

## تأثیر غلظت یونها در گرانیوی دوغاب‌های آلومینایی پایدار شده در فرایند رسوب نشانی الکتروفوریتیک

مصطفی میلانی<sup>۱</sup>، سید محمد زهرایی<sup>۱\*</sup> و سید محمد میرکازمی<sup>۲</sup>

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

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

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۴/۰۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱۰/۱۹)

**چکیده** - مقدار وزن نهایی رسوب الکتروفوریتیک همواره وابسته به تحرک الکتروفوریتیک ذرات در داخل سوسپانسیون است. براساس تمام تئوری‌های بیان شده تحرک الکتروفوریتیک رابطه عکس با گرانیوی دوغاب داشته و با افزایش گرانیوی، تحرک الکتروفوریتیک و به تبع میزان وزن رسوب نهایی کاهش می‌یابد. گرانیوی دوغاب‌های سرامیکی در محیط‌های آلی وابسته به میزان یون محلول در محیط است. در این تحقیق گرانیوی، هدایت و وزن رسوب در فرایند رسوب الکتروفوریتیک دوغاب‌های آلومینایی پایدار شده با ایتیریم، منیزیم، سریم و لانتانیم که میزان یونها بین ۳۵۰ تا ۱۳۵۰ ppm تغییر کرد، تعیین گردیده است. غلظت نمک  $XCl_y$  (که X می‌تواند  $Mg, Y, Ce$  و یا  $La$  باشد) یک عامل مهم برای کنترل گرانیوی است. نشان داده شده است که وزن رسوب با تغییر غلظت این پراکنده‌سازها تغییر می‌کند و تابعی از هدایت، گرانیوی و یا اسیدیته دوغاب نیست. همه برهم‌کنش‌های دوتایی به‌جز از غلظت  $Mg \times Ce$  در مدل ANOVA دارای اهمیت هستند. گرانیوی دوغاب در غلظت‌های ۱۰۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ ppm از نمک‌های منیزیم، ایتیریم، لانتانیم و سریم و مقدار ید ppm ۴۰۰، تا ۵/۲ mPa.s کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع این است که کاتیون‌های سنگین‌تر قابلیت جذب بر روی سطح آلومینا را تنها در حضور ید به‌دست می‌آورند در حالی که کاتیون‌های سبک‌تر منیزیم، می‌توانند تحت حضور گروه‌های OH نیز جذب شوند.

واژه‌های کلیدی: رسوب الکتروفوریتیک، آلاینده، گرانیوی، کمک زینتر، ANOVA.

## Effect of Ion Concentration on Viscosity of Doped Alumina Suspensions for Electrophoretic Deposition

M. Milani<sup>1</sup>, S. M. Zahraee<sup>1\*</sup> and S. M. Mirkazemi<sup>2</sup>

1. Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

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

**Abstract:** *Electrophoretic Deposition (EPD) weight is highly affected by electrophoretic mobility of powders in suspension. In theoretical aspect, electrophoretic mobility is influenced by suspension viscosity in opposite direction, and increasing in viscosity can decrease electrophoretic mobility and consequently can decrease EPD weight. In non-aqueous suspension, viscosity is determined by ion strengths of suspension. In this study, viscosity, electrical conductivity and deposit weight were determined for electrophoretic deposition (EPD) of alumina suspended in ethanolic solvent of Y-, Mg-, Ce- and La- salts, prepared in dispersant level between 350 to 1350 ppm. The concentration of  $XCl_y$ , (X: Mg, Y, Ce and La), is also found to be a critical factor to control*

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: smzahraee@irost.org

*the viscosity. It is shown that the deposit weight is influenced by precursor concentration, and on the other hand, electrical conductivity, viscosity or the pH of the suspension cannot change the yield. All concentrations interactions, except Mg × Ce concentration are significant in ANOVA model. The viscosity of suspension reached 2.5 mPa.s with Mg-, Y-, La- and Ce-decreased to 100, 100, 100 and 0 ppm in low iodine concentration (400 ppm). The reason is that heavier cations can be adsorbed to alumina surface with iodine adsorption, but lighter Mg- cations can be adsorbed under the influence of OH groups excited on alumina surface.*

**Keywords:** Electrophoretic Deposition, ANOVA, Dopant, Viscosity, Sintering Aid.

## ۱- مقدمه

پایین برسند. بیسواس و همکاران [۱۳]، گرانروی دوغاب‌های آلومینایی پایدار شده با لانتانیم را بررسی کرده‌اند. لانتانیا به‌عنوان ماده اولیه برای اضافه کردن لانتانیم مورد استفاده قرار گرفته است. هنگامی که وزن لانتانیا افزایش می‌یابد، گرانروی دوغاب هم افزایش یافته است. در فرایند الکتروفوریتیک، رابطه هنری، گرانروی را به تحرک الکتروفوریتیک ربط می‌دهد [۱۳]:

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r l}{\eta} f\left(\frac{1}{k}, a\right) \quad (2)$$

که  $\zeta$  (mV) پتانسیل زتا،  $\varepsilon_0$  ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^2 / \text{Nm}^2$ )، ثابت دی‌الکتریک خلأ،  $\varepsilon_r$ ، ثابت دی‌الکتریک حلال،  $\eta$  (Pa s)، گرانروی حلال و  $f(1/k, a)$  تابعی از شعاع ذرات  $a$  برحسب نانومتر و طول دبای  $1/k$  (nm) است. براساس گرانروی حلال، دوغاب‌های با ثابت دی‌الکتریک و پتانسیل زتای مشابه، می‌توانند تغییرات زیادی را از خود در تحرک الکتروفوریتیک ذرات نشان دهند. براساس نظر اسمولوچوسکی، برای لایه دوگانه الکتریکی نازک و ذرات درشت، ( $a \gg 1/k$ )، پودرهای با پتانسیل زتای مساوی در حلال‌های با گرانروی پایین‌تر، با سرعت بیشتری حرکت می‌کنند [۱۳]:

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \quad (3)$$

در این تحقیق گرانروی دوغاب اتانولی آلومینای پایدار شده بررسی شده است تا رفتار الکتروفوریتیک این دوغاب قابل ارزیابی باشد. در نهایت نیز غلظت کاتیون‌ها در دوغاب به‌وسیله اندازه‌گیری گرانروی بهینه شده است. منیزیم، ایتريم، لانتانیم و سرب به‌عنوان پایدارسازهای کاتیونی اضافه شده‌اند و از روش طراحی آزمایش دو سطحی در مقیاس ۱/۲ با چهار نقطه مرکزی استفاده شده است.

