# پیش بینی میزان رسوب لایه حاوی نانو پودر آلومینا تهیه شده به روش رسوب نشانی الکتروفورتیک با استفاده از جریان الکتریکی عبوری از مدار

# مصطفی میلانی، سید محمد زهرایی

پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژیهای نو، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

### سيد محمد ميركاظمي

دانشکاره مهنارسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران ( دریافت مقاله ۹۵/۰۸/۲۹ - یذیرش مقاله : ۹۵/۱۰/۱۵)

چکیدہ

فراً یند رسوب نشانی الکتروفورتیک (EPD) به عنوان یک فرآیند سریع در شکل دهی سرامیک ها توجهات زیادی را در سال های اخیر به خود جلب کرده است و روابط سینتیکی زیادی از سال ۱۹۴۰ تلاش کرده اند تا بازده این فرآیند را پیش بینی کنند. دو محور اصلی در توسعه این روابط مورد توجه قرار گرفته است؛ ۱- استفاده از جریان الکتریکی ثابت، ۲- استفاده از پتانسیل الکتریکی ثابت؛ که هر کدام از این دو محور منجر به مجموعه ی از فرضیات در توسعه هر رابطه شده است. در تمام این تلاش ها صحه گذاری روابط بدست آمده بر اساس یک سری آزمون های رسوب نشانی با فواصل زمانی معین انجام شده است. (به صورت غیر بر خط یا Off line). با توسعه سیستم های جدید می توان این آزمون ها را به صورت بر خط (On line) انجام داد که این روش منجر به حذف برخی خطاها در سیستم خواهد شد. با حذف این خطاها مشخص شد که برخی فرضیات در نظر گرفته شده در توسعه روابط سبب می شود تغییرات در زمان های طولانی نادیده گرفته شود. در این بین روابطی که بر اساس دادن جریان الکتریکی مدار توسعه پیدا کرده اند از خطای کمتری برخوردار خواهند بود. دلیل این موضوع نیز حساسیت فرآیند رسوب نشانی الکتریکی در رابطه حاظ سوپل سیون است که محرک اصلی فاید رسوب نشانی است در نهایت مشخص شد که برخی فرضیات در نظر گرفته شده در یون شده توسعه فرای و همکاران می توان رابطه های سیده مواهد نیز حساسیت فرآیند رسوب نشانی الکتروفور تیک به تغییرات میدان الکتریکی در واژه های کلیدی از معای کمتری برخوردار خواهند بود. دلیل این موضوع نیز حساسیت فرآیند رسوب نشانی الکتروفور تیک به تغییرات میدان الکتریکی در یون شده ترسو فرای و همکاران می توان رابطه سیتیکی جدیدی را مطرح کرد که در هر دو شرایط پانسیل الکتریکی ثابت و جریان الکتریکی تابت صادق باشد. واژه های کلیدی: رسوب نشانی الکتروفور تیک، سیتیک، نانو آلومینا، میدان الکتریکی ثابت، چریان الکتریکی تابت.

# Nano Alumina Deposition and Prediction of EPD Yield by Using of Cell Current

#### Mostafa Milani, Seyed Mohammad Zahraee

Advanced Materials & Renewable Energies Department, Iranian Research organization for science and technology, Tehran, Iran

Seyed Mohammad Mirkazemi

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran,

*Iran* (Received 9 Nov 2016, accepted 4 Jan 2017)

Abstract

An electrophoretic deposition process as a high-speed process of ceramic body shaping has received great attention in recent years and many kinetic equations from 1940 attempt to predict the yield of the process. In the development of these relations two major issues are taken into consideration: 1- Using constant current and 2- constant potential, each of these, led to a set of assumptions in the development of relationships. In all these efforts validation was based on a series of deposition tests is done at regular intervals (non-online or off-line). With the development of new systems, these tests can be done in the on-line process, which this method will result in the deletion of some errors in the system. By eliminating these errors there became clear that some considered assumptions in the development of relations were be ignored for long times and causes some errors. The relationships that have been developed based on the electric current of the cell will have less of errors. Because the sensitivity of the electrophoretic deposition process to the electric field changes inside the suspension that is the main driver of the process. finally, It was found that by taking account the electric potential and constant electrical current.

Keywords: Electrophoretic deposition, Kinetic equations, Nano alumina, Constant potential, constant current.

E-mail of corresponding author: smzahraee@irost.org.

مقدمه

به نظر میرسد تحقیقات منتشر شده توسط راس اولین مشاهدهای است که در آن پدیده الکتروفورتیک یا حرکت ذرات باردار توسط ميدان الكتريكي گزارش شده است [1]. بعدها در سال ۱۹۳۳ هارسانی توریا را بر روی یک کاتد پلاتینی به این روش پوشش داد [۲]. در سال ۱۹۴۰ همیکر توانست با این روش به پوششدهی جنسهای مختلفی از لایههای نازک بپردازد و این فرآیند را توسعه دهد [۳]. اساس این فرآیند بر تشکیل یک سوسپانسیون پایدار از ذرات سرامیکی باردار شده است که در یک میدان الکتریکی بتواند بر روی یک الکترود رسوب کند [۴]. این روش به دلیل عدم استفاده از چسب، زمان تولید کم و تجهیزات ساده مورد توجه قرار میگیرد. همچنین این فرآیند محدودیتی در شکل زیرلایه نداشته و در اجرا نیز بسيار انعطافيذير است [۵]. با توجه به سرعت واکنش و بازدهی متوسط این فرآیند همواره تلاش شده است تا رابطه بین وزن رسوب و پارامترهای اعمالی در فرآیند بدست آید تا بتوان پیشبینی مناسبی از نتایج نهایی مورد انتظار داشت. برای اولین بار هاماكر با تهيه سوسپانسيونهاي BaCO3 ،BaCO3، *CaF<sub>2</sub>* ،*MgCO<sub>2</sub>* ،*MgO* و رسوب دهی آنها طی فرآيند الكتروفورتيك، تاثير شدت جريان الكتريكي و يتانسيل الكتريكي اعمال شده، غلظتهاي اوليه متفاوت و سطح الکترودهای متفاوت بر مقدار رسوب ایجاد شده بر

