

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

مصطفی میلانی، سید محمد زهرایی

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

سید محمد میرکاظمی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(دریافت مقاله ۹۵/۰۸/۲۹ - پذیرش مقاله : ۹۵/۱۰/۱۵)

چکیده

فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریتیک (EPD) به عنوان یک فرآیند سریع در شکل‌دهی سرامیک‌ها توجهات زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است و روابط سینتیکی زیادی از سال ۱۹۴۰ تلاش کرده‌اند تا بازده این فرآیند را پیش‌بینی 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 مجموعه‌ای از فرضیات در توسعه هر رابطه شده است. در تمام این تلاش‌ها صحنه‌گذاری روابط بدست آمده بر اساس یک سری آزمون‌های رسوب نشانی با فواصل زمانی معین انجام شده است (به صورت غیر بر خط یا Off line). با توسعه سیستم‌های جدید می‌توان این آزمون‌ها 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 می‌شود تغییرات در زمان‌های طولانی نادیده گرفته شود. در این بین روابطی که بر اساس دخالت دادن جریان الکتریکی مدار توسعه پیدا کرده‌اند از خطای کمتری برخوردار خواهند بود. دلیل این موضوع نیز حساسیت فرآیند رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک به تغییرات میدان الکتریکی در داخل سوسپنسیون است که محرک اصلی فرآیند رسوب نشانی است در نهایت مشخص شد با در نظر گرفتن جریان الکتریکی لحظه‌ای مدار و وارد کردن آن در رابطه بیان شده توسط فراری و همکاران می‌توان رابطه سینتیکی جدیدی را مطرح کرد که در هر دو شرایط پتانسیل الکتریکی ثابت و جریان الکتریکی ثابت صادق باشد و از آن‌ها کلیدی: رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک، سینتیک، نانو آلومینا، میدان الکتریکی ثابت، جریان الکتریکی ثابت.

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 electrical current of cell in the equation of Ferrari et al. there was be a new kinetic relationship that were honest in the constant 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

بین دو الکتروود 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 ذرات 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 می‌شود ($E2$);

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

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

رابطه ۲.

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 کاربری 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 ارائه دادند. در این مدل رابطه میدان الکتریکی به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$E = \frac{i}{SA_s}$$

رابطه ۳.

در رابطه فوق A_s 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 می‌شود ($E3$):

$$w = w_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right),$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{f\mu i}{VA_s}$$

رابطه ۴.

یک پارامتر مهم که در رابطه بالا وجود دارد μ یا همان تحرک الکتروفوریتیک است که تعیین کننده سرعت ذرات

به نظر می‌رسد تحقیقات منتشر شده توسط راس اولین مشاهده‌ای است که در آن پدیده الکتروفوریتیک یا حرکت ذرات باردار توسط میدان الکتریکی گزارش شده است [۱]. بعدها در سال ۱۹۳۳ هارسانی توری 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 سرمیکی باردار شده است که در یک میدان الکتریکی بتواند بر روی یک الکتروود 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 بسیار انعطاف‌پذیر 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 هاماکر با تهیه سوسپانسیون‌های $BaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، MgO ، $MgCO_3$ ، CaF_2 و Al_2O_3 رسوب‌دهی آنها طی فرآیند الکتروفوریتیک، تاثیر شدت جریان الکتریکی و پتانسیل الکتریکی اعمال شده، غلظت‌های اولیه متفاوت و سطح الکترودهای متفاوت بر مقدار رسوب ایجاد شده بر روی الکتروود 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] ($E1$):

$$w = \frac{C\mu AE}{d} t$$

رابطه ۱.

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

هرچند در اين رابطه اصلاحاتي نسبت به روابط قبلي انجام شده است اما همچنان تحرك به ثوابتي مربوط شده است كه در حين تغيير غلظت سوسپانسيون تغيير مي كند. مواردی مانند ويسكوزيته و طول دبای از اين جمله هستند. اصلاح ديگري كه بر روي رابطه ژانگ و همكاران انجام شده است در سال ۲۰۰۴ توسط ما و چنگ بيان شده است [۱۱]. اين محققين با توجه به اطلاعات تجربی بدست آمده ثابت k در رابطه ژانگ و همكاران را به صورت تابعی از جريان الكتريکی بازنویسی كردند. در اين حالت با بدست آوردن اين ثابت (k_0) به صورت حل عددی در يك جريان الكتريکی اعمالی (i_0) می توان ثابت k در جريانهای الكتريکی ديگر (i) را نیز بدست آورد. در اين حالت رابطه بين k_0 و k به صورت زیر بيان شد:

$$k = k_0(e^{\frac{i}{i_0}} - 1) \quad \text{رابطه ۱۰.}$$

با توجه به اين حالت می توان رابطه ژانگ و همكاران را به صورت زیر بازنویسی کرد (E4):

$$w = w_0 \left(1 - \exp \left(-t \cdot k_0 \left(\exp \frac{i}{i_0} - 1 \right) \right) \right) \quad \text{رابطه ۱۱.}$$

مبنای تمام روابط ارايه شده در بالا در مرحله اول رابطه هاماکر بوده و در مرحله بعدی بيان ژانگ و همكاران از اين رابطه مورد توجه قرار گرفته است. البته در رابطه ارايه شده توسط ژانگ و همكاران و اصلاحات ساركار و نیکلسون و یا آنی و همكاران مقدار «میدان الكتريکی» در طول فرآیند «ثابت» فرض شده است، اما در رابطه ارايه شده توسط ما و چنگ اين رابطه در حالت «جریان الكتريکی ثابت» نیز، بسط داده شده است.

