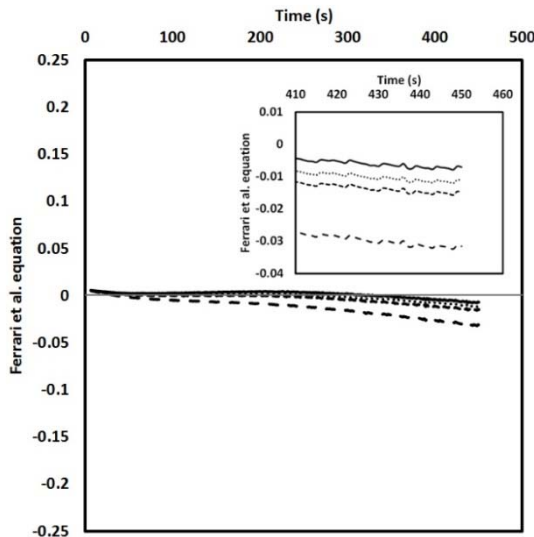
که R' و k' به شکل زیر تعریف می شود:

$$k' = \frac{f\mu A}{V} \quad \text{معادله (۲)}$$

$$R' = \frac{\left(\frac{\rho_s}{\rho_d}\right) - 1}{C_d \cdot A}$$

در این رابطه d فاصله بین دو الکترو، E پتانسیل الکتریکی اعمالی، f ضریب تصحیح، μ تحرک الکتروفوریتیک، A مساحت سطح الکترو، V حجم سوسپانسیون، ρ_d و ρ_s به ترتیب مقاومت الکتریکی ویژه سوسپانسیون و رسوب و C_d چگالی رسوب است. به همین ترتیب فراری و همکاران [۱۰] تغییرات هدایت الکتریکی سوسپانسیون در حین فرایند را مورد توجه قرار دادند و تغییرات الکتریکی ایجاد شده در فرایند را

کوپل Al-St دیده می‌شود. مدل سارکار و نیکلسون یک مدل مقاومتی است [۸]. از آنجایی که آلومینیوم در این حالت در آند قرار دارد عبور جریان از آن سبب ایجاد فرایند آندایز می‌شود. در اثر این فرایند، مقاومت مدار الکتریکی، بیش از آنچه که مربوط به ایجاد رسوب است، تغییر می‌کند. لذا فرض این رابطه که مقاومت الکتریکی معادل مدار را با ضخامت رسوب متناسب در نظر گرفته، دچار اشکال می‌شود.



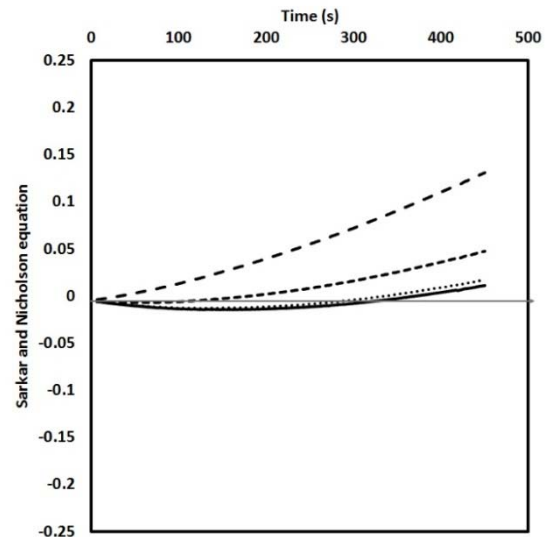
شکل ۳. برون‌یابی رابطه اصلاح شده فراری و همکاران تا زمان ۴۵۰ ثانیه براساس اطلاعات ثبت شده در ۴۵۰ (خط پر)، ۳۵۰ (نقطه چین)، ۲۵۰ (خط چین) و ۵۰ ثانیه (خط چین بلند) اول فرایند. در حالت تئوری تمام خطوط باید بر روی محور صفر قرار بگیرند.

