



# Simulation of Electrophoretic Deposition of Ceramic Nanoparticles Using a Modified Particle-Based Model: Considering the Effect of the Surface Potential of Particles

Setare Dodange <sup>1</sup>, Reza Riahifar <sup>2\*</sup>, Babak Raeisi <sup>3</sup>, Maziar Sahba Yaghmaee <sup>2</sup>, Amir Alhaji <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph. D. Student, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>3</sup> Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

\*Corresponding Author's Email: [reza\\_rfr@yahoo.com](mailto:reza_rfr@yahoo.com) (R. Riahifar)

## Paper History:

Received: 2023-01-31

Revised in revised form: 2023-02-22

Scientific Accepted: 2023-02-27

## Keywords:

Electrophoretic Deposition,  
Particle-Based Model,  
Colloidal Suspension,  
Zeta Potential

**Abstract** In this study, a particle-based model incorporating all inter-particle interactions was employed to simulate the electrophoretic deposition process. This model was also used to investigate the effect of the surface (zeta) potential of particles on the structure and configuration of particles in the deposited layer at the mesoscale. Simulations were then performed with four different values of zeta potential of particles {-5, -25, -50, -100} mV, the results of which showed that zeta potential as an important factor in determining the interaction between particles had an impact on the deposit structure and packing. Upon increasing the zeta potential up to 50 mV, the degree of order increased while the thickness and density of the deposited layer slightly decreased. Increasing the electrostatic repulsion made depositing particles push into the ordered sites in the deposited layer. Due to the high particle repulsion that prevents particles from approaching each other at the zeta potential of 100 mV, incorporation of the particles in the ordered locations decreased again. The findings of this study along with application of the proposed model can help tune the structure and packing of the resulting deposit by varying the zeta potential of particles.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_167558.html](https://www.jamt.ir/article_167558.html)

## 1. INTRODUCTION

Electrophoretic Deposition (EPD) is a fabrication method with a wide range of new applications. Taking control of parameters is essential to achieve the desired deposit layer in the EPD process. This, in turn, requires proper knowledge of the process mechanism and the effect of each of these parameters. In recent years, particle-based models have been widely employed to simulate the EPD process. They incorporate the particle deposition as well as the structure of the deposited layer, considering the interactions among the particles. A two-dimensional model based on Discrete Element Method (DEM) was developed to study the structure of particles in colloidal processes such as pressure filtration [1] and centrifugal molding [1-2] as well as the stability [3] of colloidal suspension. Another study developed a similar DEM model for the two-dimensional simulation of the EPD process of ZrO<sub>2</sub> particles to determine the effect of particle surface fraction, current density, electrolyte concentration, and initial pH on the structure of the deposited layer [4]. A particle-based model was also employed to investigate the effect of the field on the EPD process [5]. Another semi-empirical particle-based simulation has been recently conducted to study the effects of Debye length and electric field on the EPD [6]. These models take into account the pair interactions

between the particles and the wall, effect of the electric field, and also implicit interaction between the fluid and the particles yet it ignores the contact force; hence, the contact among the particles is not possible. In the current research, a DEM model was used to study the effect of zeta potential on the characteristics of the deposited layer in the EPD process. The effect of zeta potential on the stability of the colloidal suspensions as well as the characteristics of the deposited layer has been already investigated experimentally [7-8]. These studies reported that an optimal zeta potential would guarantee stable suspension, hence the formation of a uniform and thick deposited layer. Compared to the similar simulation studies, this study enjoys one major privilege, i.e., it conducted a three-dimensional study considering the possibility of the particles contact.

## 2. MATERIALS AND METHODS

In this research, suspensions of the spherical particles with uniform size distribution (monodisperse) were studied under a constant electric field. The initial coordinates and velocity distribution were first assigned to the particles of these suspensions, and the equation of motion was solved numerically for each particle. Then, the new coordinates of the particle were determined at each time step. The simulations were performed using

Please cite this article as: Dodange, S., Riahifar, R., Raeisi, B., Sahba Yaghmaee, M., Alhaji, A., "Simulation of electrophoretic deposition of ceramic nanoparticles using a modified particle-based model: Considering the effect of the surface potential of particles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 71-86. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267>).



the LAMMPS package. The DLVO [9] theory with a modified van der Waals equation and spring-dashpot model [10] were also used to evaluate the non-contact interaction between particles and model contact forces between particles considering adhesion [11], respectively. The fluid effect is implicitly included in the FLD method [12]. The effect of the electric field is intensified by a constant force on the particles.

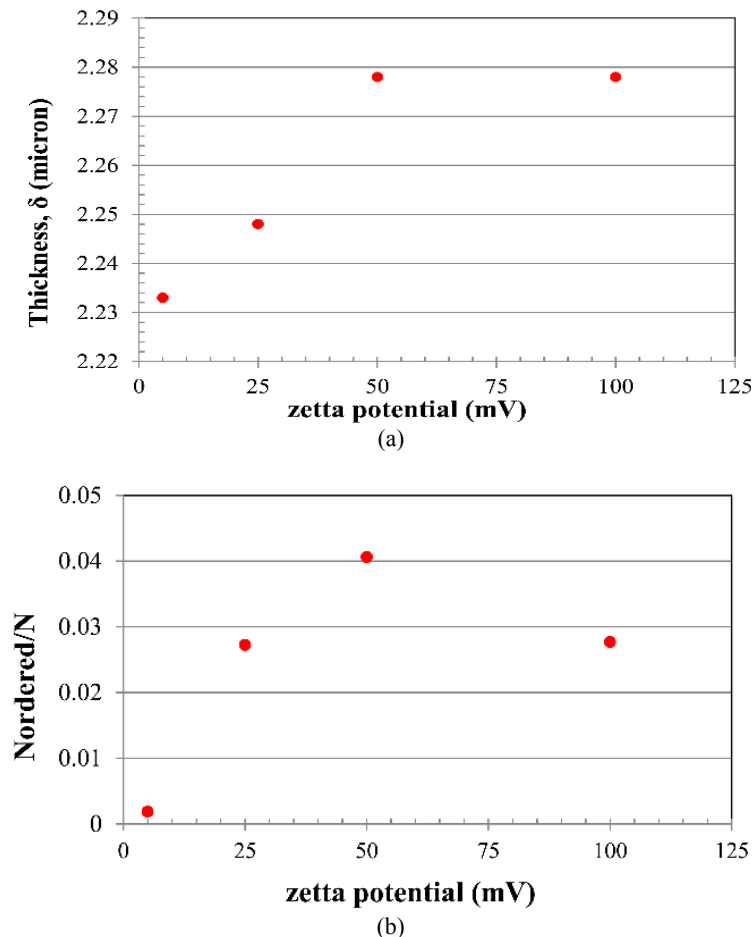
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows how varying the zeta potential of the particles affects the thickness and fraction of the ordered particles ( $N_{\text{ordered}}/N$ ) in the deposit. As shown in Figure 1(a), the thickness of the wet deposited layer increases with an increase in the zeta potential from 5 mV to 50 mV and then, it remains constant with further increase in the zeta potential up to 100 mV.

Upon increasing the zeta potential of the particles and electrostatic repulsion between them, the stability of the suspension would be enhanced, meaning that the coagulation of the particles was reduced while more

packed structure in the deposited layer is formed [7]. In the present study, the initial structure of the suspension was considered to be completely stable, and the deposition was completed in a short time, hence no possibility of coagulation. Therefore, it can be seen that at lower zeta potentials, the resulting deposited layer is packed, and the layer thickness is reduced. The effect of zeta potential in the present study is similar to that of increasing the thickness of the electrical double layer, which was investigated in a similar simulation of the EPD process [6]. As reported in these studies, at the lower values of the electrical double layer and due to the lower repulsion between the colloidal particles, the particles can be deposited in a packed structure [6].

According to Figure 1(b), as the zeta potential of the particles increases from 5 mV to 50 mV,  $N_{\text{ordered}}/N$  increases and then decreases with further increase in the zeta potential up to 100 mV. Despite the fact that a strong electric field was used for deposition in these simulations, an alteration in the zeta potential can affect the number of ordered particles in the deposited layer.



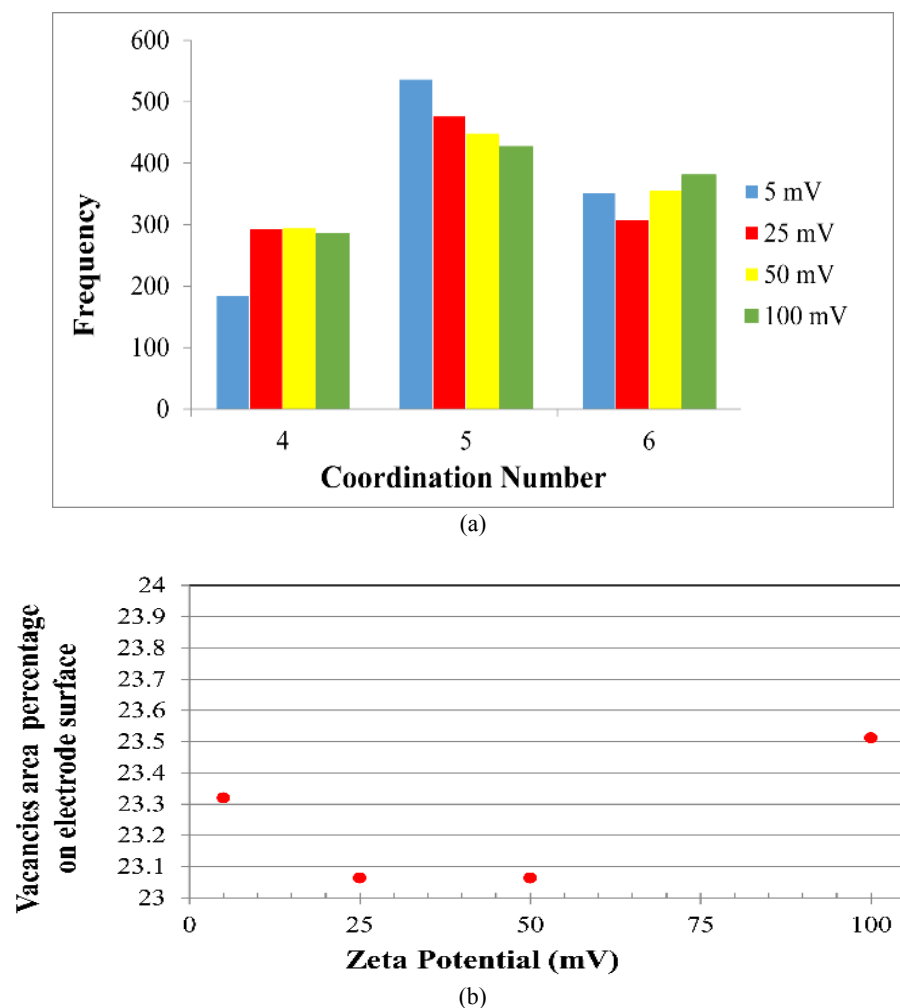
**Figure 1.** The calculated (a) thickness of the layer and (b) fraction of ordered particles for deposition with different zeta potentials