روی الکترود را مورد بررسی قرار داد. با استفاده از نتایج به دست آمده و تفسیر آنها رابطه زیر برای مقدار رسوب ایجاد شده به دست آمد [۳] (E1):

در رابطه فوق (و به همین ترتیب در روابطی که در ادامه میآید) C غلظت اولیه، µ تحرک الکتروفورتیک ذرات، E میدان الکتریکی اعمالی، A مساحت سطح الکترود، d فاصله

بین دو الکترود و t زمان اعمال میدان است. در رابطه پیشنهاد شده توسط هاماکر غلظت سوسپانسیون در طول فرآیند ثابت فرض شده است. ژانگ و همکاران [۶] با بازنگری در رابطه هاماکر، تاثیر تغییر غلظت ذارات در طول زمان را نیز مد نظر قرار دادند. رابطه ژانگ و همکاران (که توسط سارکار و نیکلسون [۷] نیز اصلاح شده است) به شکل زیر بیان می شود (E2)؛

$$w = w_0 (1 - e^{-kt}),$$
  

$$k = \frac{A}{V} \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi \eta} (E - \Delta E)$$

در بازههای زمانی کوچک که مقدار کمی از پودر شروع به رسوب مینماید تغییرات غلظت ذرات در بالک ناچیز است، لذا رابطه هاماکر صادق است. از آنجایی که این اصلاحات در سوسپانسیونهای بسیار غلیظ کارایی نداشت، در سال ۲۰۰۵ آنی و همکارانش [۸] بر اساس معادله هاماکر مدل سینتیکی برای سوسپانسیونهای با بار جامد بالا و در نظر گرفتن کاهش جریان الکتریکی عبوری از سوسپانسیون با اختلاف پتانسیل الکتریکی ثابت ارایه دادند. در این مدل رابطه میدان الکتریکی به صورت زیر در نظر گرفته می شود:

$$E = \frac{i}{S\Lambda_s}$$

در رابطه فوق *A* هدایت الکتریکی سوسپانسیون و *i* جریان الکتریکی عبوری از سل است. از آن جا که در رابطه فوق جریان و مقاومت الکتریکی به صورت توابع متغیر با زمان بیان شدهاند، لذا میدان الکتریکی نیز تابع زمان است. با جایگزینی رابطه بالا در رابطه ژانگ و همکاران روابط زیر حاصل می شود (E3):

رابطه ۳.

یک پارامتر مهم که در رابطه بالا وجود دارد µ یا همان تحرک الکتروفورتیک است که تعیین کننده سرعت ذرات هرچند در این رابطه اصلاحاتی نسبت به روابط قبلی انجام شده است اما همچنان تحرک به ثوابتی مربوط شده است که در حین تغییر غلظت سوسپانسیون تغییر میکنند. مواردی مانند ویسکوزیته و طول دبای از این جمله هستند. اصلاح دیگری که بر روی رابطه ژانگ و همکاران انجام شده است در سال ۲۰۰۴ توسط ما و چنگ بیان شده است ثابت k در رابطه ژانگ و همکاران را به صورت تابعی از ثابت k در رابطه ژانگ و همکاران را به صورت تابعی از تابت k در رابطه ژانگ و همکاران را به صورت تابعی از آوردن این ثابت ( $k_0$ ) به صورت حل عددی در یک جریان الکتریکی اعمالی ( $i_0$ ) میتوان ثابت k در جریانهای الکتریکی دیگر (i) را نیز بدست آورد. در این حالت رابطه بین  $k_0$  و  $k_0$  به صورت زیر بیان شد:

$$k = k_0(e^{rac{i}{b_0}} - 1)$$
 . ابطه ۱۰

با توجه به این حالت میتوان رابطه ژانگ و همکاران را به صورت زیر بازنویسی کرد (E4):

$$w = w_0 \left( 1 - exp\left( -t. k_0 \left( exp \frac{i}{i_0} - 1 \right) \right) \right)$$

مبنای تمام روابط ارایه شده در بالا در مرحله اول رابطه هاماکر بوده و در مرحله بعدی بیان ژانگ و همکاران از این رابطه مورد توجه قرار گرفته است. البته در رابطه ارایه شده توسط ژانگ و همکاران و اصلاحات سارکار و نیکلسون و یا آنی و همکاران مقدار «میدان الکتریکی» در طول فرآیند «ثابت» فرض شده است، اما در رابطه ارایه شده توسط ما و چنگ این رابطه در حالت «جریان الکتریکی ثابت» نیز، بسط داده شده است.

در بررسی های بیشتر مشخص شد که در طول فرآیند با ایجاد رسوب، مقدار میدان الکتریکی دو سر سوسپانسیون کاهش می یابد، لذا سارکار و نیکلسون به دنبال نشان دادن وابستگی میدان الکتریکی به رسوب ایجاد شده، رابطه زیر را ارایه دادند [۷] (E5): در سوسپانسیون است. سادهترین روش موجود جهت محاسبه این پارامتر از طریق موازنه نیروی الکترواستاتیکی و نیروی درگ است [۹]. نیروی الکتریکی وارد بر ذره باردار *Q*و تحت میدان الکتریکی *E* به صورت زیراست:

$$F_E = Q_s E$$
 (ابطه ۵

و نیروی درگ وارده به ذرهای به شعاع a و سرعت U در محلولی به ویسکوزیته µ به شرح زیر است:

 $F_H = 6\pi\mu a U$ 

رابطه ۶

$$U = \frac{Q_s E}{6\pi\mu a}$$
 .v رابطه V

که طبق تعریف تحرک مقدار آن از رابطه زیر به دست میآید:

رابطه فوق به دلایلی از دقت بالایی برخوردار نیست، زیرا در این رابطه تنها یک ذره مدنظر است و تاثیر الکتریکی ذرات دیگر نادیده گرفته شده است. همچنین تاثیر لایه مضاعف الکتریکی در این رابطه بیان نشده است. از نقطه نظر مکانیکی نیز، پارامتر کنوانسیون باید در نظر گرفته میشد که این کار نیز صورت نگرفته است. با برطرف کردن نواقص فوق رابطه زیر برای موبیلیته ارایه شد [۱۰]:

$$\eta = rac{2arepsilon\xi f(\kappa a)}{3\mu}$$
 . (بطه ۹

دررابطه فوق ка معکوس طول دبای است. در حالتی که ка >> 1 مقدار (f(ка) برابر ۱ و در حالتی که f(кa) مقدار (f(кa مقدار (f(кa)

$$\begin{split} w &= A \frac{EC_D}{j_0 \rho_D} (\sqrt{1 + \alpha t} - 1), \\ \alpha &= \frac{2j_0^2 k}{E} (\frac{\rho_D}{d_D}) \end{split}$$

در این رابطه *jo* دانسیته جریان الکتریکی اولیه بوده و *k* نسبت بین وزن رسوب و بارالکتریکی انتقالی است. در این رابطه «میدان الکتریکی» اعمالی «ثابت» در نظر گرفته شده است.

بر این اساس اول با توجه به دو فرض اعمال پتانسیل الكتريكي ثابت يا جريان الكتريكي ثابت در حين فرآيند می توان به روابط مختلفی رسید که ممکن است این روابط در شرایط معکوس پاسخهای صحیحی در بر نداشته باشند. دوم همچنان ابهاماتی مانند مقدار وزن رسوب تشکیل شده در مورد برخی از پارامترهای موجود مانند میدان الکتریکی در نظر گرفته شده یا مقدار جریان عبوری در روابط وجود دارد. سوم مبنا قرار دادن رابطه هاماکر و یا روابط حاصل از آن در توسعه روابط سینتیکی جدید یک فرآیند معمول است اما تلاش هایی شده است تا با استفاده از مبانی دیگری نیز روابط جدید استخراج شود، لذا در این تحقیق تلاش شده است روابط ارایه شده قبلی بررسی شده و مشخص شود کدام رابطه میتواند مبنای مناسبتری برای ایجاد یک رابطه جدید باشد و در ادامه یک رابطه سینتیکی جدید بر اساس شرایط پتانسیل الکتریکی ثابت استخراج شود. این مبنا میزان انطباق رابطه با نتایج تجربی بدست آمده در مورد وزن رسوب خواهد بود.

# شرح آزمایش

نانو پودر آلومینا با میانگین اندازه ذرات ۵۵m = 650 با ساختار کوراندوم و خلوص ./۹۹/۹ مورد استفاده قرار گرفت (US Nano Research, US3008, USA). برای ساخت سوسپانسیون و انجام فرآیند رسوب، نانو پودر آلومینا در محلول اتانول با ید (۴۰۰ ppm نسبت به پودر آلومینا) و نمکهای کلریدی منیزیم، ایتریم و لانتانیوم (به

$$R'w + (R'w_0 + d). ln\left(1 - \frac{w}{w_0}\right) + k'Et = 0$$
 . ابطه ۱۲ .  
که 'R به شکل زیر تعریف می شود:

در این رابطه م<sup>p</sup> و <sup>p</sup> م به ترتیب مقاومت الکتریکی ویژه سوسپانسیون و رسوب هستند و <sup>C</sup> چگالی رسوب است. این رابطه و روابط بعدی نیز بر پایه رابطه هاماکر بنا نهاده شدند اما بیان ژانگ و همکاران در آنها مورد توجه قرار نگرفته است.

به همین ترتیب در سال ۲۰۰۶ فراری و همکاران تغییرات هدایت الکتریکی سوسپانسیون در حین فرآیند را مورد توجه قرار دادند و تغییرات الکتریکی ایجاد شده در فرآیند را در تغییر هدایت الکتریکی خلاصه کردند. بر این اساس رابطه زیر از بازنویسی رابطه هاماکر بدست آمد [۱۲]:

$$\begin{split} \frac{\Lambda_{s,o}}{\Lambda_{s,\infty}} & \left(\frac{w}{w_0 - w}\right) + 1 = exp\left(\frac{t}{\tau_{\infty}}\right), \\ \tau_{\infty} &= \frac{V\Lambda_{s,\infty}}{f\mu I} \end{split}$$

که  $\Lambda_{s,0}$  و  $\Lambda_{s,0}$  به ترتیب هدایت الکتریکی سوسپانسیون در ابتدای فرآیند و هدایت الکتریکی محیط مایع است. در سال ۲۰۱۰ بالدیسری و همکاران [۳] در رویکری جدید به فرآیند رسوب الکتروفورتیک مبنای ایجاد یک رابطه سینتیکی برای این فرآیند را از مبنای «نفوذ – رسوب» به مبنای «انتقال جریان الکتریکی – رسوب» تغییر دادند، لذا بدون توجه به رابطه هاماکر با در نظر گرفتن یک مدار الکتریکی در حین فرآیند نحوه عبور جریان الکتریکی در این مدار را بررسی کرده و ذرات را مسئول انتقال جریان نسبتی از جرمی است که به دلیل انتقال بار الکتریکی به سمت الکترود حرکت کرده است، لذا رابطه زیر را برای میزان جرم رسوب کرده پیشنهاد کردند (*E*7):