همان‌طور که در شکل (۴) ب دیده می‌شود با افزایش محدوده اطلاعات تجربی (از ۵۰ به ۴۵۰ ثانیه) این اختلاف همچنان وجود دارد، هرچند که مقدار آن کمتر شده است. در هر دو شکل (۴) الف و ب کمترین اختلاف نیز مربوط به تیتانیوم می‌باشد. تیتانیوم وقتی در معرض عبور جریان (در آند) قرار می‌گیرد دچار تغییرات مقاومت الکتریکی نمی‌شود، لذا با استفاده از اطلاعات اولیه به دست آمده در آزمایش می‌توان نتایج نهایی را به راحتی پیش‌بینی کرد. اما وقتی فولاد زنگ‌نزن در آند قرار می‌گیرد شکل (۵) اختلاف در حالت الف و ب بین چهار کوپل آزمایش بسیار کم می‌شود. این موارد نشان می‌دهد که جنس آند تعیین‌کننده سینتیک رسوب است و تغییر جنس کاتد تاثیر چندانی در میزان رسوب ندارد. از آنجایی که در اینجا آند فولاد زنگ‌نزن بوده و تغییرات الکتریکی چندانی در طول فرایند ندارد مدل مقاومتی سارکار و نیکلسون اطلاعات آزمایش را به خوبی پیش‌بینی کرده است.

نیکلسون در مورد سیستم مس - فولاد زنگ‌نزن نشان می‌دهد. با مقایسه نمودارها مشخص می‌شود که هرچه اطلاعات ورودی به رابطه برای محاسبه ثوابت بیشتر می‌شود دقت رابطه نیز بالاتر می‌رود. پس شرایط اولیه فرایند تا انتهای زمان انجام فرایند صادق نیست. این موضوع با دقت در نمودار رسم شده براساس اطلاعات ۵۰ ثانیه اول (خط چین بلند) مشخص می‌گردد.

شکل (۳) همان اطلاعات را در مورد رابطه اصلاح شده فراری و همکاران نشان می‌دهد. میزان اختلاف‌ها در اینجا بسیار کمتر بوده و در زمان ۴۵۰ ثانیه بیشترین اختلاف در حدود ۰/۰۳ است. براین اساس در سیستم‌های دیگر تنها به دو نمودار رسم شده براساس زمان ۵۰ و ۴۵۰ ثانیه توجه شد.

شکل (۴) نمودار رابطه سارکار و نیکلسون و رابطه اصلاح شده فراری و همکاران را برای دو محدوده زمانی ۵۰ و ۴۵۰ ثانیه نشان می‌دهد. در این شکل کوپل آند و کاتد به صورت X-St نوشته شده که X تیتانیوم، مس، آلومینیوم، فولاد زنگ‌نزن و ورق گرافیتی می‌باشد. رسوب بر روی فولاد زنگ‌نزن تشکیل شده است.



شکل ۲. برون‌یابی رابطه سارکار و نیکلسون تا زمان ۴۵۰ ثانیه براساس اطلاعات ثبت شده در ۴۵۰ (خط پر)، ۳۵۰ (نقطه چین)، ۲۵۰ (خط چین) و ۵۰ ثانیه (خط چین بلند) اول فرایند. در حالت تئوری تمام خطوط باید بر روی محور صفر قرار گیرند.

شکل (۵) نیز نمودارهای مشابه براساس کوپل آند و کاتد St-X است. در اینجا X نمی‌تواند ورق گرافیتی باشد زیرا بر روی این الکترود رسوبی شکل نگرفت. در شکل (۴) الف بیشترین اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی و مقادیر واقعی در مورد

شکل (۶) نمودارهای مربوط به کوپل‌ها AI-X را نشان می‌دهد. در این نمودارها در هر چهار حالت اختلاف بین نتایج و مقادیر پیش‌بینی بسیار بیشتر از نمودارهای قبلی است. در شکل (۶) الف به دلیل افزایش شدید مقاومت الکتریکی آند در زمان‌های اولیه، اختلاف بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی به شدت زیاد می‌شود و تا حدود ۰/۳۵ در مورد کوپل AI-AI می‌رسد. با پیش‌بینی براساس بازه زمانی ۴۵۰ ثانیه نیز بیشترین اختلاف مربوط به کوپل AI-AI است و همچنان اختلاف بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی زیاد می‌باشد. با مقایسه این دو شکل با شکل (۷) الف و ب مشخص می‌شود در مدل مقاومتی سارکار و نیکلسون تغییرات مقاومت الکتریکی آند بیشترین تاثیر را بر نتایج دارد چراکه ورق گرافیتی که از این نظر دچار تغییرات شدیدی نمی‌شود، نتایج بهتری را در پیش‌بینی‌ها نسبت به آلومینیوم که شدیدترین تغییرات را دارد، نشان دهد. در شکل (۷) الف و ب بهترین انطباق‌ها نیز مربوط به کوپل C-AI می‌باشد که در آن آلومینیوم محل ایجاد رسوب (کاتد) بوده است. اما وقتی St در کاتد قرار می‌گیرد تغییرات نسبت به محور افقی شدیدتر می‌شود. به نظر می‌رسد در این حالت به علت وجود کاتیون‌های فلزی در داخل محلول نوعی حفاظت کاتدی از فولاد زنگ‌نزن در حال انجام می‌باشد، لذا مقداری از جریان الکتریکی صرف احیای کاتیون‌های فلزی داخل سوسپانسیون شده است.