According to the previous simulation and experimental results [6, 13], with an increase in the electrostatic repulsion and zeta potential of colloidal particles, depositing colloids incorporate into the deposit in lower energy ordered sites. The results of Figure 1(b) show an optimal limit for this increase in repulsion. According to the experimental [13] and simulation results of the EPD process [6], the arrangement of particles on the surface of the electrode is also of high

importance in determining the ordering of particles in the next layers. Based on the analysis of the structure of the first layer, the histogram of Figure 2(a) is drawn for the number of particles 2D neighbors. Particles with four and six neighbors form distinct domains (grains) and those with five neighbors are considered as the boundaries between the aforementioned domains. The histogram of Figure 2(a) shows the distribution of four- and six-fold grains and grains boundaries.

The results of this diagram can also elaborate the trend observed in the diagram of Figure 1(b). The arrangement of the particles on the first layer determines the arrangement of the subsequent layers. Clearly, for the zeta potential of 5 mV, the number of particles of four- and six-fold grains is much less than that of particles present in the grain boundaries; therefore, is difficult to distinguish the grains. For the zeta potentials of 50 mV and 100 mV, the distribution of grains and grain boundaries is almost similar while for the zeta potential of 100 mV in Figure 1(b), there is a decrease in the

ordering of particles. The reason for this difference can be attributed to the trend of the vacancies percentage on the electrode surface in Figure 2(b). According to this graph, the highest percentage of vacancies is obtained at the zeta potential of 100 mV. It seems that increasing the zeta potential initially decreases the percentage of vacancies on the electrode surface, hence a more ordered arrangement of particles. In the following, the higher zeta potential is indicative of the difficulty of depositing the particles in closer distances, which increases the number of vacancies on the electrode surface.



**Figure 2.** (a) Distribution of coordination number of particles on the electrode surface (first layer of the deposit) and (b) percentage of vacancies area on the electrode surface for different zeta potentials

#### 4. CONCLUSION

In this research, the electrophoretic deposition process of particles with different zeta potentials was studied using a particle dynamics model considering all interactions between the particles. Four different suspensions of similar colloidal particles with different zeta potentials  $\{-5, -25, -50, -100\}$  mV with the volume fraction of 0.05 were subjected to a constant electric field to investigate the resulting deposit layer. Zeta potential determines the amount of electrostatic repulsion force between particles. Since the properties of the deposited layer is directly related to the particles' interactions, some changes were observed in the thickness of the deposit layer and arrangement of particles in the deposited layer by variations in the zeta potential.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Simulation Lab of Sairan material department for their support on conducting this research.

#### REFERENCES

- Hong, C. W., "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 10, (1997), 2517-2524. <http://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X>
- Hong, C. W., "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 14, (1998), 2159-2167. [http://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00115-0](http://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00115-0)
- Dodange, S., Riahifar, R., Raissi, B., Sahba Yaghmaee, M., Alhaji, A., "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle dispersion using discrete element method",

- 
- International Journal of Materials Research*, Vol. 113, No. 4, (2022), 259-270. <http://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8123>
4. Cordelair J., Greil, P., "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 1017-1021. <http://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000012935.48724.7f>
  5. Park, J. S., Saintillanb, D., "Direct numerical simulations of electrophoretic deposition of charged colloidal suspensions", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 47-51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47>
  6. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale particle-based model of electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030-D3035. <http://doi.org/10.1149/2.0161511jes>
  7. Ma, J., Cheng, W., "Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition", *Materials Letters*, Vol. 56, No. 5, (2002), 721-727. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X)
  8. Xu, H., Shapiro, I. P., Xiao, P., "The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1105-1114. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.07.021>
  9. Derjaguin B., Landau, L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Progress in Surface Science*, Vol. 43, No. 1-4, (1993), 30-59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
  10. Flores P., Lankarani, H. M., *Contact Force Models for Multibody Dynamics*, 1<sup>st</sup> edition, Springer International Publishing, (2016). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-30897-5>
  11. Marshall, J. S., Li, S., *Adhesive Particle Flow: A Discrete-Element Approach*, Cambridge University Press, (2012). <https://www.cambridge.org/ir/universitypress/subjects/engineering/thermal-fluids-engineering/adhesive-particle-flow-discrete-element-approach?format=HB>
  12. Kumar, A., Higdon, J. J. L., "Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear", *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, Vol. 82, No. 5, (2010), 051401. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051401>
  13. Trau, M., Seville, D. A., Aksay, I. A., "Field-induced layering of colloidal crystals", *Science*, Vol. 272, No. 5262, (1996), 706-709. <http://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5262.706>



مقاله کامل پژوهشی

## شبیه‌سازی لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی نانوذرات سرامیکی با استفاده از مدل ذره‌ای اصلاح‌شده - بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات

ستاره دودانگه<sup>۱</sup>، رضا ریاحی فر<sup>۲\*</sup>، بابک رئیسی<sup>۳</sup>، مازیار صهبا یغمایی<sup>۴</sup>، امیرالحاجی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۳</sup> استاد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۴</sup> استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

### تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۱/۱۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۰۸

### کلیدواژه‌ها:

لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی،

مدل ذره‌ای،

سوسپانسیون کلئیدی،

پتانسیل زتا

**چکیده** در پژوهش حاضر، از مدلی ذره‌ای، با در نظر گرفتن تمام برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای، برای شبیه‌سازی فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی استفاده شده است. مدل ذکر شده برای بررسی اثر پتانسیل سطحی (زتا) ذرات در ساختار و چیدمان ذرات در لایه نشست با بررسی دقیق ذرات در مقیاس مزو استفاده شده است. شبیه‌سازی با چهار مقدار متفاوت پتانسیل زتای ذرات {۱۰۰، -۵۰، -۲۵، -۵} mV انجام شده است که نتایج نشان می‌دهند پتانسیل زتای ذرات به‌منزله فاکتوری مهم، که برهم‌کنش بین ذرات را تعیین می‌کند، در ساختار و فشردگی لایه نشست تأثیرگذار است. علی‌رغم کاهش جزئی ضخامت و دانسیته لایه نشست، با افزایش پتانسیل زتا تا ۵۰ mV، درجه نظم ساختاری در لایه نشست افزایش می‌یابد. دلیل افزایش برهم‌کنش، دافعه الکترواستاتیک است که باعث رانش ذرات در حال نشست به مکان‌های منظم در لایه نشست می‌شود. در پتانسیل زتای ۱۰۰ mV به دلیل دافعه بسیار بالای ذرات، که مانع از نزدیک‌شدن ذرات به یکدیگر می‌شود، جایابی ذرات در مکان‌های منظم مجدداً کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش و استفاده از مدل مذکور برای تنظیم و انتخاب پارامتر فرایندی پتانسیل زتا در لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی راهگشا است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_167558.html](https://www.jamt.ir/article_167558.html)

### ۱- مقدمه

از کشف این پدیده می‌گذرد، همچنان کاربردهای نوین فراوانی در زمینه تولید مواد گوناگون از قبیل مواد فوتوکاتالیست<sup>[۱]</sup>، نانوتیوب‌های کربنی<sup>[۲]</sup>، گرافن<sup>[۳]</sup> و مواد با پایه گرافن<sup>[۳]</sup>، زیست‌ماده‌ها<sup>[۴]</sup>، کامپوزیت‌های سرامیکی گرادیان ترکیبی<sup>[۶]</sup> و پلیمرها<sup>[۵]</sup> دارد. از این رو، به لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی در

لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی<sup>۱</sup> (EPD) نوعی روش شکل‌دهی با استفاده از سیالات کلئیدی است که، در طی آن، ذرات باردار معلق<sup>۲</sup> در یک سیال با اعمال میدان الکتریکی به‌سمت الکتروود حرکت می‌کند و بر آن می‌نشینند. با وجود این که حدود دو قرن

<sup>1</sup> Electrophoretic Deposition

<sup>2</sup> Suspended Charged Particles

<sup>3</sup> Photocatalytic Materials

<sup>4</sup> Carbon Nanotubes

<sup>5</sup> Graphene

<sup>6</sup> Functionally Graded Ceramic Composites

\*عهده دار مکاتبات: رضا ریاحی فر

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: [reza\\_rfr@yahoo.com](mailto:reza_rfr@yahoo.com)

سال‌های اخیر، چه به لحاظ صنعتی و چه به لحاظ آکادمیک، توجه فراوانی شده است.

در برخی از کاربردها، یک لایه نشست کاملاً متراکم نیاز است. در سینتر کردن مواد سرامیکی، ساختار فشرده‌تر مطلوب است؛ زیرا باعث افزایش نقاط تماس بین ذرات می‌شود. در مقابل، در بعضی از کاربردهای دیگر، حد مشخصی از تخلخل مدنظر است. در نتیجه، کنترل فشرده‌گی ساختار و میزان تخلخل، برای رسیدن به عملکرد موردنظر و مطلوب لایه نشست، امری مهم و ضروری است.