رسوب الکتروفوریتیک، یک روش کلوئیدی برای شکل‌دهی ذرات سرامیکی است که ضخامت آن می‌تواند از چند نانومتر تا چند میلی‌متر باشد [۱]. از مزایای الکتروفوریتیک می‌توان به زمان کم، شکل‌پذیری بر اساس زیرلایه، توانایی تولید زیاد و عدم نیاز به چسب‌ها اشاره کرد. فرایند الکتروفوریتیک سرامیک‌ها اولین بار توسط همیگر در سال ۱۹۴۰ میلادی مورد مطالعه قرار گرفت [۲]. در تمام مطالعات قبلی مهم‌ترین موضوع کنترل فرایند رسوب و وزن آن بوده است. خواص دوغاب، مانند مقدار بار جامد، پتانسیل زتا، هدایت، گرانروی و مواردی از این دست مهم‌ترین پارامترهای کنترلی وزن رسوب هستند [۳]. در رابطه همیگر، وزن رسوب در طی فرایند می‌تواند از رابطه زیر به‌دست بیاید [۲]:

$$w = fC\mu S\eta t \quad (1)$$

که  $C$ ،  $\mu$ ،  $S$  و  $t$  به‌ترتیب، غلظت ذرات، تحرک الکتروفوریتیک ذرات، مساحت محل رسوب و زمان رسوب هستند.  $E$  میدان الکتریکی اعمالی است که به‌صورت پتانسیل اعمالی بخش بر فاصله بیان می‌شود. تقریباً بیشتر محققان اذعان داشته‌اند فهم کمی و کامل از مکانیزم‌های بنیادی این فرایند نیازمند بررسی‌های عمیق است تا با پارامترهای بهینه شده استفاده بیشتری از این فرایند انجام گیرد [۴].

گرانروی دوغاب یک نقش مهم در روش‌های مختلف شکل‌دهی مانند ریخته‌گری دوغابی [۵-۷] خشک کردن انجمادی [۸] و الکتروفوریتیک دارد [۹-۱۱]. استوئر و باون [۱۲]، تأثیر غلظت‌های مختلف از پایدارسازها (منیزیم، ایتريم و لانتانیم) را بر روی رئولوژی دوغاب‌های آبی آلفا آلومینا بررسی کرده‌اند تا به دوغاب‌های با غلظت بالا و گرانروی

جدول ۱- خواص پودر ایتریا

تولید کننده	مدل	خلوص (درصد)	مساحت سطح (مترمربع بر گرم)	اندازه ذرات متوسط (نانومتر)	ساختار
US Nano, US	US3008	+۹۹	۱۹/۹۵	۸۰	کراندوم

جدول ۲- میزان ناخالصی های براساس آنالیز پلاسمای جفت شده القایی- نشر وزنی

ناخالصی غلظت (ppm)	منیزیم	پتاسیم	گالیم	سدیم	آهن	ایتریا	روی	لانتانیم	سرب	کلسیم
۴۱۱	۲۰	۴۰	۱۰	۱۰	۱۱	۱۸	۲	۵	۴۰	

جدول ۳- جدول طراحی آزمایش (براساس کد نمونه)

چیش استاندارد	چیش اجرا	کد نمونه	ید (I)	منیزیا (Mg)	ایتريوم (Y)	لانتانیم (La)	سدیم (Ce)
۹	۱۴	۴۱۱۱۰	۴۰۰	۱۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۰
۱۳	۷	۴۱۱۳۳	۴۰۰	۱۰۰	۱۵۰	۳۰۰	۳۰۰
۱۰	۱۷	۴۱۴۱۳	۴۰۰	۱۰۰	۴۵۰	۱۰۰	۳۰۰
۱۴	۲۰	۴۱۴۳۰	۴۰۰	۱۰۰	۴۵۰	۳۰۰	۰
۱۱	۸	۴۳۱۱۳	۴۰۰	۳۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۳۰۰
۱۵	۱۹	۴۳۱۳۰	۴۰۰	۳۰۰	۱۵۰	۳۰۰	۰
۱۲	۱۶	۴۳۴۱۰	۴۰۰	۳۰۰	۴۵۰	۱۰۰	۰
۱۷	۱۰	۶۲۳۲۱۱	۶۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۵۰
۱۸	۱۸	۶۲۳۲۱۲	۶۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۵۰
۱۹	۵	۶۲۳۲۱۳	۶۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۵۰
۲۰	۶	۶۲۳۲۱۴	۶۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۵۰
۱	۱۵	۸۱۱۱۳	۸۰۰	۱۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۳۰۰
۵	۳	۸۱۱۳۰	۸۰۰	۱۰۰	۱۵۰	۳۰۰	۰
۲	۴	۸۱۴۱۰	۸۰۰	۱۰۰	۴۵۰	۱۰۰	۰
۶	۲	۸۱۴۳۳	۸۰۰	۱۰۰	۴۵۰	۳۰۰	۳۰۰
۳	۹	۸۳۱۱۰	۸۰۰	۳۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۰
۷	۷	۸۳۱۳۳	۸۰۰	۳۰۰	۱۵۰	۳۰۰	۳۰۰
۴	۱۲	۸۳۴۱۳	۸۰۰	۳۰۰	۴۵۰	۱۰۰	۳۰۰
۸	۱۳	۸۳۴۳۰	۸۰۰	۳۰۰	۴۵۰	۳۰۰	۰
۱۶	۱	۸۳۴۳۳	۸۰۰	۳۰۰	۴۵۰	۳۰۰	۳۰۰

جدول ۲ آمده است.

مقدار منیزیم اکسید، ایتريوم اکسید، لانتانیم اکسید، لانتانیم اکسید و سرب اکسید (۴ and ۲ x; Ce, La, Y, Mg, M; MCl<sub>x</sub>, ساخت شرکت Sigma Aldrich) به عنوان جلوگیری کننده از رشد دانه متفاوت بود و تأثیر آنها بر گرانبوی و وزن رسوب پودر آلومینا بررسی شده است. برای همه ۲۰ آزمایش مختلف، تأثیر غلظت پایدارسازها در رسوب در زمان و پتانسیل ثابت براساس جدول طراحی آزمایش (جدول ۳) بررسی شده است. برای پایدار کردن دوغاب و آماده سازی آن برای فرایند الکتروفوریتیک، ۵۰

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- آماده سازی دوغاب

اتانول (با خلوص ۹۹/۶ درصد حجمی، Merck Millipore) بدون هرگونه خالص سازی اولیه به عنوان محیط پراکنده سازی استفاده شد. پراکنده ساز مورد استفاده، ید (Merck Millipore، ۹۹٪) بود. ویژگی های آلومینای مورد استفاده در جدول ۱ آمده است. آنالیز ناخالصی ها به وسیله روش پلاسمای جفت شده القایی- نشر وزنی<sup>۱</sup> انجام شد و نتایج در

گرم پودر آلومینای آلفا در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول خالص پراکنده شد و سپس ۴۰۰، ۶۰۰ و یا ۸۰۰ ppm ید به عنوان پراکنده ساز اضافه شد. بعد از یک عملیات آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه، محلول های اتانولی منیزیم، ایتریم، لانتانیم و سریم (نسبت کاتیونی  $(\text{doping element}^{x+})/[\text{Al}^{3+}]$ ) به مقدار ۳۵۰ تا ۱۳۵۰ ppm اضافه شدند. دوغاب نهایی با اسیدیتیه بین ۴ تا ۷ هم زده شد و دو مرتبه به مدت ۱۵ دقیقه اولتراسونیک شد و به محفظه رسوب منتقل شد.

