ISSN 2008 - 7462

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی: ۳۷۰
سال ۳۶، شماره ۱، ۱۴۰۴

# نشریه مهندسی متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۳۷

**تأثیر ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی الکتریکی بر خواص الکتروکرومیکی پوشش‌های $WO_3$** ۱
پریسا کاظمی‌زاده – مصطفی میرجلیلی – قاسم براتی دربند

**تاثیر افزودن نانو صفحات دی سولفید تنگستن بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ریختگی Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu** ۱۵
محمد علی پور

**مطالعه تغییرات فاز و شرایط تشکیل فاز آلومینات سدیم در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت در شرایط آسیاکاری مکانیکی و گرمایش** ۲۹
امید نوری کوهانی – نادر ستوده – راضیه حیاتی

**تاثیر الکترولیت بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵** ۴۹
عرفان پیرهادی نوری – سعیدرضا اله‌کرم – مهرناز قراگوزلو

**بررسی آلیاژهای نایتینول در سیم‌های ارتودنسی: خواص، کاربرد و سازوکار** ۶۱
سید محمدرضا سیدی گل‌محله – سروش پرویزی
زهرا علیرضایی

**سال ۳۶، شماره ۱**
**بهار، ۱۴۰۴**

# نشریه مهندسی متالورژی و مواد

**ISSN:** 2008-7462



**سردبیر :** جلیل وحدتی خاکی

**مدیر مسئول:** علی حائریان اردکانی

**صاحب امتیاز :** دانشگاه فردوسی مشهد — شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

**هیئت تحریریه :**

| | | |
|---|---|---|
| دکتر رسول آذری خسروشاهی | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز |
| دکتر غلامرضا ابراهیمی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر رضا باقری | استاد | دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف |
| دکتر قاسم براتی دربند | استادیار | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر جعفر جوادپور | استاد | دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران |
| دکتر علی حائریان اردکانی | استاد | مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد |
| دکتر محسن حداد سبزوار | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر ابوالفضل رضائی بزاز | دانشیار | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر سید مجتبی زبرجد | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز |
| دکتر سید عبدالکریم سجادی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر مهدی صالحی | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان |
| دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد | استاد | دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان |
| دکتر حسین عربی | استاد | دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران |
| دکتر علیرضا کیانی‌رشید | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر جلیل وحدتی خاکی | استاد | گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد |
| دکتر جین یانگ لی | دانشیار | شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین |
| دکتر یونلا پونیتا بیرلوآگا | دانشیار | دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا |
| دکتر مسعود سکاکی | پسا دکتری | دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان |
| دکتر حسین شالچیان | پسا دکتری | دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا |
| دکتر فرهاد صبا | پسا دکتری | دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیائو تونگ، شانگهای، چین |

**ویراستار متن :** دکتر سحر ملازاده بیدختی – الهام دهقان — **مسئول دفتر نشریه** : تکتم هوشمند

**ویرایش و صفحه‌آرایی**: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند



این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. http://www.srlst.com



**نشانی:** مشهد- دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی : ۱۱۱۱-۹۱۷۷۵

تلفن: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی : **jmme@um.ac.ir** وب سایت : **http://** jmme.um.ac.ir

## فهرست مطالب


**تأثیر ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی الکتریکی بر خواص الکتروکرومیکی پوشش‌های $WO_3$** ۱
پریسا کاظمی‌زاده – مصطفی میرجلیلی – قاسم براتی دربند

**تاثیر افزودن نانو صفحات دی سولفید تنگستن بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ریختگی Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu** ۱۵
محمد علی پور

**مطالعه تغییرات فاز و شرایط تشکیل فاز آلومینات سدیم در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت در شرایط آسیاکاری مکانیکی و گرمایش** ۲۹
امید نوری کوهانی – نادر ستوده – راضیه حیاتی

**تاثیر الکترولیت بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵** ۴۹
عرفان پیرهادی نوری – سعیدرضا اله‌کرم – مهرناز قراگوزلو

**بررسی آلیاژهای نایتینول در سیم‌های ارتودنسی: خواص، کاربرد و سازوکار** ۶۱
سید محمدرضا سیدی گل‌محله – سروش پرویزی – زهرا علیرضایی

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Effect of Voltage and Electrodeposition Time on the Electrochromic Properties of $WO_3$ Coating*

Research Article

Parisa Kazemizadeh[1], Mostafa Mirjalili[2], Ghasem Barati Darband[3]

DOI:10.22067/jmme.2024.85499.1129:

## 1. Introduction

Electrochromic materials are substances that change color when an electric field is applied. All the inorganic materials of interest are oxides belonging to transition elements, so the electrochromic property is highly dependent on the electronic structure of the materials. Inorganic electrochromic materials have advantages such as better stability, lighter weight, and easier production. Among these, tungsten oxide has high color efficiency, fast response time, and high chemical and electrochemical stability.

Various methods exist for depositing tungsten oxide, such as hydrothermal, sol-gel, thermal evaporation, sputtering, and electrodeposition. Electrodeposition is recognized as a suitable method for fabricating nanostructured materials, providing precise control over thickness and structure, and is feasible at normal temperature and pressure, making it a low-cost method. This research investigates the effects of voltage and time of the electrodeposition on the electrochromic performance of tungsten oxide.

## 2. Experimental

To prepare the electrolyte of $WO_3$ electrodeposition, a solution containing 0.25 M sodium tungstate dihydrate and 0.03 M hydrogen peroxide was mixed with a magnetic stirrer. The pH of the solution was then adjusted to 0.8 by adding nitric acid and finally heated to 60 °C to become homogeneous and clear.

For $WO_3$ deposition, FTO substrates with a resistance of 8 Ω/cm² were first cleaned in an ultrasonic bath with ethanol and then placed in the prepared electrolyte under constant cathodic potential at room temperature. A potentiostat ACM was used for linear sweep voltammetry (LSV). According to the LSV results (Figure 1), various potentials were selected for electrodeposition including 300 and 350 mV for 3 and 5 min, and 400 and 450 mV for 3 min.

The cell used in this study consists of three electrodes; an FTO glass sheet as the working electrode with dimensions of 1×1 cm², a silver/silver chloride electrode as the reference, and a platinum electrode as the auxiliary. During deposition, a blue tungsten oxide film formed, which turned to transparent when the applied voltage was cut. The deposited films were then immersed in a distilled water and exposed to ambient air for 24 h at a temperature range of 21 ± 3 °C.

Afterwards, samples were characterized by FESEM, UV.VIS, cyclic voltammetry (CV), and chronoamperometry (CA) measurement in 1 M $H_2SO_4$ solution to evaluate the electrochromic performance.

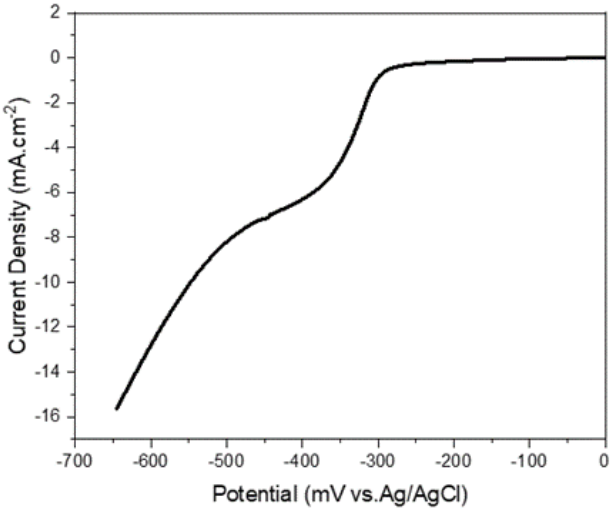



**Figure 1. Linear sweep voltammetry of $WO_3$ electrodeposition on fluorine-doped tin oxide substrate.**

*Manuscript received April 29, 2023, Revised February 21, 2024, Accepted, June 24, 2024.

[1] M.Sc. graduate, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Corresponding author: Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email:** mirjalili@um.ac.ir.

[3] Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

## 3. Results and Discussion

The simplified reaction for the electrochromism of tungsten oxide is as follows:

$WO_3$ *(colorless)*+ $xM^+ + xe^- \leftrightarrow M_xWO_3$ *(blue)* (Eq. 1)

The structural study of the electrodeposited layers showed that the coating was uniformly applied. With increasing voltage, the density of particles and porosity increased, causing cracks and splits in the film. Research has shown that higher voltages have led to more cracks, which enhance charge exchange and, consequently, the coloring of layers under applied voltage.

### *3.1 Investigation of Electrochromic Properties Using Cyclic Voltammetry*

In cyclic voltammetry, as the CV area increases, the amount of charge exchanged increases and the color efficiency decreases. The results showed that with an increase in deposition voltage from -300 mV to -450 mV, the CV curve area has increased.

### *3.2 Response Time Examination Using Chronoamperometry*

The time required for the coloration and bleaching processes of the formed layers under different deposition conditions was obtained from chronoamperometric curves. These curves were plotted by applying voltages of -600 and -1000 mV for 30 s in 1 M sulfuric acid electrolyte. The best response times were observed for specimens electrodeposited at the potentials of -300 mV for 3 min and -450 mV for 3 min.

### *3.3 Optical and Electrochemical Stability Properties*

According to UV-VIS results, with an increase in deposition potential from -300 mV to -450 mV, the optical contrast of the layers increased. Additionally, at -450 mV for 3 min, good stability was observed (Figure 2).

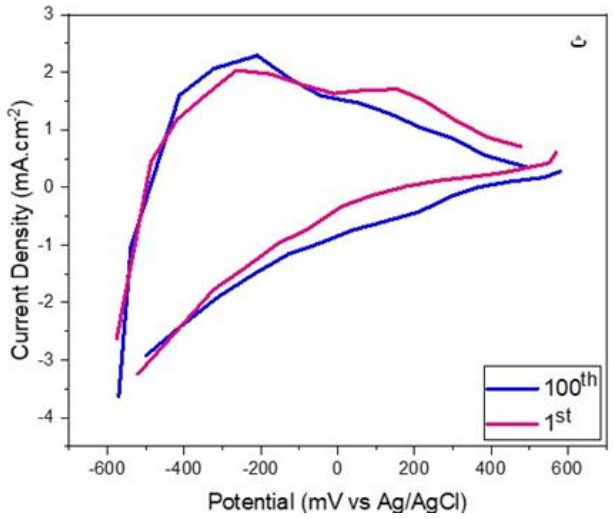



**Figure 2. Cyclic voltammetry results comparing the first and 100$^{th}$ cycles for the specimen of tungsten oxide electrodeposited at -450 mV for 3 min.**

## 4. Conclusion

Electrodeposition technique was used to prepare electrochromic tungsten oxide coatings on FTO substrates. Choosing the appropriate voltage and deposition time significantly affected the quality, transparency, and electrochromic properties of the electrodeposited film. Electrochemical and structural investigations showed that a cathodic voltage of -450 mV for 3 min can result in the highest color efficiency. Additionally, results indicated that under this condition, the properties remain stable up to 100 cycles.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۱، ۱۴۰۴. (۱۴-۱)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

# تأثیر ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی الکتریکی بر خواص الکتروکرومیکی پوشش‌های $WO_3$*

**مقاله پژوهشی**

پریسا کاظمی‌زاده [۱] مصطفی میرجلیلی [۲] قاسم براتی دربند [۳]

DOI: 10.22067/jmme.2024.85499.1129

**چکیده** *مواد الکتروکرومیک وقتی در میدان الکتریکی قرار می‌گیرند، تغییر رنگ می‌دهند و از مهم‌ترین کاربردهای این مواد، می‌توان به پنجره‌های هوشمند اشاره کرد. این پنجره‌ها نقش مهمی در صرفه جویی مصرف انرژی و همچنین کنترل شرایط نوری و دمایی اتاق دارند. اکسید تنگستن به عنوان یک ماده الکتروکرومیک، به دلیل بازده رنگی بالا توجه زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در مطالعه حاضر، ولتاژ و زمان بهینه جهت رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌هایی که بر اساس ویژگی‌های نوری، ریزساختاری و چرخه ولتامتری انجام شد، نشان داد که ولتاژ کاتدی ۴۵۰- میلی‌ولت (نسبت به الکترود مرجع نقره/ نقره کلرید) و زمان رسوب‌نشانی ۳ دقیقه باعث بهبود ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌های اکسید تنگستن در الکترولیت سولفوریک اسید یک مولار شده است. میزان بازده رنگی برای این لایه $12/16\ cm^2/C$ به دست آمد و پایداری مناسبی تا ۱۰۰ چرخه از خود نشان داده است.*

**واژه‌های کلیدی** الکتروکرومیک، رسوب‌نشانی الکتریکی، اکسید تنگستن، شیشه ITO.

## Effect of Voltage and Time of Electrodeposition on the Electrocheromic Charactristics of $WO_3$ Coating

Parisa Kazemizadeh Mostafa Mirjalili Ghasem Barati Darband

**Abstract** *Electrochromic materials change color when placed in an electric field. Among their most important applications, we can mention electrochromic windows. These windows play an important role in saving energy as well as controlling the light and thermal conditions of the room. Tungsten oxide as an electrochromic material has attracted a lot of attention from researchers due to its high color efficiency. We studied the effect of voltage and time on the electrochromic properties to reach optimal conditions for tungsten oxide deposition using electrochemical deposition method. Optical and microstructural investigations and cyclic voltammetry were performed and showed that the cathodic voltage of -450 mV (versus Ag/AgCl reference electrode) and the deposition time of 3 minutes has improved the electrochromic characteristics of tungsten oxide layers in one molar sulfuric acid electrolyte. The color efficiency for this layer was 12.16 $cm^2/C$ and it has shown good stability up to 100 cycles.*

**keywords** Electrochromic, Electrodeposition, Tungsten oxide, ITO Glass.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۳/۴/۴ می‌باشد.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۲) نویسنده‌ی مسئول: استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

**Email:** mirjalili@um.ac.ir

(۳) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

**مقدمه**

تولد تکنولوژی الکتروکرومیسم به گزارش دب در سال ۱۹۷۳ برمی‌گردد که از آن زمان تلاش‌های زیادی در توسعه‌ی مواد الکتروکرومیک انجام شده است [1,2]. مواد الکتروکرومیک موادی هستند که با اعمال میدان الکتریکی تغییر رنگ می‌دهند. پدیده الکتروکرومیسم در تعدادی از مواد آلی و معدنی مشاهده شده است؛ پلیمرهای رسانا و ویولوژن‌ها را می‌توان از مواد آلی الکتروکرومیک نام برد [3,4]. می‌توان گفت تمام مواد معدنی مورد نظر، همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، اکسیدهایی هستند که به گروه عناصر واسطه تعلق دارند؛ بنابراین خاصیت الکتروکرومیسم وابستگی شدیدی به ساختار الکترونی مواد دارد [5-7]. مواد الکتروکرومیک معدنی دارای مزایایی مانند پایداری بهتر، وزن سبک‌تر و تولید آسان‌تر در مساحت بزرگ هستند [8]. از این میان، اکسید تنگستن دارای راندمان رنگی بالا، زمان پاسخ سریع و پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا می‌باشد [9,10].

با توجه به فرآیند انتقال الکترون، مواد الکتروکرومیک به دو دسته کاتدی و آندی تقسیم می‌شوند. مواد کاتدی موادی هستند که با دریافت الکترون رنگی می‌شوند؛ در حالی‌که در مواد آندی، رنگی شدن در اثر از دست دادن الکترون رخ می‌دهد [23]. برخلاف شیشه‌های معمولی که نمی‌توانند میزان عبور نور خورشید را تنظیم کنند، شیشه‌های الکتروکرومیک امکان تغییر میزان انتقال نور را با اعمال میدان الکتریکی کوچک فراهم می‌کنند. این قابلیت تغییر رنگ، در آینه‌ها و نمایشگرهای هوشمند نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. قابلیت مات و شفاف شدن این پنجره‌ها علاوه بر کنترل انرژی دریافتی، در ایجاد فضایی امن به عنوان مثال در اتاق جلسات، سرویس‌های بهداشتی و حمام حائز اهمیت است [24].

روش‌های مختلفی برای رسوب‌نشانی اکسید تنگستن وجود دارد که ازجمله آن‌ها می‌توان به روش‌های هیدروترمال، سل-ژل، تبخیرحرارتی، کندوپاش و رسوب‌نشانی الکتریکی و ... اشاره کرد [25-27].

در میان روش های ایجاد لایه، رسوب‌نشانی الکتریکی یک روش خوب برای ساخت مواد نانو ساختار گزارش شده است [28]. در این روش، کنترل بالایی بر روی ضخامت و ساختار وجود دارد. بنابراین توزیع یکنواختی از ذرات و تخلخل ها را خواهیم داشت. این روش، امکان رسوب‌نشانی در مقیاس بزرگ را فراهم می‌کند. علاوه‌برآن، برخلاف روش‌های رسوب‌نشانی فیزیکی (تبخیر، کندوپاش)، تحت فشار و دمای متعارفی قابل انجام است؛ بنابراین جزء روش‌های کم‌هزینه محسوب می شود [25,29,30].

جدول ۱ ویژگی مواد الکتروکرومیک معدنی مطالعه شده

| اکسید | کاتدی/آندی | درحالت اکسایش | درحالت کاهش | مرجع |
|---|---|---|---|---|
| $CeO_2$ | کاتدی | شفاف | آبی | [11] |
| $WO_3$ | کاتدی | شفاف | آبی | [5,6] |
| $MoO_3$ | کاتدی | شفاف | آبی | [12] |
| NiO | آندی | قهوه‌ای/ مشکی | شفاف | [13] |
| $TiO_2$ | کاتدی | شفاف | آبی | [14] |
| $Ta_2O_5$ | کاتدی | شفاف | مشکی | [15,16] |
| $V_2O_5$ | کاتدی/ آندی | زرد | آبی | [17] |
| $Nb_2O_5$ | کاتدی | شفاف | قهوه‌ای/ مشکی | [7,18] |
| $MnO_2$ | آندی | نارنجی | شفاف | [19] |
| $CoO_2$ | آندی | آبی تیره | قهوه‌ای | [20] |
| $IrO_3$ | آندی | خاکستری | شفاف | [21] |
| ZnO | کاتدی | شفاف | آبی | [22] |

جهت تشکیل لایه‌ی اکسید تنگستن، درابتدا طبق واکنش‌های ۱و۲ یون‌های $W_2O_{11}^{2-}$ در اثر حل شدن سدیم تنگستات در محلول آبی $H_2O_2$ تولید می‌شوند. سپس یون‌های $W_2O_{11}^{2-}$ به شکل $H_xWO_3$ آبی‌رنگ کاهش یافته و در نهایت $H_xWO_3$ آبی به اکسید تنگستن شفاف تبدیل می‌گردد.

$$2WO_4^{2-} + 4H_2O_2 \longrightarrow W_2O_{11}^{2-} + 2OH^- + 3H_2O \quad (۱)$$

$$W_2O_{11}^{2-} + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow 2WO_3 + 5H_2O \quad (۲)$$

در طول فرایند رسوب‌نشانی الکتریکی، اگرچه دافعه الکترواستاتیک بین سطح باردار منفی و یون‌های منفی وجود دارد، اما باعث نفوذ یون‌ها به سطح می‌شود که ضخامت لایه نفوذی با زمان افزایش پیدا می‌کند [31,32].

ولتاژ و زمان مورد نیاز جهت رسوب‌نشانی، تأثیر زیادی بر روی شفافیت لایه‌ها و خواص الکتروکرومیک آن‌ها دارد. درواقع، اگر ولتاژ رسوب‌نشانی کم باشد، منجر به خواص الکتروکرومیک ضعیف خواهدشد و ولتاژ رسوب‌نشانی زیاد نیز باعث می‌شود که شفافیت لایه‌ها تحت تاثیر قرار گیرد و رنگ لایه‌ها قهوه‌ای شود. همچنین با افزایش زمان رسوب‌نشانی، به دلیل تراکم مواد رسوب‌نشانی شده، روی شفافیت لایه‌ها اثرگذار است [6,33].

پارامتری مهم برای مقایسه خواص لایه‌های الکتروکرومیک، بازده رنگی (CE) است که به آن بازده الکتروکرومیک نیز می‌گویند و بایستی در طول موج ثابت و مشخص تعیین شود. واحد بازده رنگی $cm^2/C$ است که به صورت معادله (۲-۲) تعریف می‌شود.

$$CE(\lambda) = \eta = \Delta OD(\lambda)/q \quad (۴)$$

چگالی نوری (Optical Density) (ΔOD) معیاری از میزان عبور نور در طول موج خاصی است که با معادله (۳-۲) بیان می‌شود.

$$\Delta OD = \text{Log } T_b/T_a \quad (۵)$$

در معادله بالا، $T_b$ (Bleached) و $T_c$ (Colored) به ترتیب بیانگر میزان قابلیت عبور نمونه در حالت بی‌رنگ و رنگی است. q مقدار بار الکتریکی دریافتی یا از دست داده می‌باشد. لازم به ذکر است هرچه بازده رنگی بالاتر باشد، میزان بار الکتریکی کمتری برای پاسخ رنگی، مورد نیاز است [36].

بایستی یک ماده الکتروکرومیک دارای پایداری الکتروشیمیایی عالی، پاسخ زمانی سریع بین حالت‌های روشن و خاموش و تفاوت نوری بالا باشد و در نهایت بازده رنگی بالایی نیز داشته باشد [3].

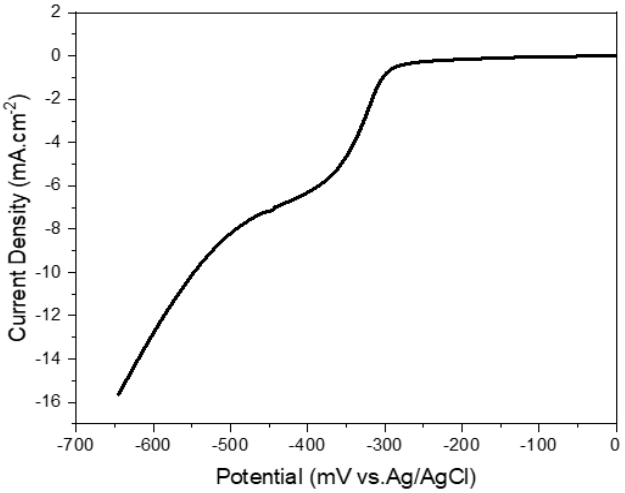
دراین پژوهش، به بررسی اثر ولتاژ و زمان جهت رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن پرداخته شده‌است.

## روش انجام پژوهش

### رسوب‌نشانی الکتریکی اکسید تنگستن

به‌منظور تهیه‌ی پوشش اکسید تنگستن به روش رسوب‌نشانی الکتریکی، از محلول حاوی یون‌های تنگستن استفاده شد. جهت تهیه‌ی الکترولیت لازم است که ۰٫۰۲۵ مولار سدیم تنگستات دی هیدراته ($Na_2WO_4.2H_2O$) با خلوص ۹۹٫۹۹٪ محصول شرکت مرک آلمان به یک لیتر محلول ۰٫۰۰۳ مولار هیدروژن پراکساید ($H_2O_2$) با خلوص ۳۵٪ محصول شرکت پارس الکل اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی به خوبی مخلوط شوند. زمان مورد نیاز برای انجام واکنش گرمازا ۱۵ دقیقه می‌باشد؛ سپس، محلول به کمک نیتریک‌اسید ($HNO_3$) با خلوص ۶۵٪ و تهیه شده از شرکت پارس الکل به pH برابر با ۰٫۸رسانده شده و درنهایت محلول پرکسوتنگستیک اسید (PTA) (Tungstic Acid Peroxo) حاصله به مدت ۱۵دقیقه در دمای ۶۰°C حرارت داده شد تا محلول همگن و شفافی حاصل گردد.

برای انجام رسوب‌نشانی $WO_3$ ابتدا زیرلایه‌های (FTO) (Folour Tin Oxide) با مقاومت ۸ Ω/cm تهیه شده از شرکت نانو بازار را جهت حذف آلودگی‌های احتمالی به مدت ۱۵دقیقه در حمام اولتراسونیک داخل اتانول با خلوص ۹۶٪ قرار داده شد و سپس در الکترولیت تهیه شده، تحت شرایط پتانسیل کاتدی ثابت در دمای اتاق قرار گرفته شد. جهت انجام آزمون ولتامتری روبش خطی(LSV) (Linear Sweep Voltammetry) از دستگاه پتانسیواستات ACM (Gill AC Instrument) ساخت کشور انگلستان مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نمودار ولتامتری روبش خطی در شکل (۱)، پتانسیل‌های ۳۰۰- میلی‌ولت در دو زمان رسوب‌نشانی ۳ و ۵ دقیقه و نیز پتانسیل‌های ۳۵۰- میلی‌ولت، ۴۰۰- میلی‌ولت و۴۵۰- میلی‌ولت در زمان ۳ دقیقه انتخاب شدند. از پتانسیل۵۰۰- میلی‌ولت به بعد، جریان ناشی از تصاعد هیدروژن را نیز خواهیم داشت.




شکل ۱ آزمون ولتامتری خطی در محلول پیش‌ساز با pH=۰٫۸ بر روی زیرلایه اکسید قلع آلایش شده با فلوئور

پیل سه الکترودی مورد استفاده، شامل ورق شیشه‌ای FTO به ابعاد $cm^2$ ۱٫۵×۱به عنوان الکترود کاری، الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع و پلاتین به عنوان الکترود کمکی می‌باشد. در هنگام رسوب‌نشانی، همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌کنید، فیلم اکسید تنگستن آبی رنگی تشکیل می‌شود که با قطع ولتاژ به رنگ شفاف تبدیل می‌گردد.



شکل ۲ تصویری از شیشه رسوب‌نشانی شده با فیلم اکسید تنگستن در حین فرایند رسوب‌نشانی

در انتها فیلم‌های رسوب‌نشانی شده را در آب مقطر فرو برده و به مدت ۲۴ساعت در معرض هوای محیط قرار گرفتند. دمای محلول‌ها نیز همواره در بازه‌ی دمای محیط (۳±۲۱ °C) بوده است.

ریزساختار سطح نمونه‌ها با استفاده ازدستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ( Field Emission Scaning Electron Microscope) (FESEM) مدل-TESCAN BRNO Mira3 LMU مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه اسپکتروفوتومتری UV.Vis مدل۱۸۰۰ -Shimadzu UV جهت بررسی خواص نوری نمونه‌ها استفاده شد. خاصیت الکتروکرومیک نمونه‌ها با انجام آزمون ولتامتری چرخه‌ای و آزمون پتانسیواستاتیک (Potentiostatic) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (Potentiostat) مدل (ACM) و با استفاده از پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی در محلول اسیدسولفوریک ($H_2SO_4$) خریداری شده از شرکت پارس الکل با خلوص ٪۹۷٫۵ و با غلظت ۱ مولار، مورد بررسی قرار گرفت. از الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع استفاده شد و صفحه پلاتینی به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفت.

## بحث و نتیجه‌گیری

همان‌طور که در معادله‌ی (۳) می‌بینید، واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید تنگستن به فرم ساده ذیل نمایش داده شده است:

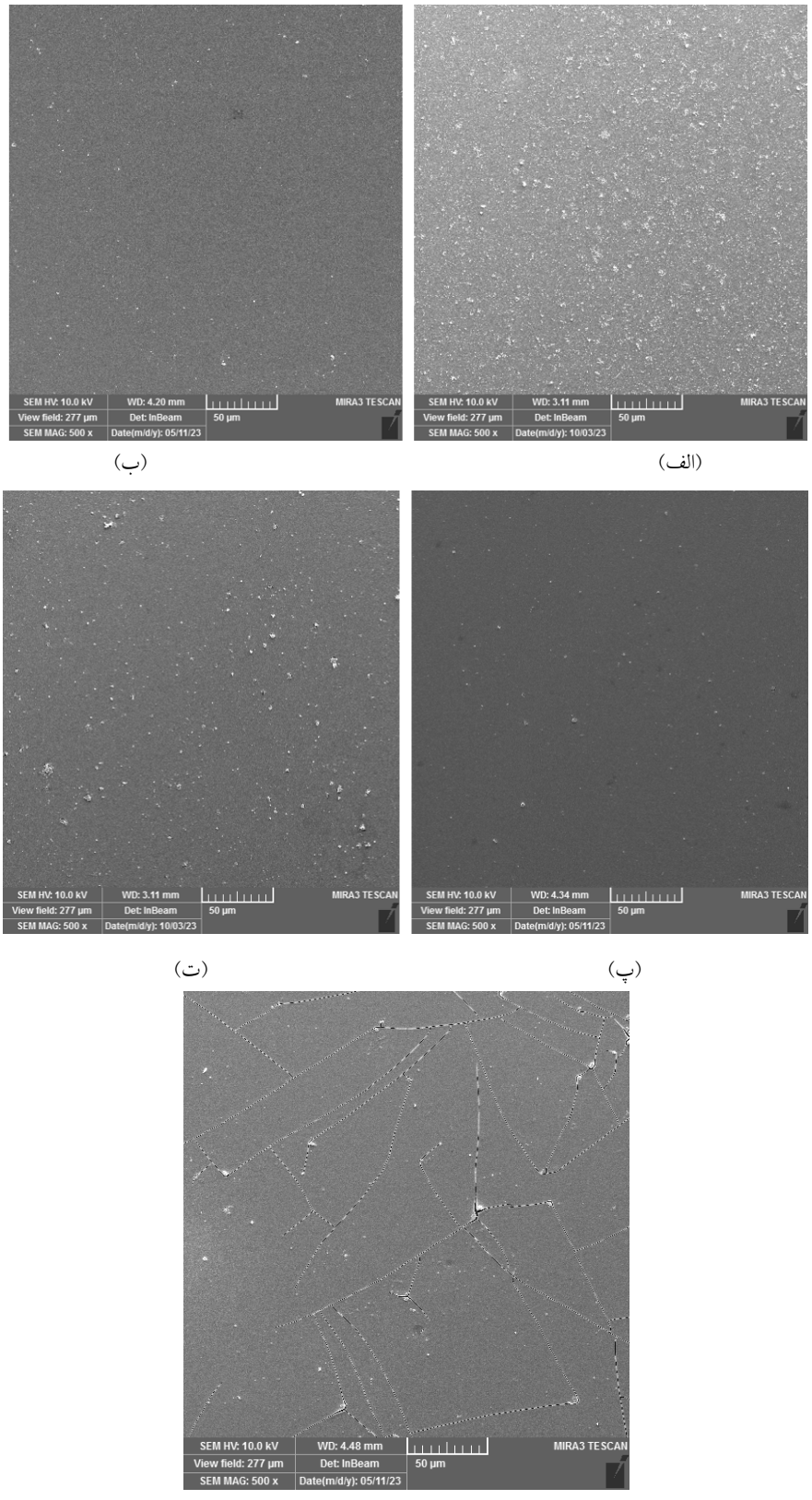
$$WO_3(\text{بی‌رنگ}) + xM^+ + xe^- \leftrightarrow M_xWO_3(\text{آبی}) \quad (۳)$$

در این معادله $M^+$ می‌تواند یون‌های هیدروژن یا لیتیم باشد.

اگرکاتیون‌ها اندازه‌ی کوچکی داشته باشند، میزان نفوذ افزایش می یابد که این موضوع روی تغییرات نوری لایه ها اثرگذار می‌باشد. همچنین انبساط و انقباض‌های شبکه در هنگام ورود و خروج کاتیون‌ها برگشت‌پذیر خواهد بود؛ در نتیجه ساختار اصلی فیلم حفظ می‌شود [34,35].

### نتایج مطالعه‌ی ریزساختاری سطح لایه‌ها

حاصل از نمونه‌ها در شکل (۳) و شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است پوشش به صورت یکنواخت اعمال شده است. واضح است با توجه به شکل (۴) با افزایش ولتاژ، میزان تراکم ذرات و تخلخل‌ها بیشتر می‌شود. این تراکم‌ها باعث ایجاد شکاف و ترک شده است. کونگ و همکارانش نیز بیشتر شدن شکاف را با افزایش مقدار ولتاژ مشاهده کردند [26]. در پژوهشی دیگر عنوان شده است که حضور شکاف‌ها باعث افزایش میزان مبادله‌ی بار و به دنبال آن میزان رنگی شدن لایه‌ها در حالت اعمال ولتاژ می‌شود [36].

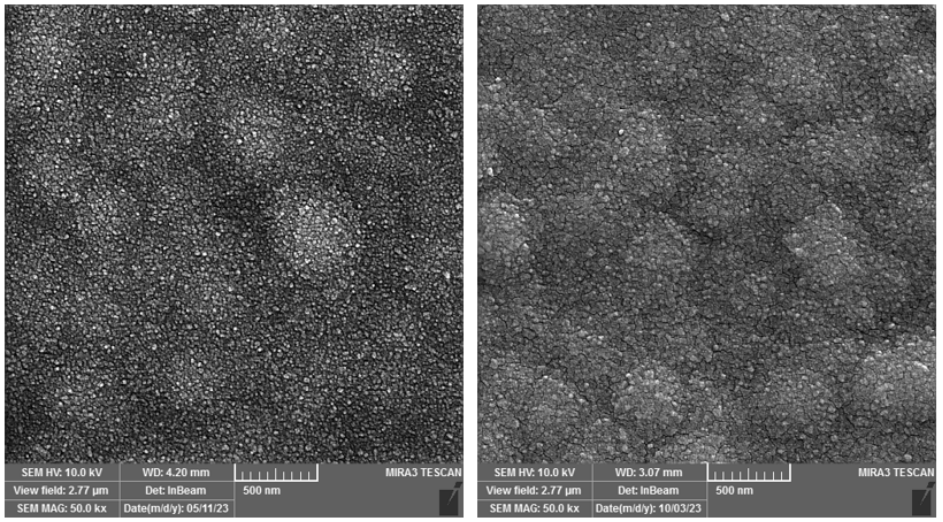



(ب) (الف)

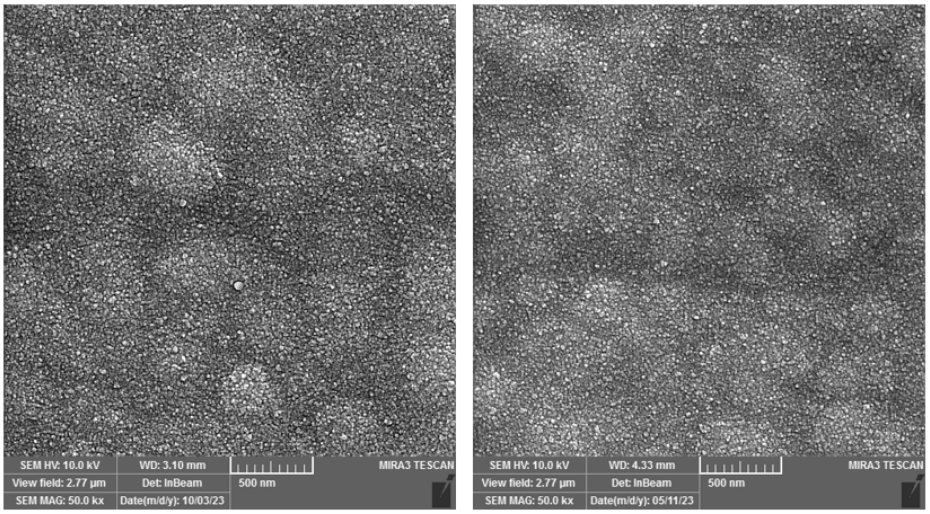
(ت) (پ)

(ث)

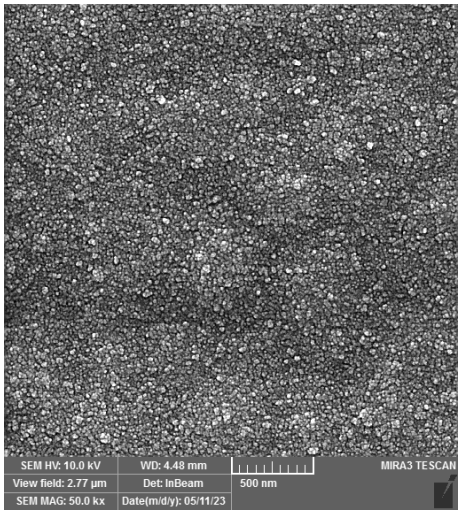
شکل ۳ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید تنگستن در بزرگ‌نمایی ۵۰ میکرومتر با ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف: (الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، ( ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه، (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه




(ب) (الف)




(ت) (پ)

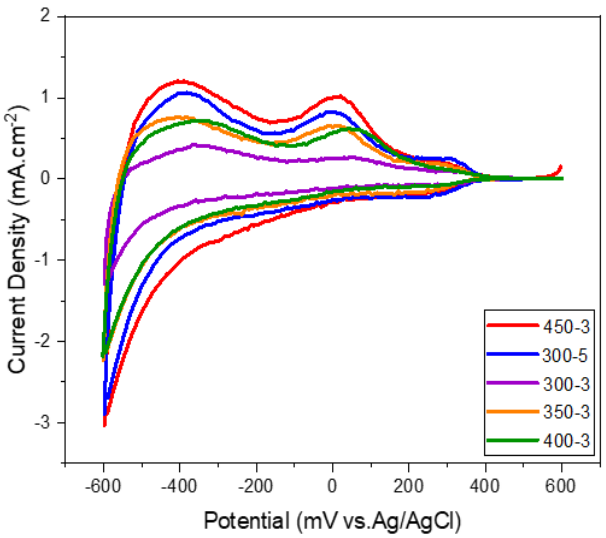



(ث)

شکل ۲ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید تنگستن در بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر با ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف: (الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه، (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت،۳ دقیقه، (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت،۳ دقیقه

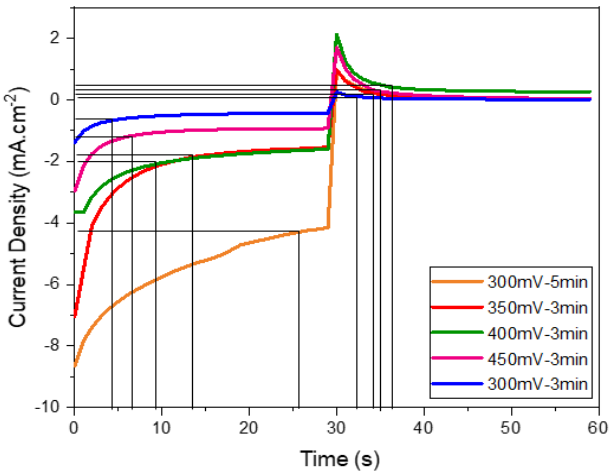
***بررسی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic Voltagram)(CV).*** شکل (۵) نتایج آزمون ولتامتری‌چرخه‌ای را در محلول الکترولیت ۱ مولار سولفوریک اسید ($H_2SO_4$) برای فیلم‌های اکسید تنگستن به‌دست آمده نشان می‌دهد.

مساحت کل چرخه ولتامتری، تعیین کننده مقدار بار مبادله شده بین لایه‌ها (ظرفیت بار) می‌باشد و هرچه مساحت CV افزایش پیدا کند، مقدار بار مبادله شده افزایش و در نتیجه بازده رنگی کاهش می‌یابد [37,38]. با توجه به شکل (۵) می‌توان دریافت که با افزایش ولتاژ رسوب‌نشانی از ۳۰۰- میلی‌ولت تا ۴۵۰- میلی‌ولت، مساحت منحنی CV افزایش یافته است. نمونه تهیه شده با ولتاژ ۳۰۰- میلی‌ولت در زمان رسوب‌نشانی ۳ دقیقه، پیک چگالی جریان کوچک‌تری نشان می‌دهد.




شکل ۳ نمودار چرخه‌ی ولتامتری نمونه‌های پوشش داده شده با اکسید تنگستن در ولتاژها و زمان‌های مختلف. نرخ روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه انتخاب شده است و محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک می‌باشد.

***بررسی زمان پاسخ لایه‌ها با استفاده از روش کرنوآمپرومتری(Chrono Amperometry) (CA).*** منحنی‌های کرنوآمپرومتری با اعمال ولتاژهای ۶۰۰- و ۱۰۰۰ میلی‌ولت به مدت ۳۰ ثانیه در الکترولیت ۱ مولار $H_2SO_4$ در شکل (۶) رسم شده است. زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های تشکیل شده تحت شرایط مختلف رسوب‌نشانی از منحنی‌های کرونوآمپرومتری به دست آمده است.




شکل ۴ منحنی کرونوآمپرومتری لایه‌ها در محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک در پتانسیل‌های اعمالی ۶۰۰- و ۱۰۰۰ میلی‌ولت برای زمان ۳۰ ثانیه

زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی رنگ شدن لایه‌های اکسید تنگستن تشکیل شده تحت ولتاژهای کاتدی و زمان‌های رسوب‌نشانی مختلف، در جدول (۲) آورده شده است.

از جدول (۲) مشاهده می‌کنیم که بهترین پاسخ زمانی مربوط به لایه‌های ۳۰۰ میلی‌ولت و ۳ دقیقه و ۴۵۰ میلی‌ولت و ۳ دقیقه می‌باشد. گفته شده است که افزایش ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی باعث تراکم مواد رسوب‌نشانی شده می‌شود و این مسئله مبادله بار و ورود و خروج یون‌ها را سخت می‌کند [6].