شکل (۶) و شکل (۷) ج نیز مدل اصلاح شده فراری و همکاران را نشان می‌دهد. هرچند اختلاف بین مقادیر محاسبه شده با محور افقی در کوپل AI-X بیشتر از کوپل C-X است، شرایط بهتر از مدل مقاومتی می‌باشد. در کوپل C-X انطباق بسیار خوبی بین نتایج عملی و تئوری دیده می‌شود. عدم تغییرات هدایت الکتریکی سوسپانسیون در اثر عدم آلودگی از ناحیه آند به خوبی خود را نشان داده است. مقایسه شکل (۶) و شکل (۷) د این موضوع را بهتر نشان می‌دهد. محاسبات انجام گرفته در محدوده زمانی ۴۵۰ ثانیه در آند گرافیتی بسیار به مقادیر واقعی نزدیک و بعد از ثانیه پنجاهم تقریباً بر محور افقی منطبق است. پس می‌توان گفت مدل اصلاح شده فراری و همکاران کمترین تاثیر را از جنس آند می‌پذیرد.

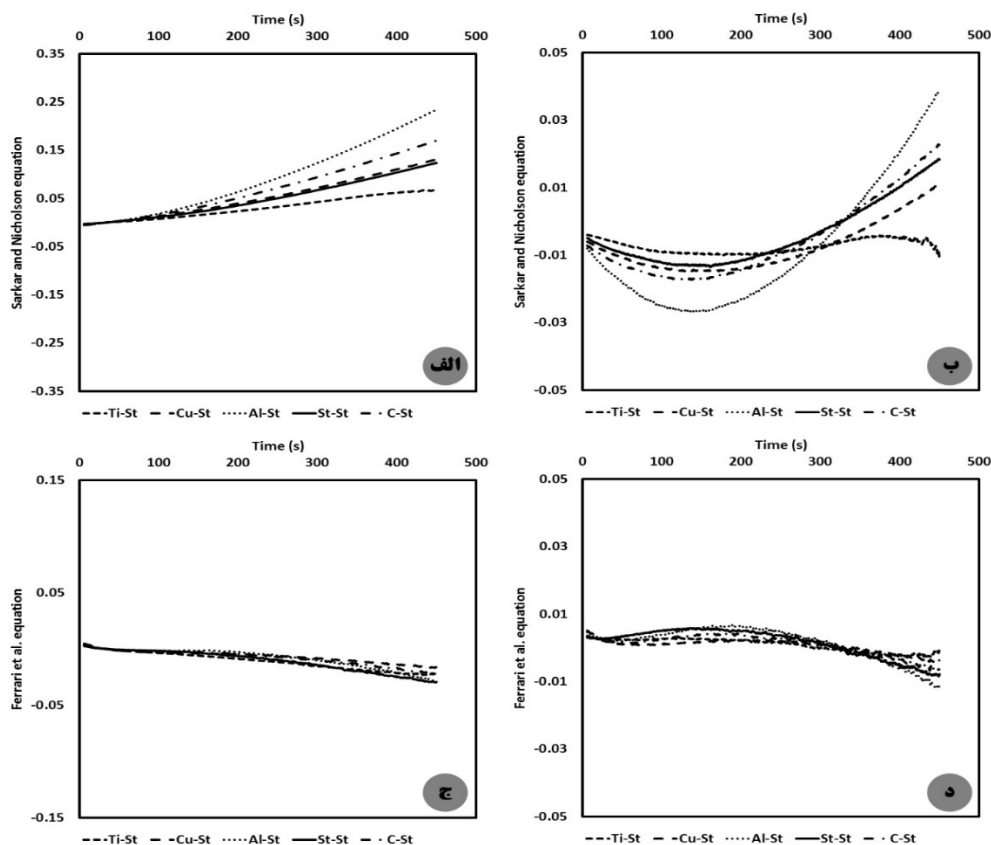
وزن نهایی رسوب در تمام آزمایش‌ها در جدول (۳)