در بررسی های بیشتر مشخص شد كه در طول فرآیند با ایجاد رسوب، مقدار میدان الكتريکی دو سر سوسپانسيون کاهش می يابد، لذا ساركار و نیکلسون به دنبال نشان دادن وابستگی میدان الكتريکی به رسوب ایجاد شده، رابطه زیر را ارايه دادند [۷] (E5):

در سوسپانسيون است. ساده ترين روش موجود جهت محاسبه اين پارامتر از طريق موازنه نیروی الكترواستاتيکی و نیروی درگ است [۹]. نیروی الكتريکی وارد بر ذره باردار Q_s و تحت میدان الكتريکی E به صورت زیر است:

$$F_E = Q_s E \quad \text{رابطه ۵.}$$

و نیروی درگ وارده به ذره ای به شعاع a و سرعت U در محلولی به ويسكوزيته μ به شرح زیر است:

$$F_H = 6\pi\mu a U \quad \text{رابطه ۶.}$$

از طريق مساوی قرار دادن دو نیروی فوق سرعت ذره به شرح زیر به دست می آید:

$$U = \frac{Q_s E}{6\pi\mu a} \quad \text{رابطه ۷.}$$

كه طبق تعريف تحرك مقدار آن از رابطه زیر به دست می آید:

$$\eta = \frac{U}{E} = \frac{Q_s}{6\pi\mu a} \quad \text{رابطه ۸.}$$

رابطه فوق به دلایلی از دقت بالایی برخوردار نیست، زیرا در اين رابطه تنها يك ذره مدنظر است و تاثیر الكتريکی ذرات ديگر نادیده گرفته شده است. همچنین تاثیر لايه مضاعف الكتريکی در اين رابطه بيان نشده است. از نقطه نظر مکانیکی نیز، پارامتر کنوانسيون باید در نظر گرفته می شد كه اين كار نیز صورت نگرفته است. با برطرف كردن نواقص فوق رابطه زیر برای موبيليته ارايه شد [۱۰]:

$$\eta = \frac{2\varepsilon\xi f(\kappa a)}{3\mu} \quad \text{رابطه ۹.}$$

در رابطه فوق κa معكوس طول دبای است. در حالتی كه $\kappa a \ll 1$ مقدار $f(\kappa a)$ برابر ۱ و در حالتی كه $\kappa a \gg 1$ مقدار $f(\kappa a)$ برابر ۱/۵ است.

$$w = A \frac{EC_D}{j_0 \rho_D} (\sqrt{1 + \alpha t} - 1),$$

$$\alpha = \frac{2j_0^2 k}{E} \left(\frac{\rho_D}{d_D} \right)$$

رابطه ۱۵.

در این رابطه j_0 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 الکتریکی ثابت یا جریان الکتریکی ثابت در حین فرآیند می‌توان 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 تلاش‌هایی شده است تا با استفاده از مبانی دیگری نیز روابط جدید استخراج شود، لذا در این تحقیق تلاش شده است روابط ارائه 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 $d_{50} = 80nm$ 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 $400 ppm$ نسبت به پودر آلومینا) و نمک‌های کلریدی منیزیم، ایتیریم و لانتانیم (به

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

رابطه ۱۲.

که R' به شکل زیر تعریف می‌شود:

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

رابطه ۱۳.

در این رابطه ρ_s و ρ_d به ترتیب مقاومت الکتریکی ویژه سوسپانسیون و رسوب هستند و C_d 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]:

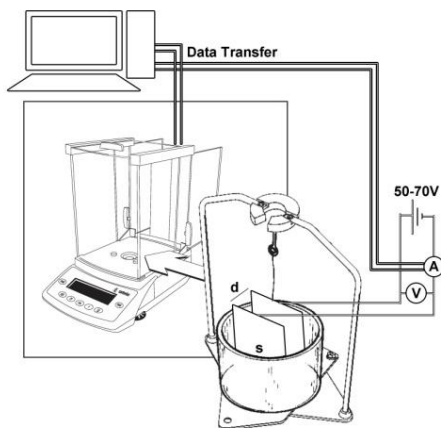
$$\frac{A_{s,0}}{A_{s,\infty}} \left(\frac{w}{w_0 - w} \right) + 1 = \exp \left(\frac{t}{\tau_{\infty}} \right),$$

$$\tau_{\infty} = \frac{VA_{s,\infty}}{f\mu l}$$

رابطه ۱۴.

که $A_{s,0}$ و $A_{s,\infty}$ به ترتیب هدایت الکتریکی سوسپانسیون در ابتدای فرآیند و هدایت الکتریکی محیط مایع است. در سال ۲۰۱۰ بالدیسری و همکاران [۱۳] در رویکردی جدید به فرآیند رسوب الکتروفوریتیک 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 الکتریکی فرض کردند. بر این اساس جرم رسوب کرده نسبتی از جرمی است که به دلیل انتقال بار الکتریکی به سمت الکتروود حرکت کرده است، لذا رابطه زیر را برای میزان جرم رسوب کرده پیشنهاد کردند (E7):

مدل ED224S و كيت دانسيته YDKO1LP استفاده شد. الكترو د رسوب به كيت دانسيته متصل گرديد و تغييرات وزن آن (نسبت به وزن اوليه) ثبت شد. جريان الكتريكي نيز با استفاده از يك آمپر متر ثبت گرديد. تعداد نقاط ثبت شده در هر ثانيه در مورد وزن، ۵ نقطه و در مورد جريان، ۲ نقطه بود. شماتيك تجهيزات انجام آزمون در شكل ۱ نشان داده شده است.



شكل ۱. شماتيك تجهيزات رسوب الكتروفورتيك و ثبت آن.