فاکتورهای مؤثر در سینتیک نشست و ساختار لایه نشست به دو دسته فاکتورهای مرتبط با سوسپانسیون و فاکتورهای مربوط به فرایند تقسیم می‌شوند [۶]. توزیع اندازه، پتانسیل زتا<sup>۱</sup> و خواص سطحی ذرات، نوع حلال و غلظت ذرات در سوسپانسیون از جمله فاکتورهای مرتبط با سوسپانسیون هستند که در فرایند EPD تأثیرگذار هستند. پارامترهایی از قبیل قدرت میدان الکتریکی، نوع میدان اعمالی (AC یا DC) [۷] و زمان نشست از فاکتورهای مؤثر مرتبط با فرایند هستند. رسیدن به لایه نشست مطلوب از فرایند EPD در گرو کنترل و تنظیم این پارامترهای مؤثر است و این امر نیز مستلزم شناخت و دانش کافی از سازوکار فرایند و چگونگی اثرگذاری هر کدام از پارامترهای ذکر شده است.

سینتیک پدیده EPD معمولاً از طریق اندازه‌گیری وزن لایه نشست در زمان‌های گوناگون، که نوعی تکنیک دگرجا<sup>۲</sup> است، تعیین می‌شود. از تکنیک‌های درجا<sup>۳</sup> نیز در مواردی برای مطالعه نشست استفاده شده [۸] که تنها به گزارش وزن نشست اکتفا شده است. تکنیک‌های اندازه‌گیری ضخامت لایه نشست از قبیل پروفیلومتری<sup>۴</sup> و مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نیز برای محاسبه دانسیته لایه نشست استفاده شده است [۹]. از روش‌های میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و SEM معمولی نیز برای مشاهده ساختار فیلم‌های نشست خشک شده استفاده می‌شود [۹ و ۱۰]. SEM برودتی<sup>۵</sup> (Cryo-SEM) نیز

آنالیزی است که برای مشاهده ساختار سوسپانسیون [۱۱] و مشاهده ساختار و تخلخل لایه نشست مرطوب<sup>۶</sup> [۱۲] در حالت یخ‌زده<sup>۷</sup> استفاده شده است. در کنار این‌ها، تکنیک توموگرافی پرتو ایکس<sup>۸</sup> (CT) نیز برای مطالعه اندازه و توزیع حفره‌ها در لایه نشست مفید است [۱۳]. بررسی لایه نشست خشک شده نمی‌تواند دید دقیقی از ساختار لایه نشست ارائه دهد؛ زیرا ممکن است، به دلیل تنش‌های ایجاد شده در حین تبخیر سیال، بازآرایی ذرات رخ دهد. روش Cryo-SEM نیز، به دلیل مشکلاتی در انجماد نمونه و قیمت بالا، محدودیت‌های خود را دارد.

در سال‌های اخیر، تلاش‌هایی نیز در زمینه شبیه‌سازی تحلیلی و عددی فرایند EPD انجام شده است. به لطف ظهور رایانه‌های قدرتمند، روش‌های شبیه‌سازی حاضر با قدرت پیش‌بینی مناسب می‌توانند به پیش‌بینی نتایج تجربی این فرایند کمک کنند. اغلب مدل‌های شبیه‌سازی استفاده شده برای مطالعه فرایند EPD مدل‌های پیوسته‌ای هستند که لایه نشست را به صورت محیطی پیوسته مدل می‌کنند. این مدل‌ها تلاش کرده‌اند نرخ نشست را به پارامترهایی از فرایند مرتبط سازند یا عواملی را که باعث غیریکنواختی در ضخامت لایه نشست می‌شوند شناسایی کنند [۱۴ و ۱۵]. این مدل‌ها به طور کلی برهم‌کنش‌های ذرات با یکدیگر و سیال و سطح الکتروود را نادیده می‌گیرند. درحالی‌که روش‌های مبتنی بر ذره<sup>۹</sup> این قابلیت را دارند که با در نظر گرفتن این برهم‌کنش‌ها اطلاعات دقیق‌تری از نحوه نشست ذرات و ساختار لایه نشست ارائه کنند. این رهیافت با شناخت سازوکارهای حرکت ذرات و نشست آن‌ها بر زیرلایه می‌تواند در رسیدن به ساختارهای مناسب و یکنواخت در لایه‌نشانی راهگشا باشد. تعداد اندکی مدل دینامیکی برای شبیه‌سازی فرایند EPD توسعه داده شده‌اند. مدلی دوبعدی به روش اجزای گسسته<sup>۱۰</sup> (DEM) برای مطالعه ساختار ذرات در فرایندهای کلونیدی از قبیل فیلتراسیون فشاری<sup>۱۱</sup> [۱۶] و قالب‌گیری گریز از مرکز<sup>۱۲</sup> [۱۶ و ۱۷] و مطالعه پایداری<sup>۱۳</sup> [۱۸] سوسپانسیون کلونیدی توسعه یافته است. این مطالعات، به روش DEM

<sup>8</sup> X-Ray Computed Tomography

<sup>9</sup> Particle-Based

<sup>10</sup> Discrete Element Method

<sup>11</sup> Pressure Filtration

<sup>12</sup> Centrifuge Casting

<sup>13</sup> Stability

<sup>1</sup> Zeta Potential

<sup>2</sup> Ex-Situ

<sup>3</sup> In-Situ

<sup>4</sup> Profilometry

<sup>5</sup> Cryogenic SEM

<sup>6</sup> Wet Deposit

<sup>7</sup> Frozen State

که به تشکیل لایه نشست یکنواخت و ضخیم منجر می‌شود. این پژوهش، در مقایسه با پژوهش‌های مشابه، این مزیت را دارد که بررسی سه‌بعدی را با در نظر گرفتن امکان تماس ذرات با یکدیگر انجام داده است. DEM روشی قدرتمند در مطالعه توپولوژی سیستم‌های با اجزای گسسته است و از این رو برای مطالعه ساختار و ریخت‌شناسی لایه نشست در فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک مناسب است.

## ۲- مدل و روش محاسباتی

در این پژوهش، سوسپانسیون‌هایی از ذرات کروی و با توزیع اندازه یکنواخت (تک‌توزیعی)<sup>۱۲</sup> تحت یک میدان الکتریکی ثابت مطالعه شدند. به ذرات این سوسپانسیون‌ها مختصات اولیه و توزیع سرعت اولیه اختصاص داده شد و سپس معادله حرکت به صورت عددی برای هر ذره حل شد و مختصات جدید ذره در هر گام زمانی تعیین شد. شبیه‌سازی‌ها با استفاده از بسته محاسباتی نرم‌افزار لمپس<sup>۱۳</sup> (LAMMPS) انجام شدند. در ادامه، بخش‌های گوناگون مدل مورد استفاده توضیح داده می‌شوند.

### ۲-۱- نیروهای بین‌ذره‌ای

نیروهای بین‌ذره‌ای به دو دسته تماسی<sup>۱۴</sup> و غیرتماسی<sup>۱۵</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند.

#### ۲-۱-۱- نیروهای تماسی

در این پژوهش، نیرویی که دو ذره در هنگام تماس به یکدیگر وارد می‌کنند، بر مبنای مدل مکانیکی شامل فنر - ضربه‌گیر<sup>۱۶</sup> و لغزنده اصطکاکی<sup>۱۷</sup> [۲۳-۲۵] محاسبه شد که شامل نیروهای تماسی نرمال و مماسی است. این مدل برای برخورد و تماس ذرات ویسکوالاستیک مناسب است. نیروی تماسی کل  $\vec{F}_C$ ، در برخورد دو ذره حاصل جمع برداری  $\vec{F}_n$ ،

برهم‌کنش‌های دوربرد<sup>۱</sup>، تماس بین ذرات و تأثیرات سیال را در مدل وارد کرده‌اند تا تأثیرات پارامترهایی چون نرخ فیلتراسیون و پتانسیل زتای ذرات در ساختار، فشردگی، تشکیل عیوب و انعقاد<sup>۲</sup> ذرات را شناسایی کنند. کوردلایر<sup>۳</sup> و گریل<sup>۴</sup> [۱۹] از مدل DEM مشابهی برای شبیه‌سازی دوبعدی فرایند EPD ذرات  $ZrO_2$  و تعیین اثر کسر سطحی ذرات، دانسیته جریان، غلظت الکترولیت و pH اولیه در ساختار فشردگی لایه نشست استفاده کرده‌اند. پارک<sup>۵</sup> و سانتیلیان<sup>۶</sup> [۲۰] نیز از مدلی ذره‌ای با در نظر گرفتن تأثیرات الکتروفورز<sup>۷</sup> و دی‌الکتروفورز<sup>۸</sup>، برهم‌کنش وان‌دروالسی و اثر دیواره و نیروی براونی<sup>۹</sup> برای بررسی اثر میدان در فرایند EPD استفاده کرده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که چگونه افزایش قدرت میدان الکتریکی آرایش ذرات در لایه‌های اولیه را از آرایش منظم به آرایش نامنظم با عیوب خطی تغییر می‌دهد. شبیه‌سازی نیمه‌تجربی مبتنی بر ذره دیگری نیز اخیراً برای مطالعه فرایند EPD انجام شده است که، در آن، اثر دو پارامتر طول دبابی<sup>۱۰</sup> (مربوط به سوسپانسیون) و قدرت میدان الکتریکی (مربوط به فرایند) بررسی شده است [۲۱]. در مدل استفاده‌شده، برهم‌کنش‌های جفتی بین‌ذره‌ای (الکترواستاتیک و وان‌دروالسی)، برهم‌کنش با دیواره، اثر میدان الکتریکی و نیز به صورت ضمنی برهم‌کنش سیال وارد شده است، درحالی‌که در مدل تعریف‌شده امکان تماس برای ذرات و نیروی تماسی<sup>۱۱</sup> در نظر گرفته نشده است. نتایج این بررسی تأثیرات تغییرات پارامترها در آرایش ذرات و میزان نظم ساختاری لایه نشست را نشان می‌دهد.