www.SID.ir

ترتیب ۲۰۰، ۴۵۰ و ۲۰۰ (*ppm*) نسبت به پودر آلومینا با فرمول کلی *MCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O که M، y و n به تر*تیب منیزیم، ۲، ۶؛ ایتریم، ۳، ۶ و لانتانیوم، ۳، ۶ است) پراکنده شد. برای این کار ابتدا ۸۰ میلی لیتر اتانول (*Merck Millipore* خالص، ۹۹٪) در یک بشر قرار داده شد. سپس در حین هم زدن پراکنده سازها در مدت ده دقیقه اضافه شدند و محلول به مدت ده دقیقه دیگر هم زده شد. سپس میزان مورد نظر از نانو پودر آلومینا به تدریج در مدت زمان ۱۰ دقیقه به محلول اضافه شد و سوسپانسیون ۱۰ دقیقه دیگر هم زده شد. اتانول، ید و نمکها ساخت شرکت *Merck* پودر آلومینا نیز ۱۲ گرم انتخاب شد. فرآیند رسوب در پتانسیل الکتریکی ثابت ۷۰ ولت و در فاصله الکترود ۱ سانتی متر و زمان ۱۸۰۰ ثانیه انجام شد.

در هر آزمون سوسپانسیونها درست قبل از آزمایش ها تهیه شدند تا تمام شرایط یکسان باشد. قبل از قرار دادن الکترودها در سل الکتروفورتیک وزن هر الکترود به صورت دقیق اندازه گیری شد. در نهایت سوسپانسیون در داخل سل الکتروفورتیک ریخته شد و الکترودها به صورت کاملا موازی و در فاصله مورد نظر قرار داده شدند. با شروع فرآیند ولتاژ مورد نظر به دو الکترود وارد شد و با تمام زمان مورد نظر (۳۰ دقیقه) این ولتاژ قطع گردید و بلافاصله الکترودها از سل الکتروفورتیک خارج شدند و در یک محیط در بسته به مدت ۲۴ ساعت و در دمای محیط نزگ نزن انتخاب شد. هر دو الکترود در اسید نیتریک ۱ مولار چربی زدایی شده و با آب یون زدایی شده و استون شسته شدند. مساحت سطح در معرض الکترودها ۵ میلی متر مربع بود.

در فرآیند آزمایش تمهیداتی در نظر گرفته شد تا وزن رسوب و جریان الکتریکی اعمالی به صورت آن لاین در تمام مدت آزمایش (۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه) ثبت گردد. برای این کار از یک ترازوی ۴ رقم اعشار ساخت شرکت Sartorius

مدل ED224S و کیت دانسیته YDK01LP استفاده شد. الکترود رسوب به کیت دانسیته متصل گردید و تغییرات وزن آن (نسبت به وزن اولیه) ثبت شد. جریان الکتریکی نیز با استفاده از یک آمپرمتر ثبت گردید. تعداد نقاط ثبت شده در هر ثانیه در مورد وزن، ۵ نقطه و در مورد جریان، ۲ نقطه بود. شماتیک تجهیزات انجام آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. شماتیک تجهیزات رسوب الکتروفورتیک و ثبت آن. در نهایت از یک روش عددی برای بررسی نتایج بدست آمده استفاده شد. برای این کار ابتدا اطلاعات وزن ثبت شده رسوب در مدت زمان ۵۰ ثانیه (به همین ترتیب ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانیه) اول فرآیند در رابطه ها قرار داده شده و ثوابت هر رابطه با استفاده از حل عددی آن تخمین زده شده است. سپس این ثوابت در رابطه قرار داده شده است و نمودار زمان – تغییرات وزن رسوب رسم گردیده است. در روابطی که امکان رسم این نمودارها وجود نداشت اختلاف وزن رسوب در آزمایش نسبت به وزن رسوب در رابطه رسم گردید. برای مشخص کردن رابطه بکار رفته در هر نمودار از کد ذکر شده در مقدمه استفاده شد.

نتايج و بحث

شکل ۲ رابطه بین وزن رسوب و زمان و آنچه که با استفاده از روابط پیش بینی می شود را نشان می دهد. خط پر وزن ثبت شده در آزمایش است و خطوط P1 تا P4 بر اساس

محاسبات بدست آمدهاند. در شکل ۲ الف از رابطه هاماکر (E1) استفاده شده است. این رابطه را میتوان به شکل w $k = \mu C_0 EA$  ساده کرد که بر اساس آنچه ذکر شد (E2) است که در شکل ۲ ب نیز رابطه سارکار و نیکلسون (E2) است که در آن ۲ مند (E2) است که در شرایط میدان ثابت بدست آمده است. شکل ۲ ج نیز رابطه ما و چنگ (E3) است که آمده است. در اساس فرض میدان ثابت بدست آمده است. در نهایت از رابطه  $t' = k \cdot ex$  در آن  $(I - w/w_0) = -kt$ نهایت از رابطه  $t' = k \cdot ex$  در آن  $(I - w/w_0) = k \cdot ex$ استفاده شد که نتایج در شکل ۲ د آمده است. وزن رسوب

نهایی بعد از ۱۸۰۰ ثانیه به ۳/۵۷ گرم رسیده است. در دو رابطه اول پیش بینی ها در ابتدا کمتر و در نهایت بیشتر از مقادیر واقعی رسوب هستند. برای اینکه مشخص شود هر کدام از پیش بینی ها چه مقدار با مقادیر واقعی اختلاف دارند رابطه Measurel – W Predicted رسم گردید. این اختلاف ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به محور عمودی، مشخص می شود که بیشترین اختلاف در رابطه EI وجود دارد. شکل ۲ الف اختلاف وزن زیادی را نشان می دهد که در مقالات متعددی نیز به این موضوع اشاره شده است [۱۴].