آمده است.

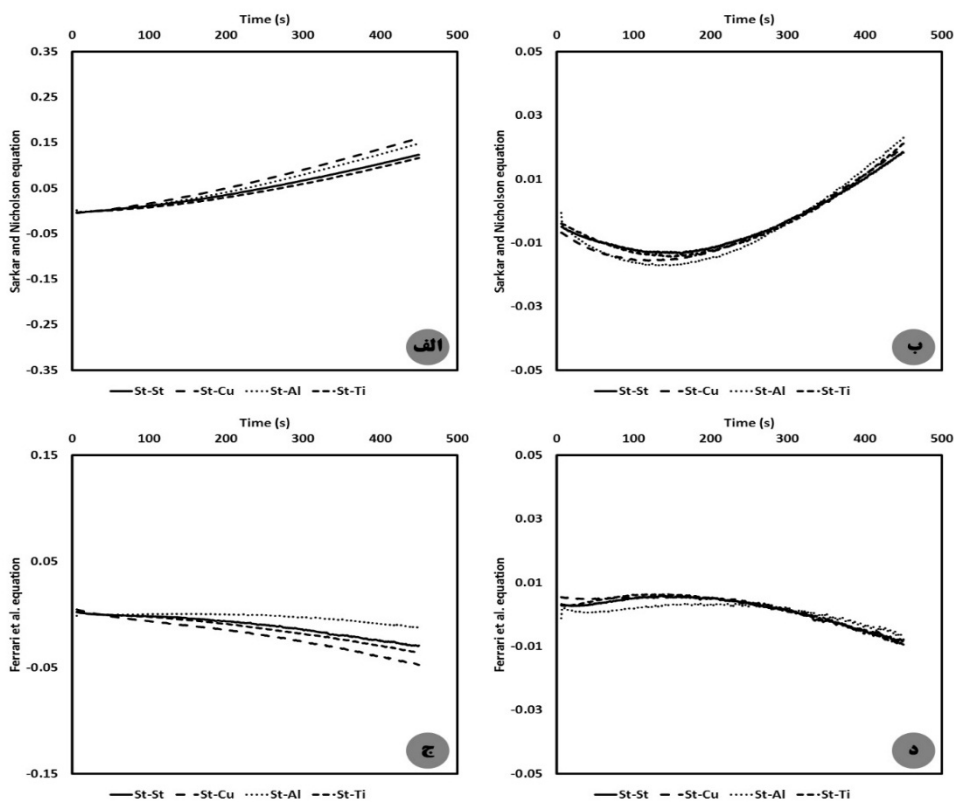
شکل (۴) ج برخلاف شکل (۴) الف همگرایی بیشتری دارد. مدل فراری و همکاران یک مدل براساس هدایت الکتریکی سوسپانسیون است. وقتی جنس آند تغییر داده می‌شود هدایت الکتریکی سوسپانسیون تنها در صورت ایجاد خوردگی در آن تغییر شدید خواهد کرد [۱۲] در غیر این صورت هدایت الکتریکی سوسپانسیون براساس فرضیات این مدل تنها به غلظت سوسپانسیون وابسته خواهد بود. لذا همگنی بین سیستم‌های پنج‌گانه به‌کار رفته نشان می‌دهد اولاً خوردگی چندانی در الکترودها اتفاق نیفتاده و ثانیاً مبنای قرار دادن هدایت الکتریکی سوسپانسیون برای پیش‌بینی وزن رسوب نهایی امری مناسب بوده و اختلاف‌ها در شکل (۴) ج به مراتب کمتر از شکل (۴) الف است. وقتی محدوده زمانی مورد نظر برای استخراج ثوابت بیشتر می‌شود شکل (۴) د باز هم اختلاف بین پیش‌بینی‌ها و مقادیر واقعی در محدوده قابل قبول قرار دارد (در شبیه‌سازی محدوده اختلاف زیر ۲۰ درصد محدوده قابل قبول است). در کوپل St-X نیز از رابطه اصلاح شده فراری و همکاران برای پیش‌بینی نتایج استفاده شد. شکل (۵) ج نشان می‌دهد که اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی و مقادیر واقعی، زمانی که آلومینیوم در کاتد قرار دارد کمتر از سه کاتد دیگر است و بیشترین اختلاف مربوط به مس می‌باشد، درحالی که در کوپل معکوس کمترین اختلاف مربوط به مس بود. در واقع در شکل (۴) و شکل (۵) ج آنچه که تعیین کننده است، میزان ورود کاتیون‌های فلزی از ناحیه آند در داخل سوسپانسیون می‌باشد. در حالتی که فولاد زنگ‌نزن آند است ممکن است میزان ورود کاتیون‌های ناخالصی بیشتر باشد [۱۳] لذا تغییرات هدایت الکتریکی سوسپانسیون سبب این اختلاف شده و جنس کاتد نقش تعیین کننده‌ای نداشته است. وقتی پیش‌بینی براساس رابطه اصلاح شده فراری و همکاران در بازه ۴۵۰ ثانیه انجام می‌گیرد شکل (۴) و شکل (۵) د داده‌ها همگرایی بیشتری پیدا می‌کند. هدایت الکتریکی سوسپانسیون در این دو حالت تغییر چندانی نکرده و از آنجایی که در آند گرافیتی نیز نتایج به خوبی قابل پیش‌بینی است لذا بحث خوردگی یک پارامتر مهم و اساسی نمی‌باشد.