در پژوهش حاضر، از مدل DEM برای مطالعه اثر پتانسیل زتا در مشخصات لایه نشست در فرایند EPD استفاده شده است. اثر پتانسیل زتا در پایداری سوسپانسیون مورد استفاده در فرایند EPD و نیز در مشخصات لایه نشست به طور تجربی پیش‌تر نیز بررسی شده است [۲۲]. این پژوهش‌ها گزارش کرده‌اند که با یک حد بهینه از پتانسیل زتا می‌توان سوسپانسیون پایداری داشت

<sup>10</sup> Debye Length

<sup>11</sup> Contact Force

<sup>12</sup> Monodisperse

<sup>13</sup> Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

<sup>14</sup> Contact

<sup>15</sup> Non-Contact

<sup>16</sup> Spring-Dashpot Model

<sup>17</sup> Friction Slider

<sup>1</sup> Long Range

<sup>2</sup> Coagulation

<sup>3</sup> Cordelair

<sup>4</sup> Greil

<sup>5</sup> Park

<sup>6</sup> Saintillan

<sup>7</sup> Electrophoresis

<sup>8</sup> Dielectrophoresis

<sup>9</sup> Brownian Force

$$W_{adh} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (۴)$$

$$\frac{1}{a_{eff}} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \quad (۵)$$

که  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  به ترتیب انرژی سطحی ذرات ۱ و ۲ و  $\gamma_{12}$  انرژی فصل مشترکی هستند. برای دو ذره مشابه ( $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ) مقدار  $\gamma_{12} = 0$  است و بنابراین مقدار کار چسبندگی  $2\gamma$  خواهد بود.

برای محاسبه نیروی تماسی مماس، از قانون زیر استفاده می‌کنیم که در بسیاری از شبیه‌سازی‌ها، با موفقیت استفاده شده است [۲۷، ۳۰، ۳۱]:

$$F_t = -\min\{-K_t \delta_t - \eta_t |\dot{v}_t|, \mu |F_n|\} \hat{t} \quad (۶)$$

در این معادله،  $K_t$  ضریب سفتی فنر مماسی،  $\delta_t$  جابه‌جایی مماسی تجمعی<sup>۸</sup>،  $\eta_t$  ضریب تعدیل مماسی،  $\hat{t}$  بردار مماسی واحد،  $\mu$  ضریب اصطکاک و  $F_n$  مؤلفه نرمال نیروی تماسی هستند.

$\delta_t$  با انتگرال زیر در طول مدت تماس محاسبه می‌شود [۲۶].

$$\delta_t = \int_{t_0}^t \dot{v}_t(\tau) d\tau \quad (۷)$$

در این معادله،  $t_0$  زمان شروع تماس و  $\dot{v}_t$  سرعت نسبی مماسی نقطه تماس است

## ۲-۱-۲- نیروهای غیرتماسی

نیروی غیرتماسی بین ذرات براساس تئوری معروف DLVO<sup>۹</sup> [۳۲ و ۳۳] محاسبه می‌شود که مجموع برهم‌کنش الکترواستاتیک  $F_{ele}$  و برهم‌کنش وان‌دروالسی  $F_{vdw}$  است که تابعی از فاصله مرکز تا مرکز دو ذره  $r$  هستند.

$$F_{DLVO}(r) = F_{ele}(r) + F_{vdw}(r) \quad (۸)$$

نیروی تماسی نرمال و  $\bar{F}_t$ ، نیروی تماسی مماسی بین دو ذره است:

$$\bar{F}_C = \bar{F}_n + \bar{F}_t \quad (۱)$$

طبق مدل فنر-ضربه‌گیر برای تماس ویسکوالاستیک،  $\bar{F}_n$  شامل یک بخش نیروی الاستیک<sup>۱</sup> و یک بخش اتلاف<sup>۲</sup> (نیروی ویسکوز)<sup>۳</sup> است که اتلاف انرژی در رویداد تماس دو ذره را لحاظ می‌کند. برای محاسبه بخش الاستیک نیروی نرمال، از قانون غیرخطی هرتز<sup>۴</sup> [۲۶] استفاده می‌شود. بخش ویسکوز نیز با یک ضریب اتلاف، که همان ضریب تعدیل ضربه‌گیر است، مدل می‌شود [۲۳]. در نیروی نرمال همچنین اثر چسبندگی<sup>۵</sup> لحاظ می‌شود. نیروی چسبندگی نیز، که اثر برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی دو ذره در طی تماس است، در این‌جا با مدل DMT<sup>۶</sup> [۲۴، ۲۷ و ۲۸] بیان می‌شود که برای ذرات کوچک با مدول الاستیک بزرگ تقریب خوبی به شمار می‌رود [۲۷]. بنابراین، نیروی نرمال در برخورد دو ذره از طریق معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$F_n = K_n \delta_n^2 + \eta_n v_n - 2\pi W_{adh} a_{eff} \quad (۲)$$

در این معادله،  $K_n$  ضریب سفتی فنر نرمال در مدل،  $\delta$  مقدار همپوشانی<sup>۷</sup> یا تغییرشکل دو ذره،  $\eta_n$  ضریب تعدیل ضربه‌گیر،  $v_n$  مؤلفه سرعت نسبی نقطه تماس در راستای نرمال،  $W_{adh}$  کار چسبندگی انرژی سطحی مؤثر سطح دو ذره و  $a_{eff}$  شعاع مؤثر دو ذره هستند.

مقدار همپوشانی دو ذره با شعاع‌های  $a_1$  و  $a_2$ ، که از یکدیگر  $|\bar{r}_1(t) - \bar{r}_2(t)|$  فاصله دارند، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\delta_n(t) = (a_1 + a_2) - |\bar{r}_1(t) - \bar{r}_2(t)| \quad (۳)$$

کار چسبندگی [۲۹] و شعاع مؤثر ذرات به ترتیب با معادلات زیر بیان می‌شوند:

<sup>۶</sup> Derjaguin, Muller, Toporov

<sup>۷</sup> Overlapping

<sup>۸</sup> Accumulated Tangential Displacement

<sup>۹</sup> Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek

<sup>۱</sup> Elastic

<sup>۲</sup> Dissipating

<sup>۳</sup> Viscous

<sup>۴</sup> Nonlinear Power Hertz Law

<sup>۵</sup> Adhesion

نیروی وان‌دروالس به صورت یک نیروی چسبندگی در نظر گرفته می‌شود که در بخش نیروهای تماسی نیز این نیروی چسبندگی لحاظ شد [۲۷]. بدین ترتیب، نیروی وان‌دروالسی، که بین ذرات اعمال می‌شود، به صورت اصلاح شده زیر استفاده می‌شود:

$$F_{vdw} = \begin{cases} -2\pi W_{adh} a_{eff} & r \leq \sigma \\ -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{r(4a_1 a_2)^3}{(XY)^2} \right] & r > \sigma \end{cases} \quad (12)$$

در این معادله،  $A_H$  ثابت همکر،  $\sigma$  فاصله‌ای که در کمتر از آن نیروی جاذبه ثابت است و مقادیر  $X$  و  $Y$  با معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$X = [r - (a_1 + a_2)]^2 + 2[r(a_1 + a_2) - (a_1 + a_2)^2] \quad (13)$$

$$Y = [r - (a_1 + a_2)]^2 + 2[r(a_1 + a_2) - (a_1 + a_2)^2] + 4a_1 a_2 \quad (14)$$

مقدار شعاع قطع  $6a$  نیز برای نیروی وان‌دروالس  $r_{cutoff}^{vdw} = 6a$  در نظر گرفته شد [۲۱].

## ۲-۲- نیروهای خارجی

در این تحقیق، برای واردکردن اثر سیال از روش ضمنی براساس تقریب دینامیک روان‌کاری سریع<sup>۱</sup> (FLD) [۳۵ و ۳۶] استفاده شده است که برای سیستم‌های ساده روش دقیق‌تری است و از لحاظ محاسباتی نیز هزینه‌ی کمتری دارد. این روش تمام برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی ذره (شامل نیروی درگ و نیروی براونی) را در برهم‌کنش جفتی بین ذرات اضافه می‌کند [۳۷]. شعاع قطع این برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی نیز براساس شعاع ذرات  $r_{cutoff}^{solv} = 3a$  در نظر گرفته می‌شود [۲۱ و ۳۸].

برهم‌کنش بین ذرات و دیواره از نوع دانه‌ای در نظر گرفته شده است، به صورتی که وقتی ذره به الکتروود نزدیک می‌شود تمامی نیروهایی که در بخش ۲-۱-۱ معرفی شد از طرف سطح الکتروود به ذره اعمال می‌شوند. اثر میدان خارجی اعمال شده بر ذرات نیز توسط نیروی الکتریکی ثابت به صورت معادله زیر اضافه می‌شود:

نیروی الکترواستاتیک بین ذرات ناشی از بار سطحی است که در محیط حلال با سازوکارهای گوناگون ایجاد شده است و یک لایه مضاعف الکتریکی بر سطح ذرات تشکیل می‌دهد:

$$F_{ele}(r) = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0\kappa \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \quad (9)$$

$$\left( \frac{k_B T}{zq} \right)^2 \lambda_1 \lambda_2 e^{-\kappa(r-a_1-a_2)}$$

در این معادله،  $\epsilon_r$  نفوذپذیری نسبی محیط،  $\epsilon_0$  نفوذپذیری خلأ،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای کلوین،  $z$  ظرفیت یون‌های الکترولیت (با فرض الکترولیت متقارن)،  $q$  بار الکترون و  $\kappa$  پارامتر دبابی-هوکل هستند.  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  عبارت‌های توابع بدون بعد پتانسیل سطحی و تابعی از پتانسیل زتای ذرات  $\zeta$  هستند [۳۴]:

$$\lambda = \tanh(qz\zeta/k_B T) \quad (10)$$

$\kappa$  نیز با معادله زیر بیان می‌شود:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 q^2 n_0}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (11)$$

در این معادله،  $n_0$  غلظت حجمی یون‌ها در سوسپانسیون است که به طور تجربی می‌تواند تغییر داده شود و برای کنترل برهم‌کنش بین ذرات استفاده شود.