در نهايت از يك روش عددي براي بررسي نتايج بدست آمده استفاده شد. براي اين كار ابتدا اطلاعات وزن ثبت شده رسوب در مدت زمان ۵۰ ثانيه (به همين ترتيب ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانيه) اول فرآيند در رابطه ها قرار داده شده و ثوابت هر رابطه با استفاده از حل عددي آن تخمين زده شده است. سپس اين ثوابت در رابطه قرار داده شده است و نمودار زمان - تغييرات وزن رسوب رسم گرديده است. در روابطي كه امكان رسم اين نمودارها وجود نداشت اختلاف وزن رسوب در آزمون نسبت به وزن رسوب در رابطه رسم گرديد. براي مشخص كردن رابطه بكار رفته در هر نمودار از كد ذكر شده در مقدمه استفاده شد.

نتايج و بحث

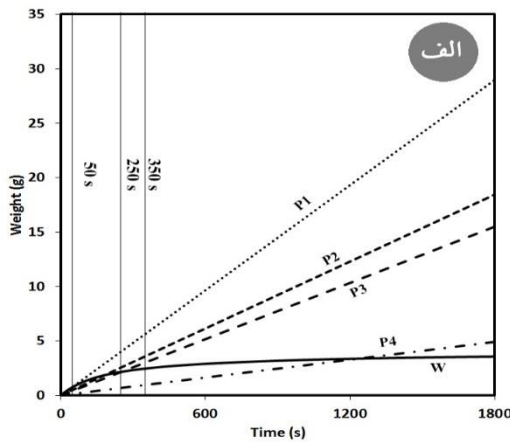
شكل ۲ رابطه بين وزن رسوب و زمان و آنچه كه با استفاده از روابط پيش بيني مي شود را نشان مي دهد. خط پر وزن ثبت شده در آزمون است و خطوط PI تا P4 بر اساس

ترتيب ۳۰۰، ۴۵۰ و ۲۰۰ (ppm) نسبت به پودر آلومينا با فرمول كلي $MCl_n \cdot nH_2O$ كه M و n به ترتيب منيزيم، ۲، ۶؛ ايتريم، ۳، ۶ و لانتانيم، ۳، ۶ است) پراكنده شد. براي اين كار ابتدا ۸۰ ميلي ليتر اتانول (Merck Millipore، خالص، ۹۹٪) در يك بشر قرار داده شد. سپس در حين هم زدن پراكنده سازها در مدت ده دقيقه اضافه شدند و محلول به مدت ده دقيقه ديگر هم زده شد. سپس ميزان مورد نظر از نانو پودر آلومينا به تدريج در مدت زمان ۱۰ دقيقه به محلول اضافه شد و سوسپانسيون ۱۰ دقيقه ديگر هم زده شد. اتانول، يد و نمكها ساخت شركت Merck Millipore و با خلوص ۹۹/۹ درصد انتخاب شدند. مقادير پودر آلومينا نيز ۱۲ گرم انتخاب شد. فرآيند رسوب در پتانسيل الكتريكي ثابت ۷۰ ولت و در فاصله الكترو د سانتي متر و زمان ۱۸۰۰ ثانيه انجام شد.

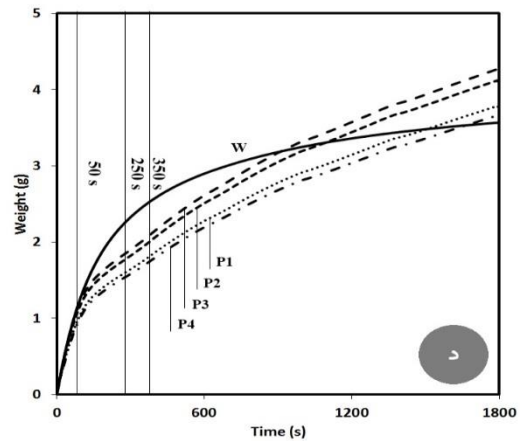
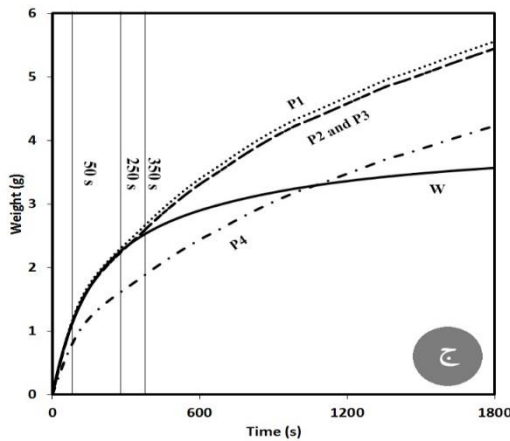
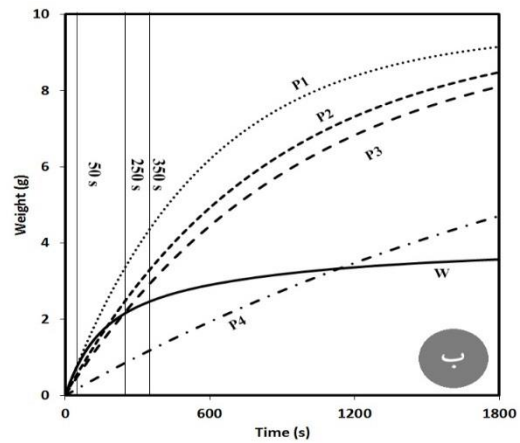
در هر آزمون سوسپانسيون ها درست قبل از آزمون ها تهيه شدند تا تمام شرايط يكسان باشد. قبل از قرار دادن الكترو دها در سل الكتروفورتيك وزن هر الكترو د به صورت دقيق اندازه گيري شد. در نهايت سوسپانسيون در داخل سل الكتروفورتيك ريخته شد و الكترو دها به صورت كاملا موازي و در فاصله مورد نظر قرار داده شدند. با شروع فرآيند ولتاژ مورد نظر به دو الكترو د وارد شد و با اتمام زمان مورد نظر (۳۰ دقيقه) اين ولتاژ قطع گرديد و بلافاصله الكترو دها از سل الكتروفورتيك خارج شدند و در يك محيط در بسته به مدت ۲۴ ساعت و در دماي محيط خشك شدند. جنس كاتد از تيتانيوم و جنس آند از فولاد زنگ نزن انتخاب شد. هر دو الكترو د در اسيد نيتريك ۱ مولار چربي زدائي شده و با آب يون زدائي شده و استون شسته شدند. مساحت سطح در معرض الكترو دها ۸۷۵ ميلي متر مربع بود.