از آنجایی که آند آلومینیومی و گرافیتی شرایط خوردگی

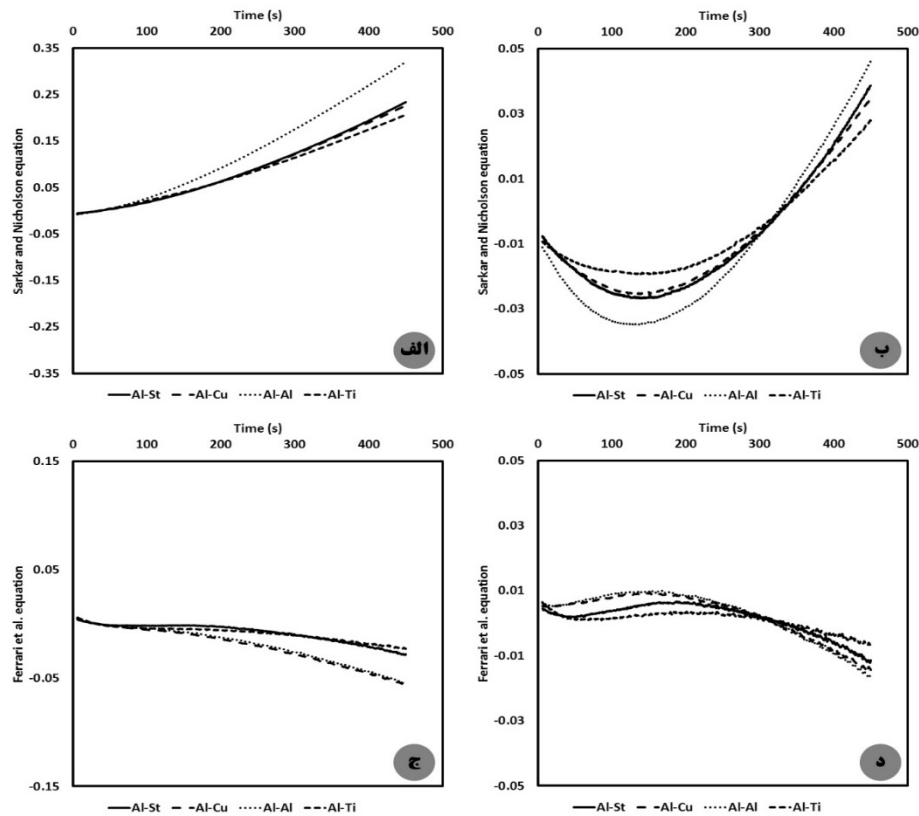
را بهتر نشان می‌دهند رفتار کوپل‌های AI-X و C-X نیز مورد بررسی قرار گرفت.