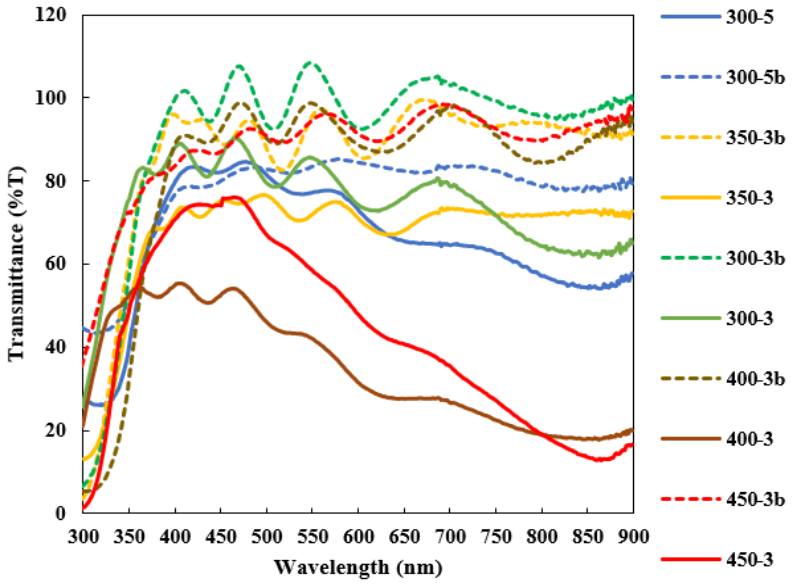
جدول ۲ زمان مورد نیاز برای فرایند رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌های اکسید تنگستن تشکیل شده تحت شرایط مختلف

| شرایط رسوب‌نشانی | ۳۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه | ۳۰۰- میلی‌ولت، ۵ دقیقه | ۳۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه | ۴۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه | ۴۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه |
|---|---|---|---|---|---|
| زمان رنگی شدن | ۴ s | ۲۵ s | ۱۴ s | ۹ s | ۵٫۵ s |
| زمان بی‌رنگ شدن | ۲ s | ۴ s | ۴ s | ۶٫۵ s | ۴ s |

***بررسی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری.*** از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV.VIS، طیف عبوری نمونه‌ها به دست آورده شد که در شکل (۷) ارائه گردیده است. با توجه به شکل (۷) می‌توان دریافت که با افزایش پتانسیل رسوب‌نشانی از ۳۰۰- میلی‌ولت تا ۴۵۰- میلی‌ولت، کنتراست نوری لایه‌ها افزایش یافته است. این کنتراست نوری بالا باتوجه به گزارش بابر و همکاران می‌تواند نشانگر کیفیت بلوری نسبتا بالای لایه‌ها باشد [39]. ریزساختار نمونه‌ها بیانگر این مطلب بود که با افزایش ولتاژ، تراکم پوشش در سطح نمونه افزایش یافته است و بنابراین میزان مبادله‌ی بار و درنتیجه میزان رنگی شدن لایه‌ها در حالت اعمال ولتاژ نیز افزایش یافته است. همچنین با افزایش زمان رسوب‌نشانی برای نمونه ۳۰۰- میلی‌ولت از۳دقیقه به ۵ دقیقه، کنتراست نوری کاهش یافته است.

میزان کنتراست نوری، چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۲٫۸ نانومتر برای نمونه‌های رسوب‌نشانی شده با شرایط رسوب‌نشانی متفاوت، در جدول (۳) آورده شده است.

از جدول (۳) مشاهده می‌کنیم که بهترین بازده رنگی مربوط به لایه‌ای اســت که به مدت ۳ دقیقه تحت ولتاژ ۴۵۰- میلی‌ولت رسوب‌نشانی شده‌است.

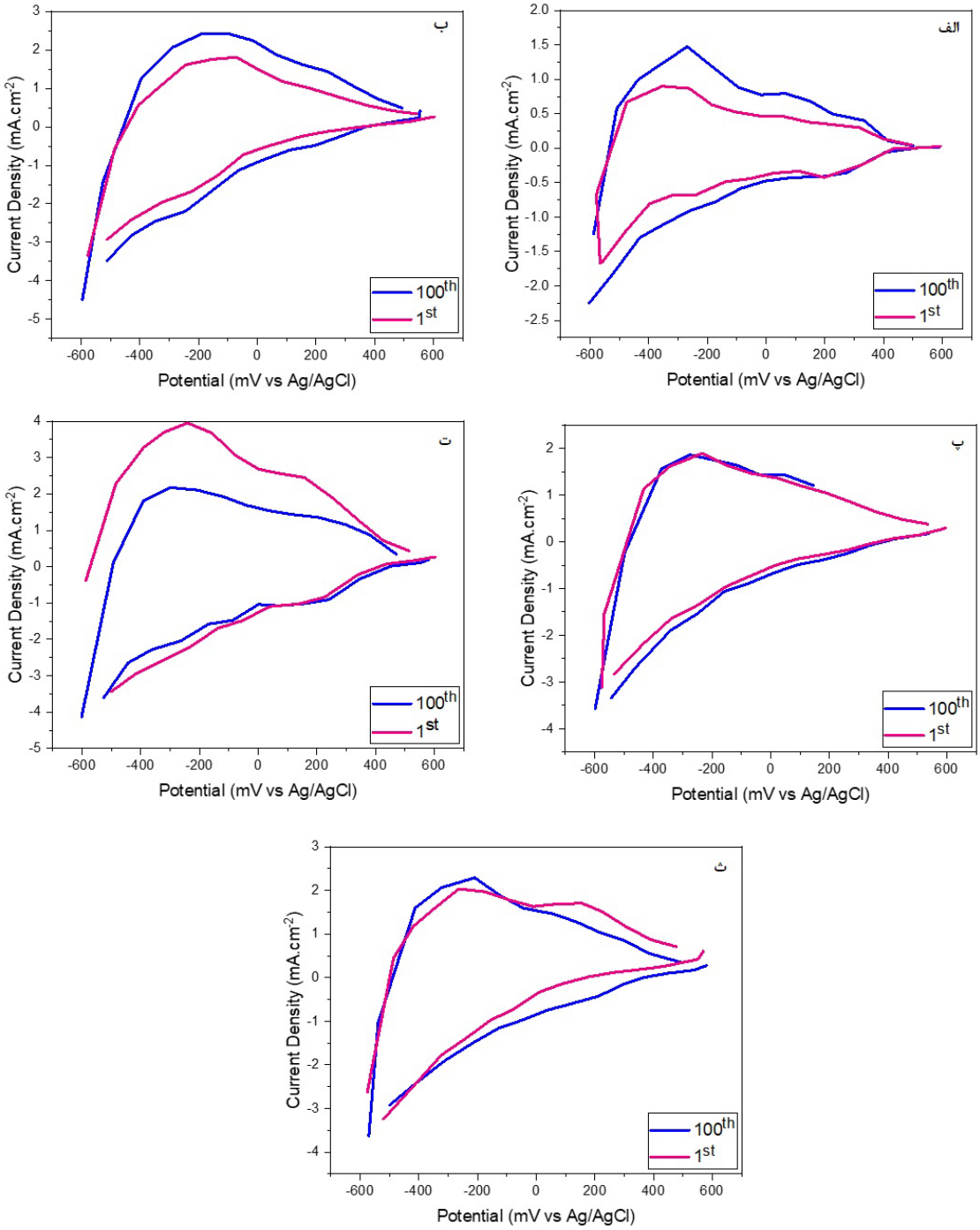



شکل ۵ قابلیت عبور برای لایه‌های رسوب‌نشانی شده در ولتاژهای کاتدی مختلف در دو حالت رنگی و بی‌رنگ، در بازهٔ طول موجی ۳۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر. نمونه‌های بی‌رنگ در پتانسیل ۶۰۰ میلی‌ولت به مدت ۶۰ ثانیه و نمونه‌های رنگی در پتانسیل ۶۰۰- میلی‌ولت به مدت ۶۰ ثانیه نگه داشته شده‌اند. محلول الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک بوده است

جدول ۳ میزان کنتراست نوری، چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۲٫۸ نانومتر برای نمونه‌های رسوب‌نشانی شده در شرایط مختلف

| شرایط رسوب‌نشانی | ۳۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه | ۳۰۰- میلی‌ولت، ۵ دقیقه | ۳۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه | ۴۰۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه | ۴۵۰- میلی‌ولت، ۳ دقیقه |
|---|---|---|---|---|---|
| ΔT | ۱۵٪ | ۱۴٪ | ۲۸٪ | ۵۰٪ | ۵۰٪ |
| ΔOD | ۰٫۰۸ | ۰٫۰۷ | ۰٫۱۴ | ۰٫۳۵ | ۰٫۳۵ |
| CE ($cm^2/C$) | ۹٫۴۵ | ۰٫۸۶ | ۴٫۰۶ | ۹٫۹۷ | ۱۲٫۱۶ |

***بررسی پایداری الکتروشیمیایی لایه‌ها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای.*** به‌منظور ارزیابی پایداری پوشش، منحنی‌های CV برای چرخه‌ی ۱ و ۱۰۰ در دمای اتاق با نرخ روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه گزارش شده است. با احیا اکسید تنگستن، رنگ آن به آبی تغییر می‌کند. این واکنش برگشت پذیر است، بنابراین پیک جریان اکسیداسیون، هنگامی‌که ولتاژ بصورت مثبت روبش می‌شود، مشاهده شده و $WO_3$ به حالت بی‌رنگ خود بازمی‌گردد. باتوجه به شکل (۸) مشاهده می‌کنیم که لایه‌ی اکسید تنگستن تشکیل شده در ولتاژ ۴۵۰- میلی‌ولت و زمان ۳ دقیقه پایداری خوبی از خود نشان داده است.




شکل ۶ نمودار چرخه ولتامتری برای مقایسه چرخه اول و صدم لایه‌های اکسید تنگستن رسوب‌نشانی شده تحت شرایط پتانسیل کاتدی و زمان‌های مختلف. (الف) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ب) ۳۰۰ میلی‌ولت، ۵ دقیقه، (پ) ۳۵۰ میلی‌ولت،۳ دقیقه، (ت) ۴۰۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه، (ث) ۴۵۰ میلی‌ولت، ۳ دقیقه. نرخ روبش در این نمودارها ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه بوده است

## نتیجه‌گیری

روش رسوب‌نشانی الکتریکی، جهت تهیه پوشش الکتروکرومیک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه FTO استفاده شد. انتخاب ولتاژ و زمان رسوب‌نشانی مناسب، تاثیر زیادی برروی کیفیت و شفافیت لایه‌ها و هم‌چنین خواص الکتروکرومیک آن‌ها داشت. بررسی‌های الکتروشیمیایی و ریزساختاری جهت انتخاب بهترین ولتاژ و زمان لایه‌نشانی نشان داد که ولتاژ کاتدی ۴۵۰ میلی‌ولت و زمان ۳ دقیقه بالاترین بازده رنگی را دارد. همچنین نتایج نشان داد که در شرایط بالا، پایداری پوشش تا ۱۰۰ سیکل مناسب بوده است.

## تقدیر و تشکر

## مراجع


[1] Y. Nishikitani, T. Asano, S. Uchida, and T. Kubo, "Thermal and optical behavior of electrochromic windows fabricated with carbon-based counterelectrode," *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 18, pp. 3211-3217, 1999. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00039-0

[2] M. Green and D. Richman, "A solid state electrochromic cell—the RbAg4I5/WO3 system," *Thin Solid Films*, vol. 24, no. 2, pp. S45-S46, 1974. https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90189-8

[3] S. H. Lee et al., "Crystalline WO3 nanoparticles for highly improved electrochromic applications," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 763-766, 2006. https://doi.org/10.1002/adma.200501953

[4] R. J. Mortimer, "Electrochromic materials," *Annual review of materials research*, vol. 41, pp. 241-268, 2011. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344

[5] G. Zhang et al., "Physical simulation model of WO3 electrochromic films based on continuous electron-transfer kinetics and experimental verification," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, no. 3, pp. 4768-4776, 2021. https://doi.org/10.1021/acsami.0c19993

[6] L. Jia, W. Ma, Q. Zhuang, Y. Zhang, and J. Dang, "Controllable Electrodeposition Adjusts the Electrochromic Properties of Co and Mo Co-Modified WO3 Films," *Crystals*, vol. 12, no. 2, p. 190, 2022. https://doi.org/10.3390/cryst12020190

[7] D. Calloway, "Beer-lambert law," *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 7, p. 744, 1997.

[8] A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg, and C. Granqvist, "Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications," *Solid State Ionics*, vol. 113, pp. 449-456, 1998. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00309-9

[9] S. Y. Kim, T. Y. Yun, K. S. Yu, and H. C. Moon, "Reliable, high-performance electrochromic supercapacitors based on metal-doped nickel oxide," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 46, pp. 51978-51986, 2020. https://doi.org/10.1021/acsami.0c15424

[10] M. Rao, "Structure and properties of WO3 thin films for electrochromic device application," *J. Non-Oxide Glasses*, vol. 5, pp. 1-8, 2013.

[11] A. Verma, A. Bakhshi, and S. Agnihotry, "Effect of citric acid on properties of CeO2 films for electrochromic windows," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 11, pp. 1640-1655, 2006. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.09.001

[12] F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, and B. Scrosati, "The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 6, pp. 1033-1038, 1992. https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85220-F

[13] X. Xia, J. Tu, J. Zhang, X. Wang, W. Zhang, and H. Huang, "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 6, pp. 628-633, 2008. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.009

[14] F. Campus, P. Bonhote, M. Grätzel, S. Heinen, and L. Walder, "Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO2 thin-film electrodes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 56, no. 3-4, pp. 281-297, 1999. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00138-X

[15] C.-Y. Tai and J.-Y. Wu, "Observation of optical density modulation based on electrochromic tantalum oxide films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 6, p. 065303, 2008. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/6/065303

[16] F. Z. Tepehan, F. E. Ghodsi, N. Ozer, and G. G. Tepehan, "Optical properties of sol–gel dip-coated Ta2O5 films for electrochromic applications," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 59, no. 3, pp. 265-275, 1999. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00041-0

[17] Y. Lu, L. Liu, D. Mandler, and P. S. Lee, "High switching speed and coloration efficiency of titanium-doped vanadium oxide thin film electrochromic devices," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 44, pp. 7380-7386, 2013. https://doi.org/10.1039/C3TC31508H

[18] R. Romero, E. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, and J. Ramos-Barrado, "Electrochromic behaviour of Nb2O5 thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 2, pp. 222-229, 2009. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.012

[19] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, "Electrochromic films composed of MnO2 nanosheets with controlled optical density and high coloration efficiency," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 12, p. E384, 2005. https://doi.org/10.1149/1.2104227

[20] C. R. Dhas, R. Venkatesh, R. Sivakumar, A. M. E. Raj, and C. Sanjeeviraja, "Effect of solution molarity on optical dispersion energy parameters and electrochromic performance of Co3O4 films," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 717-729, 2017. https://doi.org/10.1149/1.2104227

[21] J. McIntyre, W. Peck, and S. Nakahara, "Oxidation state changes and structure of electrochromic iridium oxide films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 6, p. 1264, 1980. https://doi.org/10.1149/1.2129868

[22] H. Li, W. Zhang, and A. Y. Elezzabi, "Transparent zinc mesh electrodes for solar□charging electrochromic windows," *Advanced materials*, vol. 32, no. 43, p. 2003574, 2020. https://doi.org/10.1002/adma.202003574

[23] G. Cai, A. L. S. Eh, L. Ji, and P. S. Lee, "Recent advances in electrochromic smart fenestration," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 1, no. 12, p. 1700074, 2017. https://doi.org/10.1002/adsu.201700074

[24] P. Yang, P. Sun, and W. Mai, "Electrochromic energy storage devices," *Materials today*, vol. 19, no. 7, pp. 394-402, 2016. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.007

[25] G. Mineo, F. Ruffino, S. Mirabella, and E. Bruno, "Investigation of WO3 electrodeposition leading to nanostructured thin films," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1493, 2020. https://doi.org/10.3390/nano10081493

[26] W. Kwong, H. Qiu, A. Nakaruk, P. Koshy, and C. Sorrell, "Photoelectrochemical properties of WO3 thin films prepared by electrodeposition," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 617-626, 2013. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.793

[27] K. Ç. Demir, "Corrosion behavior of electrodeposited WO3 thin films," *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 4358-4364, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.159

[28] X. Li et al., "Enhanced Electrochromic Properties of Nanostructured WO3 Film by Combination of Chemical and Physical Methods," *Coatings*, vol. 11, no. 8, p. 959, 2021. https://doi.org/10.3390/coatings11080959

[29] Z. Yu, X. Jia, J. Du, and J. Zhang, "Electrochromic WO3 films prepared by a new electrodeposition method," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 64, no. 1, pp. 55-63, 2000. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00043-X

[30] X.-b. Li and G.-r. Xu, "Hydrothermal vs electrodeposition: How does deposition method affect the electrochemical capacitor performance of manganese dioxide?," *Ceramics International*, vol. 43, no. 12, pp. 8963-8969, 2017. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00043-X

[31] V. H. V. Quy, I.-R. Jo, S.-H. Kang, and K.-S. Ahn, "Amorphous-crystalline dual phase WO3 synthesized by pulsed-voltage electrodeposition and its application to electrochromic devices," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 94, pp. 264-271, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.047

[32] Y. O. Kim, S.-H. Yu, K.-S. Ahn, S. K. Lee, and S. H. Kang, "Enhancing the photoresponse of electrodeposited WO3 film: Structure and thickness effect," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 752, pp. 25-32, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.031

[33] M. Deepa, A. Srivastava, S. Singh, and S. Agnihotry, "Structure–property correlation of nanostructured WO3 thin films produced by electrodeposition," *Journal of materials research*, vol. 19, no. 9, pp. 2576-2585, 2004. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0336

[34] V. R. Buch, A. K. Chawla, and S. K. Rawal, "Review on electrochromic property for WO3 thin films using different deposition techniques," *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 6, pp. 1429-1437, 2016. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.025

[35] M. Hepel, "Electrochromic WO3 films: Nanotechnology experiments in instrumental analysis and physical chemistry laboratories," *Journal of chemical education*, vol. 85, no. 1, p. 125, 2008. https://doi.org/10.1021/ed085p125

[36] G. Leftheriotis and P. Yianoulis, "Development of electrodeposited WO3 films with modified surface morphology and improved electrochromic properties," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 38, pp. 2192-2197, 2008. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.07.018

[37] A. Kumar, C. S. Prajapati, and P. Sahay, "Modification in the microstructural and electrochromic properties of spray-pyrolysed WO3 thin films upon Mo doping," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 90, no. 2, pp. 281-295, 2019. https://doi.org/10.1007/s10971-019-04960-1

[38] V. S. Kumbhar et al., "Electrochromic and pseudocapacitive behavior of hydrothermally grown WO3 nanostructures," *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138214, 2020. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138214

[39] A. Babar, P. Deshamukh, R. Deokate, D. Haranath, C. Bhosale, and K. Rajpure, "Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 135404, 2008. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/13/135404

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanoplates on the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu Nanocomposite

Research Article

Mohammad Alipour[1]

*DOI: 10.22067/jmme.2025.85986.1136*

## 1- Introduction

The different aspect of industrial applications of metal matrix composites (MMCs) in aerospace, military, and automotive has been the subject of many studies over the past two decades. The results have shown that compared to monolithic alloys, MMCs have many advantages, including better creep and wear resistance as well as higher specific strength. This study examines the microstructure and mechanical properties of nanocomposites of Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu alloy, tungsten disulfide nanoplates, and aluminum nano-powders prepared by mechanical mixing and casting methods.

## 2- Experimental

The materials used in this research were 99% pure aluminum powder with an average particle size of 45 micrometers and tungsten disulfide nanoplates with an average thickness of approximately 50-70 nm and an average diameter of 25 micrometers. Aluminum powder and reinforcing slurry were ball milled for 2 hours at a speed of 250 revolutions per minute using a 10:1 ratio of pellets to powder. It is important to mention that the primary particle size of aluminum powder is 45 microns. Ball milling lasts until tungsten disulfide nanosheets are uniformly distributed between aluminum powders. The morphology and size of the powders were examined by SEM after 2 hours of grinding. Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu aluminum alloy ingots are cut into small pieces and then placed in a graphite crucible. The graphite crucible was placed in an electric resistance furnace. Melting of aluminum alloy was done by heating it to ~750°C. The mixture of melt alloy and nano-particles was stirred with a mechanical stirrer at a rotation speed of 1500 rpm for 10 minutes, then stirring was continued with the help of an ultrasonic device for 5 minutes so that the nanoplates are evenly distributed and homogenized in the melt. Nanocomposite samples with 0.1, 0.3, 0.7 and 1 weight percentages of tungsten disulfide nanosheets as reinforcement have been prepared. After the successful addition of nano-reinforcement particles and uniform mixing, the composite melt was poured into a permanent mold prepared according to ASTM B108 standard. Before the tensile test, T6 heat treatment was applied to the castings containing 0.7% by weight of tungsten disulfide nanosheets. Finally, the samples were subjected to T6 heat treatment including heating to 460°C for 8 hours, quenching in water (25°C) and aging at 120°C for 24 hours. For structural studies, an optical microscope equipped with an image processing system (Clemex Vision Pro. Ver.3.5.025) and a Cam Scan MV2300 scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDX) detector were used. The cut sections were polished and then etched by chlorine etching solution (2 mL H, 3 mL HCl, 5 mL $HNO_3$, and 190 mL $H_2O$) to reveal the structure. The average grain size of the samples was measured according to the ASTM: E112 standard. The tensile test was performed at ambient temperature by a SANTAM 150 tensile machine with a strain rate of s-10.003. The dimensions of the tensile test specimens were based on the ASTM-E8-04 standard. Figure 3 shows the size and configuration of the tensile specimen. 4 tensile test samples were performed and the average of these 4 samples was reported.

## 3- Results and Discussion

The morphology and size of the powders were examined by SEM after 2 hours of grinding. The initial particle size of aluminum powder was 45 microns. However, after 2 h of milling, the particle size of the powders is reduced by the milling process, which can lead to better dissolution and less agglomeration during the casting process. In addition, according to SEM results, the morphology of aluminum powders changes to flakes after grinding. Besides, tungsten disulfide nanosheets are uniformly distributed between aluminum powders. Figure 1 shows the SEM image and elemental analysis of the initial prototype sample, contains 75% aluminum powder and 25% tungsten disulfide nanoplates, which have been pressed after grinding before being added to the melt so that they can be added to the melt more easily. As seen in Figure 1, due to the formation of tungsten disulfide sheets

*Manuscript received November 30, 2023, Revised January 24, 2024, Accepted April 13, 2023.

[1] Corresponding author: Faculty of Mechanical engineering, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Iran **Email**: alipourmo@tabrizu.ac.ir

around the aluminum powder in the first stage of grinding, a uniform distribution of tungsten disulfide sheets on the aluminum powder was obtained after the grinding process. In fact, it is believed that the formation of tungsten disulfide sheets can be beneficial in reducing the high tendency of nanoparticles to agglomerate during the milling process.

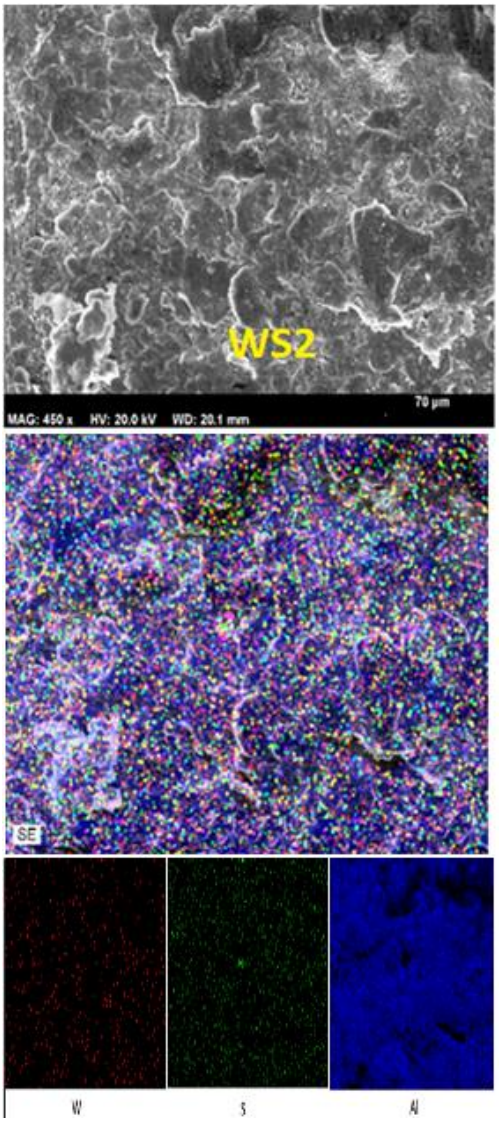



**Figure 1- SEM image and elemental analysis of the initial prototype sample containing 75% aluminum powder and 25% tungsten disulfide nanoplates.**

Figure 2 shows the strength results of nanocomposite samples. Tensile strength increases with increasing the weight percentage of tungsten disulfide nanosheets. In general, by adding tungsten disulfide nanoplates up to 0.7% by weight, the strength of the nanocomposite increases, but adding more nanoplates will decrease the strength of the nanocomposite. The optimal amount of tungsten disulfide nanoplates according to grain size, mechanical properties, and optical and electronic images is 0.7% by weight.

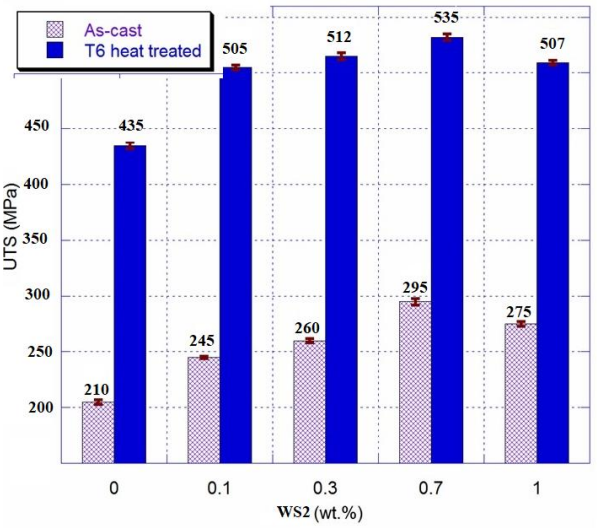



**Figure 8- Results of strength properties of nanocomposites containing tungsten disulfide nanoplates**.

## 4- Conclusions

The present research work shows that the casting method using mechanical stirrer and ultrasonic waves has been very effective for improving the mechanical properties of Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu aluminum base alloy composites reinforced with tungsten disulfide nanoplates. Ultrasonic casting helps in uniform distribution of tungsten disulfide nanosheets in aluminum substrate. Ultrasonic waves, when propagating in the base alloy melt, break the clusters of nanoplates, which leads to uniform dispersion of the nanoplates and hence improved mechanical properties. However, when the weight percentage of tungsten disulfide nanosheets reaches more than 0.7% by weight. Accumulation of tungsten disulfide nanosheets at the grain boundary causes brittleness, porosity, less surface bonding, and as a result, a decrease in mechanical properties. The best mechanical properties were obtained for the nanocomposite sample containing 0.7% of tungsten disulfide nanoplates. The mechanical properties of this sample are 535 MPa after aging treatment, which has increased by 155% compared to the base sample before aging treatment.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۱، ۱۴۰۴. (۲۸-۱۵)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

# تاثیر افزودن نانو صفحات دی سولفید تنگستن بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ریختگی Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu*

مقاله پژوهشی

محمد علی پور(۱)

DOI : 10.22067/jmme.2025.85986.1136

**چکیده** *در این تحقیق تاثیر افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن بر ریزساختار و خواص مکانیکی نانو کامپوزیت آلیاژ آلومینیوم Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu تولید شده به روش متالورژی پودر و ریخته گری بررسی شده است. در این تحقیق ابتدا پیش سازه حاوی نانوصفحات دی سولفید تنگستن و پودر خالص آلومینیم ساخته شده و در ادامه این پیش سازه به مذاب اضافه می شود. وجود نانوصفحات دی سولفید تنگستن پراکنده با سطح ویژه بالا به طور قابل توجهی استحکام نانوکامپوزیت را افزایش می دهد. مطالعات ریزساختاری آلیاژ نشان داد که افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن باعث کاهش اندازه دانه می شود. بررسی‌های بیشتر روی آزمایش کششی نشان داد که افزودن نانوصفحات استحکام کششی نهایی را افزایش می‌دهد. عملیات حرارتی T6استحکام نهایی نمونه های نانوکامپوزیت را بطور چمگیری افزایش می دهد. با افزودن مقدار نانوصفحات بالاتر از ۰٫۷ درصد وزنی، وجود کلوخه نانوصفحه دی سولفید تنگستن در مرزهای دانه به عنوان مسیر مطلوب برای رشد ترک ایجاد می شود. نانوکامپوزیت حاوی ۰٫۷ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن بعد از عملیات حرارتی پیرسختی استحکام کششی ۵۳۵ Mpa را نشان می دهد.*

**واژه های کلیدی** کامپوزیت های زمینه فلزی(MMCs)، خواص مکانیکی، ریزساختارها; فرآیند پودی، عملیات آلتراسونیک.

# The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanoplates on the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu Nanocomposite

Mohammad Alipour

**Abstract** *In this research, the effect of adding tungsten disulfide nanosheets on the microstructure and mechanical properties of Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu aluminum alloy nanocomposite produced by powder metallurgy and casting method has been investigated. In this research, first, a pre-structure containing tungsten disulfide nanoplates and pure aluminum powder is made, and then this pre-structure is added to the melt. The presence of dispersed tungsten disulfide nanosheets with high specific surface area significantly increases the strength of the nanocomposite. Microstructural studies of the alloy showed that the addition of tungsten disulfide nanosheets reduces the grain size. Further investigations on the tensile test showed that the addition of nanosheets increased the ultimate tensile strength. T6 heat treatment increases the final strength of nanocomposite samples. By adding nanoplates above 0.7% by weight, the presence of tungsten disulfide nanoplate clumps in the grain boundaries is created as a favorable path for crack growth. The nanocomposite containing 0.7% of tungsten disulfide nanoplates shows a tensile strength of 535 Mpa after heat treatment.*

**Keywords** Metal matrix composites (MMCs); Mechanical properties, Microstructures; Powder processing, Ultrasonic treatment.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۹/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱/۲۴ می‌باشد.

(۱) استادیار، مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز.

**Email**: alipourmo@tabrizu.ac.ir

## مقدمه

استفاده از کامپوزیت های زمینه فلزی (MMCs) در صنایعی مانند هوانوردی، نظامی و خودرو موضوع بسیاری از مطالعات در دو دهه گذشته بوده است [4-1]. نتایج نشان داده است که در مقایسه با آلیاژهای یکپارچه، MMCها مزایای زیادی از جمله مقاومت بهتر در برابر خزش و سایش و همچنین استحکام ویژه بالاتر دارند [4-7]. آلیاژهای نانوبلور (NC) و نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی (MMNCs) بر پایه فلزات سبک‌وزن مانند Al و Mg در حال حاضر به‌شدت مورد بررسی قرار می‌گیرند به این امید که استحکام های قابل مقایسه با فلزات بسیار متراکم‌تر تولید شوند [8-11]. شکل پذیری کم MMC ها عموما به دلیل وجود درصد بالایی از فاز تقویت کننده درشت و شکننده در زمینه است. نشان داده شده است که خواص نانوکامپوزیت‌ها را می توان با ادغام حتی مقادیر کمی از نانوذرات تا حد زیادی بهبود بخشید. وجود نانوتقویت‌کننده‌های سرامیکی مانند نانوذرات SiC (SiC np) در زمینه همچنین خواص مکانیکی دمای بالا کامپوزیت‌ها را بهبود می‌بخشد [12-16]. در میان تقویت‌کننده‌های مختلف، مواد تازه در حال ظهور، نانوصفحات، دارای ویژگی‌های مطلوب بسیاری مانند هدایت حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، ظرفیت میرایی بالا و خاصیت خود روان‌کنندگی خوب هستند [17]. با این حال، دی سولفید تنگستن به دلیل خواص برتر با سطح ویژه بالا، یک نامزد امیدوارکننده ظاهر شده است. در همین حال، مطالعات مربوط به اضافه کردن دی سولفید تنگستن در کامپوزیت های زمینه فلزی (MMCs) به دلیل مشکلات بیشتر در پراکندگی دی سولفید تنگستن در زمینه کمیاب است [18-22]. بسیاری از محققان بر روی استفاده از روش‌های نوآورانه برای ترکیب نانوذرات در آلومینیوم مذاب، ساختن MMNC با پراکندگی مناسب و اجتناب از تجمع نانوذرات تمرکز کرده‌اند. آسیاب نانو ذرات با پودرهای فلزی مانند آلومینیوم و اختلاط مکانیکی و روش های ریخته گری به کمک آلتراسونیک از مهم ترین روش هایی است که در این زمینه ارائه شده است.

این مطالعه به بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های آلیاژ آلومینیوم Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu با استفاده از روش متالورژی پودر دی سولفید تنگستن با پودرهای آلومینیوم و روش‌های اختلاط و ریخته‌گری مکانیکی می‌پردازد. در این تحقیق تمرکز بر روی اضافه کردن نانوصفحات دی سولفید تنگستن به مذاب آلیاژ سری ۷۰۰۰ آلومینیوم می باشد که قبلا در هیچ تحقیقی بر روی این سری از آلیاژها کار تحقیقاتی انجام نشده است.همچنین برای پخش بهتر نانوذرات داخل مذاب از پیش سازه پودر آلومینیوم و نانوصفحات دی سولفید تنگستن استفاده شده است.

## روش تحقیق

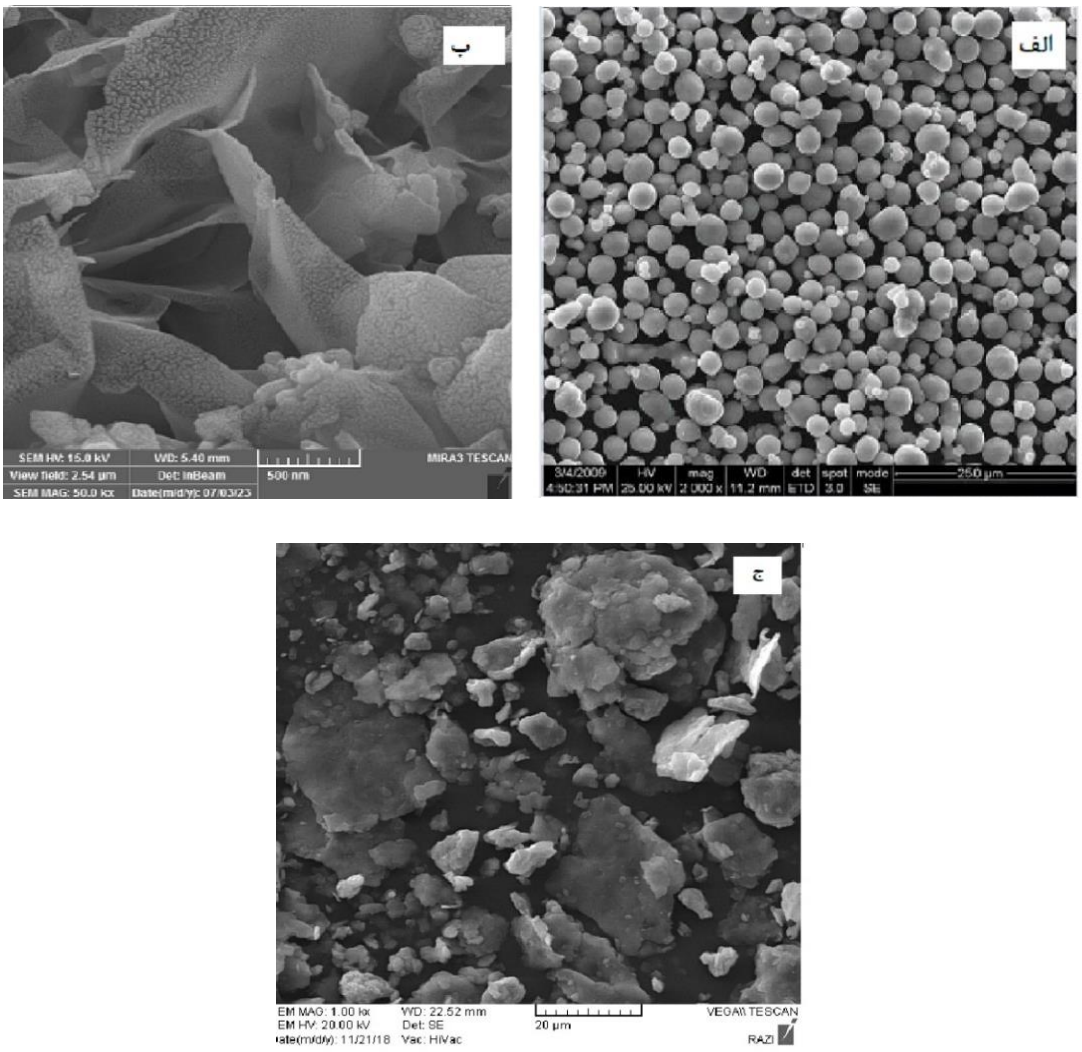
مواد مورد استفاده در این تحقیق پودر آلومینیوم خالص ۹۹ درصد با اندازه ذرات متوسط ۴۵ میکرومتر و نانوصفحات دی سولفید تنگستن با ضخامت متوسط تقریبا ۵۰ الی ۷۰ نانومتر و قطر متوسط ۲۵ میکرومتر بودند. شکل (۱) میکروگراف های SEM نانوصفحات دی سولفید تنگستن و پودر آلومینیوم خالص نشان می دهد. برای تولید پودرهای آلومینوم حاوی نانوصفحات، تقویت‌کننده‌ها (نانوصفحات دی سولفید تنگستن) در اتانول بی‌آب ۹۹,۵ درصد توسط امواج فراصوت پراکنده شدند.

پودر آلومینیوم و دوغاب تقویت‌کننده به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه با استفاده از نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ به آسیاب گلوله‌ای اضافه شدند. ذکر این نکته ضروری است که اندازه ذرات اولیه پودر آلومینیوم ۴۵ میکرون است. نانوصفحات دی سولفید تنگستن به‌طور یکنواخت بین پودرهای آلومینیومی توزیع می‌شوند. مورفولوژی و اندازه پودرها پس از ۲ ساعت آسیاب توسط SEM بررسی شد. شکل (۱- ج) تصویر SEM پودرهای Al-25% ws2 با اشکال پوسته پوسته را پس از ۲ ساعت آسیاب نشان می دهد.

شمش‌های آلیاژ آلومینیوم Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu به قطعات کوچک بریده شده و سپس در یک بوته گرافیتی قرار داده می‌شوند. ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu مورد مطالعه در این کار در جدول (۱) آورده شده است. بوته گرافیتی در یک کوره مقاومت الکتریکی قرار گرفت. ذوب آلیاژ آلومینیوم با حرارت دادن آن تا دمای ~ ۷۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. سپس با همزن مکانیکی با سرعت چرخش ۱۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه مذاب آلیاژ به هم زده شد سپس در ادامه به کمک دستگاه آلتراسونیک به مدت ۵ دقیقه به همزدن ادامه داده شد تا نانوصفحات بطور یکنواخت داخل مذاب پخش و همگن شوند. کوره، همزن مکانیکی و دستگاه آلتراسونیک مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است. نمونه های

نانوکامپوزیت با درصد وزنی ۰,۱، ۰,۳، ۰,۷ و ۱ تقویت کننده نانوصفحات دی سولفید تنگستن تهیه شده اند. پس از افزودن موفقیت آمیز ذرات تقویت کننده نانو و اختلاط یکنواخت، مذاب کامپوزیت در قالب دائمی تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM B108 ریخته شد (شکل ۳).