در فرآيند آزمون تهيداتي در نظر گرفته شد تا وزن رسوب و جريان الكتريكي عمالي به صورت آن لايين در تمام مدت آزمون (۰ تا ۱۸۰۰ ثانيه) ثبت گردد. براي اين كار از يك ترازوي ۴ رقم اعشار ساخت شركت Sartorius

نهایی بعد از ۱۸۰۰ ثانیه به ۳/۵۷ گرم رسیده است. در دو رابطه اول پیش‌بینی‌ها در ابتدا کمتر و در نهایت بیشتر از مقادیر واقعی رسوب هستند. برای اینکه مشخص شود هر کدام از پیش‌بینی‌ها چه مقدار با مقادیر واقعی اختلاف دارند رابطه $W_{Measured} - W_{Predicted}$ رسم گردید. این اختلاف‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به محور عمودی، مشخص می‌شود که بیشترین اختلاف در رابطه EI وجود دارد. شکل ۲ الف اختلاف وزن زیادی را نشان می‌دهد که در مقالات متعددی نیز به این موضوع اشاره شده است [۱۴].



محاسبات بدست آمده‌اند. در شکل ۲ الف از رابطه هاماکر (EI) استفاده شده است. این رابطه را می‌توان به شکل $w = kt$ ساده کرد که بر اساس آنچه ذکر شد $k = \mu C_0 EA$. شکل ۲ ب نیز رابطه سارکار و نیکلسون ($E2$) است که در آن $\ln(I-w/w_0) = -kt$ و در شرایط میدان ثابت بدست آمده است. شکل ۲ ج نیز رابطه ما و چنگ ($E3$) است که $k' = kit$ و بر اساس فرض میدان ثابت بدست آمده است. در نهایت از رابطه $\ln(I-w/w_0) = -k't$ که در آن $k' = k \cdot \exp(-kt)$ ($E4$) برای رسم نمودار وزن بر حسب زمان استفاده شد که نتایج در شکل ۲ د آمده است. وزن رسوب



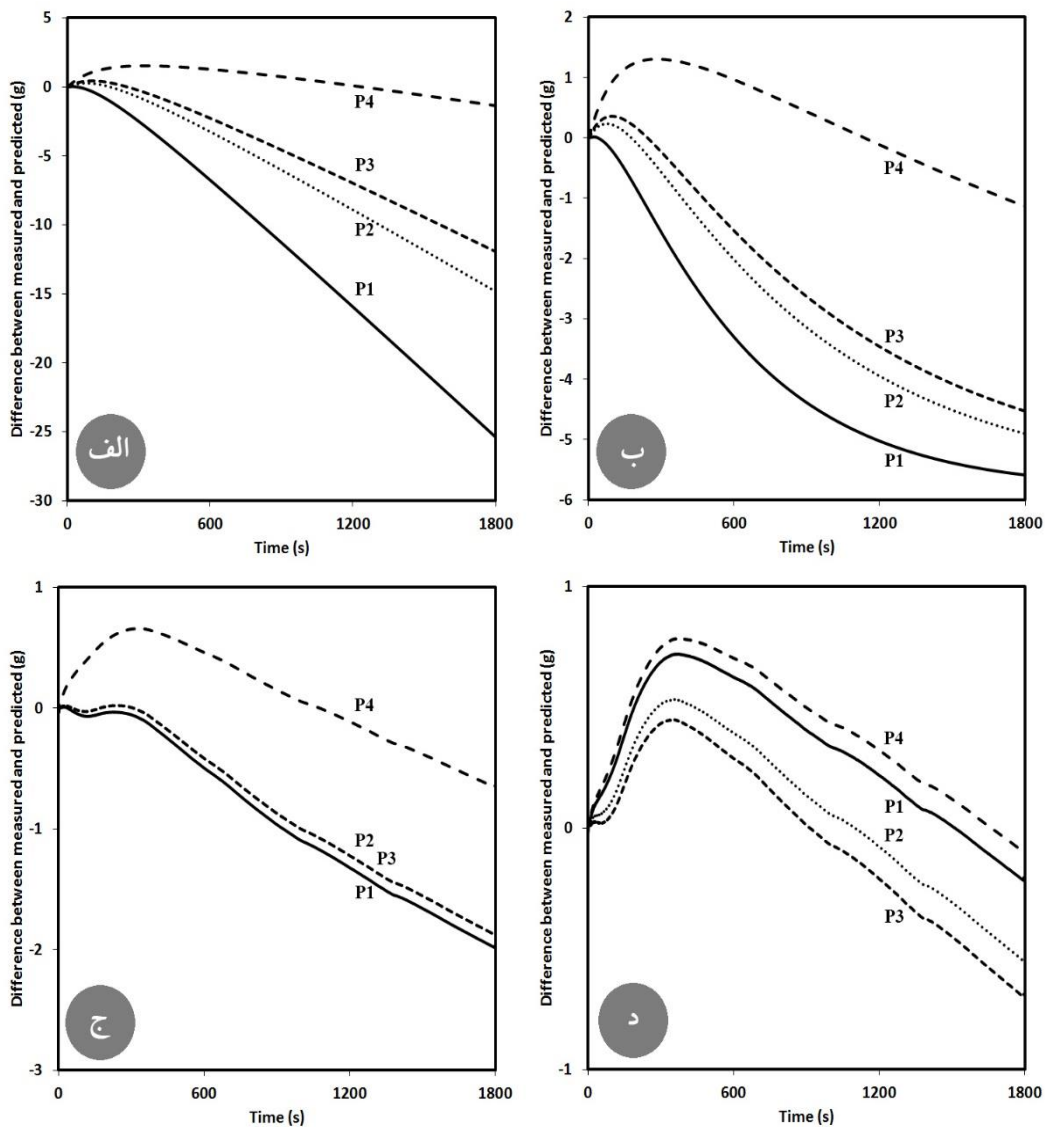
شکل ۲. تغییرات وزن رسوب با گذشت زمان در مدت زمان ۱۸۰۰ ثانیه (خط پر) در مقایسه با مقادیر پیش‌بینی بر اساس روابط سینتیکی موجود، الف) رابطه هاماکر ($w=kt$)، ب) رابطه زانگ و همکاران ($\exp(-kt)$) ج) رابطه سارکار و نیکلسون ($\exp(-kit)$) و د) رابطه ما و چنگ ($- \exp(-k'it)$) برای بدست آوردن مقادیر پیش‌بینی 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.