شکل ۲. تغییرات وزن رسوب با گذشت زمان در مدت زمان ۱۸۰۰ ثانیه (خط پر) در مقایسه با مقادیر پیش بینی بر اساس روابط سینتیکی موجود، الف) رابطه هاماکر (w=kt)، ب) رابطه ژانگ و همکاران (exp (-kt)) ج) رابطه سارکار و نیکلسون (exp (-kit)) و د) رابطه ما و چنگ (-exp 1)t (k. (exp(i/io)-1)t) برای بدست آوردن مقادیر پیش بینی با استفاده از حل عددی روابط موجود با توجه به اطلاعات ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانیه اول (به ترتیب خط P1، P2، P2 و P4) فرایند ثوابت رابطه بدست آمده و سپس با استفاده از این مقادیر رابطه برون یابی شده است. در رابطه سارکار و نیکلسون (شکل ۳ ب) این اختلافها – ج دو نکته مهم وجود دارد اول اینکه بر خلاف سه شکل خیلی کمتر شده اما همچنان بسیار زیاد است. در شکل ۳ دیگر دو نقطه ماکزیمم در ابتدای نمودارها دیده می شود

بیشتری نسبت به بقیه پیشبینیها دارد در صورتی که در سه شکل دیگر این پیشبینی در زمان ۱۸۰۰ ثانیه اختلاف کمتری را با مقادیر واقعی دارد. در سه پیشبینی P1، P2 و P3 مقادیر تا ۳۵۰ ثانیه انطباق بسیار خوبی بر یکدیگر دارد. یعنی بر اساس پیشبینیهای این رابطه، تغییرات وزن در ابتدای فرآیند حالت افزایش و کاهش خواهد داشت. همانطور که در شکل ۲ – ج هم دیده می شود *P1، 22 و P3* تقریبا بر هم منطبق هستند. دوم اینکه در زمانهای ابتدایی، پیشبینی بر اساس زمان ۱۸۰۰ ثانیه اختلافهای



شکل ۳. اختلاف بین تغییرات وزن رسوب با گذشت زمان در مدت زمان ۱۸۰۰ ثانیه (خط پر) در مقایسه با مقادیر پیشربینی بر اساس روابط سینتیکی موجود، الف) رابطه هاماکر (*w=kt)، ب*) رابطه ژانگ و همکاران (*(exp (-kt)) ج) رابطه سارکار و نیکلسون ((exp (-kit)) و د) رابطه ما و چنگ (t)(<i>-(exp(i/io)-1)*) برای بدست آوردن مقادیر پیشربینی با استفاده از حل عددی روابط موجود با توجه به اطلاعات ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانیه اول (به ترتیب خط *P1، P2، P3 و P4*) فرایند ثوابت رابطه بدست آمده و سپس با استفاده از این مقادیر رابطه برونیابی شده است و در نهایت افتار این مقادیر رابطه برونیابی شده است و در معاد رابطه بدست آمده و سپس با استفاده از این مقادیر رابطه برونیابی شده است و در

یعنی با پیش بینی بر اساس مقادیر ۵۰ ثانیه اول می توان تا ۳۵۰ ثانیه را به خوبی پیش بینی کرد، لذا با فرض k' = kit در این رابطه نتایج ثابتی در زمان های ابتدایی بدست می آید که نشان می دهد نوع تغییرات رسوب در این زمان در فرضیات اثبات رابطه دخیل شده است.

در واقع می توان گفت در این رابطه با ورود جریان الکتریکی به رابطه E2 انطباق بهتری بین نتایج آزمایش و نتایج پیش بینیها دیده می شود. پس می توان نتیجه گرفت روابطی که جریان الکتریکی لحظه ای در آنها وجود دارد می توانند نتایج را بهتر پیش بینی کنند. قابل ذکر است که با افزایش زمان رسوب، اختلاف به شدت زیاد شده است و تا حدود ۱ گرم نیز می رسد.

در شکل ۳ – د کمترین اختلافها بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینیها مشاهده می شود و *P1* و *P2* بین دو مقدار *P3* و *P4* قرار دارند. یعنی پیش بینی بر اساس زمانهای کم و یا زمانهای طولانی با استفاده از این رابطه دچار خطای زیادی است. در این رابطه نیز جریان الکتریکی وارد رابطه شده است اما اختلاف بعد از ۵۰ ثانیه اول زیاد می شود. اختلاف این رابطه با رابطه *E3* در وجود *i*0 در این رابطه است. همین موضوع سبب اختلاف با شرایط واقعی در این رابطه شده است. اما توانسته است مقادیر نهایی رسوب (بعد از ۱۸۰۰ ثانیه) را بهتر پیش بینی کند.

با توجه به این توضیحات اول بین این چهار رابطه روابط E3 و E4 انطباق بهتری بر نتایج آزمایشها دارند و رابطه E3 برای پیشبینی نتایج در زمانهای متوسط (مشخصا در این آزمایش ۳۵۰ ثانیه) بهتر از سه رابطه دیگر عمل میکند. این رابطه در زمانهای طولانی عملکرد خوبی ندارد. اما رابطه E4 هرچند در زمانهای متوسط نتایج بسیار خوبی ندارد اما نتایج زمانهای طولانی را بهتر پیشبینی میکند.



شکل ۴. اختلاف بین مقادیر پیش بینی شده در روابط E5 (الف)، E6
 ۲۵۰ (۹) و E7 (ج) با مقادیر بدست آمده از آزمایش در ۵۰ (P1)، ۲۵۰ (ب) و ۱۸۰۰ (P4) ثانیه اول.

در شکل ۴ – الف رابطه مقاومتی سارکار و نیکلسون مبنای محاسبه قرار گرفته است. در این شکلها مقادیر مثبت اختلاف نشان دهنده پیش بینی کمتر رابطه نسبت به مقادیر آزمایش است و مقادیر منفی نشان دهنده مقادیر کمتر در آزمایش نسبت به مقادیر پیش بینی است، لذا رابطه سارکار و نیکلسون در نهایت مقادیری بیشتر از مقادیر واقعی پیش بینی می کند.