## ۲-۲- فرایند رسوب گذاری

بعد از آماده سازی دوغاب، نمونه ها بر روی یک الکتروود فولادی و به کمک یک الکتروود تیتانیومی در سمت مقابل رسوب داده شدند (به مساحت ۵۰ در ۴۰ در ضخامت دو میلی متر). الکتروودها با غوطه وری در محلول اسید نیتریک یک مولار و سپس آب کشی با آب دی یونیزه<sup>۲</sup> و استون تمیز شدند. رسوب الکتروفوریتیک در یک سل مکعبی از جنس PTFE<sup>۳</sup> به ابعاد ۵۰ × ۴۰ × ۴۴ میلی متر مکعب انجام گرفت. پتانسیل و فاصله بین الکتروودها به ترتیب در ۵۰ ولت و ۱۰ میلی متر تنظیم شد. الکتروودها بعد از ۳۰۰ ثانیه رسوب از داخل دوغاب خارج و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. این قطعات خام به راحتی از سطح الکتروود جدا شده و سپس وزن شدند.

## ۲-۳- مشخصه یابی

هدایت و اسیدیتیه دوغاب در دمای اتاق ۱۰ دقیقه قبل و بعد از قرار دادن و خارج کردن الکتروودها اندازه گیری شد. هدایت با استفاده از هدایت سنج WTW, Weilheim, Germany و اسیدیتیه با استفاده از pH meter ساخت شرکت Milwaukee با مدل Mi1۱۰ در دمای  $25/0 \pm 0/5$  درجه سانتی گراد انجام گرفت. از سه بافر با pH ۴، ۷ و ۱۰ آبی برای کالیبراسیون استفاده شد. بنابراین مقدار اسیدیتیه اندازه گیری شده به عنوان «اسیدیتیه مؤثر»<sup>۴</sup> یا O.pH ثبت گردید. زمینه ها و روش های بررسی O.pH قبلاً توسط وانگ و همکاران [۱۴] توضیح داده شده است.

گرانروی دوغاب با یک ویسکومتر مدل DV۲T از شرکت Brookfield اندازه گیری شد. در طی اندازه گیری خواص رئولوژی دوغاب، تجهیزات در دمای  $1 \pm 25$  درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته شد. این اندازه گیری سه بار انجام گرفت و بین هر اندازه گیری ۱ دقیقه فاصله ایجاد شد. عدد گزارش شده متوسط این سه مقدار می باشد.

## ۲-۴- روش طراحی آزمایش ها

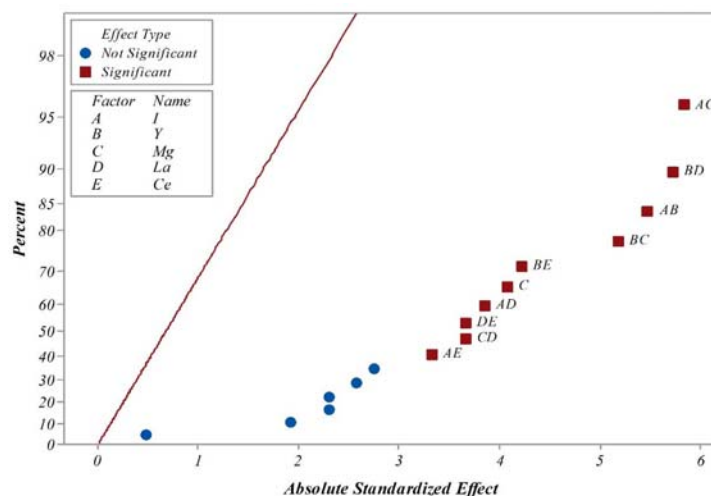
گرانروی و وزن رسوب با استفاده از تکنیک ANOVA آنالیز شد [۱۵]. به این ترتیب که یک سری از آزمایش های مختلف طراحی و انجام شد و تأثیر پارامترهایی که می توانند بر فرایند تأثیر بگذارند و مقدار تأثیر آنها مشخص شد. تأثیر پارامترهای غلظت کاتیون ها، غلظت ید و برهم کنش های احتمالی بین آنها در مقادیر قابل اندازه گیری فرایند (یعنی، گرانروی یا وزن رسوب) با احتمال ۹۵ درصد ( $p \leq 0/5$ ) تعیین گردید [۱۵].

## ۳- نتایج و بحث

تحقیقات اخیر نویسندگان مقاله نشان داد که ذرات باردار شده با یون های دارای شارژ مثبت به خوبی به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت کرده و رسوب می کنند [۱۶]. در مطالعه پیش رو رسوب الکتروفوریتیک نانو آلومینای آلفا با استفاده از طراحی دو سطحی آزمایش ها مطالعه شده است. خواص دوغاب هایی که در شرایط تهیه شده اند در جدول ۴ آمده است. طراحی شامل چهار نقطه مرکزی و ۱۶ نقطه رأسی است که در نهایت ۲۰ آزمایش را تشکیل می دهند. در این مطالعه پاسخ های اندازه گیری شده شامل از وزن رسوب (گرم)، گرانروی (mPa.s)، اسیدیتیه و هدایت ( $\mu\text{S/cm}$ ) دوغاب بودند. همه دوغاب ها پایدار بودند. هدف تحقیق حاضر دست یابی به یک مدل بین گرانروی و غلظت یون ها است. طراحی فاکتوریل دو سطحی به عنوان یک روش مناسب در زمانی که پاسخ توسط چند متغیر تحت تأثیر قرار می گیرد، در نظر گرفته شده است. به علاوه یک روش مناسب ریاضی و آماری برای مدل سازی و

جدول ۴- نتایج آزمایش (براساس ترتیب کد نمونه‌ها)