ج دو نکته مهم وجود دارد اول اینکه برخلاف سه شکل دیگر دو نقطه ماکزیمم در ابتدای نمودارها دیده می‌شود

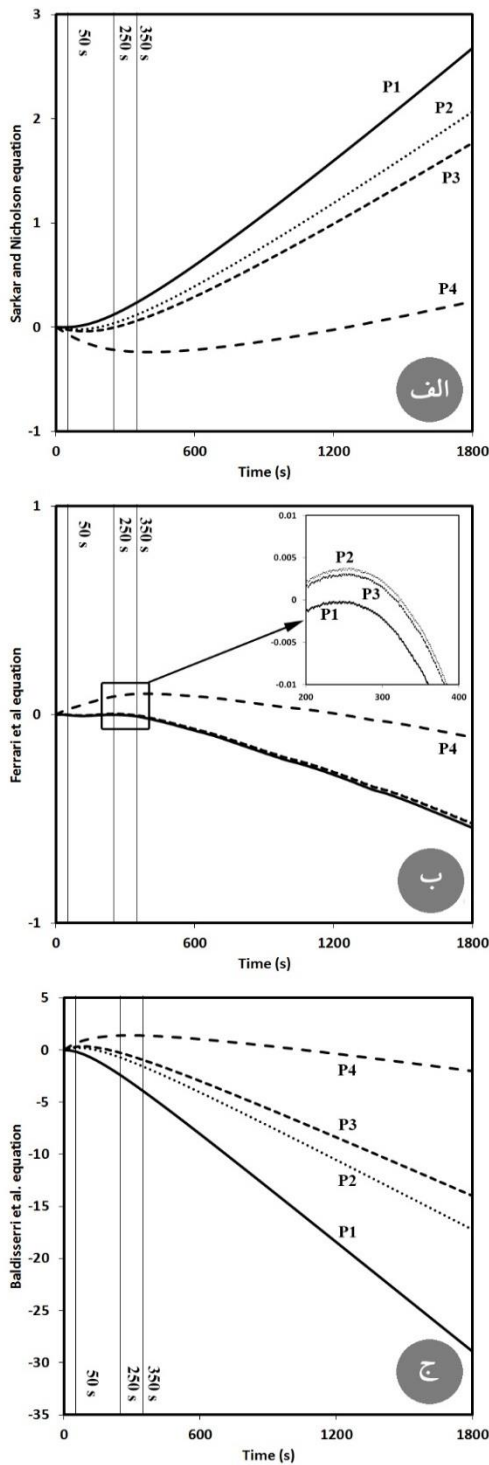
در رابطه سارکار و نیکلسون (شکل ۳ ب) این اختلاف‌ها خیلی کمتر شده اما همچنان بسیار زیاد است. در شکل ۳

بيشترى نسبت به بقيه پيش بيني ها دارد در صورتى كه در سه شكل ديگر اين پيش بيني در زمان ۱۸۰۰ ثانيه اختلاف كمترى را با مقادير واقعى دارد. در سه پيش بيني $P1$ ، $P2$ و $P3$ مقادير تا ۳۵۰ ثانيه انطباق بسيار خوبى بر يكديگر دارد.

يعنى بر اساس پيش بيني هاى اين رابطه، تغييرات وزن در ابتداى فرآيند حالت افزايش و كاهش خواهد داشت. همانطور كه در شكل ۲ - ج هم ديده مى شود $P1$ ، $P2$ و $P3$ تقريباً بر هم منطبق هستند. دوم اينكه در زمان هاى ابتدايى، پيش بيني بر اساس زمان ۱۸۰۰ ثانيه اختلاف هاى



شكل ۳. اختلاف بين تغييرات وزن رسوب با گذشت زمان در مدت زمان ۱۸۰۰ ثانيه (خط پر) در مقايسه با مقادير پيش بيني بر اساس روابط سيستميكي موجود، الف) رابطه هاماکر ($w=kt$)، ب) رابطه ژانگ و همكاران ($exp(-kt)$) ج) رابطه ساركاز و نيكلسون ($exp(-kit)$) و د) رابطه ما و چنگ ($exp(-k \cdot (exp(i/i_0) - 1)t)$) براى بدست آوردن مقادير پيش بيني با استفاده از حل عددى روابط موجود با توجه به اطلاعات ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانيه اول (به ترتيب خط $P1$ ، $P2$ ، $P3$ و $P4$) فرآيند ثوابت رابطه بدست آمده و سپس با استفاده از اين مقادير رابطه برون يابى شده است و در نهايت مقدار وزن بدست آمده در آزمون از مقدار پيش بيني شده كسر گرديد.