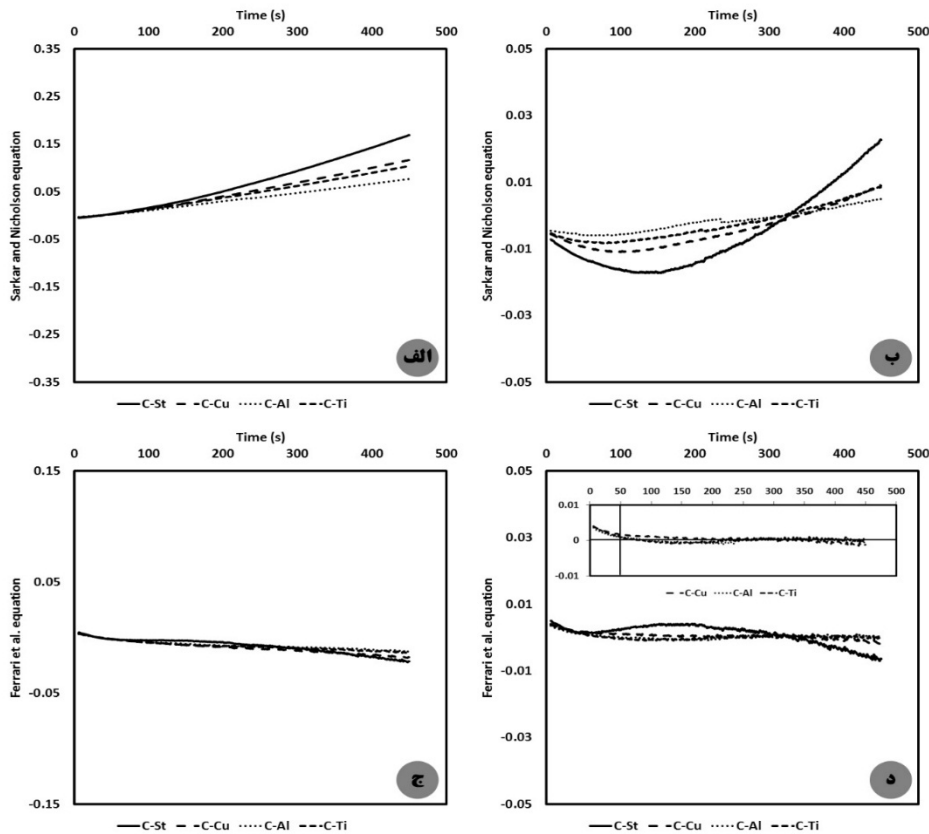
شکل ۴. برون‌یابی رابطه سارکار و نیکلسون (الف و ب) و رابطه اصلاح شده فراری و همکاران (ج و د) تا زمان ۴۵۰ ثانیه بر اساس اطلاعات ثبت شده در ۵۰ ثانیه (الف و ج) و ۴۵۰ ثانیه (ب و د) اول فرایند زمانی که فولاد زنگ نزن به عنوان الکترود رسوب (کاتد) قرار دارد. در حالت تئوری تمام خطوط باید بر روی محور صفر قرار گیرند.



شکل ۵. برون‌یابی رابطه سارکار و نیکلسون (الف و ب) و رابطه اصلاح شده فراری و همکاران (ج و د) تا زمان ۴۵۰ ثانیه بر اساس اطلاعات ثبت شده در ۵۰ ثانیه (الف و ج) و ۴۵۰ ثانیه (ب و د) اول فرایند زمانی که فولاد زنگ نزن به عنوان الکترود کاتر (آند) قرار دارد. در حالت تئوری تمام خطوط باید بر روی محور صفر قرار گیرند.



شکل ۶. برون‌یابی رابطه سارکار و نیکلسون (الف و ب) و رابطه اصلاح شده فراری و همکاران (ج و د) تا زمان ۴۵۰ ثانیه بر اساس اطلاعات ثبت شده در ۵۰ ثانیه (الف و ج) و ۴۵۰ ثانیه (ب و د) اول فرایند زمانی که آلومینیوم به عنوان الکترود کاتر (آند) قرار دارد. در حالت تئوری تمام خطوط باید بر روی محور صفر قرار گیرند.