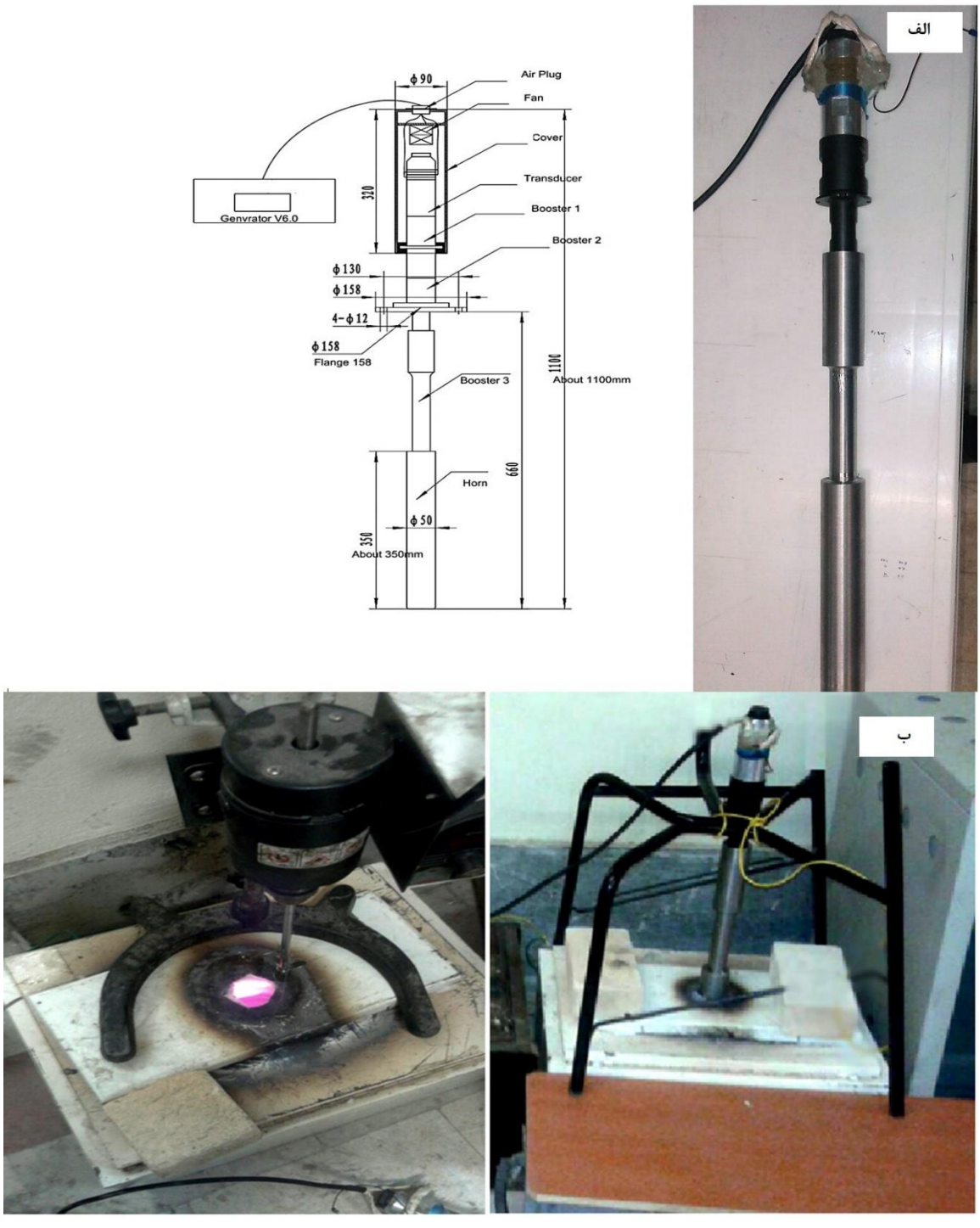
قبل از آزمایش کشش، عملیات حرارتی T6 بر روی قطعات ریخته‌گری حاوی مقدار بهینه نانوصفحات دی سولفید تنگستن، یعنی ۰,۷ درصد وزنی و نمونه‌های ریخته‌شده اعمال شد. برای این منظور، نمونه ها تحت عملیات حرارتی T6 شامل حرارت دادن تا دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت، کوئنچ در آب (۲۵ درجه سانتیگراد) و پیرسازی در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. برای مطالعات ساختاری از میکروسکوپ نوری مجهز به سیستم پردازش تصویر (Clemex Vision Pro. Ver.3.5.025) و هم میکروسکوپ الکترونی روبشی Cam Scan MV2300، مجهز به آشکارساز طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDX) استفاده شد. بخش های بریده شده صیقل داده شده و سپس توسط محلول اچ کلر (۲ میلی لیتر H، 3 میلی لیتر هیدروکلراید، ۵ میلی لیتر $HNO_3$ و ۱۹۰ میلی لیتر $H_2O$) اچ شده تا ساختار نمایان شود. میانگین دانه بندی نمونه ها بر اساس استاندارد ASTM:E112 اندازه گیری شد. تست کشش در دمای محیط توسط یک ماشین کششی SANTAM 150 با نرخ کرنش s-10.003 انجام شد. ابعاد نمونه های آزمایش کشش بر اساس استاندارد ASTM-E8-04 بود و شکل (۳) اندازه و پیکربندی نمونه کششی را نشان می دهد. برای هر درصد ۴ نمونه آزمون کشش انجام شده و میانگین این ۴ نمونه گزارش شد.



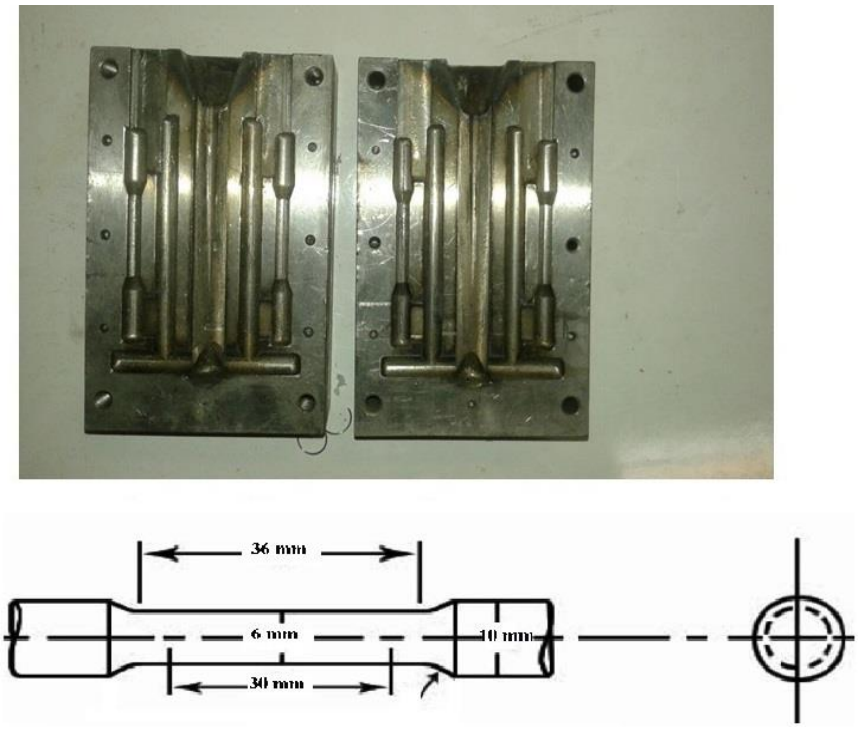

شکل ۱ (الف) پودر آلومینوم خالص، (ب) نانوصفحات WS2، (ج) پودر Al-25% ws2 بعد از ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu

| Substance | Al | Zn | Mg | Cu |
|---|---|---|---|---|
| Wt.% | Bal | 10 | 3.5 | 2.5 |




شکل ۲ (الف) پروب دستگاه آلتراسونیک، (ب) کوره مقاومتی و همزن مکانیکی




شکل ۳ قالب فلزی و ابعاد نمونه کشش

## نتایج و بحث

### مطالعات ریزساختاری

ذکر این نکته ضروری است که اندازه ذرات اولیه پودر آلومینیوم ۴۵ میکرون بود. با این حال، پس از ۲ ساعت آسیاب، اندازه ذرات پودرها با فرآیند آسیاب کاهش می‌یابد، که می‌تواند انحلال بهتر و تجمع کمتری را در طی فرآیند ریخته‌گری بهمراه داشته باشد. علاوه بر این، مورفولوژی پودرهای آلومینیوم پس از آسیاب به شکل پوسته پوسته تغییر می کند. نانوصفحات دی سولفید تنگستن به طور یکنواخت بین پودرهای آلومینیومی توزیع می‌شوند. مورفولوژی و اندازه پودرها پس از ۲ ساعت آسیاب توسط SEM بررسی شد. شکل (۱- ج) تصاویر SEM پودرهای Al-25% WS2را پس از ۲ ساعت آسیاب نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است پودرهای کروی بصورت لایه ای و فلسی شکل درآمده اند.

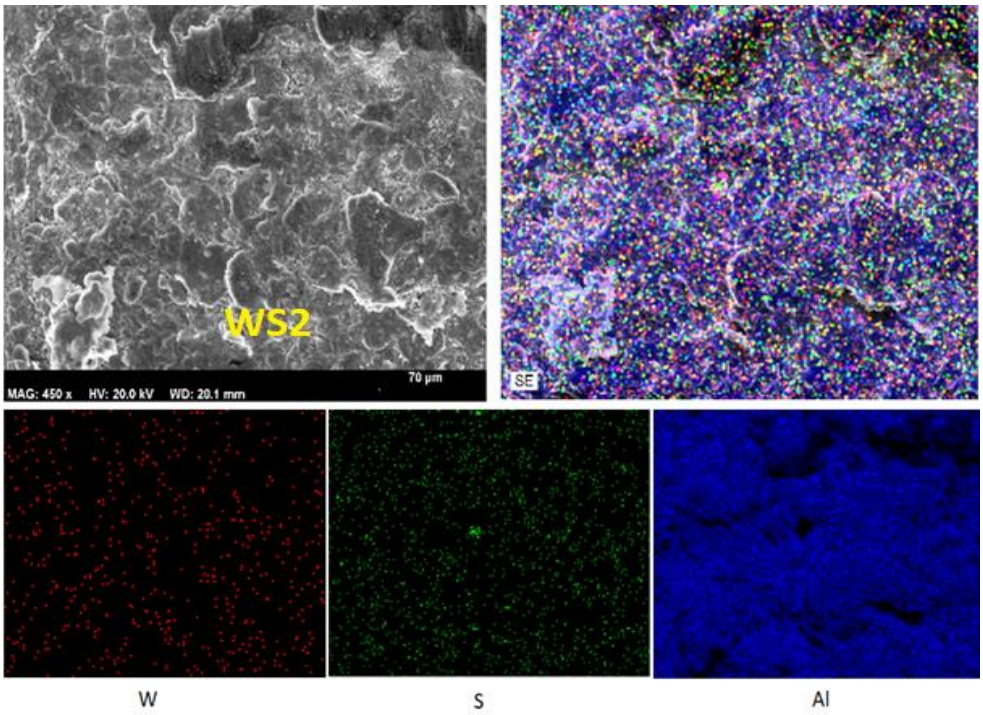
اساسا انحلال پودرهای کوچک در مذاب راحت تر از پودرهای کلوخه ای بزرگتر است. دو مکانیزم مهم مسئول پراکندگی نانوذرات قبل از انجماد هستند. ابتدا انحلال پودرهای آلومینیوم در حین تزریق پودرها به مذاب. در واقع پودرهای آلومینیوم به عنوان حامل ذرات نانوئی به مذاب عمل می کنند و آنها را از هرگونه تماس با سطح مذاب و لایه رویی مذاب محافظت می کنند و پس از انحلال آنها، نانوذرات در زمینه مذاب آزاد می شوند. دوم، قدرت ارتعاش امواج آلتراسونیک باعث می شود که ذرات کلوخه ای ازهم باز شده و نانوصفحات داخل مذاب بصورت یکنواخت پراکنده شوند. در واقع، پیش‌بینی می‌شود که پودرهای آلومینیومی که در قسمت داخلی یک نانوذرات کلوخه ای قرار دارند، به عنوان یک چسبنده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد عمل می‌کنند تا از جداسازی و انتشار ذرات جلوگیری کنند، که تنها امواج آلتراسونیک می‌تواند این نانوذرات را در حین هم زدن جدا کند [27].

شکل (۴) تصویر SEM و آنالیز عنصری از نمونه پیش سازه اولیه که حاوی ۷۵ درصد پودر آلومینوم و ۲۵ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن می باشد که پس از آسیاب قبل از اضافه شدن به داخل مذاب پرس شده اند تا راحت تر به داخل مذاب اضافه شوند. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می شود، به دلیل تشکیل ورقه های دی سولفید تنگستن در اطراف پودر آلومینیوم در مرحله اول آسیاب، توزیع یکنواخت ورقه های دی سولفید تنگستن بر روی پودر آلومینیوم پس از فرآیند آسیاب به دست آمد. در واقع، اعتقاد بر این است که تشکیل ورقه های دی سولفید

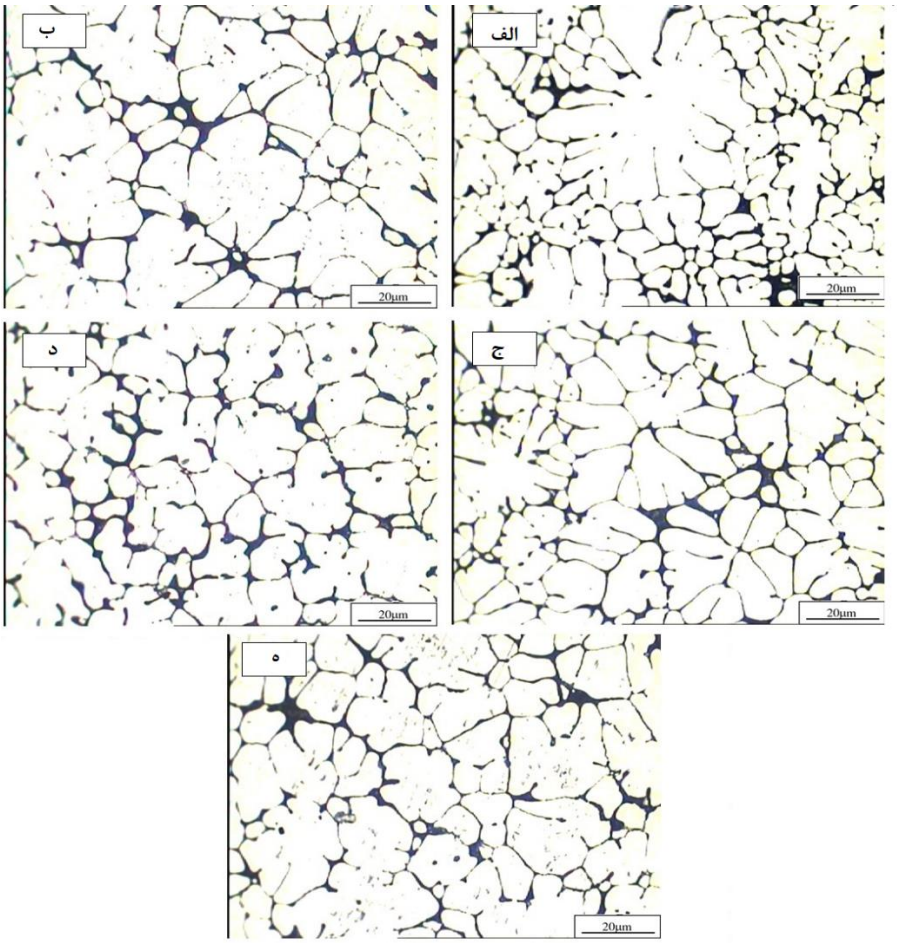
تنگستن می تواند یک استراتژی خوب برای کاهش تمایل بالای نانوذرات برای تجمع در طی فرآیند آسیاب باشد.

ریزساختارهای آلیاژ Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu پس از ریخته گری و افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن با درصدهای مختلف در شکل (۵) نشان داده شده است. شکل (۵) تغییر مورفولوژی دندریت Al-10Zn-3.5Mg-2.5 را پس از افزودن دی سولفید تنگستن نشان می دهد. ریزساختارهای میکروسکوپ نوری بصورت رزی مانند (مثل شکل گل رز) متشکل از محلول جامد دانه های آلفا اولیه که توسط فازهای ثانویه بین دندریتی احاطه شده است را نشان می دهد. در مقایسه با نمونه های اضافه شده با دی سولفید تنگستن، نمونه های اصلاح نشده مورفولوژی درشت تری را نشان دادند، از شکل (۵)، می شود استنباط کرد که دی سولفید تنگستن و ریخته گری گردابی تعداد مرزهای دانه را افزایش می دهد و بنابراین توزیع همگن تری از فازهای بین فلزی را بهمراه خواهد داشت. رایج ترین فاز مشاهده شده در ریزساختار ریختگی در آلیاژهای Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu فاز($Al_2Cu$ (θ و فاز یوتکتیک MgZn2 است [26]. در جدول (۲) اندازه دانه نمونه های مختلف نشان داده شده است که با افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن اندازه دانه کاهش پیدا می کند. شکل (۶) نتایج حاصل از آنالیز EDS از نمونه حاوی ۰,۷ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن را نشان می دهد. شکل (۶) توزیع نانوصفحات دی سولفید تنگستن را در ریزساختار نمونه نشان می دهد. همانطور که از شکل (۶) مشخص است می توان گفت که نانوذرات بعد از استفاده از همزن مکانیکی و در ادامه امواج آلتراسونیک، کاملا در زمینه پخش شده اند که همین پراکندگی و عدم وجود کلوخه نانوصفحه در داخل ریزساختار باعث بالا بودن خواص مکانیکی این نمونه شئده است. ذرات تقویت کننده تقریبا به طور یکنواخت در زمینه Al توزیع شده اند. محتوای نانوصفحات دی سولفید تنگستن ۰,۷ درصد وزنی دارد. با افزایش بیشتر محتوای نانوصفحات دی سولفید تنگستن، تجمع و کلوخه ای شدن نانوصفحات دی سولفید تنگستن رخ می‌دهد. تقویت این مواد به دلیل انسداد حرکت نابجایی توسط نانوصفحات دی سولفید تنگستن است. با افزایش محتوای نانوصفحات دی سولفید تنگستن – این نانوصفحات مرزهای دانه را قفل کرده و باعث اصلاح دانه‌ها می‌شوند، همچنین نانوصفحات باعث انحراف ترک‌ها شده و مسیر رشد ترک را طولانی تر می کنند و باعث افزایش استحکام در نانوکامپوزیت می‌شوند. شایان ذکر است که با افزودن نانوصفحات، نانوصفحات باعث کاهش اندازه دانه نانوکامپوزیت شده و با مکانیزم هال-پچ باعث افزایش استحکام خواهند شد. همچنین نانوصفحات در مقابل حرکت نابجایی ها مقاومت کرده و مانع تغییر شکل بیشتر خواهند شد و همچنین نانوصفحات از تجمع نابجایی ها و ایجاد مراکز تنش و در نهایت جوانه زنی ترک نیز جلوگیری کرده و مانع ایجاد ترک و اشاعه ترک در داخل نمونه خواهند شد. در ادامه در صورت ایجاد ترک در ساختار و اشاعه ترک، نانوصفحات در مقابل اشاعه بیشتر ترک مانع ایجاد کرده و ترک برای ادامه مسیر خود مجبور به دور زدن نانصفحه خواهد شد که این خود به نیرو بیشتری نیاز دارد که خود عامل افزایش استحکام در این نوع نانوکامپوزیت خواهد بود. هنگامی که درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن بیش از ۰,۷ باشد، مرزهای دانه به اشباع رسیده و اثر اصلاح دانه کاهش می یابد. تجمع نانوصفحات دی سولفید تنگستن روی مرز دانه‌ها باعث شکنندگی مرز دانه، تخلخل و در نتیجه استحکام ضعیف‌تر می‌شود.

ذکر این نکته ضروری است که توزیع ذرات در زمینه آلومینیوم پس از عملیات حرارتی T6 خوب بوده و این شرایط باعث استحکام بالا در نمونه ها پس از عملیات حرارتی T6 می شود. با اعمال عملیات حرارتی T6 رسوبات پیوسته ای که در زمینه بوده اند بصورت ریز و یکنواخت در زمینه آلیاژ پخش شده و باعث افزایش استحکام آلیاژ پایه و نانوکامپوزیت خواهند شد. در شکل (۷) تصاویر SEM از ریزساختار نمونه نانوکامپوزیت حاوی ۰,۷ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن قبل و بعد از عملیات حرارتی T6 نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است بعد از عملیات حرارتی T6 رسوبات پیوسته در ساختار از بین رفته و در داخل زمینه بصورت رسوبات مجزا تشکیل شده اند که همین عامل افزایش استحکام نانوکامپوزیت بعد از عملیات حرارتی T6 می باشد.



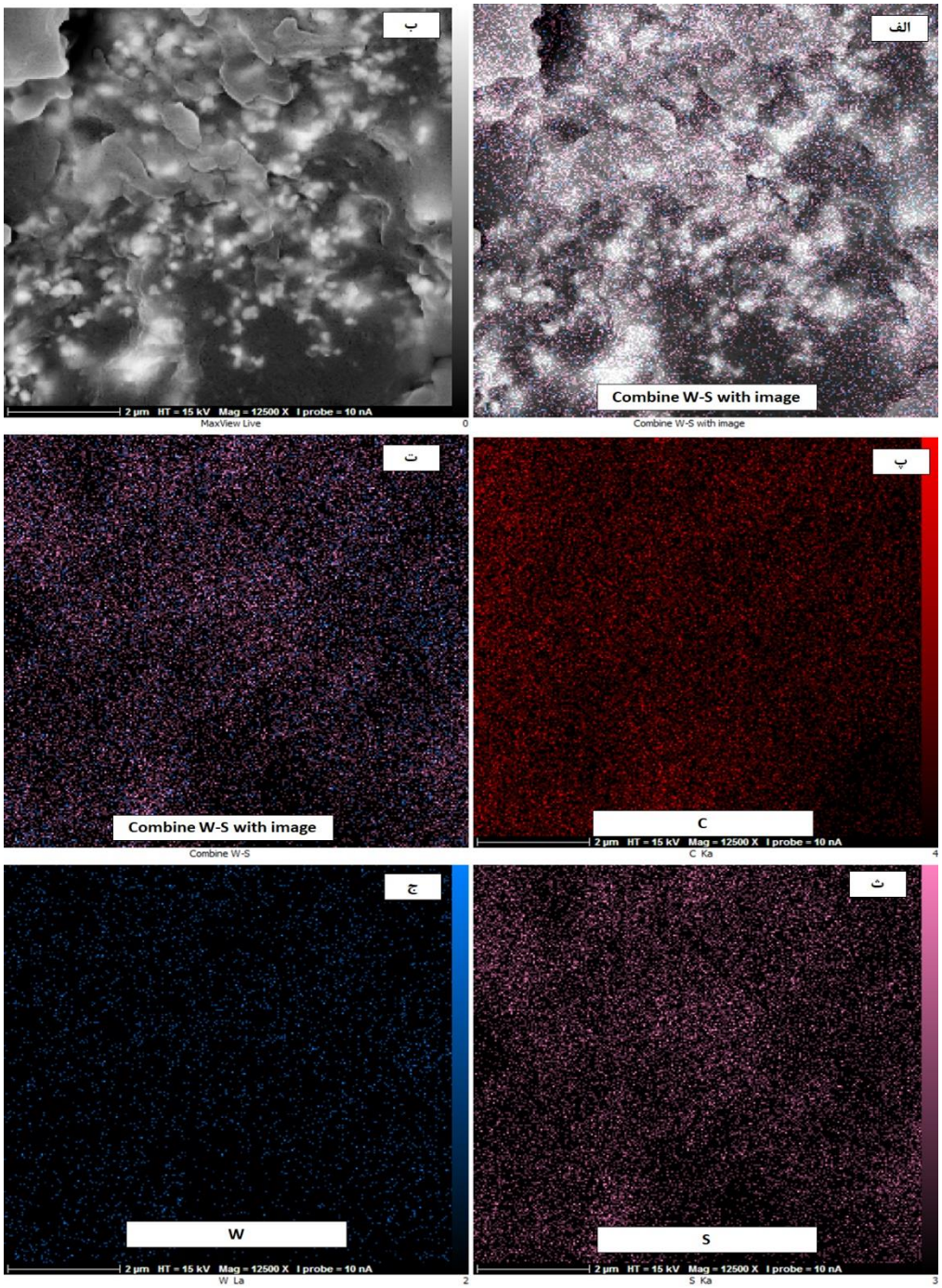

شکل ۴ تصویر SEM و آنالیز عنصری از نمونه پیش سازه اولیه که حاوی ۷۵ درصد پودر آلومینوم و ۲۵ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن



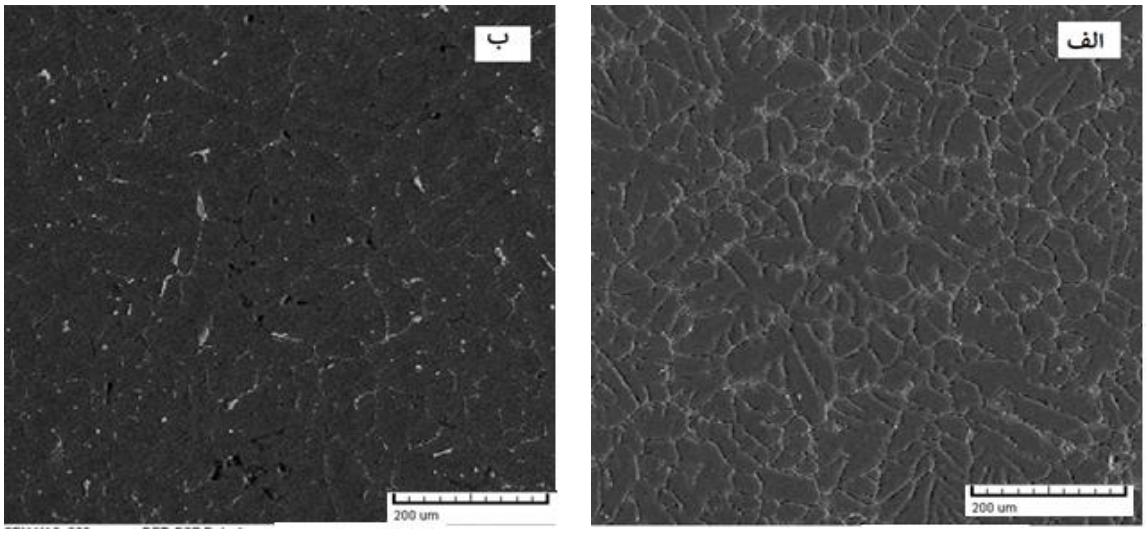

شکل ۵ ریزساختار نمونه های اصلاح شده با: (الف) 0 wt.% WS2، (ب) 0.1 wt.% WS2، (ج) 0.3 wt.% WS2، (د) 0.7 wt.% WS2 و (ه) 1 wt.% WS2

جدول ۲ اندازه دانه متوسط نمونه های نانوکامپوزیت

| Sample | Grain Size (µm) |
|---|---|
| 0 wt.% WS2 | 63 |
| 0.1 wt.% WS2 | 50 |
| 0.3 wt.% WS2 | 42 |
| 0.7 wt.% WS2 | 28 |
| 1 wt.% WS2 | 30 |



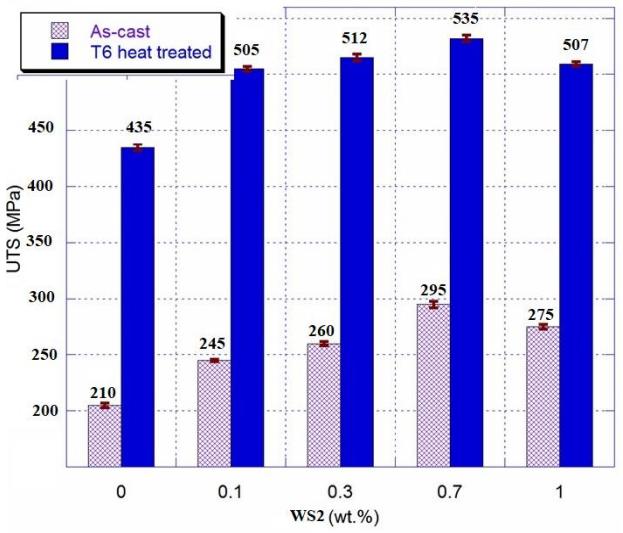

شکل ۶ نتایج آنالیز EDS از نمونه نانوکامپوزیت حاوی ۰,۷ درصدزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن و نحوه پراکندگی نانوصفحات در زمینه نانوکامپوزیت



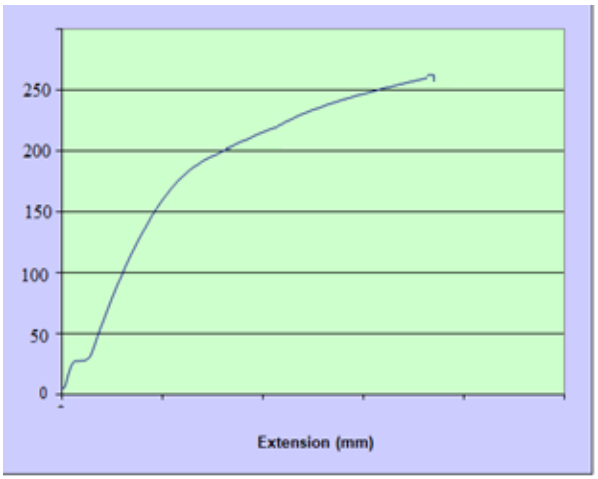

شکل ۷ نانوکامپوزیت آلیاژ Al-10Zn-3.5Mg-2.5 حاوی ۰,۷ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن: (الف) قبل از عملیات حرارتی T6، (ب) بعد از عملیات حرارتی T6

## استحکام کششی

شکل (۸) نتایج استحکام نمونه های نانوکامپوزیت را نشان می دهد. استحکام کششی با افزایش درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن افزایش می یابد. م.تابنده خورشید و همکاران [32] کامپوزیت های زمینه آلومینیومی مشخص شده تقویت شده توسط دو اندازه ذرات آلومینا (۳۵ نانومتر و ۰,۳ میکرومتر) با آسیاب سایشی مرطوب و فرآیندهای اکستروژن رو به جلو گرم تهیه کردند. مشخص شده است که با افزایش محتوای نانو ذرات، سختی و استحکام کامپوزیت ها ابتدا افزایش می یابد و زمانی که مقدار نانوذرات از ۰,۴ درصد وزنی فراتر می رود، کاهش می یابد. مظاهری و همکاران [33]. روی توسعه کامپوزیت های A356/nano-Al2O3 با کارایی بالا کار کردند. مشخص شد که وجود تقویت کننده نانو–Al2O3 منجر به بهبود قابل توجهی در سختی، استحکام تسلیم و UTS شد. اس. مولا و همکاران [34] در تحقیقات خود به بررسی ساختار نانو کامپوزیت تقویت شده با آلومینا تحت ریخته گری آلتراسونیک با ۲ درصد وزنی نانو Al2O3 (اندازه متوسط ۱۰ نانومتر) پرداخته و نشان دادند نانوذرات آلومینا بیشتر در داخل دانه پراکنده بوده و مناطق اطراف مرزدانه خالی از این نانوذرات می باشد. کی دو وو و همکاران [35] از HEMM بر روی ذرات آلومینا زیر اندازه زمینه آلومینیوم کامپوزیت تقویت شده استفاده کرد و متوجه شد که مقاومت خمشی نمونه زینتر شده افزایش می یابد. در کل با افزودن نانوصفحات دی سولفید تنگستن تا ۰,۷ درصد وزنی استحکام نانوکامپوزیت افزایش می یابد اما با اضافه کردن بیشتر باعث کاهش استحکام نانوکامپوزیت خواهد شد که دلیل این امر میتواند به کلوخه ای شدن نانوذرات در داخل زمینه نانوکامپوزیت باشد. مقدار بهینه نانو صفحات دی سولفید تنگستن با توجه به اندازه دانه، خواص مکانیکی و تصاویر نوری و الکترونی ۰,۷ درصد وزنی است. شکل (۹) نتایج تست کشش برای نمونه حاوی ۰,۳ درصد وزنی دی سولفید تنگستن قبل از عملیات حرارتی را نشان می دهد.




شکل ۸ نتایج خواص استحکامی نانوکامپوزیت های حاوی نانوصفحات دی سولفید تنگستن




شکل ۹ نمودار تست کشش برای نمونه پایه

## نتیجه گیری

نتایج زیر از این مطالعه قابل استخراج است:

کار تحقیقاتی حاضر نشان می دهد که روش ریخته‌گری با استفاده از همزن مکانیکی و امواج آلتراسونیک برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانو صفحات دی سولفید تنگستن با آلیاژ زمینه آلومینیوم Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu بسیار مؤثر بوده است. ریخته گری آلتراسونیک به توزیع یکنواخت نانو صفحات دی سولفید تنگستن در زمینه آلومینیومی کمک می کند. امواج آلتراسونیک هنگامی که در زمینه مذاب آلیاژ پایه منتشر می‌شوند، خوشه‌های نانوصفحات را می‌شکنند که منجر به پراکندگی یکنواخت نانوصفحات می‌شود و به همین دلیل خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. با این حال، زمانی که درصد وزنی نانوصفحات دی سولفید تنگستن به بیش از ۰,۷ درصد وزنی برسد. تجمع نانوصفحات دی سولفید تنگستن در مرز دانه‌ها باعث شکنندگی، تخلخل، پیوند سطحی کمتر و در نتیجه کاهش خواص مکانیکی می‌شود. بهترین خواص مکانیکی برای نمونه نانوگامپوزیت حاوی ۰,۷ درصد نانوصفحات دی سولفید تنگستن بدست آمد. خواص مکانیکی این نمونه ۵۳۵ مگاپاسکال بعد از عملیات پیرسختی میباشد که نسبت به نمونه پایه قبل از عملیات پیرسختی افزایش ۱۵۵ درصدی را داشته است.

## تقدیر و تشکر

## مراجع

[1] M. Raturi, and A. Bhattacharya, “Electrochemical corrosion of AA6061-AA7075 double sided FSW joints prepared with and without secondary heating,” *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 38, pp. 590-612, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2022.06.002

[2] D. G. Andrade, C. Leitão, N. Dialami, M. Chiumenti, and D. M. Rodrigues, “Modelling torque and temperature in friction stir welding of aluminium alloys,” *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 182, pp. 105725, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105725

[3] R. Prasad Mahto, and S. Kanta Pal, “Friction Stir Welding of Dissimilar Materials: An Investigation of Microstructure and Nano-Indentation Study,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 55, pp. 103-118, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.03.050

[4] M. Raturi, and A. Bhattacharya, “Temperature variation and influence on local mechanical properties assessed by nanoindentation in AA6061-AA7075 dissimilar FSW,” *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 148, pp. 107079, 2023. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.107079

[5] X. Yibin, T. Yoshita, “Thermal Conductivity of SiC Fine Particles Reinforced Al Alloy Matrix Composite with Dispersed Particle Size,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 722-726, 2004. https://doi.org/10.1063/1.1632022

[6] C. Borgonovo, D. Apelian, “Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review,” *Materials Science Forum*, vol. 678, pp. 1–22, 2011. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.678.1

[7] L. M. Tham, M. Gupta and L. Cheng, “Effect of Limited Ma-trix-Reinforcement Interfacial Reaction on Enhancing

the Me-chanical Properties of Aluminium-Silicon Carbide Composites," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 16, pp. 3243-3253, 2001. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00221-X

[8] M. T. Khorshid, S. A. J. Jahromi, M. M. Moshksar, "Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al2O3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion," *Materials and Design*, vol. 31, no. 8, pp. 3880-3884, 2010. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.047

[9] R. D. Haghighi, S. A. J. Jahromi, A. Moresedgh, M. Tabandeh Khorshid, "A Comparison Between ECAP and Conventional Extrusion for Consolidation of Aluminum Metal Matrix Composite," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 21, pp. 1885-92, 2012. https://doi.org/10.1007/s11665-011-0108-9

[10] J. Schiotz, F. D. Tolla, K. W. Jacobsen, "Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes," *Nature*, vol. 391, no. 6667, pp. 561-563, 1998. https://doi.org/10.1038/35328

[11] T. Varol, A. Canakci, "Synthesis and characterization of nanocrystalline Al 2024–B4C composite powders by mechanical alloying," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 93, no. 6, pp. 339-345, 2013. https://doi.org/10.1080/09500839.2013.779758

[12] K.U. Kainer, *Basics of Metal Matrix Composites*, Metal Matrix Composites: Custom- made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, pp. 1-54, 2006. https://doi.org/10.1002/3527608117

[13] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, "Particulate reinforced metal matrix composites—a review," *Journal of materials science*, vol. 26, pp. 1137–1156, 1991. https://doi.org/10.1007/BF00544448

[14] J.C. Lee, J.P. Ahn, "Control of the interface in SiC/Al composites," *Scripta Materialia*, vol. 41, no. 8, pp. 895–900, 1999. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00227-4

[15] Y. Yang, J. Lan, X. Li, "Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 380, no. 1-2, pp. 378–383, 2004. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.073

[16] X. Li, Y. Yang, "Theoretical and experimental study on ultrasonic dispersion of nanoparticles for strengthening cast Aluminum Alloy A356," *Metallurgical Science and Tecnology*, vol. 26, no. 2, pp. 12–20, 2008.

[17] A. Dorri-Moghadam, B. F. Schultz, J. Ferguson, E. Omrani, P. K. Rohatgi, N. Gupta, "Functional Metal Matrix Composites: Self-lubricating, Self-healing, and Nanocomposites," *JOM*, vol. 66, pp. 872-81, 2014. https://doi.org/10.1007/s11837-014-0948-5

[18] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang, "Reinforcement with Tungsten disulfide nanosheets in aluminum matrix composites," *Scripta Mater*, vol. 66, no. 8, pp. 594– 597, 2012. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.012

[19] S. F. Bartolucci, J. Paras, M. A. Rafiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, N. Koratkar, "Tungsten disulfide/aluminum nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 27, pp. 7933– 7937, 2011. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.043

[20] G. Qian, Y. Feng, Y. Chen, F. Mo, Y. Wang, W. Liu, "Effect of WS2 addition on electrical sliding wear behaviors of Cu–graphite–WS2 composites," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, no. 6, pp. 1986-1994, 2015. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63807-9

[21] A. Abbas, S. Huang, "Investigation of severe plastic deformation effects on microstructure and mechanical properties of WS2/AZ91 magnesium metal matrix composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 780, p. 139211,

2020. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139211

[22] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, "Tungsten disulfide-based ultracapacitors," Nano Lett, vol. 8, pp. 3498– 3502, 2008. https://doi.org/10.1021/nl802558y

[23] J. Lazaro-Nebreda , J. B. Patel , Z. Fan, "Improved degassing efficiency and mechanical properties of A356 aluminium alloy castings by high shear melt conditioning (HSMC) technology," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 294, p. 117146, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117146

[24] S. N. Omenyi, A. W. Neumann, "Thermodynamic aspects of particle engulfment by solidifying melts," *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 9, pp. 3956-3962, 1976. https://doi.org/10.1063/1.323217

[25] M. K. Surappa, P. K. Rohatgi, "Heat diffusivity criterion for the entrapment of particles by a moving solid-liquid interface," *Journal of Materials Science*, vol. 16, pp. 562-564, 1981. https://doi.org/10.1007/BF00738658

[26] M Alipour, S Mirjavadi, MK Besharati Givi, H Razmi, M Emamy, "Effects of Al-5TI-1B master alloy and heat treatment on the microstructure and dry sliding wear behavior of an Al-12Zn-3Mg-2.5 Cu alloy," *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 8-16, 2012.

[27] E. M. Agaliotis, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov, "Influence of the Shape of the Particles in the Solidification of Composite Materials," *Procedia Materials Science*, vol. 1, pp. 58-63, 2012. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.008

[28] M. A. Khan, P. k. Rohatgi, "A numerical study of thermal interaction of solidification fronts with spherical particles during solidification of metal-matrix composite materials," *Composites Engineering*, vol. 3, no. 10, pp. 995-1006, 1993. https://doi.org/10.1016/0961-9526(93)90007-7

[29] J. S. Zabinski, M. S. Donley, S. V. Prasad & N. T. McDevitt, "Synthesis and characterization of tungsten disulphide films grown by pulsed-laser deposition," *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 4834–4839, 1994. https://doi.org/10.1007/BF00356530

[30] J. R. Fleming , N. P. Suh, "The relationship between crack propagation rates and wear rates," *Wear*, vol. 44, no. 1, pp. 57–64, 1977.

[31] J Zhang, AT Alpas, "Delamination wear in ductile materials containing second phase particles," *Materials Science and Engineering A*, vol. 160, no. 1, pp. 25–35, 1993. https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90494-Y

[32] W. Chen,Y. Gao,Y. Wang, H. Li, "Tribological behavior of Si3N4-hBN ceramic materials without lubrication under different test modes," *Tribology Transactions*, vol. 53, no. 6, pp. 787–798, 2010. https://doi.org/10.1080/10402004.2010.486522

[33] M. A. Wen-lin, L. U. Jin-jun, "Effect of surface texture on transfer layer formation and tribological behaviour of copper–graphite composite," *Wear*, vol. 270, no. 3-4, pp. 218–229, 2011.

[34] C. Wu, Y. Wang, L. Zhang, C. Feng, K. Zhou, "The effect of hot extrusion on mechanical and tribological behavior of Ag–Cu/$MoS_2$ composites," *Tribology Transactions*, vol. 59, no. 2, pp. 1–36, 2015. https://doi.org/10.1080/10402004.2015.1087077

[35] C. Fan-yan, F. Yi, S. Hao, Z. Xue-bin, C. Jie, C. Nan-nan, "Friction and wear behaviors of Ag/$MoS_2$/G composite in different atmospheres and at different temperatures," *Tribology Letters*, vol. 47, pp. 139–148, 2012. https://doi.org/10.1007/s11249-012-9970-3

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 1. 2025. (29-48)*

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Study the Phase Changes and Formation Conditions of the Sodium Aluminate Phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions

Research Article

Omid Nouri Kohani[1], Nader Setoudeh[2], Raziye Hayati[3]

*DOI: 10.22067/jmme.2025.90200.1166*

## 1- Introduction

Red mud is one of most important solid residues in the Bayer process.Due to its harmful characteristics, many research works have been done to use other processes for extraction of high iron grade of the bauxite sample. Sodium carbonate ($Na_2CO_3$, soda ash) is one of the important materials to convert the aluminum oxide of the bauxite sample to a water-soluble phase such as sodium aluminate ($NaAlO_2$) using an alkaline roasting process. The endothermicreaction between $Al_2O_3$ and $Na_2CO_3$in the alkaline roasting process is thermodynamically feasible at temperatures higher than 800 ºC (reaction (1)). Accordingly, the aims of this research are to study the phase changes and formation of the sodium aluminate phase ($NaAlO_2$) via alkaline roasting process of the bauxite with $Na_2CO_3$ in the milled and heated samples. The bauxite sample with boehmite mineral has been prepared from the sources of the Kohgiluyeh and Boyer-Ahmad province.In this research, the STA analysis has been done on the crushed bauxite sample andthe bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures. The phase changes of the as-milled and heated samples have been studied using XRD (Cu-radiation) graphsin alkaline roasting process.Thermodynamics assessments have been also done using HSC software and the microstructural evaluationshave been studied by SEM.

## 2- Experimental

After preparing and crushing the bauxite sample, the mixtures of Bauxite-$Na_2CO_3$ were prepared based on the reaction (1). Bauxite sample contains 58.15% $Al_2O_3$as the main phase,while hematite ($Fe_2O_3$) and silicon oxide ($SiO_2$) are its major impurities. XRD analysis showed that boehmite phase is the prevail aluminum mineral in the bauxite sample. Mechanical milling processes were done using a planetary ball mill (stainless steel cup and balls) with a BPR of 40:1 at different milling times (15minutes, 2, and 5 hours). STA analysis was done with heating rate of 20 ºC/min under the air atmosphere. The heating of the 2 h milled mixtures were undertaken at different temperatures (600-1000 ºC) for one hour under air atmosphere. The leaching process was done for some of the heated samples using caustic soda solution (NaOH, 0.1M) at 80 ºC for one hour, then the solid residues of the leaching was dried at 70 ºC in an oven for 24 hours. The chemical analysis of the bauxite was undertaken using XRF and ICP-OES methods, also the iron analysis of the leached solution was determined usingAAS method.