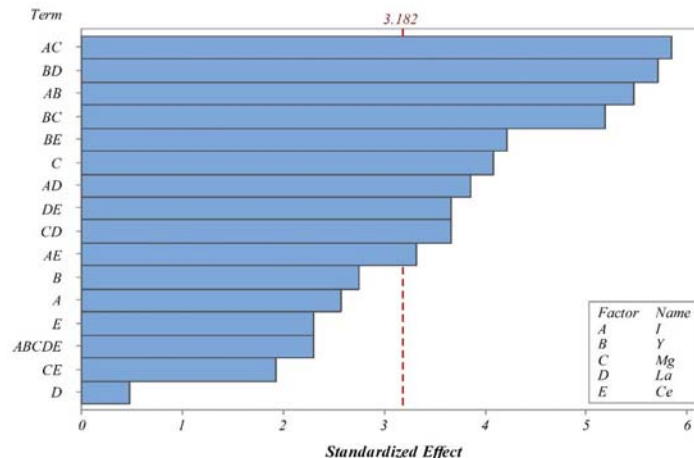
کد نمونه	اسیدیته	هدایت ( $\mu\text{S/cm}$ )	وزن رسوب (g)	گرانروی (mPa.s)
۴۱۱۱۰	۵/۷۰	۳/۹۰	۴/۴۰	۲/۵۰
۴۱۱۳۳	۵/۶۶	۵/۴۰	۴/۰	۵/۹۸
۴۱۴۱۳	۷/۳۲	۴/۶۰	۴/۱۱	۲/۹۰
۴۱۴۳۰	۶/۴۲	۳/۹۰	۵/۷۶	۳/۵
۴۳۱۱۳	۶/۳۵	۱۴/۹۰	۴/۱۵	۳/۹۲
۴۳۱۳۰	۶/۱۳	۶/۵۰	۵/۲۶	۳/۳۲
۴۳۴۱۰	۵/۱۱	۱۲/۵۰	۴/۶۰	۳/۱۲
۶۲۳۲۱۱	۶/۱۴	۵/۵۰	۳/۶۵	۵/۴۲
۶۲۳۲۱۲	۶/۱۰	۵/۵۰	۳/۸۷	۶/۴
۶۲۳۲۱۳	۵/۹۰	۵/۲۰	۳/۴۵	۵/۸۷
۶۲۳۲۱۴	۶/۱۸	۵/۱۰	۳/۴۹	۶/۱۰
۸۱۱۱۳	۵/۴	۶/۰	۳/۳۹	۲/۵۲
۸۱۱۳۰	۵/۶۹	۷/۵۰	۳/۷۲	۳/۷۰
۸۱۴۱۰	۶/۱۲	۱۰/۷۰	۳/۶	۲/۹۰
۸۱۴۳۳	۵/۷۰	۷/۵۰	۳/۲۶	۳/۵۰
۸۳۱۱۰	۵/۲۷	۱۳/۲۰	۴/۷۲	۳/۳۷
۸۳۱۳۳	۵/۷۷	۱۵/۲۰	۴/۳۲	۲/۸۷
۸۳۴۱۳	۴/۶۰	۱۵/۱۰	۴/۲۰	۳/۱۵
۸۳۴۳۰	۵/۳۰	۱۹/۰	۴/۱۵	۳/۲۵
۸۳۴۳۳	۴/۸۰	۱۰/۶۰	۴/۱۳	۳/۳۵



شکل ۱- نمودار احتمالات نیمه نرمال (Half normal) متغیرهای استاندارد در گرانروی (آلفا برابر ۰/۵)

گرانروی دوغاب از ۲/۵ mPa.s تا ۶/۱ (طبق جدول ۴) افزایش می‌یابد و این افزایش با کاهش مقدار یونها همراه نیست. شکل (۱) نمودار احتمالات نیمه نرمال (half normal) را نشان می‌دهد. از آنجایی که علامت تأثیرات

تعیین میزان تأثیر هر کدام از متغیرها در سطوح مختلف و برهم‌کنش‌های بین آنها است. این روش در یک مدل آزمایشگاهی خلاصه می‌شود تا روش‌های آماری و ریاضی را برای مدل‌سازی و آنالیز مشکلات مهندسی به کار گیرد.



شکل ۲- نمودار پاراتو تغییرهای استاندارد برای گرانی (آلفا برابر ۰/۰۵)

تفکیک بر روی گرانی نشان می‌دهند. نشان داده شده است که در مقادیر بالاتر ید، غلظت کاتیون‌های منیزیم، ایتیریم و لانتانیم نقش مهم‌تری را در افزایش گرانی ایفا می‌کند، در مورد سریم باید گفت در مقادیر بالای ید گرانی از غلظت سریم تأثیر نمی‌گیرد. در غلظت‌های کم ید، در مقادیر غلظت کم منیزیم و غلظت زیاد ایتیریم، سریم و لانتانیم، گرانی کاهش می‌یابد. این نتایج هماهنگی خوبی با مکانیزم بحث شده در تحقیقات پیشین دارد [۱۶]. هنگامی که غلظت ید بالاتر از یک حد بحرانی است، گرانی با افزایش ایتیریم و لانتانیم و کاهش منیزیم افزایش می‌یابد. هنگامی که ایتیریم و لانتانیم که کاتیون‌های بزرگ‌تری هستند به دوغاب اضافه می‌شوند مقدار ید اضافی و این کاتیون‌های به‌صورت الکترواستاتیک جذب هم شده و گرانی را افزایش می‌دهند. در غلظت ید کمتر از مقدار بحرانی، سطح پودرهای آلومینا به‌خوبی توسط این یون‌ها پوشانده نمی‌شود و نیروهای دافعه مناسبی ایجاد نمی‌شود تا دوغاب پایدارتر شده و گرانی کاهش یابد [۱۶].

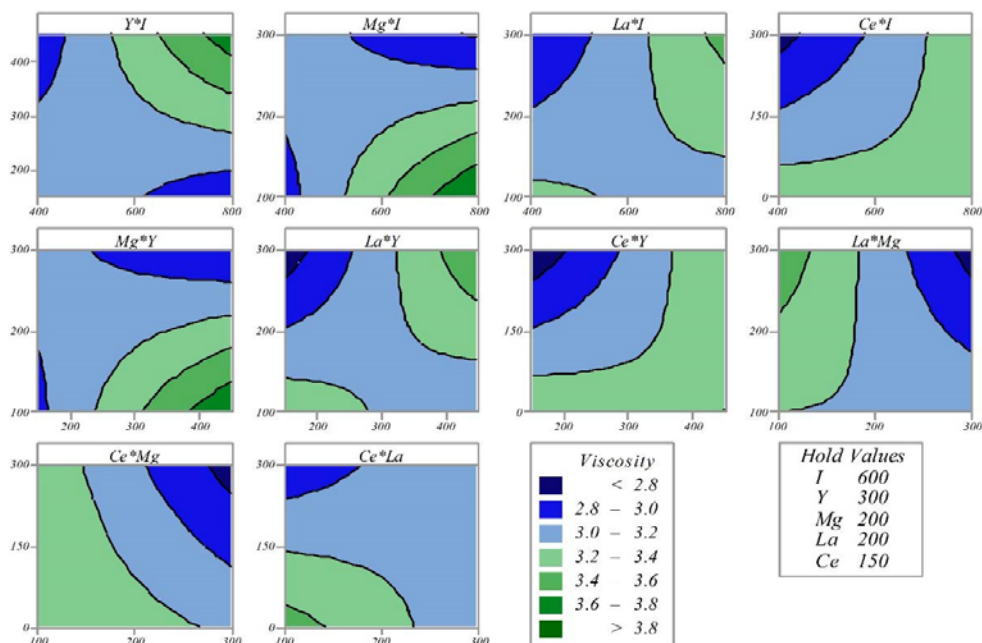
از آنجایی که تابع پاسخ خطی است، مدل خطی به‌کار گرفته شد. رابطه (۴)، تابع ریاضی این مدل را ارائه می‌دهد:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} X_i X_j + e \quad (4)$$

که  $i$  و  $j$  تعیین‌کننده ضرایب خطی  $b$  هستند و  $k$  تعداد

برآورد شده دلخواه است، پیشنهاد می‌شود که از نمودارهای احتمالات نیمه نرمال به‌جای نمودار نرمال (normal) استفاده شود. در نمودار نیمه نرمال تأثیرات برآورد شده از یک فاکتور وقتی قابل صرف‌نظر کردن است که آن فاکتور نزدیک و یا بر روی خط صفر باشد، در حالی که متغیرهای مؤثر وقتی مهم هستند که به اندازه کافی از این خط دور شده باشند. براساس شکل (۱)، همه پارامترهای دو تایی مهم هستند و بر روی گرانی تأثیر می‌گذارند به‌غیر از برهم‌کنش دو تایی بین غلظت منیزیم و سریم همه فاکتورهای تکی، به‌جز غلظت منیزیم هم به‌عنوان متغیرهای غیر تأثیرگذار قابل ارزیابی هستند.