مقدار شعاع قطع برای نیروی الکترواستاتیک بین ذرات براساس طول دبابی ( $\lambda_D = \kappa^{-1}$ )  $r_{cutoff}^{ele} = 12\lambda_D$  [۲۱] در نظر گرفته می‌شود.

بخش دیگر برهم‌کنش‌های غیرتماسی بین ذرات از نوع جاذبه وان‌دروالسی است که در معادله ارائه شده در منابع [۱۶ و ۳۴] است، وقتی که  $r \rightarrow (a_1 + a_2)$  (برای فاصله سطح به سطح صفر) مقدار نیروی وان‌دروالسی و در نتیجه مقدار نیروی DLVO به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. برای حذف این تکینگی، مقدار نیروی وان‌دروالس در فواصل نزدیک مقدار ثابتی در نظر گرفته می‌شود [۱۷]. با توجه به تئوری چسبندگی، وقتی ذرات به یکدیگر نزدیک می‌شوند و در معرض تماس قرار می‌گیرند، اثر

$7 \times 10^{-6} \text{ m}$	طول و عرض جعبه شبیه‌سازی، $L_{xy}$
$25.6 \times 10^{-6} \text{ m}$	ارتفاع جعبه شبیه‌سازی، $L_z$
$2.62 \times 10^{-3} \text{ s}$	زمان شبیه‌سازی

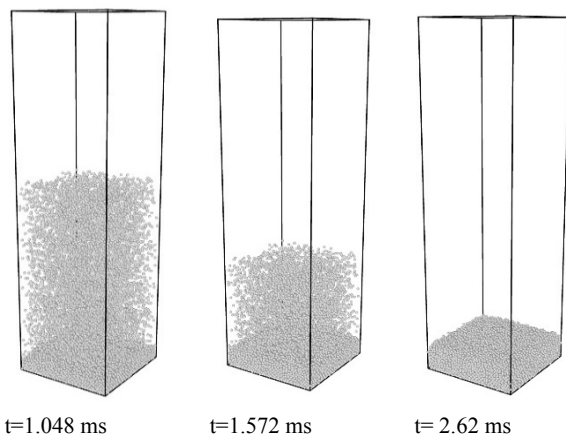
$$F_{\text{field}} = E_{\text{field}} Q \quad (15)$$

در این معادله،  $E_{\text{field}}$  میدان الکتریکی در راستای محور  $z$  و  $Q$  بار سطحی ذره کلئیدی است [۳۹].

### ۳- نتایج و بحث

در پژوهش حاضر، فرایند EPD با تغییر پتانسیل زتای ذرات با استفاده از مدلی ذره‌ای شبیه‌سازی شده است. چهار سوسپانسیون گوناگون از ذرات کلئیدی مشابه ولی با پتانسیل‌های زتای متفاوت  $\{-5, -25, -50, -100\} \text{ mV}$  بررسی شدند.

شکل ۱ تصاویر لحظه‌ای نمونه از یکی از سوسپانسیون‌ها تحت فرایند EPD را در زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نشست ذرات پس از  $2/62 \text{ ms}$  کامل شده است. برای بررسی اثر تغییر پتانسیل زتای ذرات در مشخصات لایه نشست حاصل شده از فرایند EPD، ابتدا ضخامت نشست برای پتانسیل‌های سطحی گوناگون محاسبه شد. برای این منظور، از تکنیکی استفاده شد که جعبه شبیه‌سازی را در راستای محور  $z$  (راستای میدان الکتریکی) به تعدادی جعبه با ارتفاع  $50 \text{ nm}$  تقسیم کرد و سپس، با محاسبه تعداد ذرات در هر جعبه با روش‌های میانگین‌گیری در زمان‌های گوناگون، پروفیل دانسیته عددی ذرات<sup>۱</sup> در راستای  $z$ ،  $N(z)$  رسم شد [۴۰].



شکل ۱. تصاویر لحظه‌ای از شبیه‌سازی فرایند EPD

سوسپانسیون کلئیدی از ذرات با پتانسیل زتای  $25 \text{ mV}$  در سه زمان گوناگون در طول نشست

### ۳-۲- پارامترهای شبیه‌سازی

در این پژوهش، سوسپانسیون حاوی  $15000$  ذره در یک جعبه مکعبی شبیه‌سازی شد. آرایش اولیه ذرات در سیستم با توزیع تصادفی ذرات در جعبه شبیه‌سازی و بدون ایجاد همپوشانی با یکدیگر به دست آمد. سرعت اولیه ذرات نیز مقداری مطابق با دمای محیط در نظر گرفته شد. ابعاد جعبه شبیه‌سازی براساس کسر حجمی ذرات ( $\phi = 0.05$ ) در سوسپانسیون و تعداد ذرات محاسبه شد. شرایط مرزی در راستاهای  $x$  و  $y$  دوره‌ای قرار داده شد و دیواره  $z=0$  الکتروود نشست در نظر گرفته شد. لیست تمامی پارامترهای شبیه‌سازی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. لیست پارامترهای شبیه‌سازی فرایند EPD با استفاده از

مدل دینامیک ذره‌ای برای بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات

$100 \times 10^{-9} \text{ m}$	شعاع، $a$
$1050 \text{ kg/m}^3$	دانسیته ذرات، $\rho$
$10^{-21} \text{ J}$	ثابت همکر، $A_H$
$\{-5, -25, -50, -100\} \text{ mV}$	پتانسیل زتا، $\zeta$
$3.2 \times 10^8 \text{ 1/m}$	پارامتر دمای هولکل، $\kappa$
40	نفوذپذیری نسبی، $\epsilon_r$
$C 2.3 \times 10^{-7}$	بار ذرات، $Q$
$5 \times 10^4 \text{ V/m}$	قدرت میدان الکتریکی، $E$
$10 \times 10^{-9} \text{ s}$	گام زمانی
$10^{-4} \text{ Pa s}$	ویسکوزیته دینامیکی، $\mu$
300 K	دما، $T$
2	ظرفیت یون‌ها، $z$
$0.37 \text{ mJ/m}^2$	انرژی سطحی ذرات، $\gamma$
15000	تعداد ذرات، $N$
0.05	کسر حجمی، $\phi$

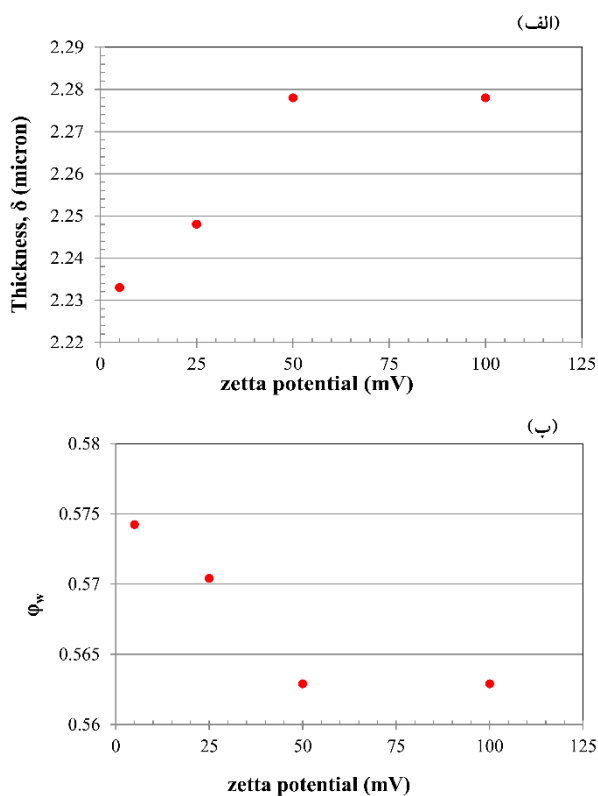
<sup>1</sup> Number Density Profile

نشان می‌دهد که تغییرات پتانسیل سطحی چگونه در کسر حجمی ذرات تأثیر می‌گذارند.

کسر حجمی نهایی لایه نشست مرطوب به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\phi_w = \frac{4a^3 N}{3L_{xy} \delta} \quad (15)$$

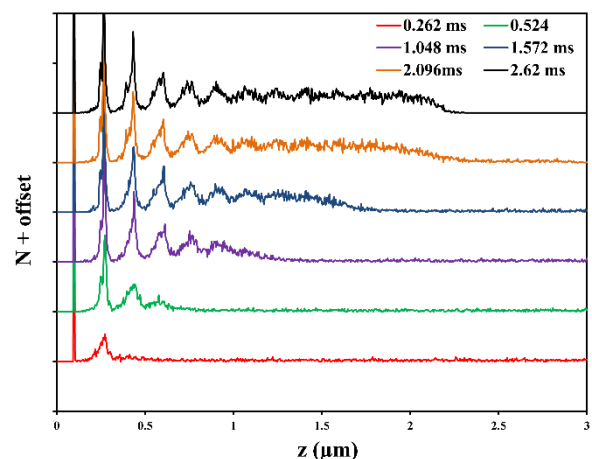
واضح است افزایش ضخامت لایه نشست با کاهش کسر حجمی ذرات در لایه در شکل ۳ (ب) مطابق است. با افزایش پتانسیل سطحی ذرات از ۵ mV به ۵۰ mV کسر فشردگی از ۰/۵۷۴ به ۰/۵۶۲ کاهش می‌یابد و برای پتانسیل سطحی ۱۰۰ mV ثابت می‌ماند.