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_{2(g)} \quad (1)$$

## 3- Results and discussion

By increasing milling time to 5 hours (Figure 1), the relative intensities of the boehmite peaks are decreased and the peak broadening is observed as a significant effect in the milled samples. The major peaks of hematite at ~33.5 and 35.8° are also observed after 5 hours milling. Furthermore, the signs of albite phase ($NaAlSi_3O_8$) are observed in the 2 h milled mixture (Figure 1).The formation of this phase seems to be occurred via reaction (2).

$$0.5Al_2O_3.H_2O + 0.5Na_2CO_3 + 3SiO_2 = NaAlSi_3O_8 + 0.5CO_{2(g)} + 0.5H_2O_{(g)} \quad (2)$$

Figure 2 shows the results of TGAgraph of the STA analysis for bauxite sample and bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures. The mass loss of the bauxite sample after heating at 900 ºC is about 13%, and the mass losses for bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures after heating at 900ºCare in the range of 27-30% (Figure 2). Sodium aluminate ($NaAlO_2$) can be formed via reaction (3) due to alkaline roasting process after heating the 2 h milled mixture of bauxite-$Na_2CO_3$. The theoretical mass loss for reaction (3) is ~27.5% which is in the range of mass losses of bauxite-$Na_2CO_3$ samples in Figure 2.

*Manuscript received November 9, 2024, Revised December 14, 2024, Accepted March 12, 2025.

[1] B.Sc. Graduated, Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran .

[2] Corresponding author Associate Professor, Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran. **Email**: nsetoudeh@yu.ac.ir

[3]Assistant Professor, Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

$$Al_2O_3.H_2O+Na_2CO_3=2NaAlO_2+CO_{2(g)}+H_2O_{(g)} \quad (3)$$

Figure 3 shows the XRD patterns of the 2 h milled mixtures after heating at different temperature. The major sings of boehmite phase have been disappeared after heating at 600 ºC whilst the sings of new phases such as $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ have been detected by increasing the temperature. Figure 4 shows the XRD patterns of the 2 h milled bauxite-$Na_2CO_3$ mixture, the heated mixture at 900 ºC, and the XRD pattern of the solid residues after leaching with caustic soda solution (NaOH, 0.1M). The major peaks of $NaAlO_2$ phase at ~21, 34.6 and 35º have been disappeared in the solid residues after leaching with caustic soda. The absence of this phase in the XRD patterns confirms the solubility of $NaAlO_2$ phase after leaching in the caustic soda solution.

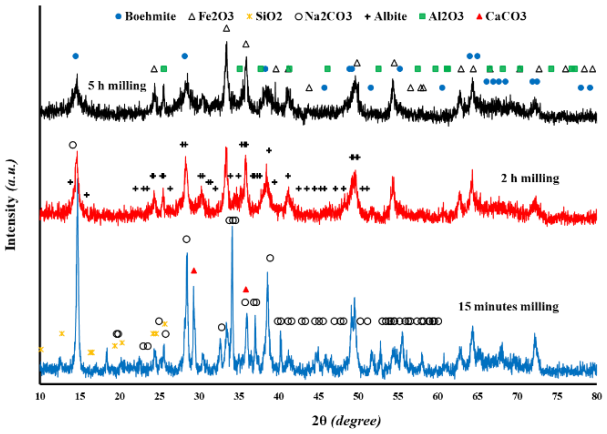



**Figure 1: XRD patterns of the as-milled bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures.**

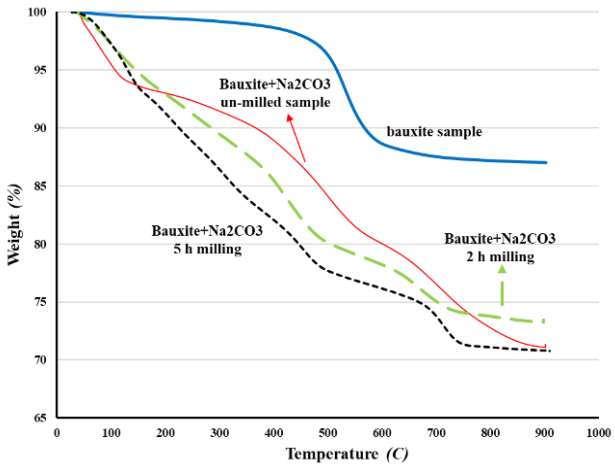



**Figure 2: TGA graph curves for bauxite and bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures.**

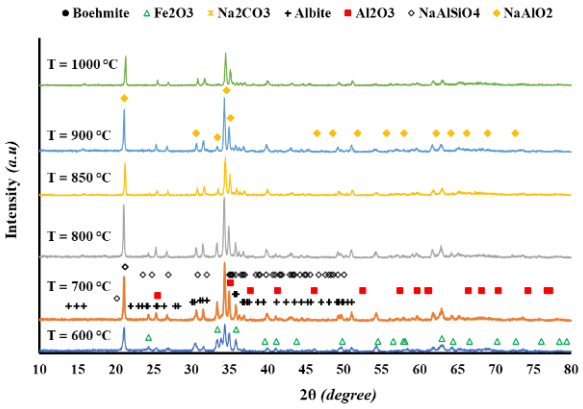



**Figure 3: XRD patterns of 2 h milled mixtures of bauxite-$Na_2CO_3$ after heating in the air atmosphere for one hour.**

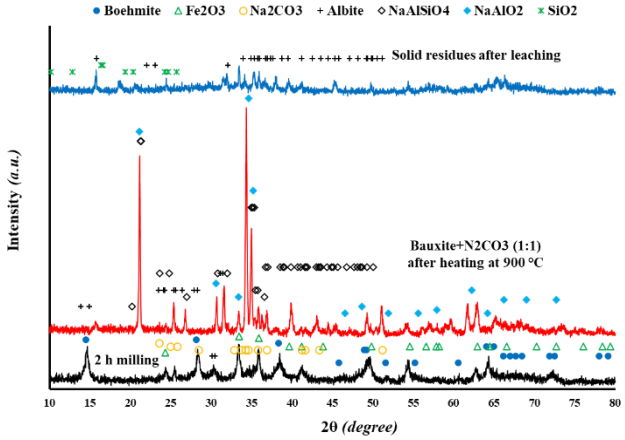



**Figure 4: XRD patterns of the 2 h milled bauxite-$Na_2CO_3$ mixture, heated mixture at 900 ºC, and the solid residues of the leaching.**

## 4- Conclusions

The mass loss of the bauxite samples based on the TGA results was about 13% which could be due to the dehydration reaction (calcination) of the boehmite mineral at temperature of ~538 ºC. The mass losses for bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures due to alkaline roasting reactions were in the range of 27-30%. The phase changes of the milled samples, heated samples and the solid residues after leaching process have been studied by XRD graphs and SEM micrographs in this research. The signs of the albite phase were also observed in the mechanically milled samples, moreover,the signs of $NaAlO_2$ and $NaAlSiO_4$ phases were detected in the heated samples of the alkaline roasting process at 900 ºC.However, the traces of the $NaAlO_2$phase were not observed in the solid residuals of the leaching process. The results of this work indicated that it is possible to convert the aluminum oxide of the bauxite sample to a soluble phase (i.e., $NaAlO_2$) using an alkaline roasting process with addition of $Na_2CO_3$ as an alkaline phase. The iron oxides (iron compounds) of the bauxite sample are not dissolved in the caustic solution after leaching the solid residues of an alkaline roasting of bauxite with $Na_2CO_3$.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۱، ۱۴۰۴. (۲۹-۴۸)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

# مطالعه تغییرات فاز و شرایط تشکیل فاز آلومینات سدیم در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت در شرایط آسیاکاری مکانیکی و گرمایش*

**مقاله پژوهشی**

امید نوری کوهانی [۱]  نادر ستوده [۲]  راضیه حیاتی [۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.90200.1166

**چکیده**آسیاکاری مکانیکی مخلوط‌های‌بوکسیت-کربنات سدیم با آسیای سیاره‌ای در زمانهای گوناگون (۱۵ دقیقه،۲و۵ ساعت)انجام شد. آزمونهایSTA در اتمسفر هوا با نرخ گرمایش۲۰ درجه در دقیقه تا دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. کاهش جرم نمونه بوکسیت حدود۱۳٪ و برای مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در محدوده۳۰-۲۷٪ بدست آمد. گرمایش همدما در اتسمفر هوا، زمان یک ساعت و دماهای گوناگون انجام شد. لیچینگ نمونه‌های پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد با محلول سودسوزآور (NaOH, 0.1M) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت برای انحلال فاز آلومینات سدیم انجام شد. نشانه‌های آلبیت،بوهمیت و هماتیت در الگوهایXRDمخلوط پس از آسیاکاری مشاهده شدنداما در محصولات پس ازگرمایش، فازهایآلومینات سدیم و سیلیکات سدیم‌آلومینیم شناسایی شدند. با افزایش دما و یا مقدار کربنات سدیم، نشانه‌های آلومیناتسدیم در محصولات پس از گرمایش غالب بود. فازهای آلبیت و هماتیت در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ شناسایی شدند. تغییرات فازها نیز در ریزساختارهای میکروسکوپی نمونه‌های پس از گرمایش و لیچینگ، ارزیابی شدند.

**واژه های کلیدی**آسیاکاری مکانیکی، اکسیدآلومینیم، بوهمیت،تشویه قلیایی، آلومینات سدیم.

## Study the Phase Changes and Formation conditions of the sodium aluminate phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions

Omid Nouri Kohani  Nader Setoudeh  Raziye Hayati

**Abstract***Mechanical milling for mixtures of Bauxite-$Na_2CO_3$ were done at different times (15 minutes, 2 and 5 h). STA analysis was undertaken with heating rate of 20 ºC/min up to 900 ºC under air atmosphere. Themass loss of bauxite was ~%13 and for bauxite-$Na_2CO_3$ mixtures was in the range of 27-30%. The isothermal heating was done at different temperatures for one hour under air atmosphere. To dissolve the sodium aluminate, leaching of the heated samples at 900 ºC was undertaken at temperature of 80 ºC for one hour with caustic soda solution (NaOH, 0.1M). The signs of the albite, boehmite and hematite were observed in XRD patterns of the milled samples, however, sodium aluminate and sodium aluminum silicate phases were detected in the heated samples. With increasing temperature and/or amount of sodium carbonate, the signs of the sodium aluminate were the prevailed phase in the products of the heated sample. Albite and hematite phases were detected in the solid residues of the leaching. The phase changes were studied in the microstructures of the samples after heating and leaching.*

**Keywords**Alkaline roasting, Aluminum oxide, Boehmite, Mechanical milling, Sodium aluminate.

*تاریخدریافتمقاله ۱۴۰۳/۸/۱۹ و تاریخپذیرش آن ۱۴۰۳/۱۲/۲۲ می‌باشد.

(۱) دانش آموخته کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران .

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

**Email**: nsetoudeh@yu.ac.ir

(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران.

**مقدمه**

بوکسیت یکی از مهمترین منابع معدنی تامین کننده اکسیدآلومینیم و فلز آلومینیم است. بوکسیت شامل یکی از مینرال‌های ژیپسایت، دیاسپور، بوهمیت و یا مخلوط ی از آنها است. این مینرال‌ها از جمله اکسیدهای آب‌دار آلومینیم هستند که ژیپسایت با فرمول شیمیایی $Al(OH)_3$ دارای سه مولکول آب، دیاسپور با فرمول $\alpha$-AlO(OH)و بوهمیت با فرمول-$\gamma$AlO(OH)از جمله اکسیدهای آلومینیم با تک مولکول آب هستند. تفاوت مینرال‌های دیاسپور و بوهمیت در ساختار بلوری آنها است که این تفاوت در سختی موس آنهاتاثیرمی‌گذارد وسختی موس مینرال بوهمیت کمتر از دیاسپور است[1-6]. بر اساس شرایط زمین‌شناسی، بوکسیت شامل ناخالصیهای دیگری از جمله اکسیدهای آهن به‌صورت کانیهایی مانند گوتیت و یا هماتیت، همچنین سیلیس، کائولینیت، آناتاز و ایلمنیت است[2,3].

یکی از قدیمی‌ترین و در عین حال مهمترین روش برای تهیه اکسیدآلومینیم با خلوص مناسب از منابع بوکسیتی، روش بایر است [2,3]. روش بایر مشکلات زیادی از جمله مصرف بالای سودسوزآور، استفاده از اتوکلاو در شرایط فشار بالا و مشکلات مرتبط به ترکیب شیمیایی و ناخالصی‌های همراه بوکسیت دارد. یکی از مهمترین مشکلات روش بایر، تولید پسماندگل قرمز به عنوان یک باطله بسیار مهم است. گل قرمز شامل اکسیدهای آهن، اکسیدسیلیسیم (سیلیس) و سایر ترکیبات اکسیدی است که امکان انحلال در فرایند بایر را ندارند و عمدتا به صورت ناخالصی در گل قرمز جمع می‌شوند. به‌دلیل ترکیب شیمیایی و خاصیت قلیایی گلقرمز و مشکلات مرتبط بهانباشت و نگهداری آن، پسماند گل قرمز یکی از مشکلات اساسی برایمحیط زیست است[2]. به‌دلیل ناخالصی‌های موجود در نمونه بوکسیت از جمله اکسیدهای آهن و مشکلاتی که این ناخالصی‌ها در فرایند بایر ایجاد می‌کنند، از روشهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی گوناگونی برای آهن‌زدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت به خصوص در نمونه‌های بوکسیت با عیار بالای آهن، استفاده شده است. با توجه به مشکلات روش بایر و علیرغم روشهای متعدد که برای آهن‌زدایی از نمونه بوکسیت معرفی شده است، به دلیل مصرف زیاد مواد شیمیایی، اتلاف آلومینیم محتوی بوکسیتدر برخی از روشها، مصرف زیاد انرژی و یا تشکیل فازهای مزاحم مانند فاز هرسینیت ($FeAl_2O_4$)در فرایندهای پیرومتالورژی، این فرایندها به صورت صنعتی و یا در مقیاس بزرگ، قابل استفاده نیستند-7] .16]

همواره مطالعاتی در مورد استفاده از روشهای جایگزین فرایند بایر برای فراوری بوکسیت و تولید اکسیدآلومینیم مطرح بوده است. استفاده از روش تشویه قلیایی با افزودن ترکیباب قلیایی ارزان قیمت مانند کربنات‌سدیم ($Na_2CO_3$) به منابع بوکسیت برای تبدیل آلومینیم محتوی بوکسیت به فاز آلومینات سدیم ($NaAlO_2$) که ترکیبی قابل حل در آب و یا محلول‌های قلیایی است، از جمله روشهای جایگزین است. مسئله مهم در روش تشویه قلیایی بوکسیت، ارزیابی تغییرات فاز و چگونگی تشکیل فاز آلومینات سدیم است.نکات مهمی در مورداستفاده از روش گرمایش مایکروویو برای استخراج آلومینیم از منابع دیاسپوری بوکسیت با ماده سودسوزآور (NaOH) به عنوان یک عامل قلیایی، تاثیر تشویه میکروویو بر استخراج آلومینیم از مخلوط منابع بوکسیت دیاسپوری-کربنات سدیم-هیدروکسیدکلسیم و یا استفاده از روش تشویه احیایی میکروویو با افزودن ماده قلیایی کربنات‌سدیم به منظور جلوگیری از تشکیل فاز هرسینیت و تبدیل آلومینا (اکسیدآلومینیم) به فاز قابل حل آلومینات سدیم در محیط قلیایی،در منابع اشاره شده است[19-17]. مطالعاتی در زمینه فرایند تف‌جوشی با سودا به منظور بازیابی آلومینیم برای باقی‌مانده منابع بوکسیتی با استفاده از کربنات‌سدیم انجام شده است که در اثر این فرایند آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت به یک ترکیب قابل حل در محلول‌های ملایم قلیایی تبدیل می‌شود[21-19].

مطالعاتی در رابطه با استخراج آلومینیم از منابع کم عیار بوکسیت (شیل) با استفاده از فرایند تف‌جوشی سودا-آهک در ایران انجام شد. نتایج پژوهشها نشان داد فرایند تف‌جوشی با مخلوط قلیایی سودا-آهک در دمای ۱۱۵۰درجه سانتیگراد و به‌دنبال آن لیچینگ قلیایی محصولات در دمای ۹۰ درجه

سانتیگراد، می‌تواند برای عمل‌آوری بوکسیت‌های کم عیار مناسب باشد[22]. در پژوهشی دیگر، استحصال آلومینا از خاک‌های کم عیار بوکسیتی منابع سمیرم با استفاده از روش تف‌جوشی آهک–سودا انجام شده است. نتایج این پژوهش نشان داد در اثر تف‌جوشی در دمای ۱۲۵۰درجه سانتیگراد، زمان ۸۰دقیقه و در نهایت لیچینگ محصول پس از گرمایش با کربنات سدیم، هیدروکسیدآلومینیم ($Al(OH)_3$) رسوب داده می‌شود[23]. در این رابطه باید به پژوهشی در رابطه با استخراج آلومینا و سیلیس از منابع بوکسیتی با مقدار سیلیس زیاد به‌روش تف‌جوشی با ماده قلیایی کربنات‌سدیم و به دنبال آن لیچینگ با آب و اسیدسولفوریک اشاره کرد[24]. پژوهش دیگری در رابطه با تکلیس بوکسیت دیاسپوری با کربنات سدیم در محدوده دمایی۴۰۰–۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام و تغییرات فازها ارزیابی شده است. نتایج این پژوهش نشان داد مینرال‌های حاوی آلومینیم در بوکسیت دیاسپوری پس از تکلیس با کربنات سدیم در محدوده دمایی۷۰۰–۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به فازی مانند ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$)تبدیل می‌شوند. افزایش دمای تکلیس در بازه دمایی۷۰۰–۱۰۰۰درجه سانتیگراد و یا افزایش مقدار کربنات‌سدیم منجر به تغییراتی دراین فاز و تبدیل آن به فازهایی مانند ($NaAlO_2$) و ($Na_2SiO_3$) می‌شود[25]. مطالعاتی نیز در رابطه با مکانیزم تغییر فاز و تجزیه حرارتی مخلوط کائولینیت–کربنات‌سدیم انجام شده و نتایج نشان دادواکنشهای حالت جامد بین کائولینیت و کربنات سدیم در محدوده دمایی۳۰۰–۸۵۰درجه سانتیگراد رخ می‌دهد [26].

کربنات‌سدیم (خاکسترسودا) به عنوان یک ماده قلیایی بسیار مهم برای تبدیل اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیت و یا مینرال‌های دارای آلومینیم به آلومینات‌سدیم در روش تشویه قلیاییبه شمار می‌رود. از دیدگاه تاریخی، فرایند تف‌جوشی با سودا (کربنات‌سدیم) و یا تف‌جوشی با مخلوط آهک–سودا از کارهای لوییس لوشاتلیه در سال ۱۸۵۵ آغاز شده است که برای تهیه هیدروکسیدآلومینیم($Al(OH)_3$) به‌روش فرایند تف‌جوشی بوکسیت با سودادردمای حدود ۱۰۰۰درجه سانتیگراد،منجر به تشکیل ترکیبات قابل حل در آب مانند فاز آلومینات سدیم شد. با تکلیس محصول هیدروکسیدآلومینم تولیدی، می‌توان به اکسیدآلومینیم رسید[21].

از نظر ترمودینامیکی ، تشکیل آلومینات‌سدیم از واکنش بین اکسیدآلومینیم با کربنات سدیم بر اساس واکنش (۱) در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. واکنش (۱) به‌شدت گرماگیر است و در صورت رخداد، مقدار کاهش جرم تئوری واکنش به‌دلیل آزاد شدن گاز دی اکسیدکربن، در حدود۲۱/۲٪ است[27]. واکنش (۱)، واکنش اصلی تشویه قلیاییبا ماده قلیایی کربنات سدیم برای تبدیل اکسیدآلومینیم به آلومینات‌سدیم به‌شمار می‌رود. البته کربنات سدیم یک ماده جاذب گوگرد است و در واکنشهای احیا کربوترمی سولفیدها، استفاده شده است. در این زمینه می‌توان به پژوهش احیا کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم به عنوان یک ماده جاذب گوگرد و ارزیابی سینتیک واکنش در شرایط فعال‌سازی مکانیکی اشاره کرد [28].

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_{2(g)} \quad (۱)$$

علیرغم پژوهش‌های پیشین که نتایج برخی از آنها در این نوشتار به اختصار بیان شد، هنوز ابهاماتی در رابطه با تغییرات فازهادر فرایند تشویه قلیایی مخلوط بوکسیت–کربنات سدیم وجود دارد. از طرف دیگر، گزارش دقیقی در رابطه با امکان‌سنجی تشکیل آلومینات سدیم از نمونه‌های بوکسیت استان کهگیلویه و بویراحمد(معدن مندون) با استفاده از فرایند تشویه قلیاییدر دسترس نیست. در این مقاله، تشویه قلیایی بوکسیت–کربنات سدیم برای مخلوط پس از آسیاکاری انجام شده است و با استفاده از آزمونهای گرماسنجی همزمان(STA)، رفتار مخلوط بوکسیت–کربنات سدیم پس ازآسیاکاری ارزیابی سپس با استفاده ازالگوهای(XRD)،تغییرات فازها و تشکیل آلومینات سدیم در شرایط گرمایش همدما درمخلوط‌های پس از آسیاکاری مطالعه شده است. با استفاده از نرم افزار (HSC)، محاسبات ترمودینامیکی تشکیل فازها به خصوص آلومینات سدیم در مخلوط بوکسیت–کربنات سدیم انجام شده است. امکان سنجی انحلال فاز آلومینات سدیم به روش لیچینگ با محلول سودسوزآورو ارزیابی‌های میکروسکوپی(SEM) ریزساختارهااز دیگر نتایج این مقاله است.

## مواد و روش تحقیق

پس از تهیه نمونه بوکسیت از اداره صنایع و معادن استان کهگیلویه و بویراحمد، فرایند خردایش در یک دستگاه سنگ شکن فکی انجام شد. ذرات خرد شده درون آسیای گلوله‌ای تامبلر با محفظه و گلوله‌هایی از جنس چینی سرامیکی ریخته و به مدت ۲ ساعت فرایند خردایش ثانویه انجام شد. پس از پایان فرایند خردایش، ذرات بوکسیت از یکالک مش۳۰ عبور داده شد. کربنات سدیم مورد مصرف از نوع مرک ( $Na_2CO_3$, Merck) با خلوص ۹۹٪ بود. با آنالیز شیمیایی نمونه بوکسیت، ترکیب شیمیایی و درصد آهن کل و آهن دو ظرفیتی آن تعیین شد. نتایج آنالیز(XRF) در جدول (۱) نشان می‌دهداکسیدآلومینیم محتوی نمونه بوکسیت در حدود ۵۸٪ است همچنین اکسیدآهندر حدود۱۵/۴٪و اکسیدسیلیسیم (سیلیس)در حدود ۸/۵٪است. نمونه بوکسیت مورد مصرف در حدود ۱۳/۸۴درصد اتلاف‌حرارتی (L.O.I) دارد. آنالیز شیمیایی به روشهای(ICP-OES) و (Auto titrator)در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی-تهران، مقدار آهن کل نمونه بوکسیت را به‌ترتیب در حدود ۱۰/۹۶٪ و ۱۲/۳۷٪ گزارش کردند. همچنین مقدار آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت کمتر از ۱٪ بدست آمد. دلایل تفاوت مقدار آهن محتوی نمونه بوکسیت در روشهای گوناگون آنالیز، در پژوهش دیگر بررسی شده است[29]. بر اساس نتایج (XRD)، فازهای غالب در نمونه بوکسیت مصرفی شامل بوهمیت (JCPDS-021-1307)، هماتیت (JCPDS-084-0311) و اکسیدسیلیسیم (سیلیس) (JCPDS-80-1288)بود. نتایج تکمیلی آنالیز (XRD) نمونه بوکسیتقبلا ارایه شده است[۲۹] و این نتایج نشان داد مینرال آلومینیم دار در نمونه بوکسیت از نوع بوهمیت با فرمول شیمیایی($Al_2O_3.H_2O$) است. با توجه به مقدار اکسیدآلومینیم در جدول (۱)، مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری (نسبت مولی) واکنش (۱) تهیه شدند. آسیاکاری مکانیکی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با آسیای سیاره‌ای درون محفظه فولادی با گلوله‌های فولادی (۴ گلوله، قطرتقریبی هر گلوله۲۰ میلی‌متر) در زمان‌های ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک در شرایط خشک و بدون اعمال اتمسفر، انجام شد. گرمایش مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری در بازه دمایی۶۰۰ تا ۱۰۰۰درجه سانتیگراددر اتمسفر هوا، زمان نگه‌داری یک ساعت، درون کوره لوله‌ای (LENTON, LFT, 16-180) انجام شد. پس از پایان هر آزمون گرمایش و سرد شدن نمونه درون کوره، باقی مانده جامد از بوته زیرکونیایی خارج و ارزیابی فازها به روش (XRD) انجام شد. آزمون لیچینگ برای برخی از نمونه‌های پس از گرمایش در محلول سودسوز آور یک دهم مولار(NaOH, 0.1M) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد. پس از شستشوی جامدباقی‌مانده روی کاغذ صافی با آب مقطر،کاغذصافی محتوی باقی‌مانده جامد درون آون آزمایشگاهی در دمای۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد سپس وزن باقی‌مانده جامد اندازه‌گیری و برای آنالیز XRD درون ظروف مشخص نگه‌داری شد. آنالیز آهن محلول پس از لیچینگ به‌روش جذب اتمی (AAS) با دستگاه (Perkin Elmer, PE 5000 AA PARTS) در مجمتع فولاد مبارکه، آزمون‌های گرماسنجی همزمان (STA) با دستگاه (PerkinElmer STA6000) در اتسمفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه در دقیقه، آنالیزهایXRDتحت تابش مس با دستگاه (Rigaku Ultima IV) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج و ارزیابی میکروسکوپی ریزساختارها در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز با دستگاه (SEM-TESCAN-Vega3) انجام شدند.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) نمونه بوکسیت مورد استفاده به روش XRF

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | $TiO_2$ | MnO | $P_2O_5$ | $SO_3$ | $Fe_2O_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | SrO | $ZrO_2$ | $V_2O_5$ | L.O.I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ۸/۵۵ | ۵۸/۱۵ | ۰/۴۹ | ۰/۳۴ | ۲/۶۲ | ۰/۰۴ | ۰/۲۶ | ۰/۰۱ □ | ۱۵/۳۸ | ۰/۰۱ □ | ۰/۲۹ | /۰۲ | ۰/۰۴ | ۰/۰۶ | ۱۳/۸۴ |

## نتایج و بحث

### ارزیابی محصولات پس از آسیاکاری مکانیکی

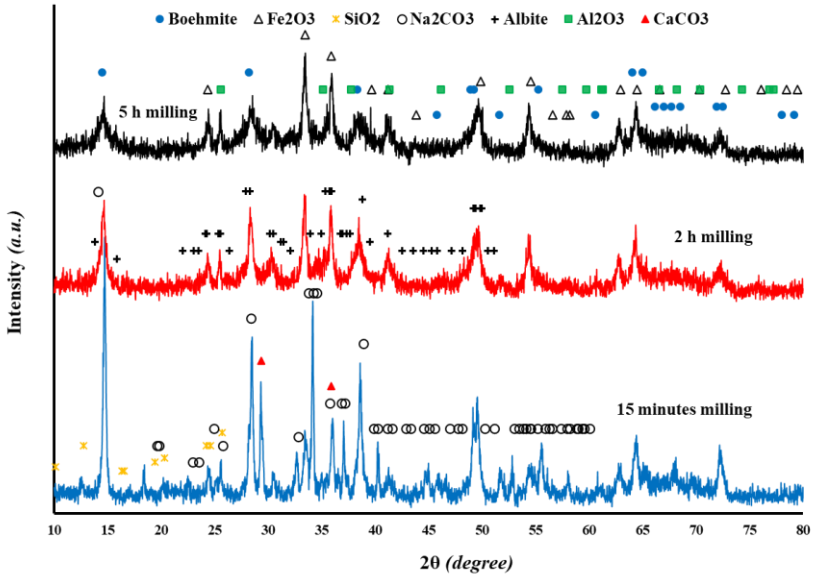
شکل (۱) الگوهایXRD مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم پس از۱۵دقیقه،۲ساعت و۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی را نشان می‌دهد. مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری اکسیدآلومینیم-کربنات سدیم در واکنش (۱) تهیه شدند. در مخلوط پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری، نشانه‌های کربنات‌سدیم (JCPDS-084-0176) و بوهمیت با شدت نسبی قابل توجهیمشاهده می‌شوند. نشانه کلسیت (کربنات‌کلسیم، $CaCO_3$) در زاویه حدود ۲۸/۴ درجه وجود دارد که با توجه به آنالیز نمونه بوکسیت در جدول (۱)، نشانه این فاز منطقی است. نشانه‌های ضعیفی در زوایای کمتر از ۲۰ درجه به خصوص در زوایه حدود ۱۹درجه در مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مشاهده می‌شود که این نشانه‌ها به ترکیبات آلومینوسیلیکات مانند کائولینیت یا سیلیمانیت ارتباط دارند. بر اساس شکل(۱)، با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی از ۲ به ۵ ساعت، شدت نسبی پیک‌های اصلی بوهمیت در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸ و ۳۸/۴ درجه کاهش یافته و در مقابل پهنای این پیک افزایش می‌یابد که نشان دهنده تخریب ساختار بلوری در اثر آسیاکاری مکانیکی است. با آنکه برخی از نشانه‌های کربنات‌سدیم با بوهمیت و یا هماتیت هم‌پوشانی دارند اما بیشتر پیک‌های کربنات سدیم در نمونه‌های پس از ۲ و یا ۵ ساعت آسیاکاری مشاهده نمی‌شوند در حالیکه، نشانه‌های هماتیت به‌خصوص در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۵/۸ درجه در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری وجود دارند. علیرغم وجود نشانه کربنات‌کلسیم در زاویه حدود ۲۸/۴درجه در مخلوط ۱۵ دقیقه در شکل (۱)، این نشانه در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری از بین رفته است. کاهش شدت نسبی نشانه‌های یک فاز و یا عدم مشاهده آندر الگوی XRDنمونه‌پس از آسیاکاری ممکن است به‌دلیل آمورف شدن آن فاز در اثر آسیاکاری مکانیکی باشد. تنشهای مکانیکی آسیاکاری منجر به افزایش دانسیته عیوب و کرنش‌های مکانیکی می‌شوند و این موارد باعث پهن‌شدگی نشانه‌ها در الگوهای XRD و در نتیجه آمورف شدن فازها می‌شوند[30]. لازم به ذکر است سختی موس فازهایی مانند بوهمیت (۳/۵-۳)، کلسیت (۳) و یا کربنات سدیم (۱/۳) به مراتب کمتر از هماتیت (۶-۵) است[4-6,31]. مقایسه شدت نسبی پیک‌های بوهمیت با سایر فازها از جمله هماتیت در شکل (۱)، تاثیرآسیاکاری مکانیکی در پهن‌شدگی پیک‌ها و آمورف شدن فازهای نرم را نشان می‌دهد. نشانه‌های اکسیدآلومینیم در اثر تجزیه بوهمیت در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری، در شکل (۱) واضح نیست. لازم است به ذکر است واکنش تکلیس (آب‌زدایی) بوهمیت، گرماگیر است [27]و بر اساس نتایج پژوهش پیشین، برای متبلور شدن اکسیدآلومینیم در اثر تکلیس فاز بوهمیتبه دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نیاز است[29]. نشانه‌های آلبیت (JCPDS-009-0466) با فرمول شیمیایی ($NaAlSi_3O_8$) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم۲ ساعت آسیاکاری در شکل (۱) مشاهده می‌شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد، تشکیل فاز آلبیت در اثر واکنش بین کربنات سدیم و مینرال بوهمیت ($Al_2O_3.H_2O$) محتوی نمونه بوکسیت مطابق با واکنش(۲) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، امکان پذیر است[27]. تشکیل آلبیت در پژوهش دیگر و هنگام آسیاکاری مکانیکی مینرال‌های لیتیم با سولفات‌سدیم از جمله اسپودیومن- سولفات‌سدیم مشاهده شده است[32]. بنابراین شکل (۱) نشان می‌دهدآسیاکاری مکانیکی شرایط را برای تشکیل و متبلور شدن فاز آلبیت مطابق با واکنش (۲) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم فراهم می‌کند.

$$0.5Al_2O_3.H_2O + 0.5Na_2CO_3 + 3SiO_2 = NaAlSi_3O_8 + 0.5CO_{2(g)} + 0.5H_2O_{(g)} \quad (۲)$$

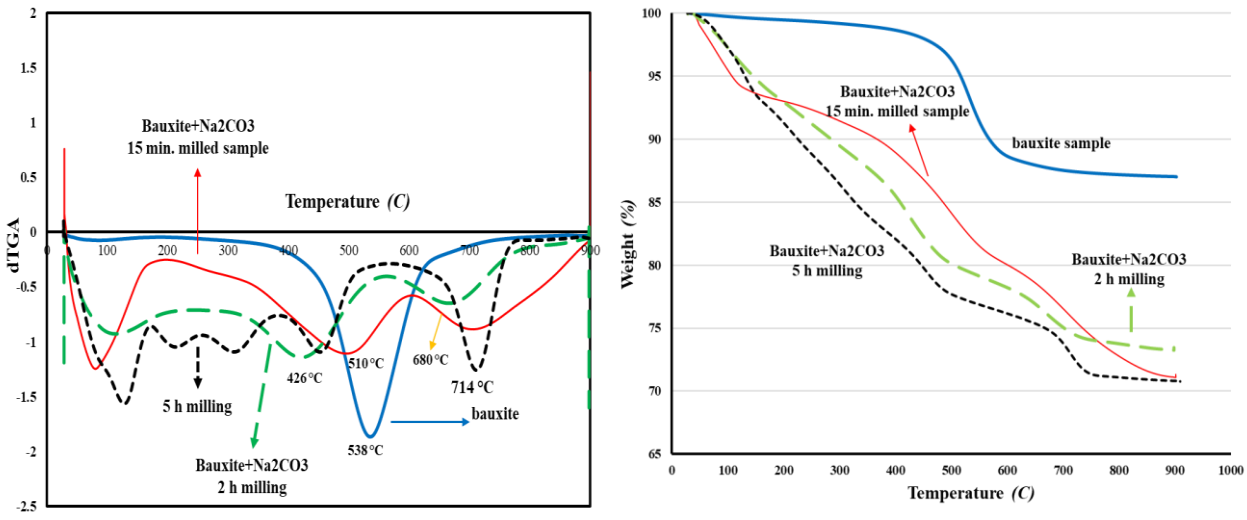
شکل(۲) آنالیز وزن‌سنجی‌حرارتی (TGA) و تغییرات مشتق (dTGA) برای نمونه بوکسیت و مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکینشان می‌دهد که این نمودارها، از داده‌های آزمون (STA) بدست آمده است. کاهش جرم تا دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد (شکل۲-الف) برای نمونه بوکسیت در حدود ۱۳٪ است که با مقدار (L.O.I) در جدول (۱) تطابق خوبی دارد. این کاهش جرم مرتبط به واکنش گرماگیرتکلیس(آب‌زدایی) مینرال بوهمیت محتوی نمونه بوکسیت است و نشانه رخداد این واکنش گرماگیردر نمودار (dTGA) در شکل (۲-ب) در دمای حدود ۵۳۸ درجه سانتیگراد مشهود است. با توجه به شکل (۲-الف)، کاهش جرم در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم به حدود ۲۷٪ در نمونه ۲

ساعت آسیاکاری، حدود ۲۹٪ در مخلوط ۱۵دقیقه آسیاکاری و حدود ۳۰٪ در مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری، می‌رسد. توازن جرم نشان می‌دهد مقدار کاهش جرم برای رخداد واکنش(۱)، در حدود ۲۱/۲٪ است اما مقادیر کاهش جرم در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم (شکل۲-الف) به مراتب بیشتر از ۲۱٪/۲ است. وجود فاز بوهمیت با فرمول شیمیایی ($Al_2O_3.H_2O$) به‌عنوان مینرال دارای آلومینیم در نمونه بوکسیت می‌تواند منجر به رخداد واکنش (۳)در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم شود.

$$Al_2O_3.H_2O + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \quad (۳)$$




شکل۱ الگوهای XRDمرتبط به مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی




(ب) (الف)

شکل۲ (الف) نمودار آنالیز وزن‌سنجی‌حرارتی (TGA) و (ب) نمودار (dTGA) برای نمونه بوکسیت و مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم

محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۳) یک واکنش گرماگیر است و رخداد آن از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر از ۴۲۵درجه سانتیگراد امکان پذیر است [27]. مقایسه داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های (۱) و (۳) نشان می‌دهد در اثر تشویه قلیایی بوکسیت دارای مینرال بوهمیت، تشکیل فاز آلومینات سدیم ($NaAlO_2$) توسط واکنش (۳) در دماهای کمتری در مقایسه با واکنش (۱) (دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد)، امکان پذیر است [27]. در صورت رخداد واکنش(۳) و تشکیل فاز آلومینات سدیم از مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در اثر گرمایش در آزمون (TGA)، محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد مقدار کاهش جرم برای واکنش(۳) در حدود ۲۷/۵٪ است که این عدد در محدوده مقادیر کاهش‌جرم بدست آمده برای مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در شکل(۲-الف) است. نتایج شکل(۲-الف) نشان می‌دهنددر اثر گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم تا دمای ۹۰۰درجه سانتیگراد، رخداد واکنش(۳) امکان پذیراست. با توجه به وجود مینرال بوهمیت در نمونه بوکسیت مصرفی و نتایج شکل(۲-الف)،به نظر می‌رسد کاهش جرم درمخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مربوط به آزاد شدن گازهای $CO_2$ و$H_2O$است. این نتایج، رخداد واکنش(۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را بر اساس شکل (۲) توجیه می‌کند.

در آزمایشهای مقدماتی، مشکلاتی برای گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در شرایط بدون آسیاکاری ایجاد شد. پس از گرمایش برخی از این مخلوط ها تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد،نشانه‌های ذوب و چسبندگی محصول به بوته زیرکونیایی‌مشاهده شد. با توجه به دمای ذوب کربنات سدیم (حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد) [27] به نظر می‌رسد در برخی از این مخلوط ها، واکنش (۳) رخ نداده است. با توجه به این نکات و بر اساس اهداف مقاله، آزمون‌ها فقط برای مخلوط‌هایآسیاکاری مکانیکی بوکسیت-کربنات سدیم انجام شد.

با توجه به شکل (۲-ب) یک پیک در دمای حدود ۵۳۸ درجه سانتیگراد در نمونه بوکسیت مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج پژوهش پیشین مرتبط به واکنش تکلیس مینرال بوهمیت است[29]. در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری،چندین پیک در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود که هر کدام از این پیک‌ها متناظر با تغیرات جرم مرتبط در شکل (۲-الف)، بیانگر رخداد واکنش‌های متفاوت است. پیک مرتبط به دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم، عمدتا مرتبط به تبخیر آب است. نتایج شکل (۲-ب) نشان می‌دهند در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری و یا نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی، مقدار رطوبت بیشتر است. این مسئله از مقدار کاهش جرم در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد (شکل۲-الف) و یا عمق پیکهای مرتبط در شکل (۲-ب) مشهود است. اما در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم پیک‌های دیگری در دماهای حدود ۴۲۶ و۶۸۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند در حالیکه در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری، پیک‌هایی در دماهای حدود۵۱۰ و۷۲۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند.

نتایج شکل (۲) و تغییرات جرمنشان می‌دهند واکنش‌های شیمیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم از دماهای کمتر از ۵۳۸ درجه سانتیگراد (دمای تکلیس بوهمیت) آغاز می‌شوند که تطابق خوبی با دمای رخداد واکنش شیمیایی (۳) دارند. برای تشخیص دقیق رخداد واکنش (۳) و تشکیل آلومینات سدیم، نیاز به آنالیز (XRD) در باقی مانده جامد پس از گرمایش است. اما با توجه به نتایج شکل(۲)، رخداد واکنش (۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیمپس از آسیاکاری، در بازه دمایی۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. با توجه به دمای ذوب کربنات‌سدیم (حدود۸۵۰ درجه سانتیگراد)[27]، نشانه‌ای از پیک گرماگیر ذوب کربنات سدیم در آزمون‌های (STA)مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری مشاهده نشد و باقی‌مانده‌های جامد به سادگی از درون بوته سرامیکیخارج شدند. نتایج شکل(۲-الف) نشان می‌دهند روند کاهش جرم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۵ ساعت آسیاکاری، تقریبا مشابه مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری است. البته افزایش زمان آسیاکاری در محفظه فولادی آسیا می‌تواند منجر به آلودگی پودرها با ذرات و یا براده‌های آهنی در اثر سایش جداره محفظه آسیا و یا ضربات گلوله‌های آسیا شود که این مسئله و آلودگی پودرها با براده‌های آهنی در پژوهش دیگری مشاهده شده است[33]. بر این اساس و با توجه به نتایج شکل (۲)،ترجیح داده شد تا مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه و ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی برای آزمون‌های

بعدی انتخاب شوند.