شکل ۴. اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی شده در روابط $E5$ (الف)، $E6$ (ب) و $E7$ (ج) با مقادیر بدست آمده از آزمایش در ۵۰ (P1)، ۲۵۰ (P2)، ۳۵۰ (P3) و ۱۸۰۰ (P4) ثانیه اول.

یعنی با پیش‌بینی بر اساس مقادیر ۵۰ ثانیه اول می‌توان تا ۳۵۰ ثانیه را به خوبی پیش‌بینی کرد، لذا با فرض $k' = kit$ در این رابطه نتایج ثابتی در زمان‌های ابتدایی بدست می‌آید که نشان می‌دهد نوع تغییرات رسوب در این زمان در فرضیات اثبات رابطه دخیل شده است.

در واقع می‌توان گفت در این رابطه با ورود جریان الکتریکی به رابطه $E2$ انطباق بهتری بین نتایج آزمایش و نتایج پیش‌بینی‌ها دیده می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت روابطی که جریان الکتریکی لحظه‌ای در آنها وجود دارد می‌توانند نتایج را بهتر پیش‌بینی کنند. قابل ذکر است که با افزایش زمان رسوب، اختلاف به شدت زیاد شده است و تا حدود ۱ گرم نیز می‌رسد.

در شکل ۳ - د کمترین اختلاف‌ها بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی‌ها مشاهده می‌شود و $P1$ و $P2$ بین دو مقدار $P3$ و $P4$ قرار دارند. یعنی پیش‌بینی 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 می‌شود. اختلاف این رابطه با رابطه $E3$ در وجود i_0 در این رابطه است. یعنی شرایط اولیه رسوب به نوعی در رابطه دخیل شده 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 پیش‌بینی 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 (مشخصاً 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.

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 R_r در رابطه سارکار و نیکلسون به صورت $R_r(t)$ تعریف می‌شد.

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 $L_{dep} = w(t) / \rho S$ باید ρ به صورت $\rho(t)$ 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 تقریباً در تمامی سوسپانسیون‌ها نامعتبر است. در مورد نکته اول، آزمایش‌های این تحقیق در پتانسیل الکتریکی ثابت انجام گرفته است اما با جایگزین کردن I (جریان الکتریکی ثابت 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:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_0} \right) = \frac{j}{\tau'_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(1 + \left(\frac{\rho_\infty}{\rho_0} - 1 \right) \frac{w}{w_0} \right) \quad \text{رابطه ۱۸}$$

که:

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

این رابطه یک رابطه بر اساس مقاومت الکتریکی رسوب پیشنهاد می‌دهد 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 L_{equi} با مقاومت الکتریکی معادل) جایگزین شده است.

$$L_{equi} = L + L_{dep} (R_r - 1) \quad \text{رابطه ۱۶}$$

که L فاصله بین دو الکترود و L_{dep} ضخامت رسوب، R_r 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 [۱۵]:

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{1 - \varphi_c}{1 + \frac{\varphi_c}{2}} \quad \text{رابطه ۱۷}$$

که φ_c برابر است با $(a/c)^3$ 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 [۱۵].

مقادیر را نسبت به دو رابطه دیگر دارد. همچنین نتایج آزمایش‌ها با نتایج عملی در سه بازه زمانی ۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ ثانیه بسیار به یکدیگر نزدیک است. یعنی شرایط سل رسوب در بازه زمانی ۵۰ تا ۳۵۰ ثانیه دچار تغییرات شدید نمی‌شود. شکل ۵ تغییرات این رابطه را به صورت جزئی‌تر نشان می‌دهد. در شکل ۵ الف پیش‌بینی بر اساس زمان‌های مختلف در ۵۰ ثانیه اول مشاهده می‌شود. اختلاف مشاهده شده بسیار اندک بوده و در بیشترین مقدار نیز به ۰/۰۵ گرم نمی‌رسد. همچنین پیش‌بینی حتی بر اساس زمان ۵۰۰ ثانیه نیز بر محور افقی (محور ۰) انطباق دارد که نشان می‌دهد رابطه به خوبی نتایج آزمایش را پیش‌بینی کرده است. در شکل ۵ ب محدوده ۰ تا ۳۵۰ ثانیه اول رسم شده است با دور شدن از زمان‌های اولیه پیش‌بینی بر اساس زمان ۹۰۰ و ۱۸۰۰ ثانیه اختلاف شدیدتری با مقادیر واقعی پیدا می‌کند، اما همچنان این اختلاف در محدوده‌های قابل قبول (کمتر از ۰/۱ گرم) است. شکل ۵ ج پیش‌بینی بر اساس اطلاعات ۵۰۰ و ۹۰۰ ثانیه اول را نیز علاوه بر پیش‌بینی‌های قبلی بر اساس ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانیه (که در شکل ۴ ب بیان شد) نشان می‌دهد، که مشخص است نتایج در زمان‌های زیر ۵۰۰ ثانیه تقریباً بر هم منطبق هستند.

نکته دیگری که در شکل ۴ - ب وجود دارد این است که پیش‌بینی بر اساس نتایج زمان‌های طولانی‌تر، منجر به نتایج دقیق‌تر شده است و تغییرات خط $P4$ نسبت به محور صفر بسیار کم است. البته این اختلاف در زمان‌های کم قابل توجه است اما در زمان‌های طولانی مجموع اختلاف کمتر از زمان‌های کوتاه است. برای درک بهتر این تغییرات مقدار μ محاسبه شده در زمان‌های مختلف بر حسب زمان در شکل ۶ رسم گردید. همانطور که دیده می‌شود تغییرات μ در حدود ۳۵۰ ثانیه اول به شدت زیاد است و بعد از این زمان تغییرات بسیار جزئی می‌شود به شکلی که اختلاف در ۲۰۰ ثانیه بین زمان‌های ۵۰ تا ۲۵۰ ثانیه حدود ۱۴ برابر اختلاف در زمان‌های ۰ تا ۵۰ ثانیه است.