در شکل (۲)، نمودار پاراتو (Pareto) گرانی نشان داده شده است. نمودارهای پاراتو مقادیر مطلق تأثیر را نشان می‌دهند. در این نمودارها یک خط مرجع (در اینجا در نقطه ۳/۱۸۲) دیده می‌شود که اگر هر متغیری تأثیری بیشتر از این خط مرجع داشته باشد پتانسیل مهم بودن را دارا است. مانند قبل همه برهم‌کنش‌های دو تایی به‌غیر از  $Mg \times Ce$  و هیچ کدام از فاکتورهای تکی به‌غیر از  $Mg$  تأثیرات مهم دارند. این نتایج از یک نمودار دو بعدی کانتور هم قابل ارزیابی است. شکل (۳) یک گراف با رنگ‌های مختلف را نشان می‌دهد. آبی تیره، برای مقادیر کمتر و رنگ سبز روشن برای مقادیر بالاتر است (شکل رنگی در نسخه الکترونیکی). این نمودارهای دو بعدی میزان تأثیر غلظت اضافه‌شونده‌ها را به



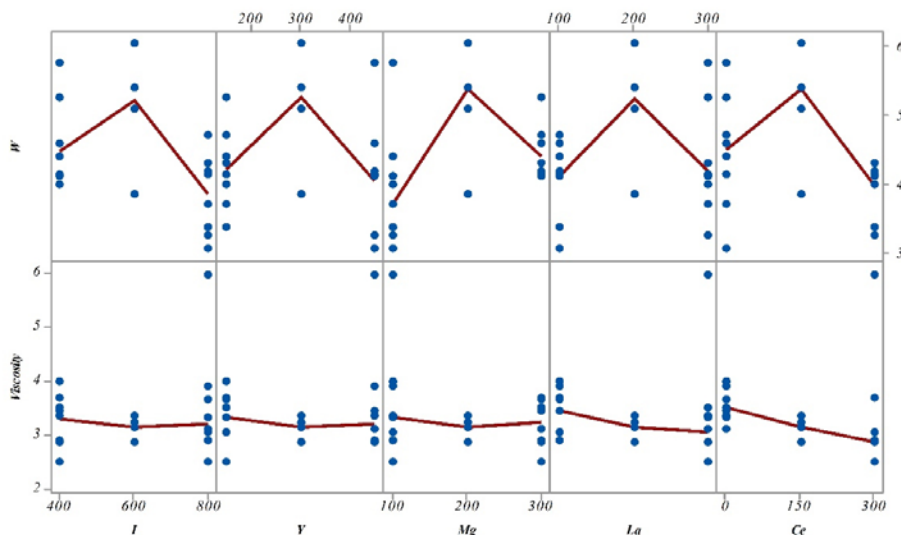
شکل ۳- (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار کانتور گرانی

جدول ۵- آنالیز واریانس برای مدل مربوط به گرانی

P-Value	F-Value	Adj MS	Adj SS	درجه آزادی	منبع
۰/۲۳	۱۴/۹۷	۰/۶۴۰۳۵	۱۰/۲۴۵۶	۱۶	مدل
۰/۶۷	۷/۲۶	۰/۳۱۰۵۹	۱/۵۵۲۹	۵	متغیرهای ساده
۰/۸۲	۶/۶۳	۰/۲۸۳۵۶	۰/۲۸۳۶	۱	ید
۰/۸۱	۷/۵۳	۰/۳۲۲۰۶	۰/۳۲۲۱	۱	منیزیم
۰/۲۷	۱۶/۶	۰/۷۰۹۸۱	۰/۷۰۹۸	۱	لانتانیم
۰/۶۶۹	۰/۲۲	۰/۹۵۱	۰/۹۵	۱	سریم
۰/۱۰۴	۵/۳۳	۰/۲۲۸۰۱	۰/۲۲۸	۱	برهم کنش های دوتایی
۰/۱۶	۱۹/۷۹	۰/۸۴۶۴۷	۸/۴۶۴۷	۱۰	ید . ایتزیم
۰/۱۲	۲۹/۹۹	۱/۲۸۱۲۵۶	۱/۲۸۱۲۶	۱	ید . منیزیم
۰/۱	۳۴/۹	۱/۴۵۸۰۶	۱/۴۵۸۱	۱	ید . لانتانیم
۰/۳۱	۱۴/۸۷	۰/۶۳۶۰۱	۰/۶۳۶	۱	ید . سریم
۰/۴۵	۱۱/۵	۰/۴۷۲۶۶	۰/۴۷۲۷	۱	ایتزیم . منیزیم
۰/۱۴	۲۶/۹	۱/۱۵۰۲۶	۱/۱۵۰۳	۱	ایتزیم . لانتانیم
۰/۱۱	۳۲/۷	۱/۳۹۸۳۱	۱/۳۹۸۳	۱	ایتزیم . سریم
۰/۲۴	۱۷/۸	۰/۸۶۱۲۶	۰/۸۶۱۳	۱	منیزیم . لانتانیم
۰/۳۵	۱۳/۴۲	۰/۵۷۳۸۱	۰/۵۷۳۸	۱	منیزیم . سریم
۰/۱۵	۳/۶۹	۰/۱۵۸۰۱	۰/۱۵۸	۱	منیزیم . سریم
۰/۳۵	۱۳/۴۲	۰/۵۷۳۸۱	۰/۵۷۳۸	۱	لانتانیم . سریم
۰/۱۰۴	۵/۳۳	۰/۲۲۷۹۱	۰/۲۲۷۹	۱	برهم کنش پنج تایی
۰/۱۰۴	۵/۳۳	۰/۲۲۷۹۱	۰/۲۲۷۹	۱	ید . منیزیم . ایتزیم . لانتانیم . سریم
۰/۲۳	۱۴/۹۷	۰/۴۲۷۷	۰/۱۲۸۳	۳	خطا
۰/۶۷	۷/۲۶	۰/۶۴۰۳۵	۱۰/۲۶۳۹	۱۹	جمع