## ارزیابی محصولات پس از گرمایش و لیچینگ

بر اساس نتایج شکل‌های(۱) و (۲)، مخلوط‌هایبوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری واکنش (۱) تهیه شدند. پس از ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی، گرمایش همدما برای اینمخلوط هادر بازه دمایی۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتسمفر هوا با زمان نگه‌داری یک ساعت انجام شد. شکل(۳) الگوهای XRD باقی مانده‌جامد پس از گرمایش درمخلوط بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهند. پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد نشانه‌های اصلی بوهمیت حذف شده است اما نشانه‌های اصلی فاز هماتیت با شدت نسبی کمتر همچنان وجود دارند. نشانه‌های جدیدی در زوایای حدود ۲۱و ۳۴ درجه در شکل(۳) مشاهده می‌شوند. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتیگراد علاوه بر هماتیت و آشکار شدن نشانه‌های جدید، نشانه‌های ی از فاز آلبیت در این نمونه مشاهده می‌شوند. با افزایش دمای گرمایش، از شدت نسبی پیک‌های اصلی فاز هماتیت در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۵/۸ درجه کاسته و نشانه‌های جدیدی در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه آشکار می‌شوند. نتایج شکل(۳) نشان می‌دهد شدت نسبی این نشانه‌های جدید در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد، بیشتر از دمای۱۰۰۰درجه سانتیگراد است.

این پیک‌های جدید در شکل(۳) مرتبط به آلومینات سدیم (JCPDS-002-0999) و سیلیکات سدیم آلومینیم (JCPDS-033-1203) ($NaAlSiO_4$) هستندکه این دو فاز در زاویه حدود ۲۱ درجه با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. مجموعه‌ای از ترکیبات آلومینوسیلیکات‌های‌سدیم با فرمول شیمیایی ( $Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$, x = 0.85, 0.55, 0.45, 0.35, 0.25 and 0.05) شناسایی و مشخص شده است محلول جامدی با فرمول$Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$از دو فاز ($NaAlO_2$) و ($NaAlSiO_4$) بر حسب مقدار (x) می‌تواند تشکیل شود [34]. روشن است اگر مقدار (x) در فرمول $Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$ برابر با صفر شود، ماده ($Na_2Al_2O_4$) نتیجه می‌شود که همان فرمول شیمیایی آلومینات سدیم است. واکنش(۴)، تشکیل فاز سیلیکات سدیم‌آلومینیم از بوکسیت محتوی فاز بوهمیت ($Al_2O_3.H_2O$) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۱)، اکسیدسیلیسیم (سیلیس) در نمونه بوکسیت وجود دارد. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی ، رخداد واکنش (۴) در دماهای بالاتر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است و محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد در اثر رخداد واکنش (۴)، کاهش جرم در حدود ۱۸٪ است[27].

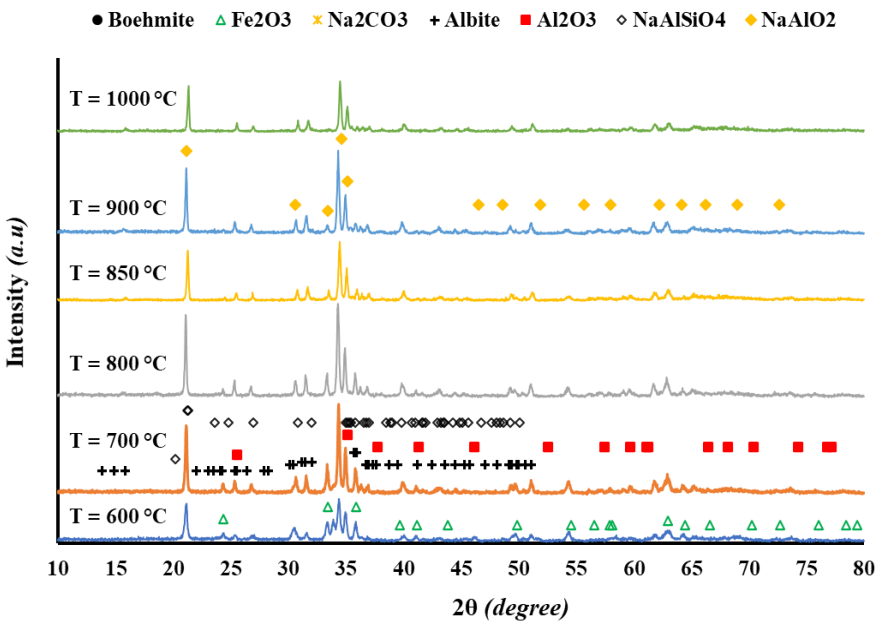
$$Al_2O_3.H_2O+Na_2CO_3+2SiO_2 = 2NaAlSiO_4+CO_{2(g)}+H_2O_{(g)} \quad (۴)$$

با توجه به نتایج شکل (۲)، کاهش جرم نهایی در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم بین۲۷٪ تا ۲۹٪ است که بیشتر از مقدار کاهش جرم واکنش (۴) و در محدوده کاهش جرم واکنش (۳) است. البته با توجه به تعدد مراحل کاهش جرم در شکل (۲-الف) و تغییرات فازها در شکل (۳)،تشکیل فازهای آلومینات سدیم و یا سیلیکات سدیم‌آلومینیم، قابل پذیرش است و نشانه‌های این فازها در شکل (۳) با داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های (۳)و یا (۴)،تطابق دارند. با توجه به تطابق داده‌های محاسبات جرم واکنش(۳) باکاهش جرم در شکل (۲)، انتظار است با افزایش دما، واکنش (۳) نیز رخ دهد. بنابراین فاز غالب در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط ۲ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم، فازآلومینات‌سدیم است. شکل (۲-الف)نشان می‌دهد تغییرات جرم در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در اثر گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد به حالت ثبات می‌رسد. با توجه به نتایج شکل‌های(۲)و (۳)، دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد برای تشویه قلیایی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در سایر آزمایشها انتخاب شد.

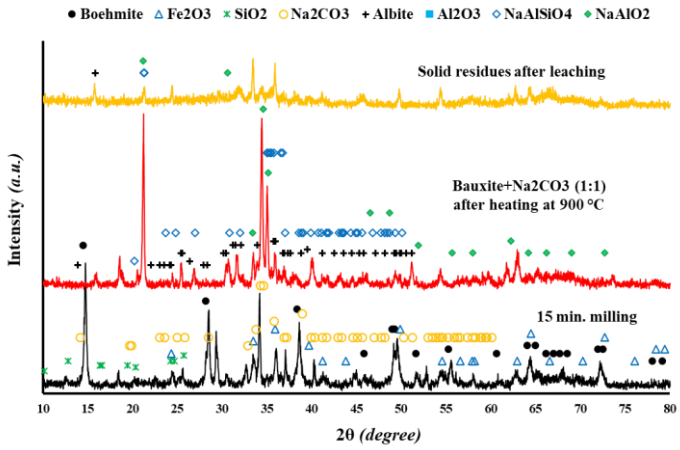
مسئله مهم، امکان‌سنجی انحلال محصولات جامدفرایند تشویه قلیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم است. نتایج پژوهشها نشان داده است فاز ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$ , $x \leq 0.25$) انحلال بسیار خوبی در شرایط لیچینگ عادی و یا شرایط انحلال در فرایند بایر دارد [25,35]. از طرف دیگر، نتایج پژوهشهای دیگر[24,25] نشان داده است فازهایی مانندآلومینات سدیم ($NaAlO_2$)و یا ($Na_{1.95}Al_{1.95}Si_{0.05}O_4$) کاملا در آب حل می‌شوند. در حالت کلی، رفتار لیچینگ فاز ($Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$) تابع مقدار (x) است. هنگامیکه مقدار (x) کم شود و به ۰/۰۵ برسد، این فاز انحلال بسیار خوبی دارد و رفتار آن شبیه به فاز

($NaAlO_2$) است [25]. با توجه به این نکات و در صورت تشکیل آلومینات سدیم در اثر واکنش (۳)در مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم و انحلال باقی‌مانده جامد در آب و یا محلول سودسوزآور، می‌توان رفتار انحلال این فاز و یا سایر فازهای جامد پس از گرمایش را ارزیابی کرد. به روش لیچینگ با محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) برای باقی‌مانده‌های جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و در صورت تشکیل فاز آلومینات سدیم در اثر گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم(واکنش۳)، می‌توان رفتار انحلال این فاز را ارزیابی کرد.

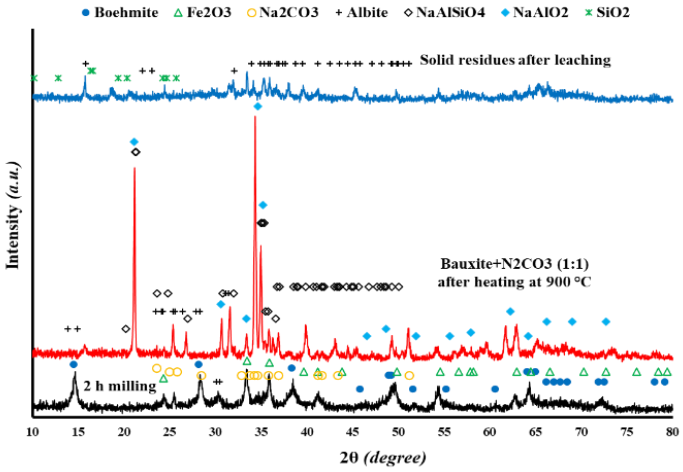
شکل (۴) الگوهای XRD مخلوط بوکسیت-کربنات‌سدیم پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری مکانیکی،محصول این نمونه پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد(یک ساعت،اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری، نشانه‌های بوهمیت، هماتیت و اکسیدسیلیسیم وجود دارندهمچنین نشانه‌های اصلی کربنات‌سدیم در زوایای حدود ۲۸/۴، ۳۴/۵، ۳۷ و یا ۳۹ درجه در شکل (۴) دیده می‌شوند. پس از گرمایش این مخلوط در دمای ۹۰۰درجه سانتیگراد، نشانه‌های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در زوایای حدود۲۱، ۳۴/۴ و۳۵ درجه مشاهده می‌شوند که بیانگر رخداد واکنش‌های (۳) و (۴) در اثر تشویه قلیایی مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری است. نشانه‌های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در شکل (۴) در اثر واکنش‌های (۳) و (۴) می‌تواند تایید کننده کاهش جرم در شکل (۲-الف) برای مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری بوکسیت-کربنات‌سدیم باشد. نشانه‌آلبیت (رخداد واکنش۲) در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری در شکل (۴) وجود دارد. پس از فرایند لیچینگ برای محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، الگوی XRD باقی‌مانده جامد در شکل (۴) ارایه شده است. با توجه به الگوی XRD، از شدت نسبی نشانه‌های مربوط به زوایای حدود۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ کاسته شده است. شکل(۴) نشان می‌دهد پیک‌های موجود در این زوایا برای محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد، مرتبط به آلومینات سدیم هستند همچنین انحلال پذیری این فاز در محلول سودسوزآور تایید می‌شود. نشانه‌های هماتیت در زاویه‌های حدود ۳۳/۴ و ۳۵/۸ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل(۴) مشاهده می‌شوند. نشانه‌های آلبیت به خصوص پیک آن در زاویه حدود ۱۵/۸درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ (شکل۴)، تشکیل این فاز در مخلوط بوکسیت - کربنات سدیم و عدم انحلال آن در اثر لیچینگ در محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) را تایید می‌کنند.




شکل۳الگوهای XRD پس از گرمایش در دماهای گوناگون در اتسمفر هوا و زمان گرمایش یک ساعت برای مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم




شکل۴الگوهای XRDبوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ



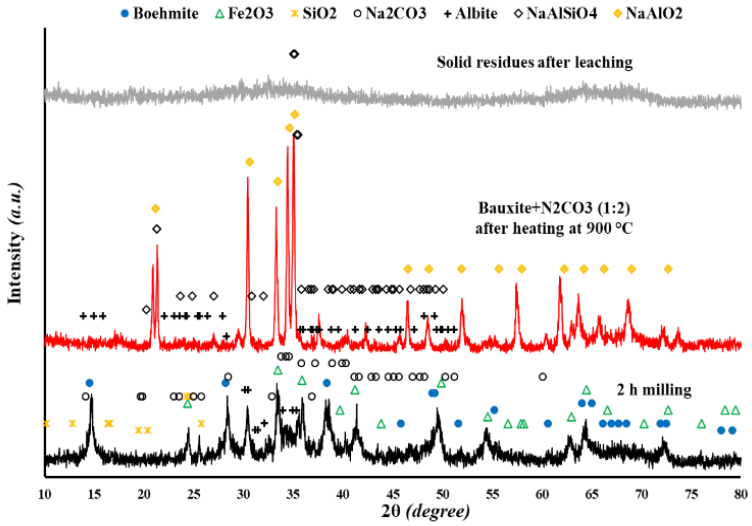

**شکل۵.** الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ

شکل (۵)، الگوهایXRD بوکسیت-کربنات سدیم۲ساعت آسیاکاری،محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. پیک‌های تیز و کشیده در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۵) و مقایسه آن با محصول پس از گرمایش در شکل (۴) نشان می‌دهد فازهای پس از گرمایش در نمونه ۲ ساعت آسیاکاری، بلورینگی بهتری در مقایسه با مخلوط ۱۵دقیقه آسیاکاری دارند. تشکیل آلومینات سدیم در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم نشان دهنده رخداد واکنش (۳) در فرایند تشویه قلیایی این مخلوط در اثر گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد است. پیک‌های آلومینات سدیم در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ حذف شده است. حذف این دسته از پیک‌ها در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ (شکل۵)، نشان دهنده انحلال این فازهنگام لیچینگ با محلول سودسوزآور است. علیرغم وجود نشانه‌های فاز آلبیت در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ، شدت نسبی پیک‌های اصلی هماتیت در زاویه‌های حدود ۳۳/۴ و ۳۵/۸ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۵) بسیار کم است. مقایسه شکل‌های(۴)و(۵)، اثر زمان آسیاکاری از ۱۵ دقیقه به ۲ ساعت در افزایش شدت نسبی پیک‌های آلومینات‌سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را نشان می‌دهد.

برای ارزیابی تاثیر مقدار کربنات سدیم در فرایند تشویه قلیایی، مخلوط ی از بوکسیت-کربنات سدیم با دو برابر مقدار

مولی کربنات سدیم در واکنش (۱) تهیه شد. آسیاکاری مکانیکی این مخلوط در زمان ۲ ساعت انجام و محصول پس از آسیاکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در اتسمفر هوا و زمان یک ساعت گرم شد. فرآیند لیچینگ محصول پس از گرمایش در محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) مشابه نمونه‌های پیشین انجام شد و نتایج آنها در شکل (۶) ارایه شده است، شکل (۶)، الگوهایXRD مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری، محصول پس از گرمایش و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. در مخلوط ۲ساعت آسیاکاری نشانه‌های آلبیت مشاهده می‌شود و در زاویه حدود ۳۰/۴ درجه یک پیک با شدت نسبی قابل توجه وجود دارد که با نشانه‌های فاز آلبیت تطابق دارد. پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، نشانه‌های سیلیکات سدیم‌آلومینیم و آلومینات سدیم در زوایای حدود۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه مشاهده می‌شوند. مقایسه شکل‌های (۴) تا (۶) نشان می‌دهد شدت نسبی پیک‌های آلومینات سدیم در زوایای حدود ۳۰/۴ و ۳۳/۴ درجه به نحو چشمگیری در شکل (۶) افزایش یافته است.

شکل (۶) نشان می‌دهد افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیک‌های اصلی آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش می‌شود. این مسئله تاثیر مثبت افزایش عامل قلیایی کربنات سدیم در فرایند تشویه قلیایی نمونه بوکسیت را به‌خوبی نشان می دهد. پس از لیچینگ محصول گرمایش، الگوی XRD باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۶) آمورف است و نشانه‌ای از فازهای بلوری در آن مشاهده نمی‌شود. این مسئله نشان می‌دهد در اثر لیچینگ محصول پس از گرمایش در محلول سودسوزآور و انحلال فاز آلومینات سدیم، ساختار فازهای بلوری به‌طور کامل تخریب شده است. نتایج کارهای سان و همکاران نشان داد در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت جرمی ۱:۱ و پس از تکلیس در بازه دمایی ۹۰۰-۱۰۰۰درجه سانتیگراد، فازی با فرمول شیمیایی $Na_{1.95}Al_{1.95}Si_{0.05}O_4$ تشکیل می‌شود و نتایج آزمونهای لیچینگ با آب نشان داد رفتار انحلال این فاز بسیار عالی و نزدیک به آلومینات سدیم ($NaAlO_2$) است[25]. نتایج شکل‌های (۴) تا (۶) علاوه بر تایید تشکیل آلومینات سدیم در مرحله گرمایش (رخداد واکنشهای تشویه قلیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم)، تاییدکننده نتایج پژوهش دیگران نیز است. الگوهای XRD باقی‌مانده‌های جامد در شکل‌های (۴) تا (۶)، نشان می‌دهد می‌توان اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیت را به صورت یون آلومینات وارد محلول سودسوزآور کرد. این نتایج نشان دهنده تاثیرکربنات سدیم در تشویه قلیایی بوکسیت برای تشکیل آلومینات سدیم و موثر بودن این روش برای تشکیل فاز قابل حل آلومینات سدیم است.




شکل۶ الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری (دو برابراستوکیومتری)، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتسمفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ

جدول ۲ مشخصات نمونه‌ها، وزن باقی‌مانده جامد و غلظت آهن در محلول‌های پس از لیچینگ با سودسوزآور

| وزن باقی مانده جامد خشک (گرم) | غلظت آهن (ppm) | نام نمونه‌ها | مشخصات نمونه‌ها |
|---|---|---|---|
| ۰/۴۷۳ | ۰/۴ | BM1 | مخلوط استوکیومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری پس گرمایش در دمای ۹۰۰ °C، یک ساعت |
| ۰/۴۲۶ | ۱ | BM2 | مخلوط استوکیومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۱۵ دقیقه آسیاکاری پس گرمایش در دمای ۹۰۰ °C، یک ساعت |
| ۰/۲۳۹ | ۰/۴۱ | BM3 | مخلوط دو برابر استوکیومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری پس گرمایش در دمای ۹۰۰ °C، یک ساعت |

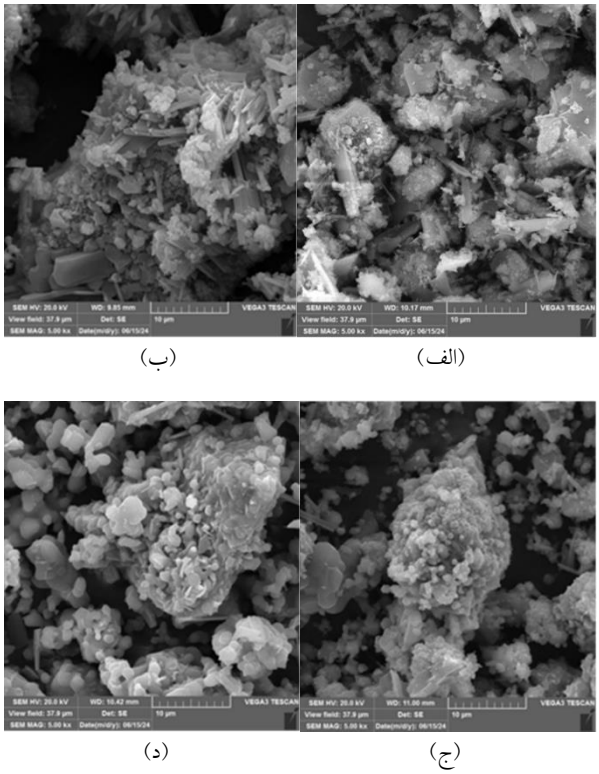
بر اساس نتایج شکلهای (۴) تا (۶) و برای تعیین مقدار آهن محتوی محلول لیچ، یک گرم از محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم تهیه و فرایند لیچینگ با محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) انجام شد. فرایند لیچینگ برای یک گرم نمونه جامد در ۵۰ میلی‌لیتر محلول سودسوزآور در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد. سپس یک میلی‌لیتر (1mL) ازمحلول لیچینگ هر کدام از نمونه‌ها برای آنالیز آهن به روش جذب اتمی (AAS) جداشد و وزن باقی‌مانده جامد پس از خشک شدن در آون اندازه گیری گردید. مشخصات نمونه‌ها، غلظت آهن در محلول و وزن باقی‌مانده‌های جامدآزمونهای لیچینگ در جدول (۲) آمده است. نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد مقدار آهن بسیار کم است و تفاوت چندانی در مقدار آهن در مخلوط ۱۵ دقیقه و یا ۲ ساعت آسیاکاری مشاهده نمی‌شود. اما، تفاوتی در وزن باقی‌مانده جامد وجود دارد و در نمونه (BM3) وزن باقی‌مانده جامد به حدود ۰/۲۴ گرم رسیده است. وزن باقی مانده جامد در جدول (۲) تا حدودی تاییدکننده نتایج الگوهای XRD در شکلهای (۴) تا (۶) و عدم مشاهده نشانه‌های آلومینات سدیم در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ است.

با توجه به داده‌های جدول (۲)، وزن باقی‌مانده جامد نمونه (BM1) بیشتر از نمونه (BM2) است. با توجه به نتایج شکل (۶)، افزایش کربنات‌سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش شده است. به‌دلیل انحلال این فاز در محلول سودسوزآور در هنگام لیچینگ، کاهشوزن باقی‌مانده جامد در نمونه (BM3) نسبت به دیگر نمونه‌ها در جدول (۲) مشهود است. باید توجه کرد که افزایش مقدار مولی کربنات‌سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم بر اساس واکنش (۱)، منجر به تغییر درصد وزنی بوکسیت در مخلوط نهایی می‌شود. اگرچه نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد وزن باقی‌مانده جامد در شرایط آسیاکاری۱۵ دقیقه برای مخلوط بوکسیت - کربنات سدیم کمتر از مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری است، اما الگوهای XRD در شکلهای (۴) تا (۶) نشان می‌دهند با افزایش زمان آسیاکاری به دو ساعت و یا افزایش مقدار کربنات سدیم، از شدت نسبی فازها در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ کاسته می‌شود. در باقی‌مانده جامد شکل (۶) و با افزایش کربنات سدیم، بلورینگی فازها کاملا از بین رفته است. غلظت بسیار کم آهن در محلول‌های پس از لیچینگ در جدول (۲) نشان می‌دهد ترکیبات و فازهای محتوی آهن در محصولات پس از گرمایش فرایند تشویه قلیایی بوکسیت-کربنات سدیم، قابلیت انحلال در محلول سودسوزآور (شرایط لیچینگ مورد استفاده) را ندارند. بنابراین با استفاده از تشویه قلیایی بوکسیت با کربنات سدیم می‌توان اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیت را به آلومینات سدیم تبدیل کرد سپس با لیچنگ محصول جامد پس از گرمایش با محلول سودسوزآور، علاوه بر انحلال آلومینات سدیم، امکان جداسازی این فاز از ناخالصی‌های آهن (فاز هماتیت) محتوی نمونه بوکسیت وجود دارد.

## ارزیابی میکروسکوپی نمونه‌ها

شکل (۷) ریزساختار میکروسکوپی (SEM) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی و محصولات پس از گرمایش در دماهای۸۵۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. در مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری

توده‌های آگلومره، ذراتی تیغه‌ای شکل به همراه ذراتی تقریبا هم محور با شکل و اندازه متفاوت مشاهده می‌شوند. پس از گرمایش مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری در دمای۸۵۰ درجه سانتیگراد (شکل۷-ب)، ریزساختار تغییر می‌کند و مخلوط ی از ذرات تیغه‌ای شکل به همراه ذراتی با اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شوند. با افزایش دما به ۹۰۰ درجه سانتیگراد، ذرات تیغه‌ای شکل حذف می‌شوند و در دمای ۱۰۰۰درجه سانتیگراد (شکل۷-د) ذرات تقریبا هم محور با اندازه های متفاوت وجود دارند که اندازه برخی از ذرات بزرگتر و در برخی از نقاط، ذرات حالت جوش خوردگی پیدا کرده و اتصال بین آنها ایجاد شده است.



(ب) (الف)

(د) (ج)

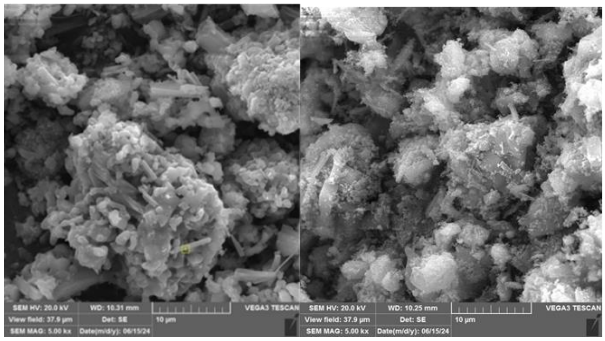
شکل۷ریزساختار (الف) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۲ ساعت آسیاکاری، (ب)مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۸۵۰درجه سانتیگراد، (ج)پس از گرمایش در دمای ۹۰۰درجه سانتیگراد، (د) پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰درجه سانتیگراد

شکل (۸) ریزساختار میکروسکوپی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری مکانیکی و محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. در مخلوط پس از ۱۵دقیقه آسیاکاری (شکل۸-الف)، ذرات حالت آگلومره دارند و بیانگر ریزشدن اندازه ذرات پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مکانیکی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم است. ذرات تیغه‌ای شکل در محصول پس از گرمایش در شکل (۸-ب) مشاهده می‌شوند. مشابه این تیغه‌ها در شکل (۷-ب) وجود دارند اما پس از گرمایش مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، این تیغه‌ها در شکل (۷-ج)، دیده نمی‌شوند.

در شکل (۹-الف) ریزساختار محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد از مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت بیشتر از دو برابر استوکیومتری مرتبط به واکنش (۱) را نشان می‌دهد. ذراتی تقریبا هم محور با اندازه‌های متفاوت که در برخی از نقاط به یکدیگر جوش خورده است، در شکل (۹-الف) مشاهده می‌شود. شکل (۹-ب) ریزساختار باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ برای محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. تغییرات ریزساختاری در محصولات پس از گرمایش و لیچینگ در شکل (۹) مشهود است. ریزساختار باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ که شامل ذرات بسیار ریز و آگلومره شده است، تاییدکننده رفتار آمورف الگوی XRD در شکل (۶) برای باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ است.

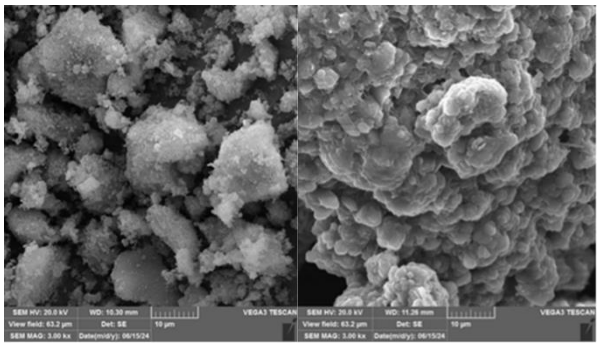
مقایسه ریزساختار محصولات پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکلهای (۷) تا (۹) نشان می‌دهد زمان آسیاکاری مکانیکی و مقدار کربنات سدیم نقش مهمی دارند. الگوهایXRDدر محدوده زاویه۳۰-۳۵ درجه در شکل‌های (۴) تا (۵) نشان می‌دهند پس از ۲ ساعت آسیاکاری، شدت نسبی پیک اصلی آلومینات سدیم در زوایه حدود ۳۴/۵ درجه، افزایش یافته است. نتایج شکل (۶) نشان می‌دهند با افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و پس از گرمایش نمونه در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، شدت نسبی پیک‌های اصلی آلومینات سدیم در زوایای حدود۳۰/۵، ۳۳/۴، ۳۴/۵ و۳۵ درجه افزایش یافته است. تغییرات ریزساختارها در شکل‌های (۷) تا (۹) با نتایج الگوهایXRD در شکل‌های (۴) تا (۶) مرتبط است و نشان می‌دهند زمان آسیاکاری مکانیکی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و یا افزودن کربنات سدیم بیشتر از مقدار استوکیومتری واکنش (۱)، نقش به‌سزایی در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت دارند این موارد، نشان دهنده تاثیر

متغیرهایی مانند زمان آسیاکاری مکانیکی و یا مقدار کربنات سدیم بر تغییرات فازها و یا ریزساختار محصولات پس از گرمایش در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت است.



(ب) (الف)

شکل۸. ریزساختار (الف) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مکانیکی و (ب) محصول پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراد



(ب) (الف)

شکل۹ریزساختار (الف) محصول گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت بیشتر از دو برابر استوکیومتری. (ب) باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ مرتبط به محصول حالت (الف)

## نتیجه‌گیری

واکنش تکلیس (آب‌زدایی) مینرال بوهمیت در نمونه بوکسیت در در دمای حدود ۵۳۸ درجه رخ می‌دهد ونتایج (TGA) حدود ۱۳٪ کاهش جرم را نشان داد. در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم، واکنش‌های شیمیایی از دماهای کمترآغاز می‌شوند و کاهش جرم نهایی آنها در محدوده۳۰-۲۷٪ است. این کاهش جرم عمدتا به آزاد شدن گازهای $CO_2$ و$H_2O$ ربط داردکه نشانه آنها در بازه دمایی۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد. نشانه‌های آلومینات سدیم و سیلیکات سدیم آلومینیم در محصولات پس از گرمایش در دمای۹۰۰ درجه سانتیگراددر مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مشاهده شد. به‌دلیل انحلال‌پذیری آلومینات سدیم در محلول ۰/۱ مولار سودسوزآور، نشانه‌های آن در باقی مانده‌جامد پس از لیچینگ دیده نشد. نشانه‌های فاز آلبیت در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری مکانیکی دیده شد که این امر نشان‌دهنده تشکیل و متبلور شدن این فاز در شرایط آسیاکاری مکانیکی است. افزایش مقدار کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد شد. ریزساختارهای میکروسکوپی تغییرات فازها را در مخلوط‌های پس از آسیاکاری مکانیکی، محصولات جامد پس از گرمایش و یا باقی‌مانده‌جامد پس از لیچینگ نشان دادند. نتایج این پژوهش نشان داد می‌توان اکسیدآلومینیم محتوی بوکسیترا با کربنات سدیم و به روش تشویه قلیایی به فاز قابل حل آلومینات سدیم تبدیل کرد. در اثرلیچینگ محصول جامد گرمایش در محلول سودسوزآور، فاز آلومینات سدیم قابل حل است و آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت، وارد محلول می‌شود. با توجه به نتایج این پژوهش، در اثر تشویه قلیایی بوکسیتبا کربنات‌سدیم، امکان انحلال ترکیبات محتوی آهن (مانند فاز هماتیت) در محلول سودسوزآور وجود ندارد. بنابراین، می‌توان از روش تشویه قلیایی با کربنات سدیم برای تولید آلومینات سدیم و استخراج آلومینیم محتوی بوکسیت استفاده نمود.

## واژه‌نامه

| | |
|---|---|
| دیاسپور | (Diaspore) |
| بوهمیت | (Boehmite) |
| ژیپسایت | (Gibbsite) |
| فرایند تشویه قلیایی | (Alkaline roasting process) |
| فرایند تف جوشی با سودا | (Soda sintering process) |
| تشویه احیایی میکروویو | (Microwave reductive roasting) |

## تقدیر و تشکر

این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله ازحمایت مالی دانشگاه یاسوج برای انجام پژوهش، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج، اداره

صنعت، معدن و تجارت (صمت) استان کهگیلویه و بویراحمد برای تهیه نمونه‌های بوکسیت و مسئولین محترم مجتمع فولاد مبارکه (اصفهان) برای انجام آنالیزهای جذب اتمی (AAS) تشکر می‌کنند.

## مراجع

[1] A. Alp and A.O. Aydin, "The Investigation of efficient conditions for alumina production from diasporic bauxite" *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 41, no.1, pp. 41-46, 2002.https://doi.org/10.1179/cmq.2002.41.1.41

[2] H. Sellaeg, L. Kolbeinsen, and J. Safarian, "Iron separation from bauxite through smelting-reduction process" Light Metals 2017, The Minerals, Metals and Materials Series, Springer, Cham., 2017, pp. 127-135.https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_19

[3] Ch. K. Gupta, *Chemical Metallurgy, Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.https://doi.org/10.1002/3527602003

[4] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, *An Introduction to the Rock forming Minerals*. Longman Scientific Technical, Seventeenth inspersion, 1991.https://doi.org/10.1180/DHZ

[5] "Boehmite," Wikipedia.com. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Boehmite. [Accessed 2025].

[6] "Diaspore," Wikipedia.com. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Diaspore. [Accessed 2025].

[7] Y. Paspaliaris and Y. Tsolakis, "Reaction kinetics for the leaching of iron oxides in diasporic bauxite from the arnassus-Giona zone (Greece) by hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 19, no.2, pp. 259-266, 1987.https://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90010-7

[8] G. Patermarakis and Y. Yannis Paspaliaris, "The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 23, no.1, pp. 77-90, 1989.https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90019-4

[9] B. R. Reddy, S. K. Mishra, and G. N. Banerjee, "Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 51, no.1, pp. 131–138, 1999.https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00075-9

[10] A. Zhao, T-an. Zhang, Lv. Guozhi, and W. Tian, "Kinetics of the leaching process of an Australian gibbsitic aauxite by hydrochloric acid," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, no. 1, p. 5813542, p.1-6, 2016.https://doi.org/10.1155/2016/5813542

[11] A-ch. Zhao, Y. Liu, Ting-an, T-an. Zhang, G-zh. Lu, and Zh-h. Dou, "Thermodynamics study on leaching process of gibbsitic bauxite by hydrochloric acid," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 1, pp. 266−270, 2013.https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62455-3

[12] D. Valeev, D. Denis Psnkratov, A. Andrei Shoppert, A. Sokolov, A. Kasikov, A. Mikhailova, C. Salaza-Concha, and I. Rodionov, "Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite−kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, no. 10, pp. 3128−3149, 2021.https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65721-7

[13] R. B. Rao, "Effect of thermal pretreatment on grindability and upgradation of bauxite for refractory applications," *Light Metals TMS Annual Meeting*, pp. 205-208, 2002.[Online]. Available:http://ore.immt.res.in/handle/2018/1018

[14] G. N. Banerjee, "Deironation of bauxite by gaseous reduction and magnetic separation for refractory uses,"

*Transactions of the Indian Institute of Metals (India)*, vol. 53, no. 4-5, pp. 527-529, 2000.[Online]. Available:http://ore.immt.res.in/handle/2018/891

[15] D. RaJ, "High temperature transformation of Iron minerals in bauxite," *Hyperfine Interactions*, pp. 153-158, 2004.https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000024720.86390.7b

[16] F. Gu, G. Li, Zh. Peng, J. Luo, B. Deng, M. Rao, Y. Zhang, T. Jiang, "Upgrading diasporic bauxite ores for iron and alumina enrichment based on reductive roasting," *Journal of Metals*, vol. 70, pp. 1893-1901, 2018.https://doi.org/10.1007/s11837-018-3000-3

[17] T. Le, S. Ju, A.V. Ravindra, X. Li, and Q. Wang, "Effect of microwave roasting on aluminum extraction from diasporic Bauxite-Sodium Carbonate-Calcium hydroxide mixtures," *Journal of Metals*, vol. 71, pp. 831-837, 2019.https://doi.org/10.1007/s11837-018-3263-8

[18] T. Le, S. Ju, S. Koppala, J. H. Peng, B. Pan, L. B. Zhang, Q. Wang, and X. T. Li, "Kinetics study of microwave enhanced reactions between diasporic bauxite and alkali solution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 749, pp. 652-663, 2018.https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.323

[19] C. Cardenia, E. Balomenos, P. Wai, Y. Tam, and D. Panias, "A Combined soda sintering and microwave reductive roasting process of bauxite residue for iron recovery," *Minerals*, vol. 11, no. 2, p. 222, 2021.https://doi.org/10.3390/min11020222

[20] K. Zheng, A. R. Gerson, J. Addai-Mensah, and R. S. Smart, "The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallization and solubility in sodium aluminate solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 171, no. 1-2, pp. 197-208, 1997.https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00480-0

[21] P. W. Y. Tam, D. Panias, and V. Vassiliadou, "Sintering optimizations and recovery of aluminum and sodium from Greek bauxite residue," *Minerals*, vol. 9, no. 10, p. 571, 2019.https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00480-0

[22] R. Khodadadi Bordboland, A. Azizi, and M. R. Khan, "Extracting alumina from a low-grade (Shale) bauxite Ore using a sintering process with lime-soda followed by alkali leaching," *Journal of Mining and Environment (JME)*, vol. 15, no. 3, pp. 1131-1148, 2024.https://doi.org/10.22044/jme.2024.13905.2588

[23] E. Ghaem Maghami, M. R. Samadzadeh Yazdi, M. A. Darvishi, A. A. Sadati, and A. Najafi, "Alumina extraction by lime-soda sinter process from low-grade bauxite soil of Semirom Mine," *Journal of Mining and Environment (JME)*, vol. 13, no. 4, pp. 1159-1169, 2022.https://doi.org/10.22044/jme.2023.9415.2239

[24] Y. Sun, A. Pan, Y. Ma, and J. Chang, "Extraction of alumina and silica from high-silica bauxite by sintering with sodium carbonate followed by two-step leaching with water and sulfuric acid," *RSC Advances*, vol. 13, pp. 23254–23266, 2023.https://doi.org/10.1039/D3RA03362G

[25] Y. Sun, A. Pan, Y. Ma b, J. Chang, K. Li, and Sh. Hu, "Activation mechanism of diasporic bauxite calcined with sodium carbonate," *Minerals Engineering*, vol. 187, p. 107782, 2022. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107782

[26] Y. Kezhou, G. Yanxia, F. Li, C. Li, Ch. Fangqin, and L. Tongyang, "Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate," Applied clay Science, vol. 147, pp. 90-96, 2017.https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.010

[27] *HSC*, Version 6.12, Outotec Research Oy, 1974-2007.

[28] K. Sheybani, M. H. Abbasi, and M. Shamanian, "The effect of mechanical activation and sodium carbonate on the kinetics of molybdenite carbothermic reduction," Journal Of Metallurgical and Materials Engineering, vol. 26, no. 1, pp. 53-68, 2015.https://doi.org/10.22067/ma.v26i1.25327

[29] H. Haddady, N. Setoudeh, A. Mohassel, and R. Hayati, "Investigating the effect of ball milling and heating processes on the phase changes of an Iranian type of bauxite," Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal), vol. 42, no. 4, pp. 61-76, 2024.https://doi.org/10.47176/jame.42.4.1042

[30] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling,"*Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1-184, 2001.https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9

[31] "Sodium carbonate," Wikipedia.com. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate. [Accessed 2025].

[32] N. Setoudeh, A. Nosrati, and N.J. Welham, "Phase changes in mechanically activated spodumene-Na2SO4 mixtures after isothermal heating," *Minerals Engineering*, vol. 155, p. 106455, 2020.https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106455

[33]L. Ehrambaf, "Synthesis of strontium titanate from celestite concentrate and titanium dioxide mixture via mechanochemical process," M.Sc. Thesis, Yasouj University, Yasouj, Iran,2020.

[34] J. G. Thompson, A. Melnitchenko, S. R. Palethorpe, and R. L. Withers, "An XRD and electron diffraction study of cristobalite-related phases in the $NaAlO_2$-$NaAlSiO_4$ system," *Journal of Solid-State Chemistry*, vol. 131, no. 1, pp. 24–37, 1997.https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7295

[35] X. B. Li, J. H. Liu, Y. L. Wang, L. Zeng, Z. H. Peng, G. H. Liu, Q. S. Zhou, and T. G. Qi, "Phase transformation of sodium hydrate alumino-silicate in alumina sintering process," *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol. 28, no. 6, pp. 1225–1232, 2018.http://dx.doi.org/10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.06.18

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# The Effect of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on AA7075*

Research Article

Erfan Pirhadi nouri[1], Saeed Reza Allahkaram[2], Mehrnaz Gharagozlou[3]

*DOI: 10.22067/jmme.2025.89503.1153*

## 1- Introduction

Aluminum alloys are widely recognized for their exceptional properties, including high strength-to-weight ratio, good corrosion resistance, workability, recyclability, and versatile manufacturing methods. These characteristics make them ideal for structural applications in aerospace, transportation, and marine industries. Alloying elements play a crucial role in the corrosion behavior of aluminum alloys. For instance, magnesium enhances the protective oxide film, improving corrosion resistance, as seen in the 5000 series alloys. In contrast, elements like copper can degrade these protective properties. The 7075 aluminum alloy, containing 1.2–2% copper, exhibits outstanding mechanical properties but poor corrosion resistance. To address this, various surface engineering techniques, including anodizing, polymer coatings, sol-gel coatings, and plasma electrolytic oxidation (PEO), have been employed.

Plasma electrolytic oxidation, also known as micro-arc oxidation (MAO), is an environmentally friendly and cost-effective surface modification technique that forms a ceramic oxide layer on aluminum, magnesium, and titanium alloys. This process, which resembles anodizing but operates at higher voltages with plasma discharges, significantly enhances surface characteristics, including hardness, wear resistance, and corrosion resistance. The performance of PEO coatings is influenced by several parameters, including substrate composition, electrolyte composition, and electrical parameters. Among these, electrolyte composition is the most critical, affecting discharge characteristics, coating morphology, and corrosion resistance. Commonly used electrolytes contain silicates, phosphates, or aluminates, which facilitate the formation of PEO coatings. This study investigates the effect of electrolyte composition and concentration on the microstructure and corrosion behavior of PEO coatings on 7075 aluminum alloy, addressing the lack of comprehensive research in this area.

## 2- Materials and Methods

7075 aluminum alloy samples (5×20×20 mm) were prepared by grinding, degreasing, and ultrasonic cleaning. PEO coatings were applied using a unipolar pulsed current with a constant current density of 35 A/dm$^2$, frequency of 1000 Hz, duty cycle of 50%, and duration of 5 minutes. Four different electrolytes were used, as detailed in Table 1. The process employed a stainless steel cathode and an electrolyte circulation system to regulate temperature and maintain homogeneity. Coating microstructure and elemental composition were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Porosity and micropore size were calculated using ImageJ software, while coating thickness was measured using an eddy current thickness gauge. Corrosion resistance was evaluated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a 3.5% NaCl solution.