شکل ۷. برون‌یابی رابطه سارکار و نیکلسون (الف و ب) و رابطه اصلاح شده فراری و همکاران (ج و د) تا زمان ۴۵۰ ثانیه بر اساس اطلاعات ثبت شده در ۵۰ ثانیه (الف و ج) و ۴۵۰ ثانیه (ب و د) اول فرایند زمانی که ورق گرافیتی به عنوان الکترود کاتر (آند) قرار دارد. در حالت تئوری تمام خطوط باید بر روی محور صفر قرار گیرند.

3. Hamaker, H.C., Formation of a deposit by electrophoresis, *Transactions of the Faraday Society*, 1940, 35, 279–287.
4. Chronberg, M., Handle, F., Processes and equipment for the production of materials by electrophoresis Elephant, *Interceram*, 1978, 27, 33-34.
5. Ammam, M., Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review, *RSC Advances*, 2012, 2 7633–7646.
6. Ma, J., Cheng, W., Electrophoretic Deposition of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 85, 1735–1737.
7. Zhang, Z., Huang, Y., Jiang, Z., Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media, *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77, 1946–1949.
8. Sarkar, P., Nicholson, P.S., Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79, 1987–2002.
9. Anné, G., Vanmeensel, K., Vleugels, J., Van der Biest, O., A Mathematical Description of the Kinetics of the Electrophoretic Deposition Process for Al₂O₃-Based Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88, 2036–2039.
10. Ferrari, B., Moreno, R., Cuesta, J.A., A Resistivity Model for Electrophoretic Deposition, *Key Engineering Materials*, 2006, 314, 175–180
11. Uchikoshi, T., Ozawa, K., Hatton, B.D., Sakka, Y., Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition, *Journal Of Materials Research*, 2001, 16, 321–324.
12. Sagou, J-P.S., Ahualli, S., Thomas, F., Influence of ionic strength and polyelectrolyte concentration on the electrical conductivity of suspensions of soft colloidal polysaccharides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 459, 212–217.
13. Ferrari Fernández, B., Fariñas, J.C., Moreno Botella, R.M., Determination and control of metallic impurities in alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84, 733–739.

جدول ۳. وزن رسوب نهایی در سیستم‌های مختلف.

X	Y	وزن رسوب (g)
SS	SS	۲/۶۶
	Cu	۲/۸۰
	Al	۳/۴۲
	Ti	۱/۹۴
Al	SS	۴/۱۵
	Cu	۳/۱۶
	Al	۳/۶۱
	Ti	۳/۶۸
C	SS	۱/۹۴
	Cu	۱/۹۳
	Al	۱/۸۴
	Ti	۲/۰۴
SS	SS	۲/۶۶
Cu		۲/۹۶
Al		۴/۱۶
Ti		۲/۷۲
C		۱/۹۴

۴- نتیجه گیری

- ۱- با ثبت لحظه‌ای جریان مدار و وارد کردن آن در رابطه اصلاح شده فراری و همکاران رابطه سینتیکی جدیدی تعریف شد که نتایج حاصل از آزمایش را به خوبی پیش‌بینی می‌کند (رابطه ۴).
- ۲- هرچند این رابطه از تغییر جنس الکترودها تاثیر می‌پذیرد اما به دلیل عدم دخالت مقاومت الکتریکی الکترود در آن و صرف وابستگی آن به هدایت الکتریکی سوسپانسیون با انتخاب صحیح جنس آنند می‌توان به خوبی اطلاعات حاصل از آزمایش را پیش‌بینی نمود.
- ۳- همچنین مشخص شد یک پارامتر مهم که در روابط سینتیکی مورد توجه قرار نگرفته جنس الکترود است که با تاثیر بر مقاومت الکتریکی مدار می‌تواند سبب انحراف در پیش‌بینی روابط سینتیکی شود.

مراجع

1. Reuss, F.F., Notice sur un nouvel effet de l'électricité galvanique, *Mém Société Nat Moscou*, 1809, 2, 327–330.
2. Method of coating radiant bodies, 1933.