جدول ۶- خلاصه صحنه‌گذاری مدل گرانروی

R-sq(pred)	R-sq(adj)	R-sq	S
*	٪۹۲/۱۷	٪۹۸/۷۶	۰/۲۰۶۸۰۱



شکل ۴- نمودار ماتریس گرانروی (mPa.s) و وزن رسوب (g) براساس غلظت متغیرها (ppm)

در رابطه (۵) نشان داده شده است. ضرایب فاکتورهای منفرد و برهم‌کنش‌های آنها در مدل رگرسیون نشان می‌دهد که چه مقدار از پاسخ به وسیله آن متغیر تغییر می‌کند.

$$\begin{aligned} \text{Viscosity} = & ۳/۱۵۵ + ۰/۱۳۳۱I + ۰/۱۴۱۹Y - ۰/۲۱۰۶Mg - ۰/۰۲۴۴La \\ & - ۰/۱۱۹۴Ce + ۰/۲۸۳۱I \times Y - ۰/۳۰۱۹I \times Mg + ۰/۱۹۹۴I \\ & \times La + ۰/۱۷۱۹I \times Ce - ۰/۲۶۸۱Y \times Mg + ۰/۲۹۵۶Y \times La \quad (۵) \\ & + ۰/۲۱۸۱Y \times Ce - ۰/۱۸۹۴Mg \times La - ۰/۰۹۹۴Mg \times Ce \\ & + ۰/۱۸۹۴La \times Ce - ۰/۲۶۷I \times Y \times Mg \times La \times Ce \end{aligned}$$

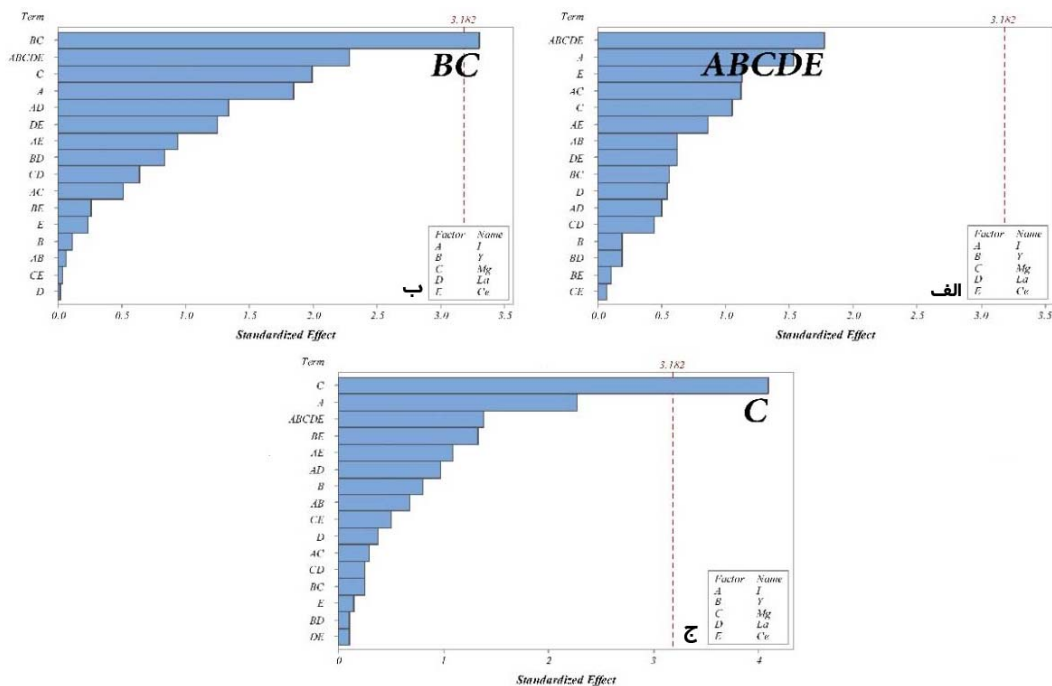
خلاصه بررسی‌های انجام شده بر روی این مدل در جدول ۶ بیان شده است. مقدار  $R^2$  برابر با ۹۸/۷۶ درصد است که خیلی نزدیک به یک است. همچنین مقدار  $\text{adjusted } R^2$  نیز خیلی نزدیک به ۱ است.

رابطه بین گرانروی و غلظت پراکنده‌سازها به وسیله  $\text{Matrix plot}$  در شکل (۴) نشان داده شده است. مشخص است که همه بخش‌ها روند خطی مشابهی دارند که نشان می‌دهد با افزایش غلظت در فرایند، گرانروی کاهش می‌یابد. اگر چه تأثیر

فاکتورهای آزمایش است و  $e$  خطای تصادفی است. پایداری مدل به وسیله آنالیز واریانس<sup>۵</sup> تعیین می‌شود. نتایج در جدول ۵ نشان داده شده است. در گام اول، تابع احتمال خطا<sup>۶</sup> تعیین شده است. تأثیر متغیرهای موجود مهم است اگر که  $\text{probability of significance}$  یا مقدار  $p$  مساوی و یا کمتر از مقدار آلفای انتخاب شده (۰/۰۵) باشد. همچنین متغیرهای غیر قابل اهمیت دارای مقدار بالاتر از آلفا هستند [۱۵]. بر این اساس، همه برهم‌کنش‌های دوگانه با مقادیر  $p$  کمتر از ۰/۰۵ مهم هستند به جز غلظت منیزیم در سریم با مقدار  $p$  برابر با ۰/۱۵ مقدار  $p$  کل مدل برابر با ۰/۰۲۳ است که نشان می‌دهد مدل قابل اطمینان است.

بر اساس ANOVA، همه برهم‌کنش‌های بین ید و کاتیون‌ها به عبارتی  $I \times M^{x+}$  مهم هستند و نشان می‌دهد که غلظت بحرانی ید برای جذب کاتیون‌ها بر روی آلومینا لازم است و با ایجاد نیروهای دافعه سبب کاهش گرانروی می‌شود. مدل‌های تجربی نهایی گرانروی در شکل فاکتورهای واقعی