## 3- Results and Discussion

The thickness and microstructure of the PEO coatings were significantly influenced by the electrolyte composition and concentration. Silicate-based electrolytes resulted in thicker coatings compared to phosphate-based ones, attributed to the higher conductivity of silicate electrolytes, which accelerates oxide layer formation. The addition of phosphate to silicate electrolytes reduced porosity, as observed in the S5P5 coating. The SEM micrographs revealed a typical porous morphology with

*Manuscript received November August 20, 2024, Revised September 10, 2024, Accepted April 11, 2025.

[1] . MSc Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

[2] . Corresponding Author:akaram@ut.ac.ir, Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

*Manuscript received, Revised, Accepted,

[3] . Associate Professor, Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology.

micro-discharge channels, resulting from localized plasma discharges in the PEO treatment. EDS analysis confirmed the incorporation of silicon from the silicate electrolyte into the S10 coating, particularly in the nodular regions, whereas the S5P5 coating showed a reduced presence of silicon. Cross-sectional SEM micrographs of the S5P5 coating demonstrated strong adhesion between the coating and substrate, with no cracks or discontinuities at the coating-substrate interface .EIS results after 24 hours of immersion in 3.5% NaCl solution indicated that the outer porous layer of the coatings provided minimal corrosion resistance, as the corrosive medium penetrated the pores. The inner dense layer was the primary contributor to corrosion resistance. The S5P5 coating exhibited the highest corrosion resistance among the tested samples, followed by the S10, S5, and P5 coatings. This superior performance of the S5P5 coating can be attributed to its lower porosity and more compact structure, which hindered the penetration of corrosive agents. While thicker coatings, such as S10, generally provide better corrosion resistance by delaying the penetration of corrosive media, excessive porosity can undermine this benefit by creating pathways for aggressive ions. These findings highlight the trade-off between coating thickness and porosity in determining corrosion resistance .

**Table 1. Electrolytes composition**

| Sample | $Na_2SiO_3$ (g/l) | $(NaPO_3)_6$ (g/l) | KOH (g/l) |
|---|---|---|---|
| S5 | 5 | 0 | 2 |
| P5 | 0 | 5 | 2 |
| S10 | 10 | 0 | 2 |
| S5P5 | 5 | 5 | 2 |

## 4- Conclusion

This study demonstrated that electrolyte composition and concentration significantly influence the structure and corrosion resistance of PEO coatings on 7075 aluminum alloy. Higher electrolyte concentrations and silicate content increased coating thickness, while phosphate additives reduced porosity. The S5P5 coating, with balanced thickness and low porosity, exhibited the best corrosion resistance, followed by the S10, S5, and P5 coatings. These results underscore the importance of optimizing electrolyte composition to achieve PEO coatings with enhanced corrosion resistance.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۱، ۱۴۰۴. (۶۰-۴۹)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

# تاثیر الکترولیت بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵*

مقاله پژوهشی

عرفان پیرهادی نوری[۱] سعیدرضا اله‌کرم[۲] مهرناز قراگوزلو[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.89503.1153

**چکیده** *اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روشی موثر برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ است. الکترولیت یکی از مهمترین عوامل تاثیرگذار روی خواص پوشش حاصل می‌باشد. در این تحقیق جهت بررسی تاثیر الکترولیت، پوشش‌دهی توسط اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) در الکترولیت‌های سیلیکاتی، فسفاتی و سیلیکاتی-فسفاتی بر روی آلیاژ AA7075 انجام شد. ضخامت پوشش‌ها توسط ضخامت‌سنج ادی‌کارنت اندازه‌گیری شد. مشخص شد که افزایش غلظت سیلیکات موجب افزایش سرعت رشد پوشش می‌شود. با افزایش غلظت سیلیکات از ۵ به ۱۰ گرم بر لیتر، ضخامت پوشش از ۷ به ۱۴/۵ میکرومتر رسید. ریزساختار و عناصر تشکیل‌دهنده پوشش‌های حاصل توسط SEM مجهز به آشکارساز EDS بررسی شد. مشخص شد حضور فسفات سدیم در الکترولیت، ضمن کند کردن سرعت رشد پوشش، منجر به کاهش ۱۰/۶ درصدی تخلخل آن نیز می‌شود. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد NaCl توسط آزمون EIS ارزیابی شد. مشاهده شد |Z| برای پوشش سیلیکاتی-فسفاتی نسبت به پوشش سیلیکاتی ۸۹ درصد بیشتر است. بنابراین الکترولیت سیلیکاتی-فسفاتی با توجه به تخلخل کمتر بهترین خواص خوردگی را نشان داد.*

**واژه های کلیدی** آلومینیم ۷۰۷۵، پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، خوردگی.

# The Effect of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on AA7075

Erfan Pirhadi Nouri Saeed Reza Allahkaram Mehrnaz Gharagozlou

**Abstract** *Plasma electrolytic oxidation (PEO) is an effective method to improve the corrosion resistance of 7075 aluminum alloy. Electrolyte plays a crucial role in determining the properties of the final coating. In this research, the effect of electrolyte on plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings formed on AA7075 alloy in silicate, phosphate, and silicate-phosphate electrolytes was investigated. The thickness of the coatings was measured by an Eddy-current thickness gauge. It was found that increasing the concentration of silicate increases the growth rate of the coating. Increasing the silicate concentration from 5 to 10 g/L led to a coating thickness increase from 7 to 14.5 µm. The microstructure and constituent elements of the coatings were examined by SEM equipped with an EDS detector. The presence of sodium phosphate in the electrolyte slows the coating's growth rate and reduces its porosity by 10.6 percent. The corrosion resistance of coatings was evaluated in 3.5% NaCl solution by EIS test. It was found that |Z| is 89% higher for the silicate-phosphate coating than the silicate coating. Silicate-phosphate electrolyte showed the best corrosion resistance behavior due to its lower porosity.*

**Keywords** AA7075, Plasma Electrolytic Oxidation, Corrosion.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۵/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱/۲۴می‌باشد.

(۱)دانشجو کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران.

(۲) نویسندهٔ مسئول: استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران.

**Email:** akaram@ut.ac.ir

(۳) دانشیار گروه نانو فناوری پژوهشگاه رنگ.

**مقدمه**

آلیاژهای آلومینیم خواص مطلوبی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی نسبتا مناسب، کارپذیری، قابلیت بازیافت و وجود روش‌های تولید گوناگون اشاره کرد [1]. این آلیاژها به واسطه خواص ذکر شده به یکی از بهترین گزینه‌ها برای استفاده در سازه‌ها در صنایع هوافضا، حمل و نقل و صنایع دریایی تبدیل شده‌اند و همچنین مدت زیادی است که در سازه‌های مهندسی از جمله قطعات ساختاری هواپیما استفاده می شوند. با توجه به اینکه هواپیماها در طول زمان کارکرد به دلیل رطوبت، باران، دما، روغن و آب نمک در معرض محیط های خورنده طبیعی قرار می‌گیرند، مستعد به خوردگی خواهند بود [2]. عناصر آلیاژی نقش مهمی در خواص خوردگی آلیاژهای آلومینیم دارند. برخی از عناصر مانند منیزیم خاصیت محافظ فیلم اکسیدی را با تشکیل اکسیدهای مخلوط تقویت می‌کنند. به همین دلیل آلیاژهای سری ۵۰۰۰ مقاومت در برابر خوردگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. از سوی دیگر، عناصر خاصی مانند مس این ویژگی های محافظتی را تضعیف خواهند کرد. آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ که حاوی ۱/۲ تا ۲ درصد مس است، با وجود اینکه خواص مکانیکی بی نظیری ارائه می‌دهد اما مقاومت به خوردگی ضعیفی از خود نشان می‌دهد [3]. برای افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود خواص سطحی این آلیاژ روش‌های مختلف پوشش‌دهی و مهندسی سطح مانند روش‌های آبکاری، پوشش‌های پلیمری، کاشت یونی (Ion implantation)، پوشش‌های سل-ژل، پوشش‌های تبدیلی، رسوب‌نشانی شیمیایی بخار (Chemical vapor deposition) (CVD)، رسوب‌نشانی فیزیکی بخار (Physical vapor deposition) (PVD)، رسوب‌نشانی اسپری سرد (Cold spray deposition)، آندایزینگ و اسپری حرارتی به کار برده شده است [4,5].

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی ( Plasma electrolytic oxidation) (PEO) که همچنین به نام اکسیداسیون میکرو قوس (Micro arc oxidation) (MAO) نیز شناخته می‌شود یک فرایند اصلاح سطح نسبتا جدید، مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست است که منجر به ایجاد لایه اکسیدی سرامیکی بر روی سطح آلیاژهایی مانند تیتانیم، منیزیم و آلومینیم که قابلیت تشکیل دادن لایه‌ی غیرفعال روی سطح خود را دارند می‌شود. طبیعت این روش تا حدودی شبیه به آندایزینگ است، با این تفاوت که در این روش به علت ایجاد ولتاژهای بالا، پدیده تخلیه پلاسما رخ می‌دهد. تحقیقات زیادی نشان داده است که پوشش PEO مزایای ذاتی زیادی از جمله سختی قابل توجه، چسبندگی عالی به زیرلایه و توانایی بهبود مقاومت سایشی و مقاومت به خوردگی را دارا می‌باشد. کارایی و خواص این پوشش به وسیله‌ی چندین پارامتر کنترل می‌شود. این پارامترها شامل جنس فلز زیرلایه، ترکیب الکترولیت، حالت جریان و متغیرهای الکتریکی می‌شود که به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [6-9]. ترکیب الکترولیت مهمترین پارامتر اثرگذار بر مشخصات تخلیه، ولتاژ و جریان شکست و در نتیجه ویژگی‌های ساختاری پوشش ازجمله اندازه، شکل و توزیع حفره، ضخامت پوشش، ترکیب پوشش و مقاومت به خوردگی پوشش تشکیل شده است [10,11]. ترکیب پایه الکترولیت مورد استفاده در فرایند PEO اغلب از یک هیدروکسید و یک نمک که می‌تواند سیلیکات‌ها، فسفات‌ها و یا آلومینات‌ها باشد، تشکیل شده است. ترکیبات بالا به راحتی اجازه رسیدن ولتاژ به ولتاژهای جرقه‌زنی را می‌دهند و مناسب‌ترین الکترولیت‌ها برای تشکیل پوشش توسط فرایند PEO هستند [12]. فتاح الحسینی و همکاران [13] تاثیر غلظت فسفات سدیم در الکترولیت بررسی کردند. افزایش غلظت فسفات سدیم از ۵ به ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل افزایش رسانایی الکترولیت باعث کاهش ولتاژ شکست، کاهش اندازه و شدت جرقه‌ها، کاهش اندازه و تعداد میکروحفرات و افزایش فشردگی و یکنواختی ساختار پوشش شد که در نهایت موجب افزایش قابل توجه مقاومت به خوردگی لایه‌های داخلی و خارجی پوشش شد. اما افزایش بیشتر غلظت فسفات سدیم از ۱۰ به ۲۰ گرم بر لیتر باعث افزایش اندازه و تعداد میکروحفرات به علت افزایش اندازه و شدت جرقه‌ها شد که در نهایت موجب کاهش مقاومت در برابر خوردگی شد. قاسمی و همکارانش [12] طی پژوهشی آلیاژ منیزیم AM50 را در الکترولیت‌های سیلیکاتی، فسفاتی و آلومیناتی در شرایط یکسان پوشش دادند. مشخص شد که پوشش سیلیکاتی دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است که می‌تواند نتیجه‌ی تعداد کمتر منافذ باز و ضخامت بیشتر این پوشش

باشد.

با توجه به فقدان مطالعات کافی در خصوص تأثیر الکترولیت بر پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر غلظت و ترکیب الکترولیت بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، طراحی و اجرا گردید.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ با ابعاد ۵×۲۰×۲۰ میلی‌متر و با ترکیب شیمیایی مطابق ۰) به عنوان زیرلایه برای فرایند پوشش‌دهی استفاده شد. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی با کاغذ سنباده کاربید سیلیسیم تا شماره ۱۵۰۰، توسط دستگاه التراسونیک در استون چربی زدایی شده و با آب مقطر شست‌وشو داده شدند و در هوای گرم خشک شدند. فرایند پوشش‌دهی با استفاده از جریان تک قطبی پالسی با چگالی جریان ثابت ۳۵ آمپر بر دسی‌مترمربع، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز، دوره‌کاری ۵۰ درصد به مدت ۵ دقیقه انجام شد. در این فرایند از یک کاتد به جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ استفاده شد و زیرلایه به آند دستگاه متصل گردید. در این پژوهش از چهار الکترولیت متفاوت استفاده شد. ترکیب الکترولیت‌ها در ۰) نشان داده شده است. در حین فرایند جهت ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت و به هم خوردن آن از یک پمپ انتقال دهنده الکترولیت و یک مبدل حرارتی استفاده شد. ریزساختار و آنالیز عنصری سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S4160 از شرکت Hitachi مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شد. محاسبه درصد تخلخل و قطر حفرات پوشش با استفاده از نرم‌افزار Image J صورت گرفت. همچنین به منظور اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها از ضخامت‌سنج ادی کارنت GTS8202 محصول شرکت GuoOu استفاده شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. به این منظور از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل نمونه‌ی پوشش‌داده شده به عنوان الکترود کار، یک الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl استفاده شد. تمامی آزمون‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و توسط دستگاه Solartron 1260 از شرکت AMETEK انجام شد. آزمون‌های امپدانس با اعمال دامنه موج ۱۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز انجام شد. در نهایت جهت تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار ZView استفاده شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده جهت پوشش‌دهی

| Ti | Mn | Cr | Si | Fe | Mg | Zn | Cu | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ۰/۰۵ | ۰/۰۲ | ۰/۲۱ | ۰/۰۸ | ۰/۱۹ | ۲/۵۳ | ۶/۰۱ | ۱/۵۵ | Base |

جدول ۲ ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده

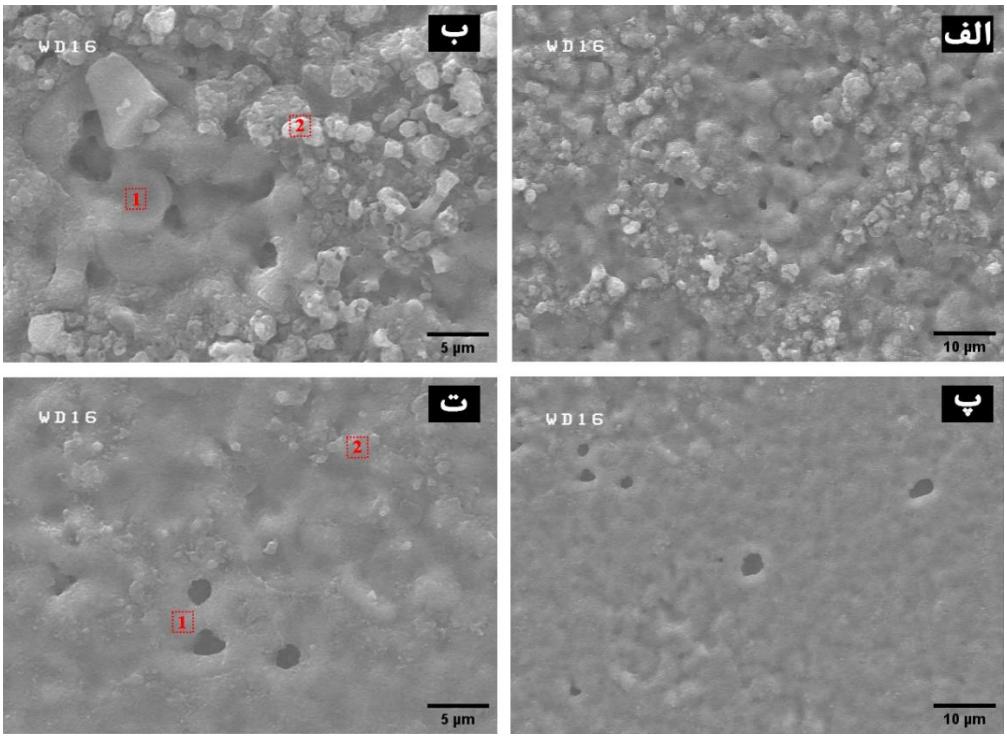
| کد نمونه | $KOH$ (g/l) | $(NaPO_3)_6$ (g/l) | $Na_2SiO_3$ (g/l) |
|---|---|---|---|
| S5 | ۲ | ۰ | ۵ |
| P5 | ۲ | ۵ | ۰ |
| S10 | ۲ | ۰ | ۱۰ |
| S5P5 | ۲ | ۵ | ۵ |

## نتایج و بحث

ضخامت پوشش‌ها که توسط دستگاه ضخامت‌سنج ادی‌کارنت اندازه‌گیری شده است در ۰) گزارش شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون‌های ثانویه از مورفولوژی سطح پوشش‌های S10 و S5P5 را در ۰) مشاهده می‌کنید. همچنین اندازه میانگین قطر حفرات و درصد تخلخل پوشش بر اساس تصاویر SEM محاسبه شد و نتایج در ۰) ارائه شده است. نتایج آنالیز عنصری EDS نیز از سطح پوشش‌های S10 و S5P5 به ترتیب در ۰) و ۰) ارائه شده است.

جدول ۳ ضخامت‌های پوشش‌های PEO در الکترولیت‌های متفاوت

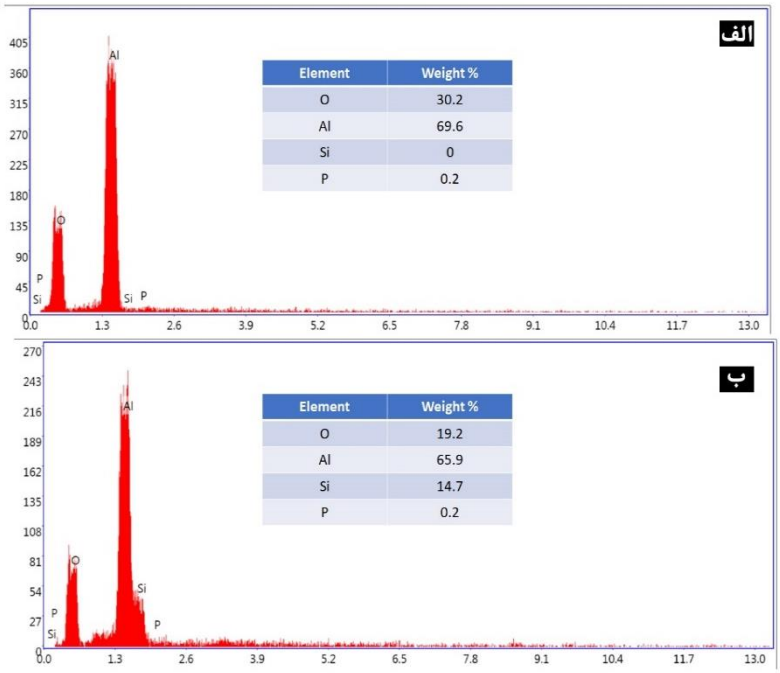
| کد نمونه | ضخامت (µm) |
|---|---|
| S5 | ۷ ± ۱/۸ |
| P5 | ۶/۱ ± ۰/۵ |
| S10 | ۱۴/۵ ± ۲/۲ |
| S5P5 | ۱۱/۴ ± ۱/۳ |



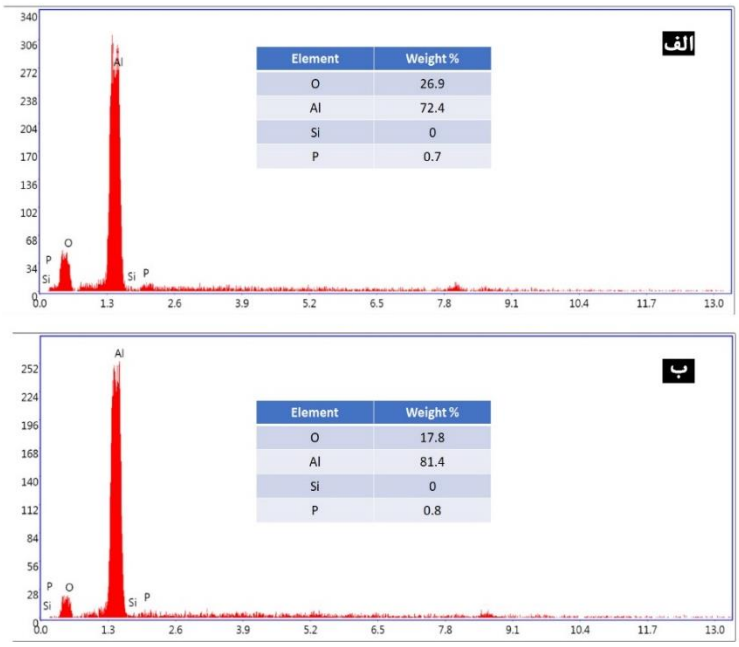

شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش‌ها در الکترولیت (الف) و (ب) S10 (پ) و (ت) S5P5

جدول ۴ میانگین قطر حفرات، درصد تخلخل و محدوده قطر حفرات پوشش‌های S10 و S5P5

| کد نمونه | میانگین قطر حفرات (میکرومتر) | درصد تخلخل | محدوده قطر حفرات (میکرومتر) |
|---|---|---|---|
| S10 | ۱/۳۱ | ۱۱/۴ | ۰/۴۷ – ۲/۶۲ |
| S5P5 | ۲/۵۶ | ۰/۸ | ۱/۹۶ – ۴/۳۵ |




شکل ۲ (الف) آنالیز EDS از نقطه ۱ (ب) آنالیز EDS از نقطه ۲ در شکل ۱–ب




شکل ۳ (الف) آنالیز EDS از نقطه ۱ (پ) آنالیز EDS از نقطه ۲ شکل ۱-ت

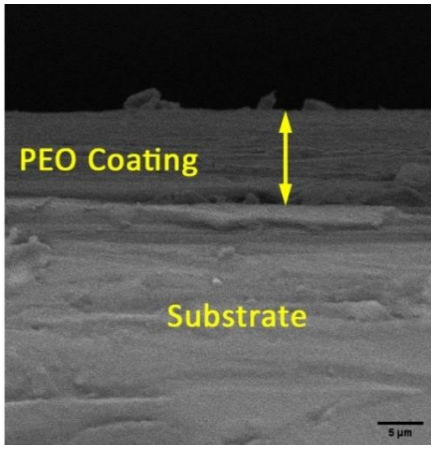
باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان پی برد که ترکیب و غلظت الکترولیت تأثیر قابل‌توجهی بر ضخامت، ریزساختار و ترکیب پوشش و در نهایت مقاومت به خوردگی پوشش دارند. با مقایسه ضخامت دو پوشش S5 و P5 می‌توان نتیجه گرفت سرعت رشد پوشش در الکترولیت سیلیکاتی بیشتر از الکترولیت فسفاتی است. قاسمی و همکاران [12] نیز به این موضوع اشاره کرده‌اند. این موضوع همچنین با مقایسه ضخامت پوشش‌های S10 و S5P5 نیز قابل فهم است. الکترولیت S10 حاوی سیلیکات سدیم بیشتری نسبت به S5P5 است. همین موضوع احتمالا دلیل ضخامت بیشتر پوشش S10 می‌باشد. از طرفی غلظت الکترولیت در دو پوشش S10 و S5P5 بیشتر از دو الکترولیت دیگر است. مشاهده می‌شود که در شرایط فرایندی یکسان افزایش غلظت الکترولیت موجب افزایش ضخامت پوشش خواهد شد. این امر احتمالا به سبب افزایش رسانایی الکترولیت در پی افزایش غلظت الکترولیت می‌باشد. با افزایش غلظت الکترولیت و در نتیجه افزایش رسانایی آن سرعت تشکیل لایه اکسیدی بر سرعت انحلال آندی غلبه کرده و نرخ رشد پوشش افزایش می‌یابد [13]. در مورد پوشش‌های S10 و S5P5 غلظت دو الکترولیت برابر است اما پوشش S5P5 با وجود ضخامت کمتر، تخلخل کمتری نیز نسبت به S10 دارد. افزودن فسفات به الکترولیت و کاهش سیلیکات احتمالا باعث کاهش تخلخل پوشش شده است.

مشخصه بارز پوشش‌های PEO، ساختار متخلخل شامل تعداد زیادی میکروحفرات همراه با ساختارهای گره‌ای و دهانه‌ای است که در تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها نیز مشاهده می‌شود [14,15]. حفرات موجود روی سطح پوشش‌ها در واقع همان کانال‌های تخلیه پلاسما هستند که آلومینیم مذاب از طریق این کانال‌ها فوران کرده و به سطح پوشش می‌رسد. جرقه‌های پلاسما باعث ذوب آلومینیم می‌شوند. آلومینیم مذاب از طریق کانال‌های تخلیه به فصل‌مشترک الکترولیت-پوشش می‌رسد و پس از برخورد آلومینیم مذاب با الکترولیت، به سرعت سرد شده و اکسید آلومینیم در این نواحی تشکیل می‌شود. به همین دلیل مطابق با آنالیز عنصری در اطراف نواحی دهانه حفرات فقط عنصر آلومینیم و اکسیژن مشخص شده است. بر روی پوشش S10 تعداد زیادی از ویژگی‌های گره‌ای دیده می‌شود. با توجه به آنالیز عنصری از این نواحی (۰-ب) مشخص شده است که این مناطق حاوی سیلیسیم می‌باشد. این موضوع نشان‌دهنده مشارکت یون‌های موجود در الکترولیت در ترکیب پوشش است. سیلیسیم این ترکیبات از سیلیکات سدیم الکترولیت تامین شده است. در پوشش S5P5 با توجه به کاهش سیلیکات و افزایش فسفات این ویژگی‌ها وجود ندارند و یا به شدت کاهش یافته‌اند. در نتیجه می‌توان اینگونه استنباط کرد که فرایند تشکیل فیلم در PEO نتیجه عمل مشترک اکسیداسیون زیرلایه و رسوب الکترولیت است.

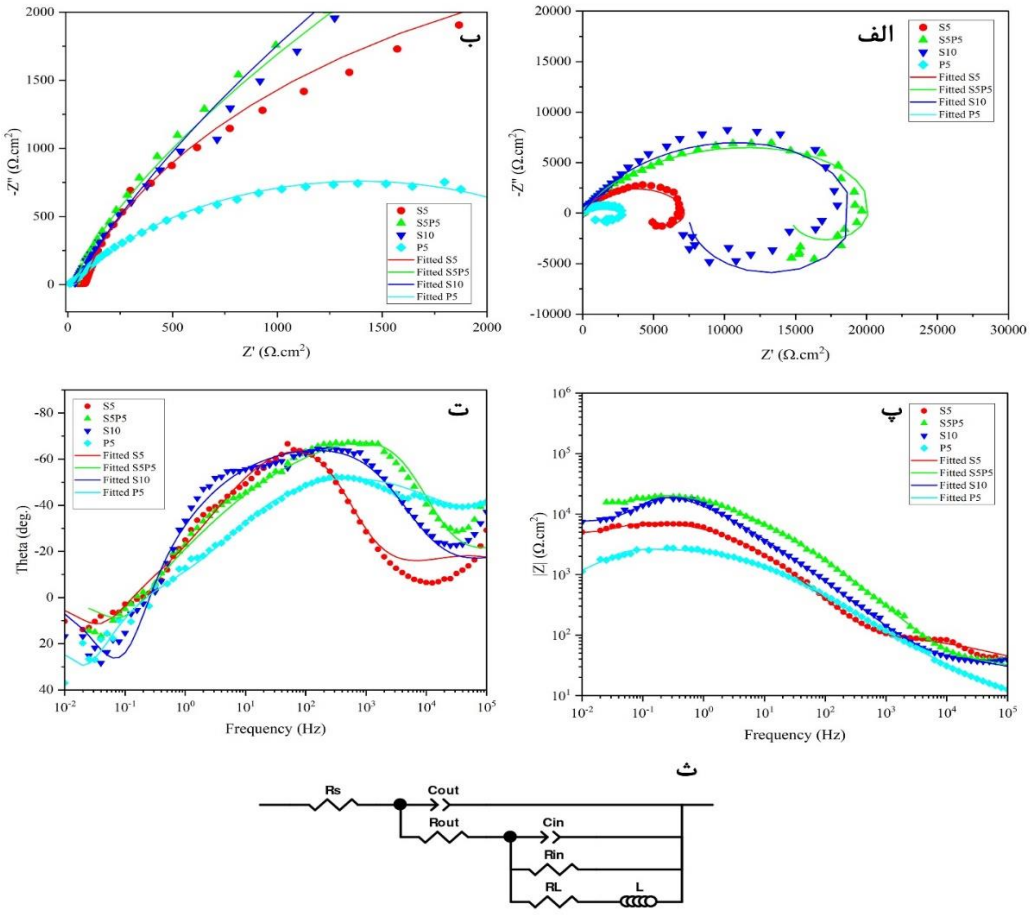
۰) تصویر سطح مقطع پوشش S5P5 را نشان می‌دهد. آنالیز تصویر SEM از سطح مقطع پوشش، ضخامت متوسط ۹/۷

میکرومتری را برای آن تأیید نمود. بررسی این تصاویر نشان‌دهنده پیوند قوی و یکپارچگی کامل بین پوشش و زیرلایه است، به‌گونه‌ای که هیچ‌گونه ناپیوستگی یا تخلخل قابل‌توجهی در فصل مشترک مشاهده نمی‌گردد. یکی از مزیت‌های بارز پوشش‌های PEO، اتصال قوی و مناسب آنها به زیرلایه است. این ویژگی به دلیل ماهیت ذاتی فرایند PEO است که درآن پوشش از خود زیرلایه نشأت می‌گیرد.

جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون EIS استفاده شد. منحنی‌های بدست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در ۰) ارائه شده است. به‌منظور شبیه‌سازی رفتار خوردگی پوشش‌ها و بررسی اجزای آن از مدار معادل نشان داده شده در ۰–ث) استفاده شد و پارامترهای استخراج شده از برازش این منحنی‌ها در ۰) گزارش شده است. در مدار معادل نشان‌داده شده Rs مقاومت الکترولیت بین الکترود مرجع و نمونه است. Rout مقاومت لایه متخلخل خارجی، Rin مقاومت لایه متراکم داخلی، عناصر فاز ثابت Cout و Cin به ترتیب به رفتار خازنی غیر ایده‌آل لایه‌های اکسید بیرونی و داخلی مربوط می‌شوند، RL و L نیز برای تفسیر رفتار القایی در فرکانس‌های پایین است. به دلیل ویژگی غیر ایده‌آل سطح پوشش‌های PEO و متخلخل بودن آن به جای استفاده از خازن از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده می‌شود.




شکل ۴ تصویر SEM از سطح مقطع از پوشش در الکترولیت S5P5




شکل ۵ (الف) و ب) منحنی‌های نایکوئست پ) و ت) منحنی‌های بد–فاز پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl ث) مدار الکتریکی معادل

جدول ۵ داده‌های استخراج شده از منحنی‌های امپدانس برای پوشش‌ها در الکترولیت‌های متفاوت

| نمونه | S5 | S5P5 | S10 | P5 |
|---|---|---|---|---|
| Rs ($\Omega.cm^2$) | ۲۵/۲۳ | ۵/۰۸ | ۱۱/۱۸ | ۱/۲۸×۱۰$^{-۵}$ |
| Cout-T ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$) | ۲/۳×۱۰$^{-۵}$ | ۹/۸۲×۱۰$^{-۶}$ | ۱/۱۴×۱۰$^{-۵}$ | ۳/۱۸×۱۰$^{-۶}$ |
| Cout-P | ۰/۵۵ | ۰/۵۶ | ۰/۵۸ | ۰/۷۱ |
| Rout ($\Omega.cm^2$) | ۸۰/۳۳ | ۴۴/۲۳ | ۳۳/۱۷ | ۱۷/۰۳ |
| Cin-T ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$) | ۴/۳۲×۱۰$^{-۶}$ | ۵/۶۸×۱۰$^{-۷}$ | ۴/۰۱×۱۰$^{-۶}$ | ۳/۱۹×۱۰$^{-۵}$ |
| Cin-P | ۰/۹۴ | ۰/۹۴ | ۰/۸۳ | ۰/۶۲ |
| Rin ($\Omega.cm^2$) | ۸۱۳۸ | ۲۵۷۴۱ | ۲۵۸۹۴ | ۲۷۹۵ |
| RL ($\Omega.cm^2$) | ۱۱۴۲۶ | ۲۰۵۸ | ۱۰۵۱۹ | ۱۳۴۷ |
| L ($H.cm^2$) | ۵۶۷۱۹ | ۷۱۰۷۶ | ۳۴۳۷۸ | ۱۹۱۲۴ |
| Chi-Sqr | ۲/۰۷×۱۰$^{-۲}$ | ۸/۷۴×۱۰$^{-۳}$ | ۱/۶۲×۱۰$^{-۲}$ | ۶/۲۱×۱۰$^{-۳}$ |

با توجه به زمان بالای غوطه‌وری نمونه‌ها مشاهده می‌شود که محلول خورنده به منافذ باز و ترک‌های پوشش نفوذ کرده است و عملا تاثیر لایه‌ی متخلخل خارجی پوشش از بین رفته است. این موضوع را می‌توان از مقدار Rout پایین برای تمامی نمونه‌ها استنتاج کرد. این پدیده توسط لو و همکاران [16] نیز گزارش شده است. آن‌ها نیز مشاهده کردند که پس از یک ساعت، محلول آب نمک و یون‌های خورنده کلر به طور کامل درون عیوب لایه بیرونی نفوذ می‌کند. از همان لحظه، لایه بیرونی تقریبا اثری روی امپدانس در فرکانس بالا ندارد. علاوه بر این کاهش امپدانس همراه با ظهور مقادیر منفی در منحنی نایکوئیست نشانه‌ی تماس محلول خورنده با سطح زیرلایه و وقوع حمله موضعی به بستر فلزی است [17].

با مقایسه بین مقادیر Rin و Rout برای تمامی پوشش‌ها به وضوح مشخص است که بیشترین مقاومت پوشش از طریق لایه متراکم داخلی تامین می‌شود. محققین معتقدند که ریزساختارهای فشرده و متراکم، دارای مقادیر CPE-T کمتری در مقایسه با ریزساختارهای متخلخل و معیوب هستند [18,19]. بنابراین مقدار CPE-T می‌تواند نشان‌دهنده سطح تخلخل در پوشش باشد. هرچه تخلخل پوشش بیشتر باشد به معنای سطح واقعی بالاتر و CPE-T بیشتر است. مقدار CPE-P بین صفر و یک متغیر است. اگر سطح به عنوان یک مقاومت عمل کند CPE-P برابر با صفر خواهد بود و اگر به عنوان خازن خالص عمل کند CPE-P یک در نظر گرفته می‌شود، در حالی که مقدار ۰/۵ مدار امپدانس واربورگ را منعکس می‌کند [20]. با توجه به مقادیر Cout-T، کمترین مقادیر که معادل با کمترین تخلخل نیز است به ترتیب برای پوشش‌های فسفاتی P5 و S5P5 به‌دست آمده است که با تصاویر SEM پوشش S5P5 در تطابق است. همچنین با بررسی مقادیر Cout-P و Cin-P می‌توان به زبری و تخلخل بیشتر لایه خارجی نسبت به لایه متراکم داخلی پی برد. هرچه مقدار CPE-P کمتر باشد تخلخل و زبری سطح لایه اکسیدی بیشتر است و از خازن ایده‌آل فاصله بیشتری دارد.

برای مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌ها می‌توان از همبستگی |Z| در فرکانس‌های پایین با مقاومت خوردگی استفاده کرد [14]. با مشاهده نمودار بد-فاز در ۰-پ) می‌توان مشاهده کرد که مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به صورت S5P5>S10>S5>P5 می‌باشد. همچنین |Z| برای نمونه S5P5 ۸۹ درصد نسبت به نمونه S10 بیشتر بود. با توجه به ضخامت پوشش‌ها می‌توان گفت افزایش ضخامت پوشش لزوما باعث بهبود عملکرد خوردگی نمی‌شود. به طور کلی پوشش‌های ضخیم‌تر در برابر نفوذ محلول خورنده مقاوم‌تر هستند و فرایند خوردگی را نسبت به پوشش‌های نازک بیشتر به تاخیر می‌اندازند. اما در مورد پوشش‌های PEO، در عمل تنها ضخامت پوشش نیست که مقاومت خوردگی را تعیین می‌کند، بلکه تعداد کانال‌های تخلیه باز، منافذ و ترک‌ها نیز تعیین‌کننده هستند [14]. از طرفی هنگامی که پوشش ضخیم‌تر می‌شود، قطر کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد زیرا انرژی بیشتری برای عبور جریان از

پوشش ضخیم‌تر مورد نیاز است [21]. در نتیجه می‌توان گفت که یک تقابلی بین تاثیر ضخامت پوشش و تاثیر تخلخل و ریزساختار پوشش روی مقاومت به خوردگی آن وجود دارد. در اینجا پوشش S5P5 با وجود ضخامت کمتر به علت تخلخل کمتر مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش S10 نشان داد. در صورتی که پوشش تخلخل کمتری داشته باشد، در اثر کاهش راه‌های عبور محلول خورنده نفوذ آن به پوشش و زیرلایه سخت‌تر می‌شود که باعث افزایش مقاومت به خوردگی خواهد بود. با مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های S10 و S5P5 با پوشش‌های S5 و P5 می‌توان دریافت که در اینجا ضخامت بیشتر پوشش موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است.

## نتیجه‌گیری

تاثیر الکترولیت بر رفتار پوشش‌های PEO روی آلیاژ AA7075 بررسی شد. ترکیب و غلظت الکترولیت نقش مهمی در تعیین خواص پوشش به خصوص مقاومت به خوردگی آن ایفا می‌کند. به طور کلی افزایش غلظت الکترولیت موجب ضخیم‌تر شدن پوشش‌ها شد. همچنین مشاهده شد افزایش سیلیکات سدیم در الکترولیت باعث افزایش سرعت رشد پوشش می‌شود. پوشش حاصل از الکترولیت S5P5، تخلخل کمتری نسبت به پوشش حاصل از S10 داشت. با این حال، سرعت رشد پوشش در الکترولیت S5P5 کندتر بود. با توجه به نتایج آزمون EIS پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl مشخص شد که لایه متخلخل خارجی پوشش تقریبا مقاومتی از خود نشان نمی‌دهند و لایه متراکم داخلی تامین‌کننده مقاومت به خوردگی پوشش است. نتایج نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به صورت S5P5>S10>S5>P5 می‌باشد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که تخلخل پوشش، در کنار ضخامت، تأثیر قابل‌توجهی بر مقاومت به خوردگی پوشش دارد.

## واژه نامه

| | |
|---|---|
| اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی Plasma electrolytic oxidation | |
| ادی‌کارنت | Eddy current |
| کاشت یونی | Ion implantation |
| پوشش‌های سل–ژل | Sol-gel coatings |
| رسوب‌نشانی شیمیایی بخار | Chemical vapor deposition |
| رسوب‌نشانی فیزیکی بخار | Physical vapor deposition |
| رسوب‌نشانی اسپری سرد | Cold spray deposition |
| آندایزینگ | Anodizing |
| اسپری حرارتی | Thermal spray |
| اکسیداسیون میکرو قوس | Micro arc oxidation |
| میکروحفرات | Micropores |
| التراسونیک | Ultrasonic |
| میکروسکوپ الکترونی روبشی Scanning electron microscopy | |
| طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس Energy-dispersive X-ray spectroscopy | |
| طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی Electrochemical impedance spectroscopy | |
| ساختارهای گره‌ای و دهانه‌ای | Nodular and crater structures |
| تخلیه پلاسما | Plasma discharge |
| منحنی نایکوئیست | Nyquist plot |
| منحنی بد–فاز | Bode phase plot |
| امپدانس واربورگ | Warburg impedance |

تقدیر و تشکر

## مراجع

[1] M. A. Wahid, A. N. Siddiquee, and Z. A. Khan, “Aluminum alloys in marine construction: characteristics, application, and problems from a fabrication viewpoint,” *Marine Systems & Ocean Technology*, vol. 15, no. 1, pp. 70-80, 2020. https://doi.org/10.1007/s40868-019-00069-w

[2] T. Dursun, and C. Soutis, “Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys,” *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 56, pp. 862-871, 2014. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.002

[3] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Amsterdam: Elsevier, 2004. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9

[4] K. M. Lee, Y. G. Ko, and D. H. Shin, "Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties," *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 4, pp. S55-S59, 2011. https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.009

[5] W. Liu, J. Yang, Y. Qiu, Y. Liu, and K. Deng, "Titanium carbide's effects on coatings formed on D16T aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 67, no. 1, pp. 48-58, 2020. https://doi.org/10.1108/ACMM-06-2019-2149

[6] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K. U. Kainer, and M. L. Zheludkevich, "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 307, pp. 1165-1182, 2016. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055

[7] M. Aliofkhazraei, D. D. Macdonald, E. Matykina, E. V. Parfenov, V. S. Egorkin, J. A. Curran, S. C. Troughton, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov, T. Lampke, F. Simchen, and H. F. Nabavi, "Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations," *Applied Surface Science Advances*, vol. 5, pp. 100121, 2021. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121

[8] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, and Y. G. Ko, "Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance," *Progress in Materials Science*, vol. 117, pp. 100735, 2021. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735

[9] S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione, T. Jacob, and P. L. Menezes, "Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1375, 2021. https://doi.org/10.3390/nano11061375

[10] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, no. 1, pp. 74-132, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004

[11] M. Molaei, K. Babaei, and A. Fattah-alhosseini, "Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 4, pp. 1164-1186, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.016

[12] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, "The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 9, pp. 1469-1478, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.069

[13] A. Fattah-alhosseini, S. O. Gashti, and M. Molaie, "Effects of Disodium Phosphate Concentration (Na2HPO4·2H2O) on Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on 2024 Al Alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 27, no. 2, pp. 825-834, 2018. https://doi.org/10.1007/s11665-018-3124-1

[14] S. Ignjatović, C. Blawert, M. Serdechnova, S. Karpushenkov, M. Damjanović, P. Karlova, D. C. F. Wieland, M.