شکل ۳. (الف) ضخامت و (ب) کسر فشردگی محاسبه شده برای لایه نشست مرطوب حاصل از سوسپانسیون ذرات با پتانسیل‌های زتای متفاوت

پتانسیل زتای ذرات یکی از پارامترهای مهم کنترل‌کننده برهم‌کنش بین ذرات است. با توجه به ثابت بودن سایر پارامترهای کنترل‌کننده برهم‌کنش بین ذرات از قبیل میدان الکتریکی و طول

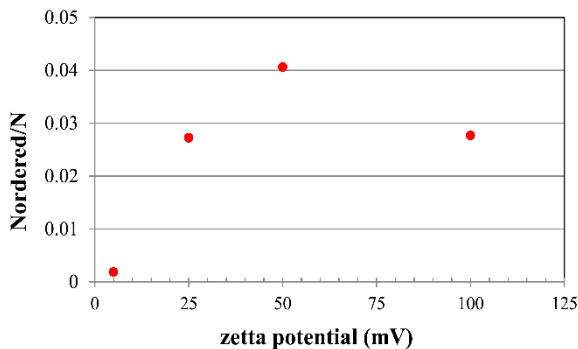
شکل ۲ نمودار نمونه  $N(z)$  را برای سوسپانسیون پتانسیل زتای ۲۵ mV در زمان‌های گوناگون در طول فرایند نشست نمایش می‌دهد. هرکدام از پیک‌های این پروفیل نمایانگر تشکیل یک لایه از ذرات است. با گذشت زمان و تشکیل لایه‌های گوناگون، تعداد و شدت این پیک‌ها افزایش می‌یابد و می‌توان لبه نشست را با توجه به ارتفاعی که در آن نمودار تقریباً افقی می‌شود به دست آورد. برای تعیین ضخامت لایه نشست پس از کامل شدن فرایند، پروفیل  $N(z)$  مربوط به لحظه پایانی در نظر گرفته و ارتفاع ( $z$ ) نقطه‌ای که در آن نمودار کاملاً افقی و خط صاف می‌شود پیدا شد. خط کاملاً صاف به منزله بخشی از سوسپانسیون است که کاملاً از ذرات خالی شده است. برای مثال، برای نمودار شکل ۲ ضخامت ۲/۲۵۲  $\mu\text{m}$  برای پروفیل مربوط به زمان ۲/۶۲ ms قابل شناسایی است.



شکل ۲. پروفیل دانسیته عددی ذرات،  $N(z)$ ، برای سوسپانسیون ذرات با پتانسیل زتای ۲۵ mV در زمان‌های گوناگون در طول نشست

به همین صورت، ضخامت لایه نشست برای سه سوسپانسیون دیگر نیز تعیین شد. شکل ۳ تغییرات ضخامت لایه نشست،  $\delta$ ، و دانسیته لایه،  $\phi_w$ ، را با پتانسیل زتای ذرات نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳ (الف)، با افزایش پتانسیل زتای ذرات از ۵ mV به ۵۰ mV، ضخامت لایه نشست مرطوب افزایش می‌یابد و سپس با افزایش پتانسیل زتا به ۱۰۰ mV تقریباً ثابت می‌ماند. از آن‌جاکه تعداد ذرات برای همه سوسپانسیون‌ها ثابت است، محاسبه دانسیته لایه نشست مرطوب بلافاصله پس از نشست

برای شناسایی آرایش سه‌بعدی ذرات و اتم‌ها در ساختار است. به‌وسیله این آنالیز، نواحی منظم ساختار شناسایی و تعداد ذرات در این نواحی تعیین می‌شوند. نمودار شکل ۴، نسبت تعداد ذرات در نواحی منظم به نواحی نامنظم  $N_{\text{ordered}}/N$  را برای لایه نشست از ذرات با پتانسیل زتای متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش پتانسیل سطحی ذرات از  $5 \text{ mV}$  به  $50 \text{ mV}$ ،  $N_{\text{ordered}}/N$  افزایش پیدا می‌کند و با افزایش بیشتر پتانسیل به  $100 \text{ mV}$  کاهش می‌یابد. علی‌رغم این که در این شبیه‌سازی‌ها از میدان الکتریکی قوی برای لایه‌نشانی استفاده شده است، تغییر پتانسیل زتا در میزان نواحی منظم در لایه نشست تأثیرگذار است. در شکل ۵، تصاویر لایه نشست پایانی، که تنها شامل ذرات نواحی منظم است، نشان داده شده است. در این تصاویر، اختلاف تعداد ذرات منظم لایه نشست در ذرات با پتانسیل  $50 \text{ mV}$  با دیگر مقادیر پتانسیل مشهود است.



شکل ۴. کسر ذرات در نواحی منظم برحسب پتانسیل زتای ذرات در فرایند EPD

طبق نتایج شبیه‌سازی و تجربی گزارش شده، با افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیک و پتانسیل زتای ذرات کلوئیدی و با رانش ذرات به مکان‌های مرجح، جایابی ذرات در لایه نشست در مکان‌های منظم افزایش می‌یابد. به عبارتی، نیروی دافعه بین ذرات زمان کافی برای ذرات فراهم می‌سازد که در مکان‌های مرجح ترمودینامیکی قرار بگیرند که این امر به ساختار منظم منجر می‌شود. نتایج شکل ۵ در این پژوهش نشان می‌دهد که، برای این افزایش دافعه، حدی بهینه وجود دارد، به‌طوری که در پتانسیل زتای  $50 \text{ mV}$  شاهد بیشترین میزان نظم هستیم، درحالی‌که در پتانسیل زتای  $100 \text{ mV}$ ، که مقدار حدی بالایی

دبای ضخامت لایه مضاعف الکتریکی، تغییرات مشاهده شده مربوط به تغییرات پتانسیل سطحی ذرات است.

پتانسیل سطحی ذرات در سوسپانسیون با استفاده از افزودن عوامل دارای بار یعنی اسیدها و بازها (تغییر pH) و بار جذب‌شده و پلی‌الکترولیت‌ها به سوسپانسیون قابل کنترل است [۶]. پتانسیل زتای یکی از عوامل مهم در پایداری سوسپانسیون‌های مورد استفاده در فرایند EPD است. در پژوهش تجربی انجام شده درباره اثر pH (با تغییر پتانسیل سطحی ذرات) در فرایند EPD ذرات زیرکونیا پایدارشده با ایتریا [۴۱]، پایداری سوسپانسیون اولیه نیز در نظر گرفته شده است. با افزایش پتانسیل سطحی ذرات و دافعه الکترواستاتیک بیشتر بین آن‌ها، پایداری سوسپانسیون افزایش می‌یابد. این بدان معنا است که انعقاد<sup>۱</sup> ذرات و تشکیل کلاسترها<sup>۲</sup> درون سوسپانسیون کاهش و تشکیل ساختارهای با فشردگی بالاتر در لایه نشست افزایش می‌یابد [۴۲]. در پژوهش حاضر، ساختار سوسپانسیون اولیه کاملاً پایدار در نظر گرفته شده و لایه‌نشانی در زمان کوتاه انجام شده است. در نتیجه، امکان انعقاد و به‌هم‌چسبندگی ذرات قبل از نشست و درون سوسپانسیون وجود ندارد. بنابراین، مشاهده می‌شود، در پتانسیل‌های سطحی پایین‌تر و دافعه الکترواستاتیک کمتر بین ذرات، لایه نشست حاصل شده متراکم‌تر است و در نتیجه ضخامت لایه نیز کمتر خواهد بود. اثر پتانسیل زتای بررسی شده، در پژوهش حاضر، مشابه افزایش ضخامت لایه مضاعف الکتریکی است که در شبیه‌سازی مشابهی از فرایند EPD [۲۱] انجام شده است. گزارش شده است که در مقادیر پایین‌تر ضخامت لایه مضاعف الکتریکی، به دلیل دافعه کمتر بین ذرات کلوئیدی، ذرات می‌توانند در آرایش‌های متراکم‌تری قرار بگیرند [۲۱]. نتایج پژوهش حاضر نیز وابستگی فشردگی ساختار با نحوه برهم‌کنش بین ذرات را تأیید می‌کند.

قدم بعدی، در این پژوهش، بررسی اثر پتانسیل زتای ذرات در میزان نظم ساختاری لایه نشست است. برای بررسی ساختار ذرات در لایه نشست و تعیین نواحی منظم و نامنظم در لایه نشست، بایستی ساختار موضعی در اطراف هر ذره تعیین شود. برای این منظور، از آنالیز همسایه‌های مشترک (CNA) استفاده می‌شود [۴۳-۴۵]. روش مذکور یکی از روش‌های رایج