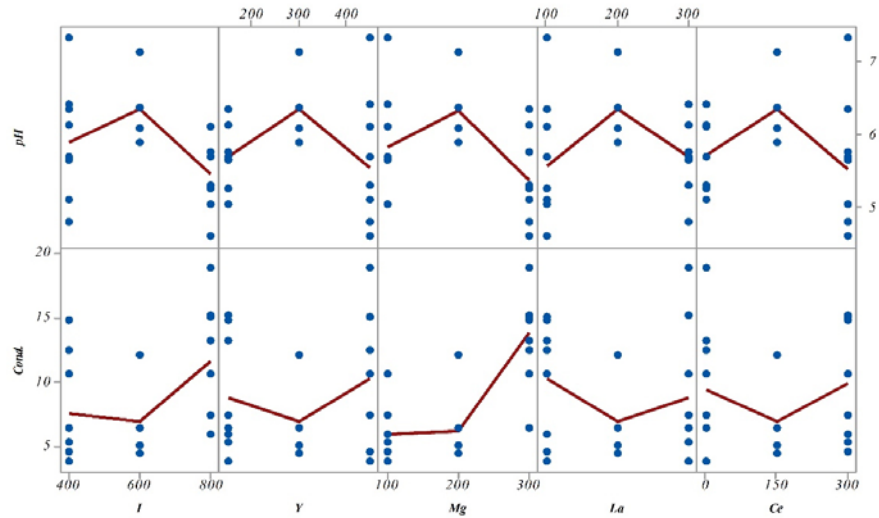




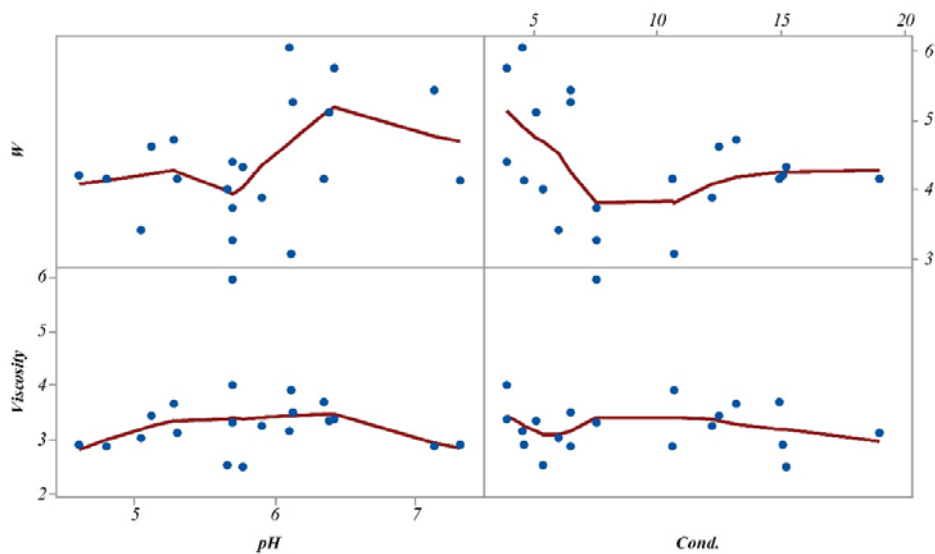
شکل ۵- نمودار پاراتو متغیرهای استاندارد برای وزن رسوب (الف) اسیدیت، (ب) و هدایت، (ج) ( $P \leq 0.05$ )

رابطه خطی بین آنها نیست که نشان می‌دهد در برخی نمونه‌ها پتانسیل زتا هم زمان با افزایش گرانیوی افزایش یافته است. براساس مشاهدات این تحقیق، برهم‌کنش دوتایی بین غلظت‌های ایتیریم و منیزیم تأثیر مهمی بر روی اسیدیت دوغاب دارد (شکل ۵-ب). بعد از آن برهم‌کنش پنج تایی بیشترین تأثیر را دارد (هر چند مهم نیست). تغییرات اسیدیت دوغاب براساس تغییر میزان اضافه شونده‌ها در شکل (۶) نشان داده شده است. میزان تغییرات اسیدیت یک روند مشخص ندارد. از طرف دیگر براساس شکل (۶) هدایت با افزایش میزان ید، منیزیم و ایتیریم افزایش می‌یابد. لانتانوم و سرب تأثیر مهمی در این پارامتر ندارند. برای خلاصه کردن نتایج بین گرانیوی، وزن رسوب، اسیدیت و هدایت شکل (۷) در یک نمودار ماتریسی در شکل (۷) نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که وزن رسوب از اسیدیت و هدایت تأثیر می‌پذیرد اگر چه رابطه مشخصی وجود ندارد. بالاترین وزن رسوب به‌دست آمده در

لانتانوم و سرب مهم‌تر از ید، منیزیم و ایتیریم است. شکل (۴) همچنین یک رابطه غیرخطی بین غلظت اضافه شونده‌ها و وزن رسوب نشان می‌دهد. بالاترین وزن رسوب کرده که همزمان با گرانیوی پایین است به‌عنوان بهترین شرایط در نظر گرفته شده است. بهترین شرایط پیشنهادی برای این موضوع زمانی است که تمام غلظت‌ها بر روی مقادیر صفر (متوسط) تنظیم شوند. مقدار کمینه، بیشینه و متوسط وزن رسوب به‌ترتیب عبارت است از ۳/۰۶، ۶/۰۴ و ۴/۰۸ (براساس جدول ۴). اگر مقادیر وزن رسوب را به سه قسمت تقسیم کنیم، نیمی از نمونه‌ها وزنی بین ۴/۰۶ تا ۵/۰۶ گرم دارند. آنالیزها نشان می‌دهد که برهم‌کنش پنج تایی بیشترین تأثیر را بر روی وزن رسوب دارد اما یک پارامتر مهم نیست (شکل ۵-الف). براساس مدل همیکر وزن رسوب رابطه مستقیم با تحرک الکتروفوریتیک دارد که آن نیز با کاهش گرانیوی و افزایش پتانسیل زتا افزایش می‌یابد [۲]. اگرچه وزن رسوب با کاهش گرانیوی افزایش می‌یابد، اما یک



شکل ۶- نمودار ماتریس هدایت ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ) و اسیدیته نسبت به غلظت اضافه شونده‌ها (ppm)



شکل ۷- نمودار ماتریس وزن رسوب (g) و گرانی (mPa.s) نسبت به اسیدیته و هدایت ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )

آلومینا گزارش شده است [۱۴، ۱۷ و ۱۸] (نقطه ایزوالکتریک، مقدار اسیدیته‌ای است که در آن پتانسیل زتا یا بار الکتریکی لایه استرن صفر در نظر گرفته می‌شود) و باعث می‌شود که ذرات دارای بار مثبت باشند. حل شدن ید موجب ایجاد یون‌های منفی می‌شود که سبب تغییر بار سطح آلومینا در دوغاب شده و رسوب آندی ایجاد خواهد کرد.

تأثیر غلظت اضافه شونده‌ها بر روی هدایت دوغاب با

اسیدیته حدود شش هدایت پنج به دست آمده است. یک نکته مهم وجود دارد و آن اینکه بازده به دست آمده از دوغاب‌های مختلف با مقادیر ثابت نسبت ید به پودر بیشتر تحت تأثیر این موضوع قرار دارد که از کدام ماده برای تغییر هدایت و اسیدیته استفاده شده است تا اینکه مقادیر مطلق هدایت چند است.