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

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

$$\ln\left(1 - \frac{w}{w_0}\right) = -\ln\left(1 + \frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(\exp\left(\frac{-ti}{\tau'_\infty}\right) - 1\right)\right) \quad \text{رابطه ۲۰}$$

جزئیات این اثبات در پیوست ۱ بیان شده است. از آنجایی که در آزمایش‌ها w, w_0, j, ρ_0 و ρ_∞ مشخص هستند و تنها μ مجهول است اگر رابطه بالا به صورت زیر ساده شود:

$$1 + \frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(\exp\left(\frac{-tj}{\tau'_\infty}\right) - 1\right) = \frac{1}{1 - \frac{w}{w_0}} \rightarrow 1 - \frac{w}{w_0} + \left(1 - \frac{w}{w_0}\right) \cdot \left(\frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(\exp\left(\frac{-tj}{\tau'_\infty}\right) - 1\right)\right) = 1 \rightarrow \frac{\rho_0}{\rho_\infty} \left(\exp\left(\frac{-tj}{\tau'_\infty}\right) - 1\right) = -1 \rightarrow$$

در نهایت خواهیم داشت:

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

اگر مقادیر مربوط به τ'_∞ در رابطه ۲۲ جایگذاری شود با داشتن جریان الکتریکی در هر لحظه می‌توان تحرک الکتروفوریتیک در همان لحظه را بدست آورد:

$$\mu = \left(\ln\left(1 - \frac{\rho_\infty}{\rho_0}\right)\right) \left(\frac{w_0}{\rho_\infty C_0}\right) \left(\frac{-1}{tj}\right) \quad \text{رابطه ۲۳}$$

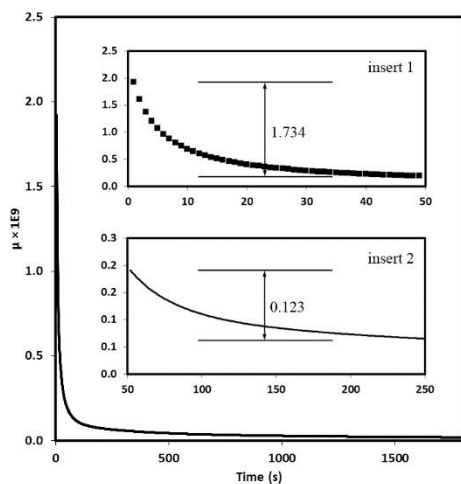
با حل عددی رابطه ۲۳ مقدار μ بدست آمده و در رابطه ۲۰ قرار داده شده است. در نمودارهای مختلف این عدد از اطلاعات مربوط به ۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۱۸۰۰ ثانیه اول بدست آمد و در رابطه قرار داده شد و سپس مقدار w محاسبه شد و با w حاصل از آزمایش مقایسه گردید. شکل ۴ - ب اختلاف پیش‌بینی‌ها بین رابطه بازنویسی شده فراری و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

اين شدت تغييرات سبب مي شود در روابطي كه تحرك الكتروفورتيك ثابت در نظر گرفته شده است اختلاف هاي اساسي بوجود آيد.

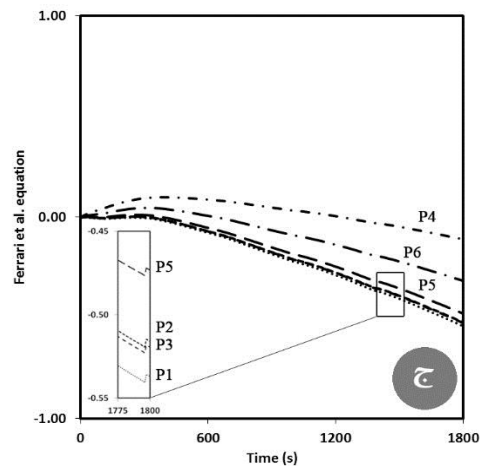
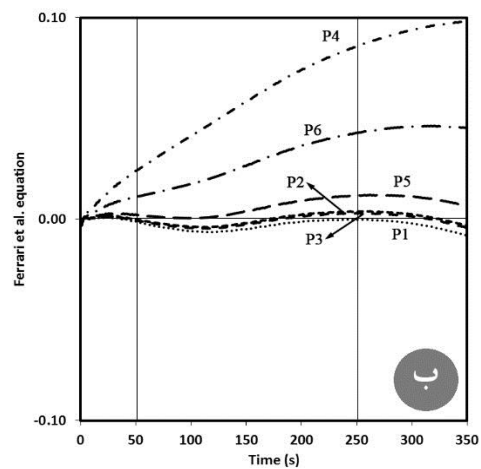
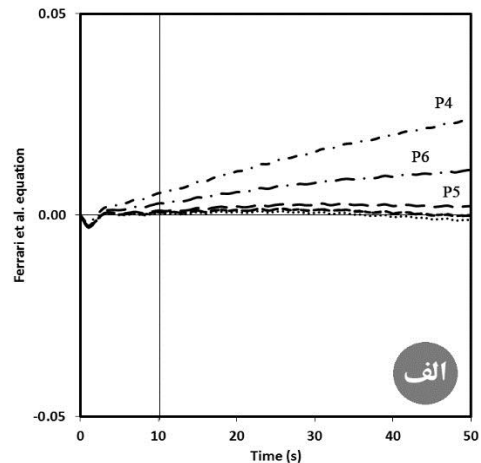
همچنين عدم تغييرات شديد در زمان هاي طولاني باعث شده است تغييرات در مقادير پيش بيني نيز در زمان هاي طولاني نتايج بهتري در بر داشته باشد.

در نهايت ثابت شد كه با تغييراتي كه در اين رابطه مي توان ايجاد كرد مي توان آن را براي شرايط پتانسيل الكتريكي ثابت نيز بكارگيري كرد.