<sup>2</sup> Clusters

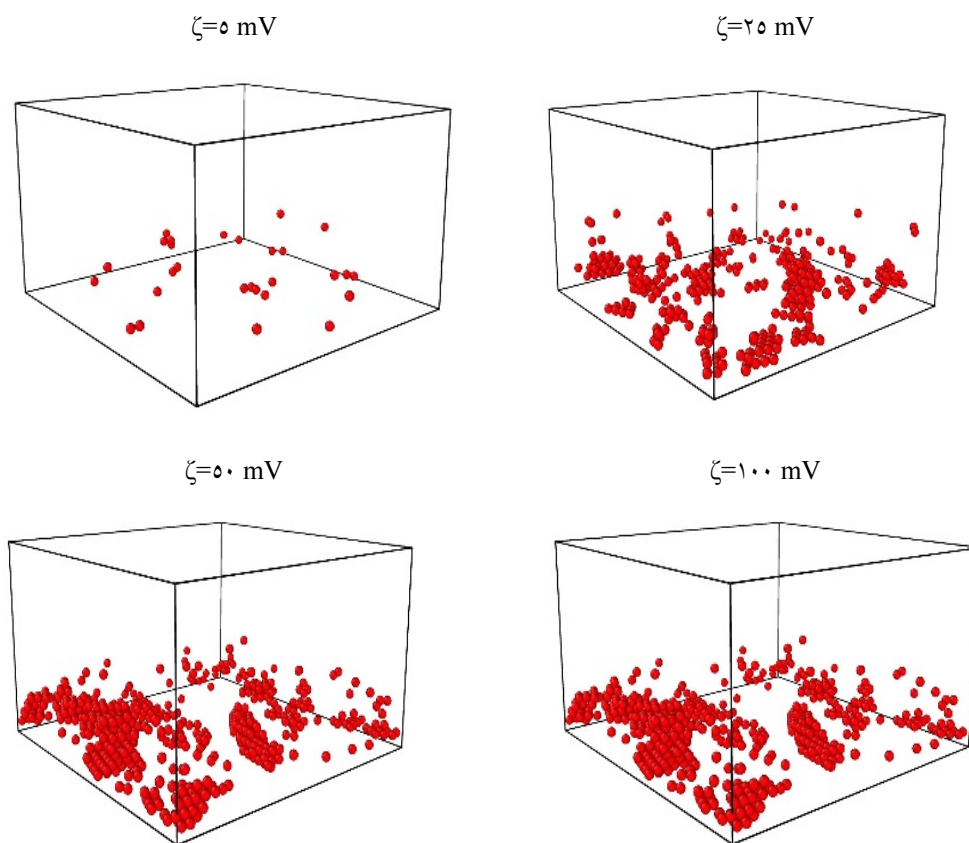
<sup>1</sup> Coagulation

دیده می‌شود این است که تغییر پتانسیل زتای ذرات در دانه‌بندی ساختار تأثیرگذار است. برای آنالیز کمی ساختار در لایه اول، هیستوگرام شکل ۷ براساس تعداد کلی ذرات حاضر در هر نوع دانه و نیز مرز بین دانه‌ها رسم شده است. هیستوگرام شکل ۷ توزیع دانه‌های چهارطرفه<sup>۱</sup>، شش‌طرفه<sup>۲</sup> و نیز مرزدانه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج این دیاگرام می‌تواند نحوه تغییرات نمودار شکل ۵ را نیز توضیح دهد. طبق این هیستوگرام و تصاویر شکل ۶، در مقدار پتانسیل زتای ۵ mV تعداد ذرات دانه‌های چهارطرفه و شش‌طرفه از تعداد ذرات حاضر در نواحی مرزی به‌وضوح بسیار کمتر است، به‌طوری که تفکیک دانه‌ها دشوار است.

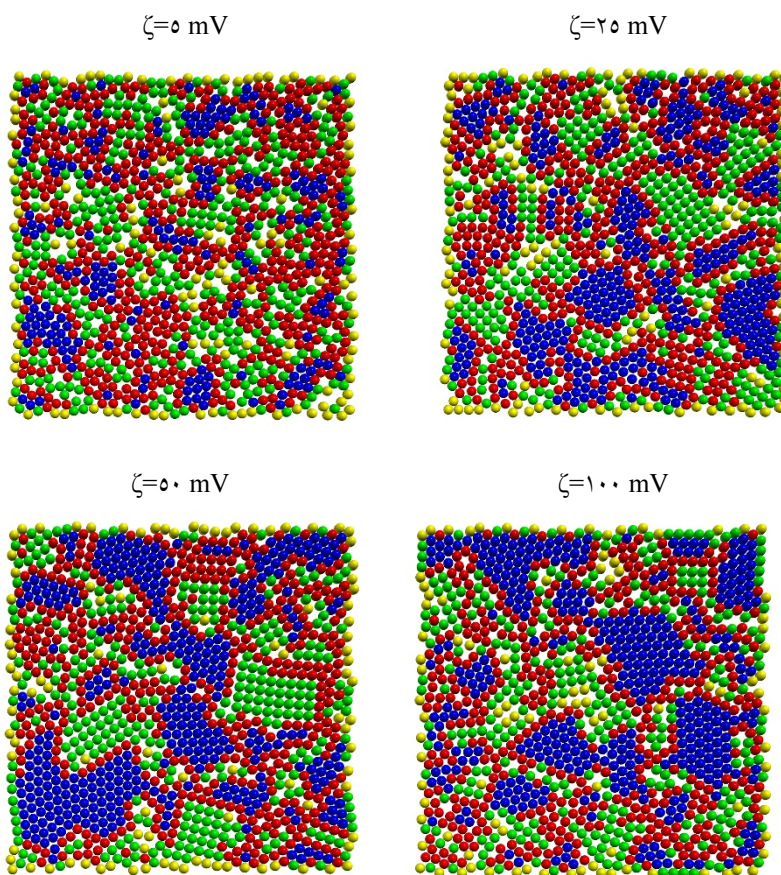
در مقدار پتانسیل زتای ۲۵ mV، تعداد ذرات در مرزها کاهش یافته است، ولی دانه‌های چهارطرفه و شش‌طرفه با اندازه‌های نسبتاً کوچکی (شکل ۶) دیده می‌شوند. در مقدار پتانسیل زتای ۵۰ mV، که در شکل ۵ بیشترین میزان نظم را نشان می‌دهد، مرزدانه‌ها نسبتاً باریک شده‌اند و دانه‌های چهارتایی و شش‌تایی با اندازه نسبتاً بزرگی قابل‌شناسایی هستند.

محسوب می‌شود، این نظم مجدداً کاهش یافته است. مقدار بالای پتانسیل زتا مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر می‌شود و جایابی ذرات را دشوار می‌سازد.

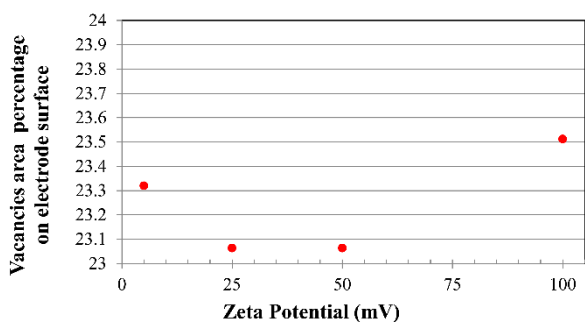
طبق نتایج تجربی [۴۴] و نیز شبیه‌سازی فرایند EPD [۲۱]، آرایش ذرات در سطح الکتروود نیز در تعیین میزان نشست در لایه‌های بعدی تأثیرگذار است. بنابراین، در این پژوهش نیز، تک‌لایه ذرات در فصل مشترک لایه نشست/الکتروود بررسی شد. شکل ۶ آرایش ذرات در سطح الکتروود را برای چهار مقدار متفاوت پتانسیل زتای ذرات نشان می‌دهد. ذرات در این لایه، بر طبق عدد همسایگی دوبعدی (تعداد همسایه‌ها در دو بعد)، به دامنه‌های مشخصی قابل تفکیک هستند. دامنه‌های با ذرات آبی‌رنگ و سبزرنگ شامل ذرات با عدد همسایگی به‌ترتیب ۶ و ۴ هستند. دامنه‌های قرمز رنگ با ذرات با عدد همسایگی ۵ مرز بین دامنه‌های ذکر شده در قبل هستند. همان‌طور که دیده می‌شود، آرایش ذرات در لایه اول به آرایش ساختار پلی‌کریستالی شباهت دارد که شامل دانه‌های (دامنه‌های) با نوع و اندازه متفاوت هستند. آنچه از تصاویر شکل ۶ به‌وضوح



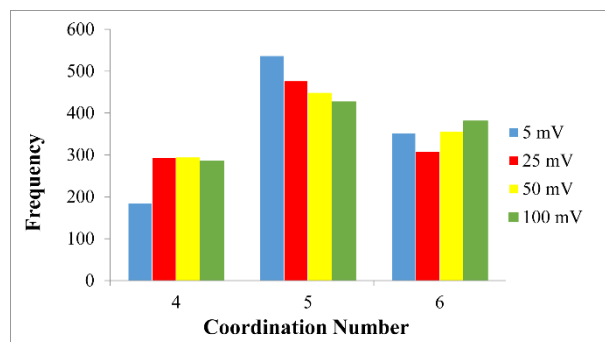
شکل ۵. تصاویر پرسپکتیو از جعبه شبیه‌سازی که تنها دامنه‌های منظم را در لایه نشست نهایی برای پتانسیل‌های زتای گوناگون نمایش می‌دهد



شکل ۶. آرایش ذرات در سطح الکتروود برای مقادیر گوناگون پتانسیل زتا، که در آن، ذرات براساس عدد همسایگی در دو بعد رنگ‌آمیزی شده‌اند (آبی: عدد همسایگی ۶، قرمز: عدد همسایگی ۵، سبز: عدد همسایگی ۴ و زرد: عدد همسایگی کمتر از ۴)



شکل ۸. درصد مساحت جاهای خالی بر سطح الکتروود برای ذرات با پتانسیل زتای متفاوت



شکل ۷. توزیع عدد همسایگی ذرات بر سطح الکتروود (لایه اول نشست) برای مقادیر متفاوت پتانسیل زتای ذرات نشست داده شده

طبق این نمودار برای مقدار پتانسیل زتای ۱۰۰ mV بیشترین درصد جاهای خالی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد افزایش پتانسیل زتا در ابتدا باعث کاهش درصد فضای خالی در سطح الکتروود می‌شود که این امر در پی آرایش منظم‌تر ذرات در سطح الکتروود رخ می‌دهد. اما در ادامه پتانسیل زتای بیشتر به معنی دشواری قرار گرفتن ذرات در فواصل نزدیک‌تر است که باعث افزایش میزان فضای خالی در سطح الکتروود می‌شود.