اسیدیته در تمام دوغاب‌ها بین حدود  $1/5 \pm 5/8$  قرار دارد که کمتر از تمام مقادیری است که برای نقطه ایزوالکتریک

استفاده از مدل ریاضی توضیح داده شده است. (شکل ۵-ج) نمودار پاراتو این مدل را نشان می‌دهد. براساس این شکل غلظت منیزیم تأثیر مهمی بر روی هدایت دارد. نتیجه افزایش مقدار غلظت اضافه شونده‌ها افزایش میزان یون‌ها خواهد بود. مقدار غلظت بالاتر این اضافه شونده‌ها در دوغاب سبب فراهم شدن مقدار یون‌های آزاد بیشتری شده و بنابراین انتظار است که مقدار اسیدیته و هدایت به ترتیب به سمت کمتر شدن و بیشتر شدن پیش بروند (به دلیل حضور یون کلر). اما یک رابطه خطی برای این حالت دیده نشد.

مقادیر آزمایشگاهی به دست آمده از آنالیز تقریباً موافق با مقادیر محاسبه شده در قسمت آماده‌سازی دوغاب دارد و همچنین یون‌هایی مانند آهن، کروم، تیتانیوم و وانادیم (که در الکترودها وجود دارند) در این آنالیز دیده نشده است [۱۶].

#### ۴- نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق ساخت یک قطعه آلومینایی با استفاده از یک دوغاب اتانولی در حضور نمک‌های کاتیونی و ید است. نتایج نشان می‌دهد که غلظت اضافه شونده‌های کاتیونی در

#### واژه‌نامه

- |                                                        |                                |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Induced Coupled Plasma - Mass Spectroscopy (ICP-MS) | 4. Operational pH              |
| 2. Deionized water                                     | 5. Analysis of Variant (ANOVA) |
| 3. Poly Tetra Fluoro ethylene (PTFE)                   | 6. Probability of Significance |

#### مراجع

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Dey, S., Bhattacharjee, S., Rout, T. K., Sengupta, D. K., Uchikoshi, T., and Besra, L., "Effect of Electrode Reactions During Aqueous Electrophoretic Deposition on Bulk Suspension Properties and Deposition Quality", <i>Key Engineering Materials</i> , Vol. 654, pp. 3-9, 2015. | Boccaccini, (Eds.), New York, NY: Springer New York, pp. 73-128, 2012.                                                                                                                                                                                            |
| 2. Hamaker, H. C., "Formation of a Deposit by Electrophoresis", <i>Transaction of Faraday Society</i> , Vol. 35, No. 0, pp. 279-287, 1940.                                                                                                                                             | 4. Besra, L., Samantaray, P., Bhattacharjee, S., and Singh, B. P., "Electrophoretic Deposition of Alumina on Stainless Steel from Non-Aqueous Suspension", <i>Journal of Materials Science</i> . Vol. 42, No. 14, pp. 5714-5721, 2007.                            |
| 3. Moreno, R., and Ferrari, B., Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics. In <i>Electrophoretic Deposition of Nanomaterials</i> , J. H. Dickerson and A. R.                                                                                   | 5. Suzuki, T. S., Uchikoshi, T., and Sakka, Y., "Effect of Sintering Additive on Crystallographic Orientation in AlN Prepared by Slip Casting in a Strong Magnetic Field", <i>Journal of the European Ceramic Society</i> , Vol. 29, No. 12, pp. 2627-2633, 2009. |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 6. Jin, L., Mao, X., Wang, S., and Dong, M.,                                                                                                                                                                                                                      |

اتانول یک پارامتر مهم است که بر روی گرانروی سوپانسیون تأثیرگذار است. براساس این تحقیق گرانروی پایین‌تر دوغابی که دارای نمک‌های کاتیونی است وقتی به دست می‌آید که غلظت‌ها در مقدار بهینه خود باشند. در این حالت نیروهای دافعه سبب می‌شوند تا ذرات در بهترین وضعیت نسبت به هم قرار گیرند. این مکانیزم سبب ایجاد وزن‌های بالاتر رسوب می‌شود. هنگامی که گرانروی کاهش می‌یابد، دوغاب بهینه شده تحرک الکتروفوریتیک بالاتری ایجاد می‌کند که در اثر آن رسوب بیشتری تشکیل می‌شود. براساس بحث‌های صورت گرفته، در مورد هدایت، گرانروی و اسیدیته در طی فرایند الکتروفوریتیک، در مرحله اول رسوب، ذرات باردار در اثر اعمال میدان به سمت آند حرکت می‌کنند و یون‌های  $M^{+x}$  که باید بر روی کاتد رسوب کنند به همراه این ذرات بر روی آند رسوب می‌کنند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند از حمایت‌های سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران در راستای انجام این پژوهش تشکر کنند.

- “Optimization of the Rheological Properties of Yttria Suspensions”, *Ceramics International*, Vol. 35, No. 2, pp. 925-927, 2009.
7. Tsetsekou, A., Agrafiotis, C., and Miliadis, A., “Optimization of the Rheological Properties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Applications Part I: Slip-casting” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, No. 3, pp. 363-373, 2001.
  8. Stuer, M., Zhao, Z., and Bowen, P., “Freeze Granulation: Powder Processing for Transparent Alumina Applications”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, No. 11, pp. 2899-2908, 2012.
  9. Heydarian, S., Ranjbar, Z., and Rastegar, S., “Electrophoretic Deposition Behavior of Chitosan Biopolymer as a Function of Solvent Type”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 54, No. 11, pp. 1193-1200, 2015.
  10. Popa, A. M., Vleugels, J., Vermant, J., and Van der Biest, O., “Influence of Surfactant Addition Sequence on the Suspension Properties and Electrophoretic Deposition Behaviour of Alumina and Zirconia”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 6, pp. 933-939, 2006.
  11. Zhang, Z., Huang, Y., and Jiang, Z., “Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, No. 7, pp. 1946-1949, 1994.
  12. Stuer, M., and Bowen, P., “Yield Stress Modelling of Doped Alumina Suspensions for Applications in Freeze Granulation: Towards Dry Pressed Transparent Ceramics”, *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 111, No. 5-6, pp. 254-261, 2012.
  13. Biswas, P., Kiran Kumar, M., Rajeswari, K., Johnson, R., and Hareesh, U. S., “Transparent Sub-micrometre Alumina from Lanthanum Oxide Doped Common Grade Alumina Powder”, *Ceramics International*, Vol. 39, No. 8, pp. 9415-9419, 2013.
  14. Wang, G., Sarkar, P., and Nicholson, P. S., “Influence of Acidity on the Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 4, pp. 965-972, 2005.
  15. Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 8rd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
  16. Milani, M., Mirkazemi, S. M., and Zahraee, S. M. “Effect of Ion Concentration on Viscosity, Electrical Conductivity and Deposit Weight of Doped Nano Alumina Prepared by Electrophoretic Deposition”, *Journals of Particle Science and Technology*, Vol. 2, pp. 55-68, 2016..
  17. Besra, L., and Liu, M., “A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD)”, *Progress in Material Science*, Vol. 52, No. 1, pp. 1-61, 2007.
  18. Novak, S., and König, K., “Fabrication of Alumina Parts by Electrophoretic Deposition from Ethanol and Aqueous Suspensions”, *Ceramics International*, Vol. 35, No. 7, pp. 2823-2829, 2009.