با دقت در شكل ۴ ب و شكل ۳ ج واضح است كه ورود جريان الكتريكي مدار به روابط سبب مي شود كه پيش بيني هاي اوليه بر اساس ثانيه هاي ابتدائي و تعميم به ثانيه هاي بعدي بسيار خوب انجام شود پس نكته بسيار مهم اين است كه تغييرات سل رسوب (هدايت الكتريكي سوسپانسيون، مقاومت الكتريكي رسوب، تغييرات غلظت و ويسكوزيته) را مي توان با استفاده از جريان مدار الكتريكي وارد روابط كرد به ويژه روابطي كه بر اساس فرض پتانسيل الكتريكي ثابت توسعه يافته اند.



شكل ۶. تغييرات تحرك الكتروفورتيك بر حسب زمان با استفاده از رابطه ۲۳. زمان ۵۰ ثانيه اول و ۵۰ تا ۲۵۰ ثانيه اول به صورت جداگانه رسم شده است. تغييرات در ۵۰ ثانيه اول تقريباً ۱۴ برابر تغييرات در ۲۰۰ ثانيه بعدي است.



شكل ۵. تغييرات رابطه اصلاح شده فراري و همكاران با جزئيات بيشتري بر اساس تقريبات مقادير ثابت در زمان هاي ۵۰ (P1)، ۲۵۰ (P2)، ۳۵۰ (P3)، ۵۰۰ (P5)، ۹۰۰ (P6) و ۱۸۰۰ (P4) ثانيه اول فرآيند و برون يابي رابطه با استفاده از اين مقادير تا ۱۸۰۰ ثانيه. جزئيات دقيق تر در الف) (۵۰ ثانيه اول، ب) در ۳۵۰ ثانيه اول و ج) (۱۸۰۰ ثانيه.

با توجه به فرض فراری و همکاران

$$\rho = \rho_{\infty} - (\rho_{\infty} - \rho_0) \frac{C}{C_0}$$

با جایگذاری در رابطه بالا

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_0} \right) &= \\ \frac{\mu j C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\rho_{\infty} - (\rho_{\infty} - \rho_0) \frac{C}{C_0} \right) &= \\ \frac{\mu j C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\rho_{\infty} - \rho_{\infty} \frac{C}{C_0} + \rho_0 \frac{C}{C_0} \right) &= \\ \frac{\mu j \rho_0 C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} \frac{C}{C_0} + \frac{C}{C_0} \right) &= \\ \frac{\mu j \rho_0 C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) + \frac{C}{C_0} \right) & \end{aligned}$$

از طرفی

$$w = \frac{w_0}{C_0} (C_0 - C) \rightarrow \frac{w}{w_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \rightarrow 1 - \frac{w}{w_0} = \frac{C}{C_0}$$

لذا

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_0} \right) &= \\ \frac{\mu j \rho_0 C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} \frac{w}{w_0} + 1 - \frac{w}{w_0} \right) &= \\ \frac{\mu j \rho_0 C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\frac{w}{w_0} \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - 1 \right) + 1 \right) & \end{aligned}$$

اگر

$$\tau' = \frac{w_0}{\mu C_0 \rho_0}$$

آنگاه

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_0} \right) = \frac{j}{\tau_0'} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \left(\frac{w}{w_0} \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - 1 \right) + 1 \right)$$

با انتگرال‌گیری از این رابطه خواهیم داشت.

$$1 - \frac{w}{w_0} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_0}{\rho_{\infty}} \left(\exp \left(\frac{-tj}{\tau_0'} \right) - 1 \right)}$$

و در نهایت

$$\ln \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) = - \ln \left(1 + \frac{\rho_0}{\rho_{\infty}} \left(\exp \left(\frac{-tj}{\tau_0'} \right) - 1 \right) \right)$$

مراجع

1. F. F. Reuss, *Notice sur un nouvel effet de l'électricité galvanique*, *Mém. Société Nat. Moscou.*, 2 (1809) 327–330.
2. E. Harsanyi, *Method of coating radiant bodies*, *US Patent*, (1933) Patent No. 1897902.
3. H. C. Hamaker, *Formation of a deposit by electrophoresis*, *Trans. Faraday Soc.*, 35 (1940) 279–287.

رابطه بالدیسری و همکاران نیز در شکل ۴ ج مورد بررسی قرار گرفته است. اختلاف بسیار زیاد بین مقادیر پیش‌بینی 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 الکتروفوریتیک داشته، اما نمی‌تواند مبنای محاسبه مناسبی برای وزن رسوب نهایی باشد.

نتیجه‌گیری

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 پیش‌بینی می‌کند بنحوی که با استفاده از اطلاعات ثانیه‌های اول آزمایش می‌توان حداقل تا زمان‌های ۵۰۰ ثانیه را دقیقاً پیش‌بینی 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 لحظه‌ای مدار شرایط الکتریکی سوسپانسیون و رسوب به خوبی در مدل وارد می‌شود. این مدل شامل مدل‌های هاماکر، سارکار و نیکلسون و فراری و همکاران در زمان‌های کوتاه است.

پیوست

$$w = \mu j \rho C t$$

و

$$\begin{aligned} w &= \frac{w_0}{C_0} (C_0 - C) \rightarrow \frac{w C_0}{w_0} = C_0 - C \rightarrow \\ C &= C_0 \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \end{aligned}$$

با ترکیب این دو رابطه

$$w = \mu j \rho \left(C_0 \left(1 - \frac{w}{w_0} \right) \right) t$$

با تقسیم دو طرف رابطه به w_0 و مشتق‌گیری

خواهیم داشت

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w}{w_0} \right) = \frac{\mu j \rho C_0}{w_0} \left(1 - \frac{w}{w_0} \right)$$

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. Vashaei, *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. Baldisserrri, 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*