این رابطه یک رابطه بر اساس مقاومت الکتریکی رسوب پیشنهاد می دهد و برای شرایط پتانسیل الکتریکی ثابت توسعه یافته است. در این رابطه پتانسیل الکتریکی دو سر سوسپانسیون به وسیله معادل قرار دادن مقاومت الکتریکی رسوب بعلاوه مقاومت الکتریکی سوسپانسیون با یک مقاومت الکتریکی معادل (طول بیشتری از سوسپانسیون مقاومت الکتریکی معادل) جایگزین شده است. رابطه ۱۶.  $L_{equi} = L + L_{dep} (R_r - 1)$ 

که L فاصله بین دو الکترود و L<sub>dep</sub> ضخامت رسوب، R<sub>r</sub> نسبت مقاومت رسوب نسیون نسبت مقاومت رسوب به مقاومت الکتریکی سوسپانسیون است.

از آنجایی که رسوب (سوسپانسیون بسیار غلیظ) و سوسپانسیون هردو جزو رساناهای غیر اهمی هستند اساس وجود یک رابطه اهمی برای مقاومت الکتریکی آنها دچار اشکال است. در سوسپانسیونهای رقیق رابطه زیر برای مقاومت الکتریکی توسعه یافته است [10]:

$$\frac{\rho}{\rho_{\infty}} = \frac{1 - \varphi_c}{1 + \frac{\varphi_c}{2}}$$
 (v)

که  $\varphi_c$  برابر است با <sup>3</sup> (*a/c*) که *a* شعاع ذرات داخل سوسپانسیون بدون در نظر گرفتن ضخامت لایه دوگانه الکتریکی و *c* شعاع موثر ذره (فاصله مرکز یک ذره تا ذره دیگر تقسیم بر دو) است. در سوسپانسیونهای غلیظ نیز رابطه بسیار پیچیدهتر است [16].

هرچه سوسپانسیون غلیظتر باشد شعاع معادل ذره (c) کمتر خواهد شد. پس مقاومت الکتریکی سوسپانسیون به غلظت وابسته بوده و در طول فرآیند ثابت نیست. بنابراین باید Rr (t) در رابطه سارکار و نیکلسون به صورت (kr (t) تعریف می شد.

نکته دوم تغییرات چگالی رسوب در حین رسوب است. با توجه به نتایج بدست آمده چگالی رسوب در زمانهای اولیه فرآیند (به دلیل پتانسیل الکتریکی بالاتر در حین رسوب) بالاتر از زمانهای انتهایی فرآیند است. نمونههای رسوب بدست آمده در زمان ۲۵۰ ثانیه گاهی تا ۱۰ درصد دانسیته نسبی بالاتری از رسوب بدست آمده در زمان ۴۵۰ ثانیه دارند [۱۶]، لذا در فرض مساله توسط سارکار و نیکلسون که 2q / (t) = w(t) باید q به صورت p(t)تعریف شود که در نهایت انتگرال استفاده شده در فرآیند استخراج رابطه بسیار پیچیده خواهد شد.

برای رسم نمودارهای شکل ۴ ب، رابطه فراری و همکاران به شیوهای متفاوت بازنویسی شده است؛ همانطور که بیان شد، رابطه فراری و همکاران با دو فرض اساسی توسعه پیدا کرده است اول اینکه فرآیند در شرایط جریان الکتریکی ثابت اتفاق بیفتد دوم اینکه پتانسیل الکتریکی با جریان الکتریکی رابطه خطی دارد (سوسپانسیون اهمیک است) [۱۲]. همانطور که اشاره شد مورد دوم تقریبا در تمامی سوسپانسیونها نامعتبر است. در مورد نکته اول، آزمایشهای این تحقیق در پتانسیل الکتریکی ثابت انجام مدار در پیش فرض فراری و همکاران) با i (جریان الکتریکی لحظهای مدار) پاسخها به مقادیر حاصل از آزمایش نزدیک شده است. یعنی میتوان رابطه جریان ثابت فراری و همکاران را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_0}\right) = \frac{j}{\tau'_0} (1 - \frac{w}{w_0}) (1 + \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - 1\right) \frac{w}{w_0})$$

نکته دیگری که در شکل ۴ – ب وجود دارد این است که پیش بینی بر اساس نتایج زمان های طولانی تر، منجر به نتایج دقیق تر شده است و تغییرات خط P4 نسبت به محور صفر بسیار کم است. البته این اختلاف در زمان های کم قابل توجه است اما در زمان های طولانی مجموع اختلاف کمتر از زمان های کوتاه است. برای درک بهتر این تغییرات مقدار  $\mu$  محاسبه شده در زمان های مختلف بر حسب زمان در شکل ۶ رسم گردید. همانطور که دیده می شود تغییرات  $\mu$ در حدود ۳۵۰ ثانیه اول به شدت زیاد است و بعد از این زمان تغییرات بسیار جزیی می شود به شکلی که اختلاف در زمان تغییرات بسیار جزی می شود به شکلی که اختلاف در اختلاف در زمان های ۲۰۰ ثانیه است.

$$\tau' = \tau \times j = \frac{w_0}{\mu \rho C_0}$$
 رابطه ۱۹

که j دانسیته جریان عبوری از سل است. با انتگرالگیری از این رابطه خواهیم داشت (E6):

$$ln\left(1-\frac{w}{w_{0}}\right) = -ln\left(1+\frac{\rho_{0}}{\rho_{\infty}}\left(exp\left(\frac{-ti}{\tau'_{\infty}}\right)-1\right)\right)$$