با دقت در هیستوگرام شکل ۷ دیده می‌شود که توزیع دانه‌ها و ذرات در مرز دانه‌ها برای مقادیر پتانسیل زتای ۵۰ mV و ۱۰۰ mV تقریباً مشابه است، در صورتی‌که، با توجه به شکل ۵، مقدار نظم ذرات در لایه نشست برای پتانسیل زتای ۱۰۰ mV کمتر از این مقدار در پتانسیل زتای ۵۰ mV است. دلیل این تفاوت را می‌توان در تغییرات درصد فضاهای خالی بر سطح الکتروود در شکل ۸ جست‌وجو کرد.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک ذرات پتانسیل‌های زتای متفاوت با استفاده از نوعی مدل دینامیک ذره‌ای، که برهم‌کنش بین ذرات مجزا را مدل می‌کند، بررسی شد. چهار سوسپانسیون گوناگون از ذرات کلئیدی مشابه، ولی با پتانسیل‌های زتای متفاوت  $\{ -5, -25, -50, -100 \}$  mV، با کسر حجمی ۰/۰۵، تحت میدان الکتریکی ثابت قرار گرفت و لایه نشست به‌دست‌آمده بررسی شد. از آنجایی که خواص و نحوه نشست ذرات مستقیماً با نحوه برهم‌کنش بین ذرات ارتباط دارد، با تغییر پتانسیل زتا، تغییراتی در ضخامت لایه نشست و ساختار چینش ذرات در لایه نشست مشاهده شد. با افزایش پتانسیل زتای ذرات از ۵ mV به ۵۰ mV، ضخامت لایه نشست مرطوب افزایش یافت و سپس، با افزایش پتانسیل سطحی به ۱۰۰ mV، تقریباً ثابت ماند. بررسی‌های ساختاری نشان داد که لایه نشست با ذرات ۵۰ mV بیشترین میزان نظم را دارند که این امر به‌واسطه افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیک رخ می‌دهد و باعث جایابی ذرات در مکان‌های منظم در لایه نشست می‌شود. اما مقدار بالای پتانسیل زتا در پتانسیل زتای ۱۰۰ mV مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر می‌شود و جایابی ذرات را دشوار می‌سازد. آرایش ذرات در سطح الکتروود نیز برای پتانسیل زتای ۵۰ mV در مقایسه با سایر پتانسیل‌ها منظم‌تری دارد. دافعه بین ذرات احتمال قرارگیری ذرات در ساختارهای منظم‌تر را افزایش می‌دهد، اما برای پتانسیل زتای ۵۰ mV، در مقایسه با ۱۰۰ mV، ساختار منظم‌تر و وجود عیوب (جاهای خالی) کمتر در سطح الکتروود به‌نظم بیشتر در تشکیل لایه‌های بعدی منجر می‌شود.

## ۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی به‌دلیل همکاری و در اختیار قرار دادن رایانه‌های محاسباتی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## مراجع

- Atiq Ur Rehman, M., Chen, Q., Braem, A., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes: Recent progress and remaining challenges", *International Materials Reviews*, Vol. 66, No. 8, (2020), 533-562. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1831299>
- Chavez-Valdez, A., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., "Applications of graphene electrophoretic deposition: A review", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, No. 6, (2013), 1502-1515. <https://doi.org/10.1021/jp3064917>
- Boccaccini, A. R., Keim, S., Ma, R., Li, Y., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 7, No. (suppl\_5), (2010), S581-S613. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0156.focus>
- Sikkema, R., Baker, K., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of polymers and proteins for biomedical applications", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 284, (2020), 102272. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102272>
- Besra L., Liu, M., "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in Materials Science*, Vol. 52, No. 1, (2007), 1-61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>
- Ghashghaie, S., Marzbanrad, E., Raissi, B., Zamani, C., Riahifar, R., "Effect of low frequency electric field parameters on chain formation of ZnO nanoparticles for gas sensing applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, No. 6, (2012), 1843-1850. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05133.x>
- Fatison, M., Domingos, R. F., Wilkinson, K. J., Tufenkji, N., "Deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles onto silica measured using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring", *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, (2009), 6062-6069. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la804091h>
- Dor, S., Rühle, S., Ofir, A., Adler, M., Grinis, L., Zaban, A., "The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticle agglomerates", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 342, No. 1-3, (2009), 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.009>
- Escribano, J. A., Gonzalo-Juan, I., Sanchez-Herencia, A. J., Ferrari, B., "AFM characterization of the nanoparticles arrangement by electrophoretic deposition", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 61-66. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.507.61>
- Cerbelaud, M., Videcoq, A., Abélard, P., Pagnoux, C., Rossignol, F., Ferrando, R., "Self-assembly of oppositely charged particles in dilute ceramic suspensions: Predictive role of simulations", *Soft Matter*, Vol. 6, No. 2, (2010), 370-382. <https://doi.org/10.1039/B908671D>
- Barrett, D. J., Linley, M. D., Best, S. M., Cameron, R. E., "Fabrication of free standing collagen membranes by pulsed-electrophoretic deposition", *Biofabrication*, Vol. 11, No. 4, (2019), 045017. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1758-5090/ab331d/meta>
- Moritz K., Moritz, T., "ZrO<sub>2</sub> ceramics with aligned pore structure by EPD and their characterisation by X-ray computed tomography", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1203-1209. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.05.034>
- Pascall, A. J., Sullivan, K. T., Kuntz, J. D., "Morphology of electrophoretically deposited films on electrode strips", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, No. 6, (2013), 1702-1707. <http://doi.org/10.1021/jp306447n>
- Keller, F., Nirschl, H., Dörfner, W., Woldt, E., "Efficient numerical simulation and optimization in electrophoretic deposition processes", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, No. 9, (2015), 2619-2630. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2015.02.031>
- Hong, C. W., "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 10, (1997), 2517-2524. <http://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X>
- Hong, C. W., "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 14, (1998), 2159-2167. [http://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00115-0](http://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00115-0)
- Dodange, S., Riahifar, R., Raissi, B., Yaghmaee, M. S., Alhaji, A., "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle
- Obregón, S., Amor, G., Vázquez, A., "Electrophoretic deposition of photocatalytic materials", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 269, (2019), 236-255. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.003>

- Vol. 43, No. 1-4, (1993), 30-59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
33. Verwey, E. J. W., "Theory of the stability of lyophobic colloids", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 51, No. 3, (1947), 631-636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>
  34. Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., *Particle Deposition and Aggregation*, edited by Williams, R. A., Elsevier, (1995). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7024-1.X5000-6>
  35. Kumar, A., Higdon, J. J. L., "Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear", *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, Vol. 82, No. 5, (2010), 051401. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051401>
  36. Ball, R. C., Melrose, J. R., "A simulation technique for many spheres in quasi-static motion under frame-invariant pair drag and Brownian forces", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 247, No. 1-4, (1997), 444-472. [http://doi.org/10.1016/S0378-4371\(97\)00412-3](http://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00412-3)
  37. Bolintineanu, D. S., Grest, G. S., Lechman, J. B., Pierce, F., Plimpton, S. J., Schunk, P. R., "Particle dynamics modeling methods for colloid suspensions", *Computational Particle Mechanics*, Vol. 1, No. 3, (2014), 321-356. <http://doi.org/10.1007/s40571-014-0007-6>
  38. Bybee, M. D., *Hydrodynamic Simulations of Colloidal Gels: Microstructure, Dynamics, and Rheology*, University of Illinois at Urbana-Champaign, (2009). <https://www.proquest.com/openview/9325a8339f3611daa5f10258be49dbda/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750>
  39. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale particle-based model of electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030-D3035. <http://doi.org/10.1149/2.0161511jes>
  40. Plimpton, S., "LAMMPS documentation". Available at: <https://docs.lammps.org/Manual.html>
  41. Xu, H., Shapiro, I. P., Xiao, P., "The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1105-1114. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.07.021>
  42. Krüger, H. G., Knote, A., Schindler, U., Kern, H., Boccaccini, A. R., "Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 839-844. <http://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012912.96350.d2>
  43. Faken D., Jónsson, H., "Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics", *Computational Materials Science*, Vol. 2, No. 2, (1994), 279-286. [http://doi.org/10.1016/0927-0256\(94\)90109-0](http://doi.org/10.1016/0927-0256(94)90109-0)
  44. Trau, M., Seville, D. A., Aksay, I. A., "Field-induced layering of colloidal crystals", *Science*, Vol. 272, No. 5262, (1996), 706-709. <http://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5262.706>
  45. Honeycutt J. D., Andersen, H. C., "Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, No. 19, (1987), 4950-4963. <https://doi.org/10.1021/j100303a014>
  - dispersion using discrete element method", *International Journal of Materials Research*, Vol. 113, No. 4, (2022), 259-270. <http://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8123>
  19. Cordelair J., Greil, P., "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 1017-1021. <http://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012935.48724.7f>
  20. Park, J. S., Saintillanb, D., "Direct numerical simulations of electrophoretic deposition of charged colloidal suspensions", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 47-51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47>
  21. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale particle-based model of electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030-D3035. <http://doi.org/10.1149/2.0161511jes>
  22. Ma, J., Cheng, W., "Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition", *Materials Letters*, Vol. 56, No. 5, (2002), 721-727. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X)
  23. Flores P., Lankarani, H. M., *Contact Force Models for Multibody Dynamics*, 1<sup>st</sup> edition, Springer International Publishing, (2016). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-30897-5>
  24. Thornton, C., *Granular Dynamics, Contact Mechanics and Particle System Simulations: A DEM Study*, Springer International Publishing, (2015). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18711-2>
  25. Cundall, P. A., Strack, O. D. L., "A discrete numerical model for granular assemblies", *Géotechnique*, Vol. 29, No. 1, (1979), 47-65. <https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>
  26. Hertz, H., "Über die Berührung fester elastischer Körper", *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Vol. 92, (1881), 156-171. <https://www.degruyter.com/journal/key/crll/html?lang=de>
  27. Marshall, J. S., Li, S., *Adhesive Particle Flow: A Discrete-Element Approach*, Cambridge University Press, (2012). <https://www.cambridge.org/ir/universitypress/subjects/engineering/thermal-fluids-engineering/adhesive-particle-flow-discrete-element-approach?format=HB>
  28. Derjaguin, B. V., Muller, V. M., Toporov, Y. P., "Effect of contact deformations on the adhesion of particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 53, No. 2, (1975), 314-326. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1)
  29. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 3<sup>rd</sup> Edition, Elsevier, (2011). <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05119-0>
  30. Ringl C., Urbassek, H. M., "A LAMMPS implementation of granular mechanics: Inclusion of adhesive and microscopic friction forces", *Computer Physics Communications*, Vol. 183, No. 4, (2012), 986-992. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.01.004>
  31. Thorsten, P., Schwager, T., *Computational Granular Dynamics*, Springer Berlin, Heidelberg, (2005). <https://doi.org/10.1007/3-540-27720-X>
  32. Derjaguin, B., Landau, L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Progress in Surface Science*,