Starykevich, S. Stojanović, L. Damjanović-Vasilić, and M. L. Zheludkevich, "Formation of multi-functional TiO2 surfaces on AA2024 alloy using plasma electrolytic oxidation," *Applied Surface Science*, vol. 544, pp. 148875, 2021. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148875

[15] C. Jiang, Y. Wang, S. Wang, Y. Zou, J. Ouyang, D. Jia, and Y. Zhou, "Growth characteristics and properties of plasma electrolytic oxidation coatings produced in different electrolytes on SiCp/Al composite," *Materials Characterization*, vol. 205, pp. 113344, 2023. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113344

[16] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, "Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO2 particles," *Electrochimica Acta*, vol. 187, pp. 20-33, 2016. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033

[17] E. Akbari, F. Di Franco, P. Ceraolo, K. Raeissi, M. Santamaria, and A. Hakimizad, "Electrochemically-induced TiO2 incorporation for enhancing corrosion and tribocorrosion resistance of PEO coating on 7075 Al alloy," *Corrosion Science*, vol. 143, pp. 314-328, 2018. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.037

[18] H. Fakhr Nabavi, M. Aliofkhazraei, and A. Sabour Rouhaghdam, "Morphology and corrosion resistance of hybrid plasma electrolytic oxidation on CP-Ti," *Surface and Coatings Technology*, vol. 322, pp. 59-69, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.035

[19] A. Hakimizad, K. Raeissi, M. A. Golozar, X. Lu, C. Blawert, and M. L. Zheludkevich, "The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al2O3 and Al2O3/TiO2 nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, pp. 208-221, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.068

[20] Y. G. Ko, S. Namgung, and D. H. Shin, "Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 2525-2531, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.055

[21] Z. Shahri, S. R. Allahkaram, R. Soltani, and H. Jafari, "Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 2, pp. 431-440, 2020.

*Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 1. 2025. (61-88)*

Ferdowsi University of Mashhad

**Journal of Metallurgical and Materials Engineering**

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

# Investigation of Nitinol Alloys in Orthodontic Wires: Properties, Applications, and Mechanisms

Research Article

Seyed Mohammadreza Seyedi Golmahaleh[1], Soroush Parvizi[2], Zahra Alirezaei[3]

*DOI: 10.22067/jmme.2025.91160.1171*

## 1- Introduction

Nitinol (NiTi) alloy has gained significant attention in medical and engineering fields due to its unique properties, such as shape memory effect, superelasticity, corrosion resistance, and high biocompatibility. One of the most important applications of this alloy is in the manufacturing of orthodontic wires, which enhance the treatment process by applying a constant and low force. However, challenges such as nickel ion release, optimization of production processes, and control of chemical composition remain topics of discussion and investigation. This study evaluates the effects of production processes, heat treatments, and coating techniques on the mechanical properties, corrosion resistance, and biocompatibility of Nitinol wires.

## 2-Manufacturing Processes and Optimization of Mechanical Properties

The start and finish temperatures of phase transformation depend highly on the alloy composition. As shown in Figure (1), reducing the nickel content significantly increases the martensitic transformation temperature. The production of Nitinol is a complex and challenging process due to the need for precise composition control and the high reactivity of titanium. The three primary methods for producing Nitinol alloys include vacuum induction melting (VIM), arc melting, and powder metallurgy. In the vacuum induction melting process, raw materials are melted in a graphite crucible under a vacuum or an inert gas atmosphere, ensuring uniform composition through the application of a magnetic field. In the arc melting method, a Nitinol electrode is melted under vacuum, resulting in a final ingot with minimal impurities. Powder metallurgy involves compacting and sintering Nitinol powders at high temperatures, allowing for the production of complex-shaped components. The advantages and limitations of conventional powder metallurgy methods are summarized in Table 1. Additionally, additive manufacturing techniques such as selective laser sintering (SLS) and electron beam melting (EBM) enable the fabrication of Nitinol components with high precision and optimized structures. These methods reduce porosity, improve mechanical properties, and extend the service life of Nitinol parts. Heat treatment and aging at 400 to 450°C for 20 to 60 minutes enhance the superelastic behavior and increase the mechanical strength of Nitinol wires.

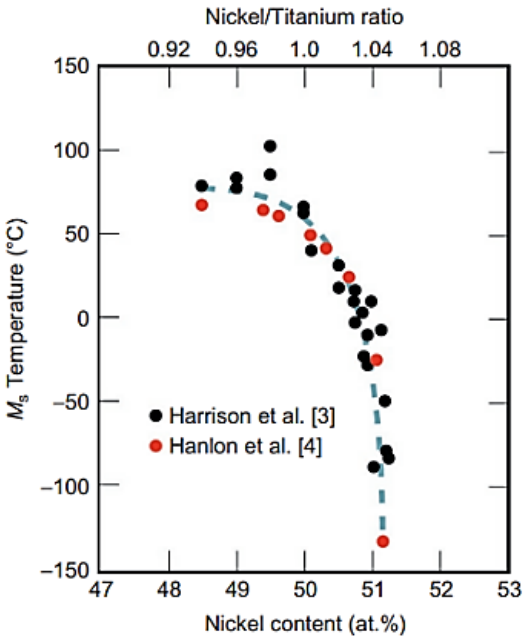



**Figure 1: Dependence of martensite onset temperature on nickel content.**

*Manuscript received December 9, 2024, Revised January 15, 2025, Accepted March 17, 2025.

[1] M.Sc. student, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

[2] Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran. **Email:** parvizi@sru.ac.ir

[3] M.Sc. graduate, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran.

**Table 1: Advantages and Limitations of Conventional Powder Metallurgy Processes**

| PM Process | Advantages | Limitations |
|---|---|---|
| CS | Low cost, good dimensional accuracy, high production rate, availability of a wide range of materials | Products contain a high amount of porosity (up to 40%), low control over pore size and amount, potential formation of secondary pores |
| SHS | Low energy requirement, simple process and equipment, higher product purity, low cost | Products have high porosity (up to 69%), incomplete reaction due to short formation time and high temperature, potential formation of secondary phases |
| SPS | Low sintering temperature and short processing time, prevention of undesirable product formation, high energy efficiency, precise heat control, uniform sintering | Requires expensive DC materials, suitable for simple-shaped samples |
| HIP | Dense products with no pores, good mechanical properties, proper control over pore size, low-temperature sintering, nearly complete reaction in a short time | Inert gas may create up to 40% porosity, potential formation of secondary phases, expensive equipment, low production rate |
| MIM | Good shape complexity, high production rate, mechanical properties close to wrought materials, proper dimensional control | Residual porosity, high sintering temperature, potential for high impurity content, expensive tooling, size limitations for components |

**Table 2: Recent Studies on Nitinol Coatings for Orthodontic Applications**

| Coating Material | Study Conditions | Effect on Nitinol Corrosion | Other Effects |
|---|---|---|---|
| Al-SiO□ | Artificial saliva | Reduction of Icorr from 23.72 to 1.72 μA/cm² | Wear resistance |
| Ni-Ti-Cr | Artificial saliva | Reduction of Ecorr | - |
| Epoxy | Artificial saliva | Reduction of Ecorr-Epoxy Artificial saliva reduction of nickel release from 8.36 mg/L to 0.57 mg/L | - |
| Ni-P | Artificial saliva | Reduction in nickel ion release | - |
| Ni-P-NiTi | Artificial saliva | 1.5 times more protective than Ni-P | Wear resistance |

## 3-Biocompatibility and Corrosion Resistance

The biocompatibility of Nitinol alloys depends on their chemical composition, processing methods, and environmental conditions. The nickel content in this alloy can, under certain conditions, be released, leading to hypersensitivity or toxicity. Therefore, improving corrosion resistance through coating techniques and surface modifications is essential. Nitinol alloys naturally form a protective oxide layer (TiO□), which prevents corrosion and nickel ion release. However, in acidic environments or at high temperatures, this layer may degrade. Studies have shown that applying coatings such as Ni-P, titanium nitride (TiN), and biocompatible ceramics on the surface of Nitinol wires enhances their corrosion resistance and biocompatibility. The use of these coatings has been found to reduce nickel release by up to 80% and improve the durability of orthodontic wires in the oral environment. Table 2 presents recent research on Nitinol coatings suitable for orthodontic applications. Additionally, the effects of parameters such as pH and oral temperature on the corrosion resistance of Nitinol have been investigated. Results indicate that a decrease in pH (due to the consumption of acidic foods) and an increase in temperature can accelerate the corrosion rate. Therefore, selecting appropriate coatings and controlling the alloy composition play a crucial role in increasing the lifespan and safety of orthodontic wires.

## 4-Force-Bending Behavior of Orthodontic Wires

The force-bending behavior of Nitinol orthodontic wires is a critical factor influencing their therapeutic performance. This behavior is affected by various factors, including alloy type, heat treatment, friction between the wire and brackets, and the extent of elastic deformation. Three-point bending tests have demonstrated that Nitinol wires with a circular cross-section exert less force compared to rectangular wires, making them more suitable for the initial stages of treatment. The optimal force for tooth movement ranges between 0.1 and 0.5 N, which is necessary to prevent damage to oral tissues. One challenge in this context is the effect of friction between the wire and brackets on the force-bending behavior. As shown in Figure (2), if the friction component is strong enough, it can transform the typical constant force behavior of superelastic archwires into a force gradient. This indicates that as the tooth moves, the force is no longer generated at a constant level, potentially reducing the effectiveness of the applied force and increasing treatment duration. Research has shown that using surface coatings such as titanium nitride or biocompatible polymers can reduce friction and improve treatment performance. Furthermore, temperature variations in the oral environment influence the superelastic properties of Nitinol wires, such that an increase in temperature may reduce the recovery force and alter bending behavior. Therefore, selecting a suitable

alloy with a controlled transformation temperature is crucial for maintaining the optimal performance of orthodontic wires.

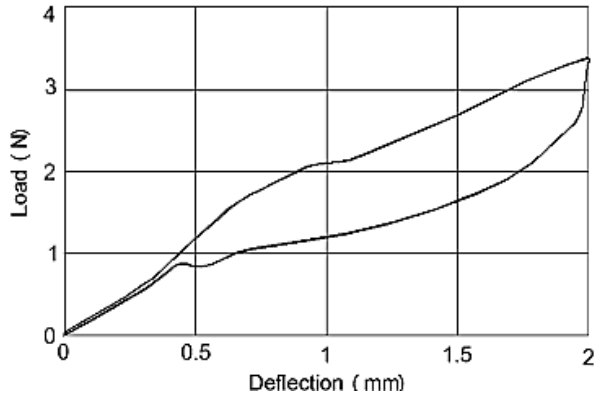



**Figure 2: Effect of friction on the force-deflection diagram of an arch wire.**

**5-Conclusion**

Studies have shown that precise control of chemical composition and heat treatment can enhance the mechanical properties of Nitinol wires. Additionally, surface coating plays a crucial role in improving corrosion resistance and reducing nickel ion release. Furthermore, investigations into the force-bending behavior of orthodontic wires have demonstrated that friction and the applied force on brackets have a direct impact on the treatment process. Therefore, optimizing wire design by reducing friction while maintaining appropriate force levels can enhance orthodontic treatment performance. Finally, with the advancement of new technologies in the manufacturing and coating of Nitinol alloys, optimizing these processes can significantly contribute to increasing the service life and improving the performance of this alloy in medical and dental applications.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۱، ۱۴۰۴. (۸۸-۶۱)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

# بررسی آلیاژهای نایتینول در سیم‌های ارتودنسی: خواص، کاربرد و سازوکار*

**مقاله پژوهشی**

سید محمدرضا سیدی گل‌محله[۱] سروش پرویزی[۲] زهرا علیرضایی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.91160.1171

**چکیده** *نایتینول (NiTi)، به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی چون حافظه شکلی، مقاومت به خستگی و زیست‌سازگاری بالا، در حوزه‌های پزشکی و مهندسی بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌است. از مهم‌ترین کاربردهای این آلیاژ در ساخت سیم‌های ارتودنسی است که به دلیل توانایی اعمال نیروی ثابت و کم‌فشار، موجب بهبود روند درمان و کاهش زمان درمان می‌شود. با این حال، چالش‌های متعددی از جمله آزادسازی یون‌های نیکل و تأثیر آن بر زیست‌سازگاری، کنترل ترکیب شیمیایی و بهینه‌سازی فرآیندهای تولید، همچنان نیازمند بررسی‌های عمیق‌تر هستند. در این پژوهش، تأثیر فرآیندهای تولید از جمله ذوب القایی و متالورژی پودر بر خواص مکانیکی و فازی سیم‌های نایتینول بررسی شده است. همچنین، نقش عملیات حرارتی و پیرسازی بر اصلاح ساختاری و بهبود خاصیت فوق‌الاستیک این آلیاژ تحلیل شده است. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که با کنترل دقیق ترکیب شیمیایی و جلوگیری از اکسیداسیون تیتانیوم در مراحل تولید، می‌توان خواص عملکردی نایتینول را بهینه‌سازی کرد. علاوه بر این، استفاده از پوشش‌های محافظ مانند Ni-P-NiTi نقش بسزایی در کاهش آزادسازی یون‌های نیکل و افزایش مقاومت به خوردگی این آلیاژ دارد. نتایج حاصل از بررسی نیروی بازگشتی سیم‌های نایتینول نشان می‌دهد که پیرسازی در دمای ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت کمتر از ۶۰ دقیقه، خاصیت فوق‌الاستیک را بهبود داده و استحکام مکانیکی را افزایش می‌دهد. در نهایت، تأثیر عوامل محیطی مانند pH و دما بر مقاومت به خوردگی این آلیاژ مورد بررسی قرار گرفته و مطابق نتایج اعمال پوشش‌های سطحی می‌تواند نرخ خوردگی را به‌طور قابل‌توجهی کاهش دهد.*

**واژه های کلیدی** نایتینول، حافظه شکلی، خاصیت فوق‌الاستیک، زیست‌سازگاری، مقاومت به خوردگی، عملیات حرارتی، پوشش‌دهی.

## Investigation of Nitinol Alloys in Orthodontic Wires: Properties, Applications, and Mechanisms

Seyed Mohammadreza Seyedi Golmahaleh Soroush Parvizi Zahra Alirezaei

**Abstract** *Nitinol (NiTi), due to its unique properties such as shape memory effect, fatigue resistance, and high biocompatibility, has been extensively used in medical and engineering fields. One of the most significant applications of this alloy is in the production of orthodontic wires, which, due to their ability to apply constant and low-force pressure, enhance the treatment process and reduce its duration. However, several challenges, including nickel ion release and its impact on biocompatibility, chemical composition control, and manufacturing process optimization, still require further investigation. This study examines the effects of manufacturing processes, including induction melting and powder metallurgy, on the mechanical and phase properties of Nitinol wires. Additionally, the role of heat treatment and aging in structural modification and improvement of the superelastic property of this alloy has been analyzed. The investigations indicate that by precisely controlling the chemical composition and preventing titanium oxidation during production, the functional properties of Nitinol can be optimized. Furthermore, the application of protective coatings such as Ni-P-NiTi plays a significant role in reducing nickel ion release and increasing the corrosion resistance of this alloy. The results obtained from the evaluation of the restoring force of Nitinol wires indicate that aging at a temperature range of 400 to 450°C for less than 60 minutes improves superelasticity and enhances mechanical strength. Finally, the influence of environmental factors such as pH and temperature on the corrosion resistance of this alloy has been examined, and the results suggest that applying surface coatings can significantly reduce the corrosion rate.*

**Keywords** Nitinol, shape memory, Superelasticity, Biocompatibility, Corrosion resistance, Heat treatment, Coating.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۴/۲۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۱۱/۲۴می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

**Email**: parvizi@sru.ac.ir

(۳) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

**مقدمه**

آلیاژهای نایتینول (NiTi) به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی مانند، استحکام مکانیکی بالا، زیست‌سازگاری خوب و مقاومت عالی در برابر خوردگی، به طور گسترده‌ای در ساخت سیم‌های ارتودنسی مورد استفاده قرار می‌گیرند [1]. نایتینول، آلیاژی از ترکیب نیکل و تیتانیوم با نسبت‌های اتمی بین Ti–۵۰Ni تا Ti–۵۰/۵Ni است، که می‌تواند سه فاز مختلف آستنیت مکعبی مرکزپر، مارتنزیت مونوکلینیک و مارتنزیت رومبوهدرال تشکیل دهد. دمای استحاله آستنیت به مارتنزیت و بالعکس، به شدت تحت تأثیر ترکیب شیمیایی آلیاژ نایتینول قرار دارد که از عوامل اصلی در تعیین رفتار و خواص این آلیاژ است. اگر دمای استحاله آستنیتی در آلیاژهای حافظه‌دار کمتر از دمای بدن انسان (۳۰ تا ۳۷ درجه سانتی‌گراد) باشد، این آلیاژ در فاز آستنیت باقی می‌ماند و تحت تنش، خاصیت فوق‌الاستیکی از خود نشان می‌دهد. در این حالت، آلیاژ قادر است تحت بارگذاری، طول خود را ۶ تا ۸ درصد بیشتر از حالت اولیه افزایش دهد و به محض برداشتن بار، به طول اولیه خود بازگردد. این ویژگی منحصر به فرد، نایتینول را به یک گزینه مناسب برای استفاده در سیم‌های ارتودنسی تبدیل کرده است [2,3]. استحاله فازی در نایتینول، مشابه با فلزات و آلیاژهای آلوتروپیک دیگر، می‌تواند به صورت حرارتی (از طریق گرم یا سرد کردن) یا مکانیکی (از طریق بارگذاری یا تخلیه بار) رخ دهد. در ارتودنسی، استحاله فازی عمدتا به صورت مکانیکی اتفاق می‌افتد؛ بنابراین، برای بررسی عملکرد سیم‌های کمانی، می‌توان از تست‌های کشش و فشار در دماهای پایان آستنیتی شدن (Af) و بالاترین دمای تبدیل مارتنزیت ناشی از تنش (Mf) استفاده کرد [4]. یک ماکزیمم یا قله (peak) تنش در اثر تبدیل آستنیت به مارتنزیت ایجاد می‌شود که آزادسازی این تنش با تبدیل مجدد مارتنزیت به آستنیت عامل اصلی حرکت و تراز کردن دندان‌ها در ارتودنسی است [5].

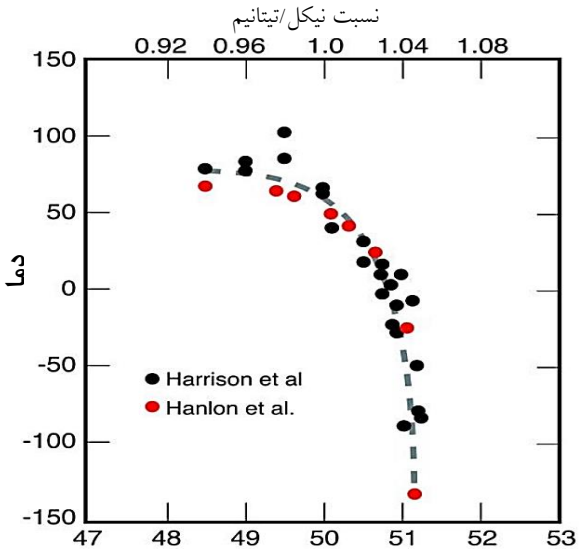
یکی از چالش‌های مهم در استفاده از نایتینول، آزادسازی یون‌های نیکل سمی است که می‌تواند بر زیست‌سازگاری آن تأثیر بگذارد. تحقیقات نشان داده که غلظت یون‌های نیکل آزادشده در محیط‌های خورنده دهان، از ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر متغیر است و این مقدار از نیکل ممکن است در طولانی مدت مشکلات حساسیتی یا سمیت ایجاد کند [1]. به منظور کاهش این اثرات، استفاده از پوشش‌های محافظ مانند Ni-P و Ni-P-NiTi می‌تواند میزان آزادسازی یون‌های نیکل را تا ۸۰ درصد کاهش دهد. علاوه بر این، مقاومت به خوردگی این آلیاژ در محیط‌هایی با pH متغیر (بین ۳ تا ۷) نشان می‌دهد که تحت شرایط خاص، نایتینول مقاومت بهتری نسبت به فولاد ضدزنگ دارد. تست خمش و بررسی نیروی بهینه، یکی از روش‌های کلیدی برای ارزیابی خواص مکانیکی سیم‌های نایتینول در کاربردهای ارتودنسی است. در تست خمش سه‌نقطه‌ای، سیم تحت نیروی عمودی قرار می‌گیرد و میزان خمش و بازگشت نیرو اندازه‌گیری می‌شود. این آزمایش نشان داده که نیروی بهینه برای حرکت دندان‌ها در محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ نیوتن است، زیرا این نیرو ضمن کاهش آسیب به بافت‌ها، کارایی ارتودنسی را افزایش می‌دهد. با این حال، اصطکاک ایجاد شده بین سیم‌های کمانی و براکت‌های ارتودنسی می‌تواند رفتار نیرو–خمش را تغییر دهد. اصطکاک بالا باعث ایجاد شیب در نمودار نیروی آزاد شده می‌شود و از ثابت ماندن نیرو جلوگیری می‌کند، که این مسئله روند درمان را طولانی‌تر کرده و کیفیت آن را کاهش می‌دهد. استفاده از سیم‌های دایره‌ای در مراحل اولیه درمان و توجه به جنس و سطح سیم‌ها، از جمله راهکارهای کاهش اثرات نامطلوب اصطکاک است [6]. در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای برای اصلاح ساختاری و افزایش طول عمر و کارایی سیم‌های ارتودنسی نایتینولی معطوف شده است. عملیات حرارتی نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی و تنظیم رفتار استحاله‌ای آلیاژ نایتینول دارد. فرآیند پیرسازی در دماهای ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های کمتر از ۶۰ دقیقه، با تشکیل رسوبات غنی از نیکل مانند $Ni_4Ti_3$، موجب بهبود خاصیت فوق‌الاستیک و افزایش استحکام مکانیکی سیم‌های ارتودنسی می‌شود. این رسوبات به عنوان موانع حرکت نابه‌جایی عمل کرده و رشد صفحات مارتنزیتی را کنترل می‌کنند. همچنین عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲۰ دقیقه صفحات مارتنزیتی تثبیت‌شده را به فاز آستنیتی باز می‌گرداند و خاصیت فوق‌الاستیک را احیا می‌کند. با این حال، افزایش بیش از حد دما یا زمان عملیات می‌تواند باعث رسوب‌گذاری بیش‌ازحد یا تشکیل فازهای ثانویه مانند $Ti_2Ni$ شود که خواص مکانیکی و فوق‌الاستیک سیم را کاهش می‌دهد. بنابراین، تنظیم دقیق شرایط عملیات حرارتی برای بهینه‌سازی عملکرد سیم‌های نایتینول ضروری است [7,8].

با توجه به اهمیت آلیاژ نایتینول در کاربردهای ارتودنسی و

ویژگی‌های خاص آن، این مقاله یک بررسی جامع از فرآیندهای ساخت، خواص سوپر الاستیسیته، زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی آلیاژ نایتینول است. همچنین تأثیر عوامل مختلف مانند دما، pH و پوشش‌دهی بر ویژگی‌های این آلیاژ و عملکرد سیم‌های ارتودنسی مورد بررسی قرار گرفته است.

## فرآیندهای ساخت آلیاژ نایتینول

دمای شروع و پایان تبدیل فاز به شدت به ترکیب آلیاژ بستگی دارد، به طوری که کوچک‌ترین نوسان در ترکیب می‌تواند به طور قابل‌توجهی دمای استحاله را تغییر دهد. دمای شروع مارتنزیت (Ms) به‌طور تجربی وابسته به ترکیب آلیاژ است. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، کاهش محتوای نیکل منجر به افزایش قابل‌توجهی در دمای استحاله مارتنزیتی می‌شود [9]. این موضوع مشکلات خاصی در استفاده از نایتینول ایجاد کرده و نیازمند کنترل دقیق ترکیب محصول نهایی است [10].




شکل ۱ وابستگی دمای شروع مارتنزیت به محتوای نیکل [9]

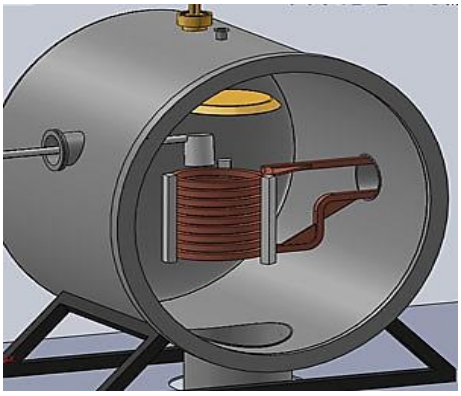
## فرآیندهای ریخته‌گری

در فرایند ریخته‌گری آلیاژهای حافظه‌شکلی (SMAs) از روش‌های ذوب قوسی (Arc Melting) یا ذوب القایی (Induction Melting) استفاده می‌شود و نمونه پس از ریخته‌گری، تحت فرآیندهای کار گرم و ماشین‌کاری قرار می‌گیرد تا به شکل نهایی درآید. برای جلوگیری از آلودگی در حین ذوب، این فرآیندها معمولا در اتمسفر گاز بی‌اثر انجام می‌شوند. همچنین، استفاده از مواد اولیه خالص برای دستیابی به ترکیب یکنواخت و خواص همگن در آلیاژ ضروری است. دو روش اصلی برای ذوب این آلیاژها عبارت‌اند از ذوب القایی تحت خلأ (VIM - Vacuum Induction Melting) و ذوب قوسی تحت خلأ (VAR - Vacuum Arc Remelting) هزینه تولید در هر دو روش مشابه است و هر دو روش مواد اولیه مناسبی برای الزامات امروزی تجهیزات پزشکی فراهم می‌کنند [11]. شکل(۲) شماتیکی از دو روش فوق را نشان می‌دهد [12,13]. در روش ذوب القایی در خلأ مواد خام (تیتانیوم و نیکل) در یک بوته گرافیتی تحت خلأ یا اتمسفر گاز خنثی ذوب می‌شوند. در این فرایند، در این فرآیند، میدان مغناطیسی متناوب تولیدشده توسط کویل القایی، جریان‌های گردابی الکتریکی را در بوته و فلزات القا می‌کند. این نیروهای الکترودینامیکی باعث ایجاد حرکت در مذاب شده و با همزدن آن، ترکیب شیمیایی را یکنواخت و خواص متالورژیکی را بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، در فرآیند ذوب القایی در خلأ، مذاب NiTi قادر است کربن را حل کرده و ذرات TiC در حین جامدسازی تشکیل می‌شوند. این امر غلظت نیکل در آلیاژ NiTi را افزایش داده و دمای انتقال فاز را کاهش می‌دهد. محتوای کربن در شمش تحت شرایط مناسب بین ppm 200 تا 500 ppm است که تأثیری بر ویژگی‌های حافظه شکلی آلیاژ ندارد. یکی دیگر از مزایای این روش، قابلیت کنترل دقیق ترکیب شیمیایی است. در صورت انجام دقیق عملیات، دمای Ms شمش می‌تواند با دقت ±۵ درجه سانتی‌گراد کنترل شود. سایر مواد بوته‌ای ممکن است مشکلاتی مانند حساسیت به ترک‌خوردگی حرارتی، قیمت بالاتر و ناپایداری ترمودینامیکی به دلیل تکامل اکسیژن داشته باشند [13].

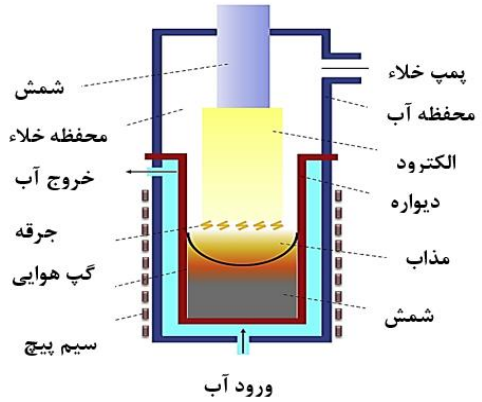
در مقابل، فرایند ذوب قوسی تحت خلأ نیازی به استفاده از بوته ندارد و محصولی با خلوص بسیار بالا تولید می‌کند. این روش دیگر نیازی به بوته ندارد و همچنین بازدهی خلوص بسیار بالا و همگنی شیمیایی از طریق چندین چرخه ذوب را فراهم می‌کند. در روش ذوب قوسی تحت خلأ، سیستم گرمایشی به دو

نوع تقسیم می‌شود. در نوع اول از یک الکترود غیرمصرفی برای ایجاد قوس الکتریکی استفاده می‌شود که به دلیل انعطاف‌پذیری در پردازش طیف گسترده‌ای از آلیاژها، در آزمایشگاه‌ها ترجیح داده می‌شود. در این روش، مواد خام روی یک قالب مسی نصب شده و با قوس آرگون از یک الکترود تنگستنی حرارت داده می‌شوند. هنگام ذوب، آلیاژ به دلیل کشش سطحی به شکل دکمه‌ای درمی‌آید و برای دستیابی به ترکیب یکنواخت، معمولا چندین بار مجددا ذوب می‌شود. در نوع دوم، از یک الکترود مصرفی که خود شامل مواد خام مورد ذوب است، استفاده می‌شود. این الکترود هم‌زمان به‌عنوان منبع گرما و تأمین‌کننده مواد عمل می‌کند. با اعمال قوس آرگون، الکترود گرم شده و آلیاژ مذاب به داخل قالب ریخته و یک شمش استوانه‌ای تشکیل می‌دهد. این روش از نظر بهره‌وری بالاتر از نوع اول بوده و برای تولید آلیاژهای NiTi با کیفیت بالا مناسب است، مشروط بر اینکه تعداد چرخه‌های ذوب، همگنی شمش و جلوگیری از جذب اکسیژن به‌دقت کنترل شوند. یکی از چالش‌های ذوب چندباره در این روش، افزایش غلظت کربن و اکسیژن است که در صورت نشتی در خلأ رخ می‌دهد. اکسیژن به‌ویژه در چنین شرایطی به‌راحتی جذب شده و منجر به تشکیل فازهای غنی از اکسیژن و کربن می‌شود. این مسئله باعث کاهش میزان Ti در آلیاژ شده و در نتیجه دماهای انتقال فاز را کاهش می‌دهد که می‌تواند بر عملکرد آلیاژ تأثیر منفی بگذارد [14].

در کنار روش‌های مرسوم ذوب القایی تحت خلأ و ذوب قوسی تحت خلأ، روش ذوب پرتوی الکترونی (EBM - Electron Beam Melting) نیز می‌تواند برای تولید آلیاژهای نایتینول استفاده شود. در این روش، ذوب در یک بوته مسی خنک‌شونده با آب و تحت خلأ بالا (فشار کمتر از $10^{-2}$ پاسکال) انجام می‌شود، که باعث کاهش میزان آلودگی کربنی و اکسیژنی می‌شود. این حال، این فرآیند با چالش‌هایی همراه است، از جمله کنترل دشوار ترکیب شیمیایی به دلیل تبخیر برخی عناصر در فشار بالا و عدم یکنواختی ترکیب شیمیایی در سراسر شمش به دلیل انجماد یک‌جهته از پایین به بالا. با این وجود، روش پرتو الکترونی برای تولید آلیاژهای NiTi که نیاز به کنترل دقیق دماهای تحول فازی ندارند، گزینه‌ای مناسب محسوب می‌شود [15].



(الف)




(ب)

شکل ۲ نمایی از روش‌های: (الف)کوره ذوب القایی در خلاء [12]، (ب) کوره قوسی ذوب مجدد در خلاء [13]

## فرآیندهای متالورژی پودر

پودرهای فلزی از طریق فرآیندهای انجماد سریع مانند اتمیزه‌سازی گازی یا الکترود چرخان تولید می‌شوند. پودرهای اتمیزه‌شده با گاز معمولا شکل کروی دارند و برای تبدیل آن‌ها به قطعات نهایی، نیاز به فرآیندهای فشرده‌سازی مانند پرس ایزواستاتیک گرم (HIP-Hot Isostatic Pressing) یا قالب‌گیری تزریقی فلز (MIM-Metal Injection molding) است. متالورژی پودر این امکان را فراهم می‌کند که ترکیب‌های آلیاژی با درصدهای بالاتر تولید شوند، بدون اینکه مشکلاتی مانند جدایش شیمیایی ایجاد شود. این روش ساختاری یکنواخت و همگن ایجاد کرده و در نتیجه خواص مکانیکی و فیزیکی ایزوتروپیک را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، بهبود خواص مکانیکی در این روش باعث افزایش طول عمر قطعات شده و یا امکان استفاده از مواد با گرید پایین‌تر را در کاربردهای حساس فراهم می‌کند. افزایش داکتیلیته در فرایند متالورژی پودر امکان اجرای

فرآیندهایی مانند آهنگری، نورد، اکستروژن و سایر فرآیندهای کار گرم را فراهم می‌سازد. همچنین، ماشین‌کاری آسان‌تر به دلیل ریزساختار یکنواخت و ریزدانه یکی دیگر از مزایای این روش است. از آنجا که آلیاژ نایتینول دارای قابلیت ماشین‌کاری محدودی است، روش‌های ساخت نزدیک به شکل نهایی در تولید آن ترجیح داده می‌شوند.

فرآیند متالورژی پودر به دلیل توانایی آن در تولید قطعات نیمه‌ساخته و شکل‌نهایی، گزینه‌ای مناسب برای تولید صنعتی نایتینول محسوب می‌شود. علاوه بر این، استفاده از این روش موجب صرفه‌جویی در مصرف مواد، کاهش انرژی مصرفی، امکان اتوماسیون فرآیند و کنترل دقیق ترکیب شیمیایی می‌شود. در عین حال، این روش مشکلات ناشی از فرآیندهای ذوب مانند جدایش شیمیایی را از بین می‌برد و کیفیت نهایی محصول را بهبود می‌بخشد [15]. فرآیندهای تولید نایتینول بر پایه پودر به دو دسته اصلی تقسیم شده‌اند: فرآیندهای متالورژی پودر مرسوم (Conventional Powder Metallurgy) و فرآیندهای ساخت افزایشی (AM-Additive Manufacturing) [16].

## فرآیندهای متالورژی پودر مرسوم

پنج روش اصلی برای تولید آلیاژهای متراکم و متخلخل نایتینول از پودرهای اولیه و پیش‌آلیاژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها شامل تف‌جوشی متداول (CS-Conventional Sintering)(CS) ، سنتز خود انتشاری با دمای بالا (SHS-Self-propagating High-temperature Synthesis) (SHS)، پرس ایزواستاتیک گرم(HIP)، تف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای (SPS-Spark Plasma Sintering) (SPS) و قالب‌گیری تزریقی فلز (MIM) هستند. تف‌جوشی متداول از ساده‌ترین روش‌های متالورژی پودر است. در این روش، نمونه‌ها تحت گرمادهی طولانی‌مدت قرار می‌گیرند، اما کنترل دقیق شکل و اندازه حفرات امکان‌پذیر نیست. ساختار متخلخل حاصل در این روش معمولا دارای اندازه‌های کوچک و شکل‌های نامنظم است. با این روش می‌توان حداکثر ۴۰ درصد تخلخل ایجاد کرد. یکی دیگر از روش‌ها سنتز خود احتراقی است که یک فرآیند احتراق گرمایی محسوب می‌شود، در این روش، واکنش از یک انتهای نمونه آغاز شده و به‌صورت خودپایدار در سراسر آن گسترش می‌یابد و واکنش بین نیکل و تیتانیوم به دلیل گرمای تولید شده ادامه پیدا می‌کند. یکی از چالش‌های اصلی این روش، عدم کنترل دقیق فازهای بین‌فلزی است. تخلخل محصول در این روش به تخلخل اولیه مواد خام، شرایط سنتز مانند تغییر حجم مولی، شیب حرارتی جبهه احتراق و گازهای ایجاد شده در اثر حذف ناخالصی‌های فرار بستگی دارد. با کنترل دما و افزودن مواد رقیق‌کننده، امکان تغییر اندازه و توزیع حفرات وجود دارد. با این حال، فازهای بین‌فلزی مانند $Ni_2Ti$، $Ni_3Ti$ و $Ni_4Ti_3$ معمولا در ساختار نهایی حضور دارند که باعث شکنندگی آلیاژ می‌شوند. در روش سنتز خود احتراقی می‌توان تخلخل‌هایی بیش از ۵۰ درصد ایجاد کرد. این روش نیاز به پیش‌گرم کردن نمونه‌ها دارد، زیرا گرمای تولیدشده در واکنش بین نیکل و تیتانیوم کافی نیست تا احتراق خودپایدار شود. پیش‌گرم کردن بیش از حد می‌تواند باعث ایجاد ساختار متخلخل ناهمسانگرد شود. فرآیند سنتز خود احتراقی به دو شیوه مختلف انجام شود که هر یک تأثیر مستقیمی بر ریزساختار نهایی و خواص مکانیکی آلیاژ دارند.

۱. احتراق نقطه‌ای که واکنش از یک نقطه آغاز شده و در سراسر نمونه گسترش می‌یابد.

۲. احتراق حجمی که کل نمونه تا دمای واکنش گرم شده و سپس واکنش به‌طور همزمان در کل حجم نمونه اتفاق می‌افتد.

در مقایسه با روش‌های سنتی احتراق فلزات، دمای احتراق در سنتز خودانتشاری برای نایتینول نسبتا پایین بوده و در محدوده ۸۷۰ تا ۱۰۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد، که کمتر از نقطه ذوب نیکل و تیتانیوم است. کنترل دقیق فاز پیش‌گرم و استفاده از منابع گرمایی خارجی مانند لیزر می‌تواند بهبود یکنواختی ساختار محصول، کاهش نواقص متالورژیکی و کنترل بهتر ترکیب فازی را به همراه داشته باشد.

فرآیند پرس ایزواستاتیک گرم یک روش تف‌جوشی تحت فشار است که امکان تولید قطعاتی با چگالی نظری بدون تخلخل را فراهم می‌کند. در آلیاژهای متراکم نایتینول، تحول مارتنزیتی ناشی از تنش به‌طور یکنواخت در سراسر نمونه رخ داده و در داده‌های آزمون کشش، مناطق تحول فازی مشخص قابل مشاهده هستند. در این روش، مخلوط پودرهای فلزی اولیه درون یک محفظه کاملا جوشکاری‌شده و تخلیه‌شده از گاز قرار گرفته و تحت فشار و دمای بالا فشرده می‌شود. گاز آرگون نیز می‌تواند به‌عنوان محیط بی‌اثر مورد استفاده قرار گیرد که با حذف نیاز به محفظه هوابندی‌شده، فرآیند را ساده‌تر می‌کند. در این حالت، گاز آرگون درون پودرهای فلزی به دام افتاده و پس از فرآیندتف‌جوشی، منجر به تشکیل حفرات کروی‌شکل در ساختار

نهایی می‌شود. از مزایای فرآیند پرس ایزواستاتیک گرم می‌توان به زمان کوتاه‌تر انتشار در حالت جامد، کنترل بهتر بر اندازه حفرات و امکان تولید قطعات با اشکال مختلف است. در مقایسه با روش سنتز خود احتراقی، این روش کنترل‌پذیرتر و پایدارتر بوده و قابلیت تولید ناتینول متخلخل با تخلخل‌های نزدیک به کروی (۴۰-۳۰ درصد) را فراهم می‌کند.

فرآیندتف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای که با نام تف‌جوشی با جریان الکتریکی پالسی (Pulsed Electric Current –PECS Sintering) نیز شناخته می‌شود، یک روش پیشرفته برای تولید قطعات متخلخل نایتینول از پودرهای پیش‌آلیاژی است. در این روش، پودرهای پیش‌آلیاژی درون یک قالب گرافیتی قرار داده شده و تحت فشار قرار می‌گیرند. سپس یک جریان الکتریکی پالسی قوی به نمونه اعمال می‌شود که باعث اتصال ذرات در دماهای نسبتا پایین و در مدت‌زمان کوتاه است. تخلیه جرقه‌ای باعث خالص‌سازی سطح ذرات و بهبود کیفیت نهایی محصول سینترشده می‌شود. این روش سرعت بالاتری نسبت به سایر روش‌ها دارد و می‌تواند قطعاتی با کیفیت سطحی و استحکام بالا تولید کند.