جزییات این اثبات در پیوست ۱ بیان شده است. از آنجایی که در آزمایشها ۵٫۵٫۵٫۵٫۵٫۵ مشخص هستند و تنها  $\mu$  مجهول است اگر رابطه بالا به صورت زیر ساده شود:  $\mu + \frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(exp\left(\frac{-tj}{\tau'_\infty}\right) - 1\right) = \frac{1}{1 - \frac{W}{W_0}}$   $\rightarrow 1 - \frac{W}{W_0}$   $+ \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \cdot \left(\frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(exp\left(\frac{-tj}{\tau'_\infty}\right) - 1\right)\right)$  = 1  $\rightarrow \frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(exp\left(\frac{-tj}{\tau'_\infty}\right) - 1\right) = -1 \rightarrow$  $c_1$  در نهایت خواهیم داشت:

$$exp\left(\frac{-tj}{{\tau'}_{\infty}}\right) = 1 - \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0}$$
 ۲۲ رابطه ۲۲

اگر مقادیر مربوط به ∞r در رابطه ۲۲ جایگذاری شود با داشتن جریان الکتریکی در هر لحظه میتوان تحرک الکتروفورتیک در همان لحظه را بدست آورد:

$$\mu = \left( ln \left( 1 - \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} \right) \right) \left( \frac{w_0}{\rho_{\infty} C_0} \right) \left( \frac{-1}{tj} \right) \qquad \text{ for all } j \in \mathbb{N}$$

با حل عددی رابطه ۲۳ مقدار μ بدست آمده و در رابطه ۲۰ قرار داده شده است. در نمودارهای مختلف این عدد از اطلاعات مربوط به ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانیه اول بدست آمد و در رابطه قرار داده شد و سپس مقدار w محاسبه شد و با w حاصل از آزمایش مقایسه گردید. شکل ۴ – ب اختلاف پیشبینیها بین رابطه بازنویسی شده فراری و همکاران و مقادیر بدست آمده در فرآیند آزمایش را نشان میدهد. در این شکل محور عمودی کمترین

www.SID.ir



شکل ۵. تغییرات رابطه اصلاح شده فراری و همکاران با جزییات بیشتر بر اساس تقریب مقادیر ثابت در زمان های ۵۰ (P1)، ۲۵۰ (P2)، ۵۰۰ (P3)، ۵۰۰ (P4)، ۹۰۰ (P6) و ۱۸۰۰ (P4) ثانیه اول فرآیند و برونیابی رابطه با استفاده از این مقادیر تا ۱۸۰۰ ثانیه. جزييات دقيق تر در الف) ٥٠ ثانيه اول، ب) در ٣٥٠ ثانيه اول و ج) ۱۸۰۰ ثانیه.

Time (s)

الکتروفورتیک ثابت در نظر گرفته شده است اختلافهای همچنین عدم تغییرات شدید در زمانهای طولانی باعث شده است تغییرات در مقادیر پیش بینی نیز در زمانهای طولانی نتایج بهتری در بر داشته باشد. در نهایت ثابت شد که با تغییراتی که در این رابطه می توان ايجاد كرد مي توان آن را براي شرايط يتانسيل الكتريكي با دقت در شکل ۴ ب و شکل ۳ ج واضح است که ورود جريان الكتريكي مدار به روابط سبب ميشود كه پیشبینیهای اولیه بر اساس ثانیههای ابتدایی و تعمیم به ثانيههاي بعدي بسيار خوب انجام شود پس نكته بسيار مهم اين است كه تغييرات سل رسوب (هدايت الكتريكي سوسپانسیون، مقاومت الکتریکی رسوب، تغییرات غلظت و ويسكوزيته) را مي توان با استفاده از جريان مدار الكتريكي وارد روابط کرد به ویژه روابطی که بر اساس فرض پتانسیل



شکل ۶. تغییرات تحرک الکتروفورتیک بر حسب زمان با استفاده از رابطه ۲۳. زمان ۵۰ ثانیه اول و ۵۰ تا ۲۵۰ ثانیه اول به صورت جداگانه رسم شده است. تغییرات در ۵۰ ثانیه اول تقریباً ۱۴ برابر تغییرات در ۲۰۰ ثانیه بعدی است.

1800

P5

PI

300

250

رابطه بالدیسری و همکاران نیز در شکل ۴ ج مورد بررسی قرار گرفته است. اختلاف بسیار زیاد بین مقادیر پیش بینی و مقادیر واقعی نشان میدهد تنها در نظر گرفتن عامل جریان الکتریکی مهم نبوده و هندسه در نظر گرفته شده نیز عامل مهم دیگری است که باید به درستی در نظر گرفته شود، لذا هرچند این رابطه رویکرد جدیدی به فرآیند رسوب الکتروفورتیک داشته، اما نمیتواند مبنای محاسبه مناسبی برای وزن رسوب نهایی باشد.

## نتيجه گيري

یک مدل مقاومتی با وارد کردن جریان الکتریکی مدار بیان شد تا سینتیک رسوب را در تستهای طولانی مدت توضیح دهد. این مدل، تغییرات وزن به ازای واحد سطح را با زمان رسوب پیش بینی می کند بنحوی که با استفاده از اطلاعات ثانیههای اول آزمایش می توان حداقل تا زمانهای ۰۰۵ ثانیه را دقیقا پیش بینی کرده و همچنین با استفاده از این اطلاعات وزن نهایی رسوب را با دقت بسیار بالایی بدست آورد. این مدل نشان داد که با ثبت جریان لحظه ای مدار شرایط الکتریکی سوسپانسیون و رسوب به خوبی در مدل وارد می شود. این مدل شامل مدلهای هاماکر، سارکار و نیکلسون و فراری و همکاران در زمانهای کوتاه است.

$$w = \mu j \rho C t$$
  
 $w = \frac{w_0}{C_0} (C_0 - C) \rightarrow \frac{w C_0}{w_0} = C_0 - C \rightarrow$   
 $C = C_0 \left(1 - \frac{w}{w_0}\right)$   
 $w = \mu j \rho \left(C_0 \left(1 - \frac{w}{w_0}\right)\right) t$   
 $w = \mu j \rho \left(C_0 \left(1 - \frac{w}{w_0}\right)\right) t$   
 $v = u c$  مشتق گیری  
 $d dt \left(\frac{w}{w_0}\right) = \frac{\mu j \rho C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0}\right)$ 

www.SID.ir

با توجه به فرض فراری و همکاران
$$ho=
ho_{\infty}-(
ho_{\infty}-
ho_{0})rac{C}{C_{0}}$$
با حابگذاری در بابطه بالا

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_{0}}\right) = \frac{\mu j C_{0}}{w_{0}} \left(1 - \frac{w}{w_{0}}\right) \left(\rho_{\infty} - (\rho_{\infty} - \rho_{0}) \frac{C}{C_{0}}\right) = \frac{\mu j C_{0}}{w_{0}} \left(1 - \frac{w}{w_{0}}\right) \left(\rho_{\infty} - \rho_{\infty} \frac{C}{C_{0}} + \rho_{0} \frac{C}{C_{0}}\right) = \frac{\mu j \rho_{0} C_{0}}{w_{0}} \left(1 - \frac{w}{w_{0}}\right) \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_{0}} - \frac{\rho_{\infty}}{\rho_{0}} \frac{C}{C_{0}} + \frac{C}{C_{0}}\right) = \frac{\mu j \rho_{0} C_{0}}{w_{0}} \left(1 - \frac{w}{w_{0}}\right) \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_{0}} \left(1 - \frac{C}{C_{0}}\right) + \frac{C}{C_{0}}\right)$$

$$w = \frac{w_{0}}{C_{0}} (C_{0} - C) \rightarrow \frac{w}{w_{0}} = 1 - \frac{C}{C_{0}} \rightarrow 1 - \frac{w}{w_{0}} = \frac{C}{C_{0}}$$

$$U(z)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{w}{w_{0}}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{w}{w_{0}}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{w}{w_{0}}\right)\left(1 - \frac{w}{w_{0}}\right)\left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_{0}}\frac{w}{w_{0}} + 1 - \frac{w}{w_{0}}\right) = \frac{d}{dt}\left(1 - \frac{w}{w_{0}}\right)\left(\frac{w}{w_{0}}\left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_{0}} - 1\right) + 1\right)$$

$$\tau' = \frac{w_{0}}{\mu C_{0}\rho_{0}}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{w}{\omega_{0}}\right) = \frac{j}{2}\left(1 - \frac{w}{\omega_{0}}\right)\left(\frac{w}{\omega_{0}}\left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_{0}} - 1\right) + 1\right)$$

$$dt \left(w_{0}\right)^{-} \tau_{0}^{\prime} \left(1 - w_{0}\right) \left(w_{0}\left(\rho_{0} - 1\right)^{\prime} + 1\right)$$

$$H = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{0}}{\rho_{\infty}} \left(exp\left(\frac{1}{\tau_{\infty}}\right) - 1\right)}$$

$$e c c is justified by the second se$$

1. F. F. Reuss, Notice sur un nouvel effet de l'électricité galvanique, Mém. Société Nat. Moscou., 2 (1809) 327–330.

مراجع

 E. Harsanyi, Method of coating radiant bodies, US Patent, (1933) Patent No. 1897902.
 H. C. Hamaker, Formation of a deposit by electrophoresis, Trans. Faraday Soc., 35 (1940) 279–287. parameters on pore size distribution of doped nano alumina plates, Ceram. - Silik., 60(2016)299–307. 4. J. Andrews, A. Collins, D. Cornish, J. Dracass, *The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition, Proc. Br. Ceram. Soc*, 2(1969)211–229.

5. P. Amrollahi, J. Krasinski, R. Vaidyanathan, L. Tayebi, D. Vashaee, *Electrophoretic Deposition (EPD): Fundamentals and Applications from Nano- to Microscale Structures, Handbook of Nanoelectrochemistry*, 1(2016)561–591.

6. Z. Zhang, Y. Huang, Z. Jiang, *Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media, J. Am. Ceram. Soc.*, 77(1994)1946–1949.

7. P. Sarkar, P. S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, J. Am. Ceram. Soc.,* 79(1996)1987–2002.

8. G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest, *A Mathematical Description of the Kinetics of the Electrophoretic Deposition Process for Al2O3-Based Suspensions, J. Am. Ceram. Soc.*, 88(2005)2036–2039.

9. J. P. D. Plessis, J. H. Masliyah, *Mathematical* modelling of flow through consolidated isotropic porous media, Transp. Porous Media, 3(1988)145–161.

10. R. E. Kornbrekke, I. D. Morrison, T. Oja, *Electrophoretic mobility measurements in low conductivity media, Langmuir,* 8(1992)1211–1217.

11. J. Ma, W. Cheng, *Electrophoretic Deposition of Lead Zirconate Titanate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc.*, 85(2004)1735–1737.

12. B. Ferrari, R. Moreno, J. A. Cuesta, A Resistivity Model for Electrophoretic Deposition, Key Engineering Materials, 314(2006)175–180.

13. C. Baldisserri, D. Gardini, C. Galassi, An analysis of current transients during electrophoretic deposition (EPD) from colloidal TiO2 suspensions, J. Colloid Interface Sci., 347(2010)102–111.

14. G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest, Influence of the suspension composition on the electric field and deposition rate during electrophoretic deposition, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., 245(2004)35–39. 15. H. Ohshima, Electrical Conductivity of a Concentrated Suspension of Soft Particles, J. Colloid Interface Sci., 229(2000)307–309.

16. M. Milani, S. M. Zahraee, S. M. Mirkazemi, Influence of electrophoretic deposition