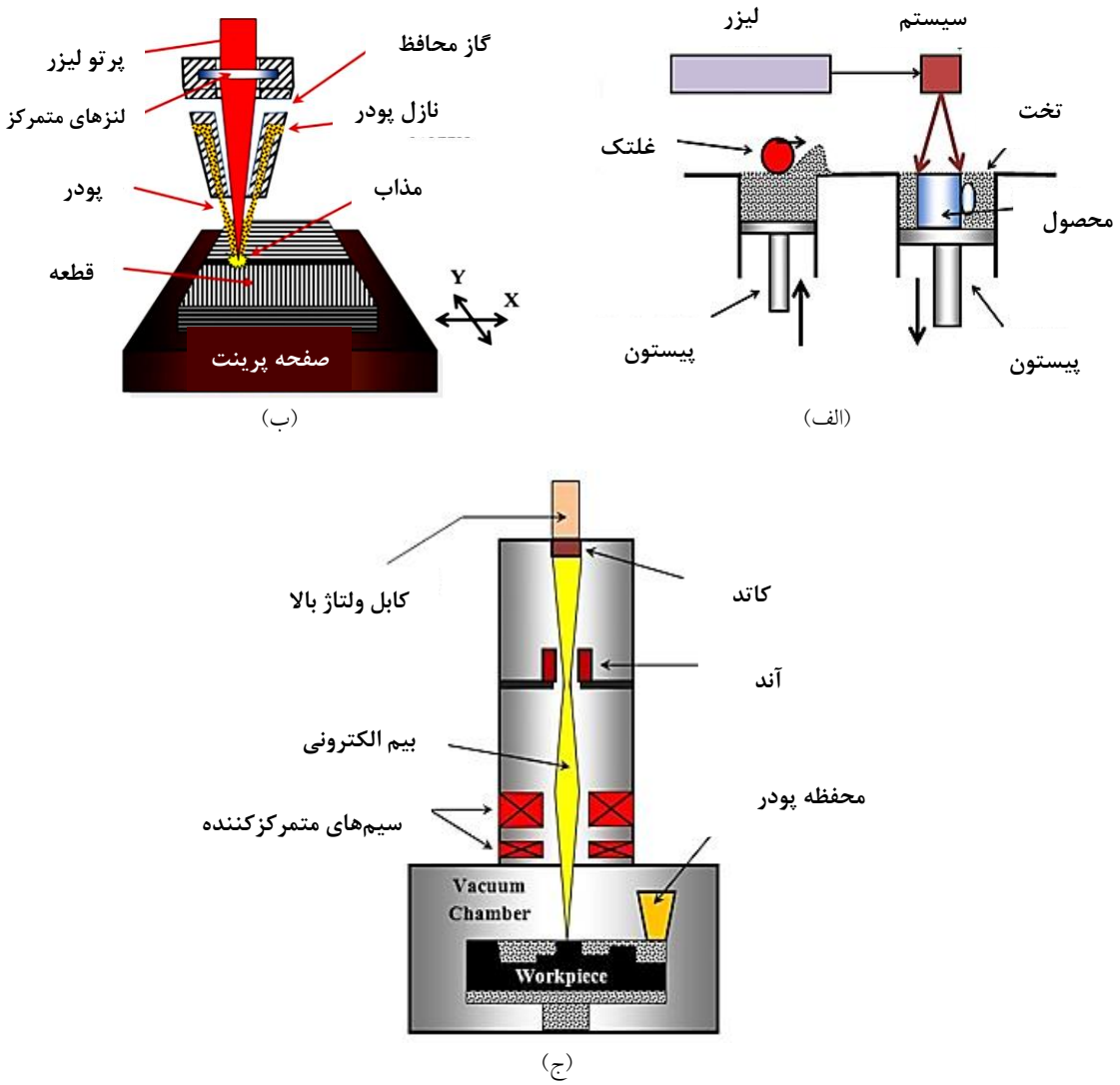
از دیگر فرایندهای متالورژی پودر روش قالب‌گیری تزریقی فلز است. این روش مشابه قالب‌گیری تزریقی پلاستیک‌ها عمل می‌کند و برای تولید انبوه قطعات کوچک و پیچیده (معمولا زیر ۴۰۰ میکرون) با هزینه کم مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش علاوه بر آلیاژهای فلزی، برای تولید قطعات سرامیکی و کامپوزیتی نیز کاربرد دارد. این فرایند شامل چهار مرحله اصلی است:

۱. تهیه خوراک اولیه (مخلوط پودر آلیاژ و ماده چسباننده)
۲. قالب‌گیری تزریقی
۳. حذف چسباننده
۴. تفجوشی در دمای بالا حدود ۱۲۰۰ °C

برای دستیابی به نتایج مطلوب، هر مرحله باید بهینه‌سازی شود. در مرحله قالب‌گیری، دما و فشار مواد تزریق‌شده و طراحی صحیح قالب تأثیر قابل‌توجهی بر کیفیت نهایی دارد. حذف چسباننده ابتدا در یک حمام شیمیایی و سپس تحت خلأ و دمای بالا انجام می‌شود. به دلیل فعالیت سینترینگ پایین پودرهای نایتینول و نبود پیش‌فشرده‌سازی، این فرآیند نیازمند دماهای بالایتف‌جوشی است. همچنین، تهیه پودر مناسب از نظر اندازه و ترکیب، و جلوگیری از آلودگی خارجی، برای موفقیت این فرآیند ضروری است. در تولید قطعات نایتینول برای کاربردهای هوافضا و پزشکی، استاندارد ASTM F167 الزام می‌کند که میزان ناخالصی اکسیژن زیر ۳۰۰ ppm باشد. بنابراین، این فرآیندها باید در محیط‌های محافظت‌شده انجام شوند. برای مثال، برای تولید ابزارهای پزشکی، از پودرهای پیش‌آلیاژی نایتینول با قطر کمتر از ۲۱ میکرون استفاده می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که چگالی این محصولات حدود ۹۵ درصد چگالی نظری نایتینول بوده و در حین فرآیند، فازهای ناخالصی غنی از تیتانیوم مانند TiC و $TiO_2$ در زمینه NiTi ظاهر شدند که ترکیب را به نفع فاز غنی از نیکل تغییر دادند. مزایا و محدودیت‌های هر روش به طور خلاصه در جدول (۱) آورده شده است [15].

جدول ۱ مزایا و محدودیت‌های فرآیندهای متالورژی پودر مرسوم [15]

| فرآیند PM | مزایا | محدودیت‌ها |
|---|---|---|
| CS | هزینه کم، دقت ابعادی خوب، نرخ تولید بالا، در دسترس بودن طیف وسیعی از مواد | محصولات حاوی مقدار زیادی حفره (تا ۴۰٪)، کنترل کم بر روی اندازه و مقدار حفره‌ها، احتمال ایجاد حفرات ثانویه |
| SHS | نیاز کم به انرژی، سادگی فرآیند و تجهیزات، خلوص بالاتر محصولات، هزینه کم | محصولات دارای مقدار بالای تخلخل (تا ۶۹٪)، احتمال ناقص بودن واکنش به دلیل زمان کوتاه شکل‌گیری و دمای بالا، احتمال ایجاد فازهای ثانویه |
| SPS | دمای زینترینگ پایین و زمان پردازش کوتاه، جلوگیری از تولید محصولات ناخواسته، بازده انرژی بالا، دقت در کنترل حرارت، یکنواختی زینترینگ | نیاز به مواد DC گران، مناسب برای نمونه‌های با اشکال ساده |
| HIP | محصولات متراکم بدون حفره، خواص مکانیکی خوب، کنترل مناسب روی اندازه حفره، زینترینگ با دمای پایین، واکنش تقریبا کامل با زمان کوتاه | گاز بی‌اثر می‌تواند حفراتی تا ۴۰٪ ایجاد کند، احتمال ایجاد فازهای ثانویه، تجهیزات پرهزینه، نرخ تولید پایین |
| MIM | پیچیدگی شکل خوب، نرخ تولید بالا، محصولات با خواص مکانیکی نزدیک به مواد کار شده، کنترل ابعادی مناسب | محصولات با حفره‌های باقی‌مانده، دمای زینترینگ بالا، احتمال وجود مقدار زیاد ناخالصی، ابزارسازی پرهزینه، محدودیت اندازه قطعه |




شکل ۳ نمایی از روش‌های: (الف) فرآیند SLS [15]، (ب) فرآیند LENS [15]، (ج) فرآیند EBM [15]

## فرآیندهای تولید افزایشی

ساخت افزایشی، که با نام نمونه‌سازی سریع نیز شناخته می‌شود، فرآیندی است که در آن قطعات از طریق افزودن پیوسته لایه‌های مواد شکل می‌گیرند. در این روش، هندسه‌ی دقیق قطعه ابتدا از طریق مدل‌سازی سه‌بعدی تعیین شده و سپس مواد به‌صورت لایه‌لایه ذوب، رسوب‌گذاری و تثبیت می‌شوند تا ساختار نهایی شکل بگیرد. از جمله مزایای ای روش می‌توان به تولید قطعات با هندسه‌های پیچیده بدون نیاز به ابزارهای برشی و قالب‌گیری، کاهش هدررفت مواد و افزایش بهره‌وری، امکان تولید سریع قطعات بدون نیاز به ریخته‌گری یا فورجینگ پرهزینه و صرفه‌جویی در انرژی و هزینه‌های تولید اشاره کرد. روش‌های متعددی در ساخت افزایشی برای تولید قطعات فلزی و آلیاژی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: تف‌جوشی لیزری انتخابی (SLS-Selective Laser Sintering) (SLS)، ذوب لیزری انتخابی (SLM-Selective Laser Melting) (SLM)، شکل‌دهی خالص لیزری (LENS-Laser Engineered Net Shaping) (LENS) و ذوب پرتو الکترونی (EBM-Electron Beam Melting) (EBM).

تفجوشی لیزری انتخابی اولین روش تجاری‌سازی‌شده در ساخت افزایشی است که با استفاده از یک لیزر پرقدرت، ذرات پودر را به یکدیگر متصل کرده و قطعات سه‌بعدی تولید می‌کند. این روش ابتدا برای نمونه‌سازی پلیمری توسعه یافت و سپس به فلزات، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها تعمیم داده شد. این روش

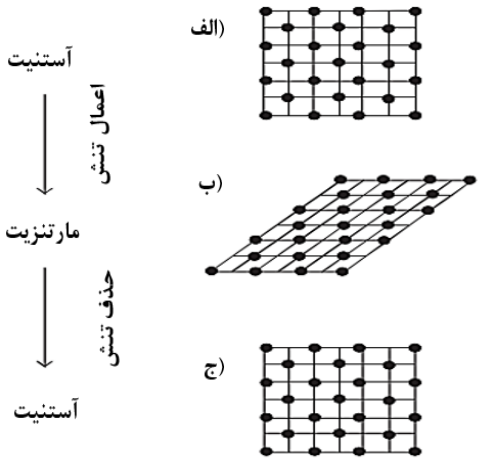
هزینه‌ی بالایی دارد که ناشی از استفاده از لیزر پرقدرت است. همچنین، برای دستیابی به کیفیت سطحی مطلوب، به عملیات تکمیلی مانند ماشین‌کاری یا پولیش‌کاری نیاز دارد. علاوه بر این، پیش‌گرمایش بستر پودر جهت جلوگیری از انقباض حرارتی و تغییر شکل ضروری است. برای کاهش اثر اکسیداسیون نیز از محفظه‌ی حاوی نیتروژن استفاده می‌شود.

در روش ذوب لیزری انتخابی، یک لیزر پرقدرت (معمولا Nd:YAG) یا فیبری برای ذوب کامل پودرهای فلزی و تشکیل قطعات سه‌بعدی استفاده می‌شود. در این روش، دقت بالاتر، خواص مکانیکی بهتر و تولید قطعات متراکم‌تر نسبت به SLS را فراهم می‌کند. از ویژگی‌های مهم این روش امکان ذوب کامل پودرها و تولید قطعات بدون تخلخل، استفاده از الگوهای اسکن متفاوت برای کاهش تنش‌های پسماند، کنترل اثر اکسیژن برای بهبود خواص مکانیکی است.

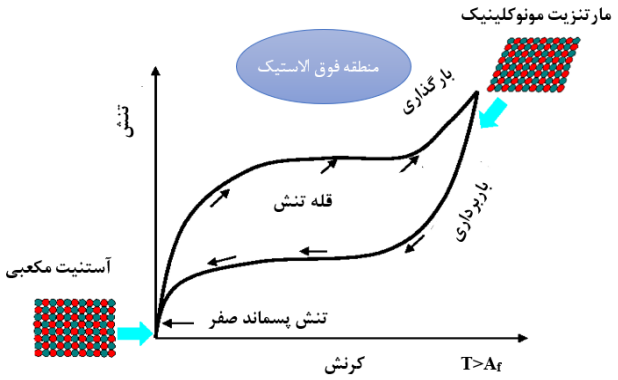
از دیگر روش‌های ساخت افزایشی روش شکلدهی خالص لیزری است. در این روش، پودر فلزی همزمان با ذوب شدن توسط لیزر، تزریق می‌شود. این روش عمدتا برای ساخت قطعات سه‌بعدی در مقیاس صنعتی از فلزات مختلف استفاده می‌شود. از ویژگی‌های مهم این روش، امکان تولید قطعات متراکم یا متخلخل بسته به تنظیمات لیزر، قابلیت کنترل ریزساختار با تنظیم توان لیزر و نرخ اسکن و خواص متالورژیکی و مکانیکی بهتر نسبت به روش‌های سنتی است. در روش شکلدهی خالص لیزری برای تولید نایتینول، قطعات بدون حضور فازهای ناخواسته مانند $Ti_2Ni$، $Ni_4Ti_3$ و $Ni_3Ti$ ساخته شده‌اند. کنترل دقیق انرژی لیزر موجب ایجاد ریزساختارهای دانه‌ای ریزتر شده و در نتیجه، استحکام فشاری محصولات نهایی به محدوده ۸۹۰ تا ۱۰۵۰ MPa افزایش یافته است. در این فرآیند، با استفاده از ذوب لایه‌ای پودر فلزی توسط پرتو الکترونی در شرایط خلأ بالا قطعات را تولید می‌کند. دمای کاری حدود ۱۰۰۰سانتی گراد در محفظه خلأ بالا، کاهش تنش‌های پسماند و تحریفات حرارتی در مقایسه با ذوب لیزر انتخابی، امکان تولید قطعات کاملا متراکم و بدون حفره و بازیافت پودرهای استفاده‌نشده از جمله مزایای مهم این روش هستند [15,17,18]. شکل (۳) نمایی از فرآیندهای تولید افزایشی با متالورژی پودر را نشان می‌دهد.

## خاصیت سوپر الاستیسیته آلیاژ نایتینول

آلیاژ نایتینول از دو فاز اصلی تشکیل شده است که تأثیر چشمگیری بر ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن دارند. فاز آستنیت که دارای ساختار بلوری مکعبی مرکزپر است، در دماهای بالاتر یا شرایط تنش کم پایدار است. در مقابل، فاز مارتنزیت ساختار بلوری مونوکلینیک دارد و در دماهای پایین‌تر یا تحت تنش پایدار می‌شود. تغییرات بین این دو فاز، پایه‌گذار خواص استثنایی نایتینول مانند حافظه شکلی و سوپرالاستیسیته هستند [19,20]. برای کاربردهای ارتودنسی، آلیاژ نایتینول به دلیل خواص منحصربه‌فرد خود، به‌ویژه حافظه شکلی و سوپرالاستیسیته، به‌طور گسترده در ساخت سیم‌های ارتودنسی استفاده می‌شود. در فرآیند ارتودنسی، ابتدا سیم نایتینول سطح‌بندی شده و در دندان‌ها تراز می‌شود. با ایجاد تنش، فاز آستنیت به مارتنزیت تبدیل می‌شود که این استحاله باعث تولید یک نیروی ثابت و ملایم می‌گردد. این نیرو، بدون آسیب‌رساندن به دندان‌ها و بافت‌های اطراف، به حرکت دندان‌ها و تراز کردن آنها کمک می‌کند. به عبارت دیگر، نیروی آزادشده از سیم که آن را به حالت اصلی بازمی‌گرداند، همان نیرویی است که موجب حرکت دندان‌های نامنظم می‌شود [21,22]. شکل (۴) به مکانیزم خاصیت فوق الاستیک اشاره دارد [23]. در خاصیت فوق الاستیک، دمای آزمایش به طور کلی بالاتر از دمای پایان آستنیت یا بین دمای شروع آستنیت ($A_s$) و پایان آستنیت ($A_f$) است و ماده در دمای آزمایش در حالت آستنیتی قرار دارد. در اثر اعمال تنش آستنیت به مارتنزیت تبدیل می‌گردد. با این حال این مارتنزیت تنها تحت اعمال تنش پایدار است و زمانی که تنش حذف شود، مواد به فاز آستنیتی برمی‌گردند. بنابراین، در خاصیت فوق‌الاستیک، نیازی به حرارت دادن برای بازیابی شکل اصلی وجود ندارد، زیرا در این حالت، مارتنزیت تنها تحت تنش پایدار می‌ماند [2]. همان طور که در نمودار تنش-کرنش نشان داده شده است (شکل۵)، خاصیت فوق الاستیک با قله یا ماکزیمم نیرو مشخص می‌شود، این نمودار نشان می‌دهد که نیروی اعمال شده در محدوده حرکت دندان تقریبا ثابت است [24].




شکل ۴ مکانیزم فوق الاستیسیته زمانی که دمای آزمایش بالاتر از $A_f$ باشد: (الف) آستنیت در دمای آزمایش (ب) مارتنزیت پایدار شده در اثر تنش (ج) آستنیت پس از حذف تنش [23]

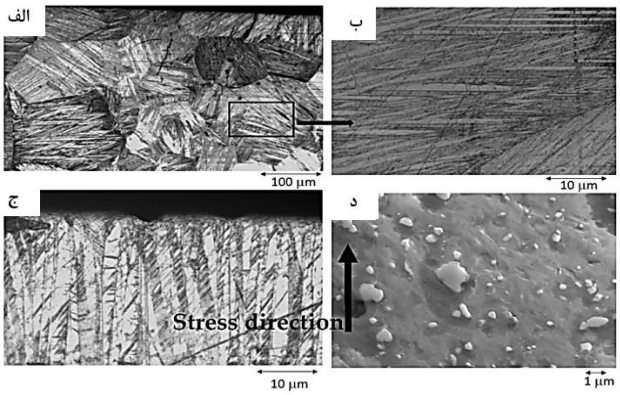



شکل ۵ منحنی تنش-کرنش شماتیک نشان دهنده خاصیت فوق الاستیک [24]

مدول الاستیک آلیاژ نایتینول به مدول الاستیک استخوان نزدیک است، که این ویژگی آن را برای کاربردهای پزشکی بسیار مناسب می‌سازد [25]. سیم‌های کمانی ساخته شده از فولاد ضدزنگ به دلیل مدول الاستیک بالا، کرنش کمی دارند و برای دندان‌های بسیار نامنظم مناسب نیستند. بنابراین، ارتودنتیست باید با توجه به نوع دندان‌ها، جنس سیم مناسب را انتخاب کند [26]. خاصیت فوق‌الاستیک با یک تنش (یا نیروی) ثابت و یک تغییر شکل برگشت‌پذیر مشخص می‌شود. در مرحله اولیه، تغییر شکل الاستیک فاز اصلی (آستنیتی) ظاهر می‌شود که در آن یک رابطه خطی بین تنش و کرنش برقرار بوده و مدول الاستیک برابر با شیب این خط تعریف می‌شود. با افزایش تنش، تغییر شکل فوق‌الاستیک مارتنزیتی تحت یک تنش ثابت نمایان می‌شود [27]. در ابتدا، برای تبدیل فاز آستنیت به مارتنزیت، نیاز به اعمال تنش وجود دارد. پس از برداشتن بار، مارتنزیت تمایل دارد به حالت آستنیت بازگردد و در این فرآیند، تنش باقی‌مانده در سیم آزاد شده و صرف تراز کردن دندان‌ها می‌شود. میزان تنش با کاهش دمای استحاله از مارتنزیت به آستنیت (یا بالعکس) افزایش می‌یابد [28]. چندین فاکتور تولیدی و متالورژیکی وجود دارند که بر دماهای استحاله و ویژگی‌های خاصیت فوق‌الاستیک تأثیر می‌گذارند. از جمله این عوامل می‌توان به غلظت نیکل، دمای آنیل، نسبت کار سرد و افزودن عنصر سوم اشاره کرد [27]. لازم به ذکر است که خواص سیم‌های ارتودنسی نایتینول ممکن است تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار گیرد، از جمله ترکیب شیمیایی، اندازه دانه، چرخه‌های مکانیکی و حرارتی، تنش‌های پسماند و عملیات پرداخت سطح سیم‌ها. علاوه بر این، عملیات حرارتی احتمالی که برای بهبود خواص مکانیکی سیم‌ها انجام می‌شود، می‌تواند تغییرات قابل‌توجهی در دمای استحاله ایجاد کرده و در نتیجه بر منحنی‌های فوق‌الاستیک تأثیر بگذارد. فاز مارتنزیتی ناشی از کشش در دمای دهان ۳۷□ پایدار نیست و تحت تنش‌های مکانیکی تمایل به بازگشت به فاز اولیه و بازیابی شکل اولیه دارد. این استحاله‌ها به عنوان استحاله‌های مارتنزیتی ترموالاستیک شناخته می‌شوند و می‌توانند تا ۲۰ درصد تغییر فرم الاستیک داشته باشند [29-33].

آلکارز و همکاران [21] در پژوهش خود نشان دادند که اگر سیم‌های ارتودنسی تحت بارهای زیاد قرار گیرند یا برای مدت طولانی استفاده شوند، نابه‌جایی‌هایی ایجاد می‌شوند که منجر به قفل شدن صفحات مارتنزیت می‌گردند. این صفحات پس از تثبیت، دیگر در دمای ۳۷ □ به فاز اولیه خود باز نمی‌گردند. برای بازگشت این صفحات به فاز آستنیتی، نیاز به دماهای بسیار بالاتری است که معمولا بین ۴۰۰ □ تا ۵۰۰ □ قرار دارند. تثبیت مارتنزیت باعث کاهش و مهار خاصیت فوق‌الاستیک می‌شود. از آنجا که دما یک کمیت برداری نیست، صفحات مارتنزیتی در مناسب‌ترین جهات تشکیل می‌شوند، همان‌طور که در شکل (۶-الف و ب) نشان داده شده است. با این حال، اگر صفحات مارتنزیتی در اثر تنش ایجاد شوند، به دلیل برداری بودن تنش‌ها، این صفحات همسو با جهت تنش تشکیل خواهند شد، همان‌طور که در شکل (۶-ج) مشاهده می‌شود. با این حال پس از یک دوره تنش ۳ ماهه، مشهود است که بخشی از صفحات مارتنزیتی به فاز آستنیتی تبدیل نشده است. مارتنزیت تثبیت شده تا حدی یا به

طور کامل خاصیت فوق الاستیک سیم ارتودنسی را کاهش می‌دهد. به منظور تبدیل مجدد به آستنیت و بازیابی خاصیت فوق الاستیک، سیم نایتینول باید به مدت ۲۰ دقیقه و دمای تقریبا ۴۰۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گیرد. باید مراقب بود که دما و زمان عملیات افزایش نیابد زیرا این امر می‌تواند منجر به ظهور رسوبات غنی از تیتانیوم در زمینه آستنیتی شود که موجب کاهش خاصیت فوق الاستیک سیم می‌شود شکل(۶-د).




شکل ۶ (الف) ریزساختار مارتنزیتی در آلیاژ نایتینول (ب) ریزساختار الف در بزرگنمایی بیشتر (ج) صفحات مارتنزیتی ناشی از تنش (د) صفحات مارتنزیتی تثبیت شده بر روی زمینه آستنیتی [21]

## زیست سازگاری آلیاژ نایتینول

مقاومت به خوردگی آلیاژ نایتینول و عدم سمیت فلزات تشکیل‌دهنده آن، عوامل اصلی زیست‌سازگاری آلیاژ نایتینول هستند. زیست‌سازگاری نایتینول ویژگی‌های منحصر به خود را دارد که با فلزات تشکیل‌دهنده آن متفاوت است. با این حال برای درک زیست‌سازگاری نایتینول، بسیار مهم است که اثرات فلزات تشکیل دهنده آن درک شود [38-34]. یکی از این فلزات تیتانیوم خالص است. این فلز به خوبی توسط بافت‌های دهان سازگار می‌شود. زیست‌سازگاری و مقاومت در برابر خوردگی تیتانیوم به دلیل تشکیل طبیعی یک لایه اکسید تیتانیوم ($TiO_2$) پایدار بر روی سطوح آن است [39]. نیکل نیز یکی از عناصر کمیاب ضروری برای انسان‌ها و حیوانات است. کمبود نیکل می‌تواند منجر به کاهش فعالیت برخی از آنزیم‌ها، تخریب عضلات، کاهش رشد، افزایش وزن، و افزایش مرگ‌ومیر نوزادان شود [40,41]. از سوی دیگر، سطح بالای نیکل می‌تواند با ایجاد اثرات سمی و سرطان‌زا یا واکنش‌های حساسیت‌زا، آسیب‌های جدی به بدن وارد کند [42,43]. برای ورود یون‌های نیکل به داخل سلول‌های بدن، این یون‌ها باید با یون‌های منیزیم در غشای سلولی رقابت کنند. با توجه به اینکه غلظت یون‌های منیزیم در مایعات بدن بالاست، غلظت یون‌های نیکل باید به حد کافی بالا باشد تا بتواند از غشای سلولی عبور کند. با این حال، افزایش غلظت یون‌های نیکل می‌تواند اثرات مخربی مانند آسیب به DNA و ایجاد ژن‌های مرتبط با تومورهای سرطانی به همراه داشته باشد [44,45]. از جمله راهکارهای افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود زیست سازگاری اصلاح سطح سیم‌های ارتودنسی است. ارمیگا و همکاران [46] نشان داده‌اند رسوب‌گذاری پلاسمایی در دماهای پایین با استفاده از پلاسمای فشار پایین به عنوان یک روش بسیار مؤثر به منظور تنظیم تراکم سطح، افزایش چسبندگی و بهبود زیست سازگاری برای اصلاح سطح مواد اثبات شده است. همچنین آرمیتاژ و همکاران [47] روی زیست‌سازگاری و سمیت سلولی آلیاژ نایتینول که توسط روش‌های ساچمه‌زنی، الکتروپولیش، پولیش و گرمایش تغییر یافته بود، تحقیق کردند و نتایج نشان داد که سمیت و زیست سازگاری سلولی تمام سطوح تغییر یافته، مطلوب بود.

## مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ نایتینول

رفتار خوردگی و تجزیه نایتینول در محیط پیچیده مایعات بدن به دلیل اثرات سمی نیکل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین، ضروری است که داده‌های گسترده‌ای در مورد رفتار خوردگی این آلیاژ در محیط‌های بدنی در دسترس باشد. نایتینول تمایل دارد با تشکیل لایه‌ای از $TiO_2$ همراه با ردیف‌هایی از نیکل که هم به شکل اکسید شده و هم به شکل فلزی حضور دارند، سطح خود را پوشش دهد. از این رو، لازم است ارتباط بین ترکیب اکسید سطحی آلیاژ و توانایی آن در مقابله با خوردگی مورد بررسی قرار گیرد. با این حال، آلیاژهای نایتینول نسبت به فولاد ضد زنگ، کبالت-کرومیوم یا بتا-تیتانیوم حساسیت بیشتری به خوردگی نشان می‌دهند. به ویژه اینکه آزاد شدن یون‌های نیکل و تیتانیوم از سیم‌های ارتودنسی در محیط‌های خورنده نیز مشاهده شده است [46,47].

### اثر دما و pH برخوردگی آلیاژ نایتینول

با توجه به تغییر دما و pH ناشی از مصرف غذاها و نوشیدنی‌های مختلف، بررسی تأثیر این دو عامل بر خوردگی سیم‌های ارتودنسی در دهان ضروری است. مطابق با پژوهش‌های باراس و همکاران [48] توانایی نایتینول در بازپسیو شدن به طور قابل توجهی با افزایش دما کاهش می‌یابد، در حالی که تغییرات دما تأثیر قابل توجه دیگری نشان نمی‌دهد. اگر نرخ خوردگی تنها توسط فرآیند اکسایش فلز کنترل شود، نرخ خوردگی با افزایش دما طبق رابطه آرنیوس (Arrhenius) به صورت نمایی افزایش خواهد یافت. علاوه بر این، تغییرات دما می‌تواند مقاومت یک ماده در برابر خوردگی نقطه‌ای (pitting) را نیز تحت تأثیر قرار دهد. تاکنون تعداد کمی از مطالعات روی تأثیر دما بر نایتینول در محیط فیزیولوژیک انجام شده است. pH محلول یکی از عوامل مهم در خوردگی مواد است، زیرا یون‌های هیدروژن با سطح ماده برهم‌کنش داشته و مقاومت آن را در برابر خوردگی تغییر می‌دهند. همچنین، اجزای محلول مانند یون‌های کلرید می‌توانند اثر یون‌های هیدروژن را تقویت کنند. همبستگی مستقیم بین دما و نرخ خوردگی همیشه وجود ندارد؛ دما می‌تواند با تغییر حلالیت اجزا و/یا تغییر pH محلول، بر خوردگی نقطه‌ای نیز تأثیر بگذارد. به دلیل حضور فلوئور در خمیردندان‌ها و بزاق دهان، تأثیر محلول فلوئورید اسیدی بر سیم‌های ارتودنسی حاوی تیتانیوم تحت شرایط مختلف pH و دما مورد بررسی قرار گرفت.

میلون و وان [49] نشان داده‌اند افت وزنی سیم‌ها در اثر خوردگی در محیط‌های مختلف به طور قابل توجهی متفاوت بود. پس از قرار دادن ۵ سیم برای ۳ روز در بزاق مصنوعی، ۱/۲تا ۵/۷ درصد افت وزنی به طور میانگین ثبت شد. در محلول pH= ۳/۵ با دمای ۶۰°C، تمام سیم‌ها بیشترین میزان افت وزن را تجربه کردند. در۶ =pH، بدون توجه به دما، هیچ افت وزنی ثبت نشد. به دلیل غلظت بالا HF در یک محلول با pH= ۵/۳ و دمای ۳۷°C یا ۶۰°C ، سطح سیم‌ها به طور قابل توجهی خورده شدند. از سوی دیگر در یک محلول با دمای ۵°C، سطح خوردگی بدون توجه به مقدار pH ناچیز بود.

### اثر پوشش‌دهی بر روی خوردگی نایتینول

مشکل اصلی مرتبط با استفاده از آلیاژ نایتینول در کاربردهای پزشکی مانند ارتودنسی، قلب و عروق، ارتوپدی و اورولوژی، آزاد شدن یون‌های سمی $Ni^{2+}$ و $Ti^{2+}$ در داخل بدن انسان است. آلیاژ نایتینول نیز حساس به خوردگی نقطه‌ای تحت پلاریزاسیون آنودیک در پتانسیل‌های بالاتر از ۳۰/۰ =V(SCE) است. بنابراین حفاظت از سطح نایتینول با یک پوشش آلی بیولوژیک مانند پلیمرهای‌هادی از اهمیت خاصی برخوردار می‌شود [54-50]. ژانگ و همکاران [55] در جدول(۲) پژوهش‌های اخیر محققان بر روی برخی پوشش‌های نایتینول مناسب برای کاربرد ارتودنسی را نشان داده‌اند.

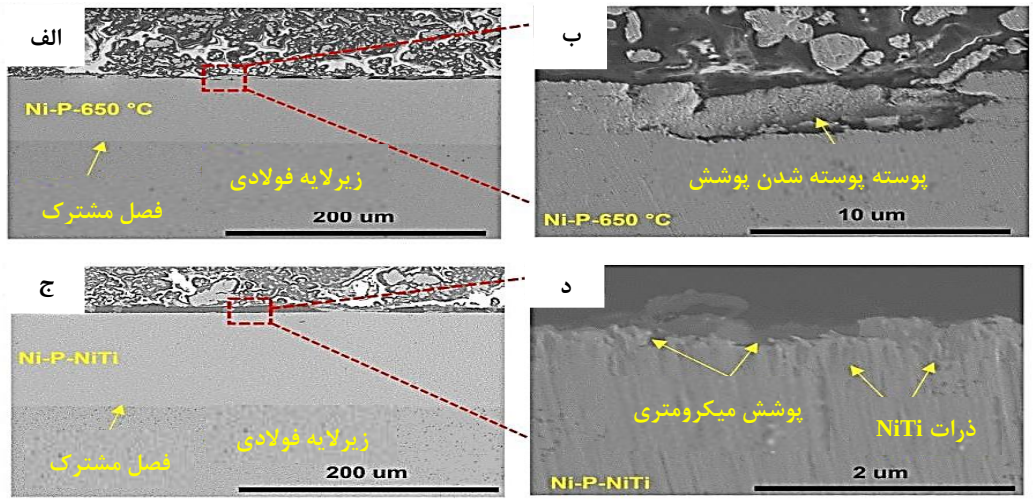
لی و همکاران [56] نشان داده‌اند پوشش‌های الکترولس Ni-P و پوشش ترکیبی Ni-P-NiTi از جمله پوشش‌های محافظ پرکاربرد است که در برخی صنایع به دلیل ویژگی‌های مکانیکی مناسب، چسبندگی عالی و عملکرد برتر در مقابل خوردگی استفاده می‌شود. پوشش‌ها به روش الکترولس بر روی زیرلایه‌های فولاد کم کربن (AISI۱۰۱۸) با طول ۱۸mm، عرض ۱۰mm و ضخامت ۶mm که بر روی آلیاژ نایتینول قرار گرفتند، توسعه یافتند. زیرلایه‌ها می‌بایست مطابق جدول (۳) مراحل براساس استاندارد AISI۱۰۱۸ پرداخت‌کاری شوند. لایه میانی Ni-P(ضخامت: ۵µm تا ۸µm) برای بهبود اتصال بین زیرلایه و پوشش‌های ترکیبی قرار داده شد. دمای رسوب‌گذاری توسط یک‌ترمومتر نظارت شد و مقدار pH محلول توسط یک pH متر تشخیص داده شد. ضخامت پوشش‌ها متناسب با زمان رسوب الکترولس تعیین می‌شود. عملیات حرارتی پوشش‌ها در یک کوره خلاء و در دمای ۶۵۰°C انجام شد. پوشش Ni-P-NiTi بر روی فولاد کم کربن تهیه شد. ارزیابی سایش-خوردگی بر روی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-NiTi انجام شد. نتایج آزمون SPEC نشان داد که پوشش نیکل-فسفر-نایتینول مقاومت بیشتری نسبت به خوردگی، سایش و سایش-خوردگی نسبت به پوشش Ni-P به دلیل توسعه فاز آستنیت دارد. پوشش Ni-P-NiTi دارای حفاظت ۱/۵ برابر بیشتری در برابر سایش-خوردگی نسبت به پوشش Ni-P است. مطابق شکل(۷)، مشاهدات SEM نشان داده‌اند که مکانیزم اصلی آسیب دیدگی پوشش، ضربه‌های مکرر و خوردگی زیرسطحی برای پوشش Ni-P است. با این حال میکروانداز‌ه‌گیری و میکروخراش‌زنی ممکن است مکانیزم‌های تخریب اصلی برای پوشش Ni-P-NiTi باشند.

**جدول۲** مطالعات اخیر بر روی پوشش‌های نایتینول برای کاربرد ارتودنسی [55]

| ماده پوششی | شرایط مطالعه | اثر پوشش بر خوردگی نایتینول | اثرات دیگر |
|---|---|---|---|
| $Al\text{-}SiO_2$ | بزاق مصنوعی | کاهش $I_{corr}$ از ۲۳/۷۲ به $1/72\mu A/cm^2$ | مقاومت به سایش |
| Ni-Ti-Cr | بزاق مصنوعی | کاهش $E_{corr}$ | - |
| Epoxy | بزاق مصنوعی | کاهش نیکل از۸/۳۶ به ۰/۵۷ mg/L | - |
| Ni-P | بزاق مصنوعی | کاهش نیکل آزاد شده | - |
| Ni-P-NiTi | بزاق مصنوعی | حفاظت ۱/۵ برابری نسبت به Ni-P | مقاومت به سایش |

جدول ۳ مراحل پرداخت زیرلایه‌های فولاد کم کربن مطابق استاندارد AISI 1018[56]

| مراحل (به ترتیب) | فرآیندها | الزامات |
|---|---|---|
| مرحله۱ | سنگ زنی | استفاده از سنباده‌های (۲۴۰،۳۲۰،۴۰۰،۶۰۰) |
| مرحله۲ | پولیش | استفاده از ورقه‌های الماسه مختلف (۹µm، ۳µm، ۱µm) |
| مرحله۳ | حذف گریس | غوطه‌وری در محلول گرم در دما ۸۵°C به مدت ۵ دقیقه ($30g.L^{-1}Na_3PO_4$، $30g.L^{-1}$ NaOH، $50g.L^{-1}Na_2CO_3$) |
| مرحله۴ | فعال‌سازی سطح | قراردادن در ۲۰ درصد حجمی محلول $H_2SO_4$ به مدت ۱۵ ثانیه |




شکل ۷ عکس‌های SEM سطح مقطع نمونه های نایتینول: (الف) پوشش Ni-P، (ب) پوشش Ni-P پس از خوردگی، (ج) پوشش Ni–P- NiTi، (د) پوشش Ni–P- NiTi پس از میکروخراش [56]

## خمش سیم و نیروی بهینه در ارتودنسی

عملیات ارتودنسی به طور معمول بسته به نامنظمی اولیه دندان‌ها بین ۶ تا ۳۰ ماه طول می‌کشد. نیروی مورد نیاز برای شروع حرکت دندان توسط پتانسیل برگشت فنری سیم‌کمانی ایجاد می‌شود. تحقیقات قبلی نشان داده است که نیروهای بازگشت فنری در محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ نیوتون کارایی بهینه را در تراز کردن دندان‌ها نشان می‌دهد و پیامدهای نامطلوب را به حداقل می‌رساند [57-59]. با این حال میزان مناسب نیروی اعمال شده هنگام حرکت دادن دندان‌های ارتودنسی کاملا مبهم است. بنابراین، عمل ارتودنسی ممکن است بیشتر از حد انتظار طول بکشد و عوارض جانبی نامطلوبی داشته باشد [21].

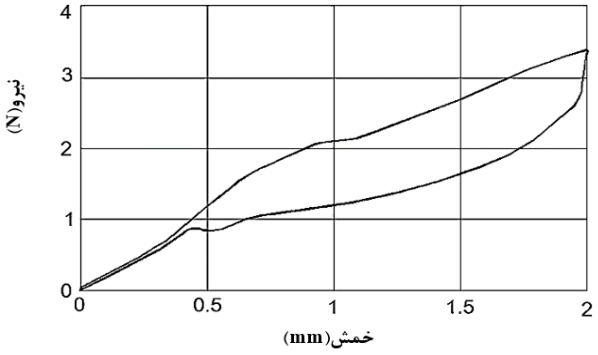
## انواع سیم‌های ارتودنسی

متیو و همکاران [60] سیم‌کمانی‌های ارتودنسی تجاری را با توجه

به سطح مقطعشان به سه دسته مجزا طبقه بندی کردند: دایره‌ای(مخروطی)، مربعی و مستطیل شکل، در مرحله اولیه عملیات ارتودنسی، از سیم‌های دایره‌ای به دلیل افزایش انعطاف پذیری، نیروی خمشی کمتر و کاهش مقاومت اصطکاکی آنها در مقایسه با سیم‌های مربعی و مستطیل استفاده می‌شود. آنها نشان دادند که برای یک سیستم براکت یکسان، سیم‌های دایره‌ای به قطر ۰/۰۱۶in نیروی تخلیه ۱/۱N را نشان دادند، باید توجه شود که این مقدار حداکثر نیروی آزادشده در شرایط خاص (مانند خمش شدید) را نشان می‌دهد و نیروی متوسط در طول درمان در عمل کمتر است، زیرا اصطکاک و دیگر فاکتورها نیروی موثر را کاهش می‌دهند. برایسیم‌های مستطیلی با سطح مقطع $in^2$ ۰/۰۲۲×۰/۰۱۶ افزایش نیروی بازگشتی تا ۵/۳N گزارش شده است و سیم‌های مربعی با سطح مقطع $in^2$ ۰/۰۱۶×۰/۰۱۶in نیروی ۳/۳N را نشان می‌دهند. هنگامی‌که دندان‌ها شروع به منظم شدن کردند، متخصص ارتودنسی برای ایجاد گشتاور در دندان نامنظم، سیم دایره‌ای را به یک سیم قوسی مستطیلی تغییر می‌دهد. اگرچه سیم قوسی مستطیلی بهترین گزینه است زیرا می‌تواند هر دو مؤلفه نیرو و گشتاور را در خود جای دهد، اما اغلب در ابتدای درمان استفاده نمی‌شود زیرا نیروی بیشتری از نیروی بهینه برای عدم آسیب به بافت‌ها تولید می‌کند و به سختی وارد شکاف براکت می‌شود. بنابراین برای درمان ارتودنسی مفید خواهد بود اگر خواص خمشی سیم مستطیلی را بتوان تغییر داد تا انعطاف پذیرتر شود و این امکان را فراهم کند که نیروی کمتری تولید کند و در اسرع وقت در طول عملیات ارتودنسی مورد استفاده قرار گیرد [61].

## اثر اصطکاک بر نیرو و خمش سیم‌های کمانی

به طور گسترده‌ای شناخته شده است که اصطکاک نقش کلیدی در تعیین روند نیرو–خمش سیم‌های کمانی نایتینول در پیکربندی براکت ایفا می‌کند. اصطکاک ایجاد شده در سطح تماس سیم‌های کمانی و شکاف‌های براکت تابعی از خمش اعمال شده، اندازه سیم کمانی، اندازه شکاف براکت و فاصله بین براکت است. با توجه به این موارد، سیم کمانی گوشه‌های براکت را بیشتر تحت فشار قرار می‌دهد و میزان اصطکاک را افزایش می‌دهد. مطابق شکل (۸) اگر مولفه اصطکاک به اندازه کافی قوی باشد، این پتانسیل را دارد که رفتار نیروی ثابت معمولی سیم‌های کمانی نایتینول فوق الاستیک را به یک شیب نیرو تبدیل کند. این نشان می‌دهد که وقتی دندان حرکت می‌کند، نیرو دیگر با مقدار ثابتی ایجاد نمی‌شود [66-61]. مونیر و رازالی [67] نشان داده‌اند تغییرات مکرر در اندازه نیروی اعمال شده بر روی دندان‌های نامنظم در طول درمان ارتودنسی توصیه نمی‌شود زیرا سرعت حرکت دندان را کاهش می‌دهد و ممکن است به بافت دندان‌ها و لثه آسیب وارد کند. بنابراین لازم است دوبار تست خمش برای سیم‌های ارتودنسی انجام می‌شود، یک مرتبه برای بدست آوردن مقدار نیروی فوق الاستیک که تنها سیم مورد خمش قرار می‌گیرد و مرتبه دوم سیم به همراه براکت‌ها برای بررسی اثر اصطکاک تحت خمش قرار خواهد گرفت. در ادامه به دلیل اهمیت فراوان نیروی بهینه مورد نیاز برای منظم شدن دندان‌ها، تست خمش سه نقطه‌ای و رفتار نیرو– خمش مورد بررسی قرار گرفته است.

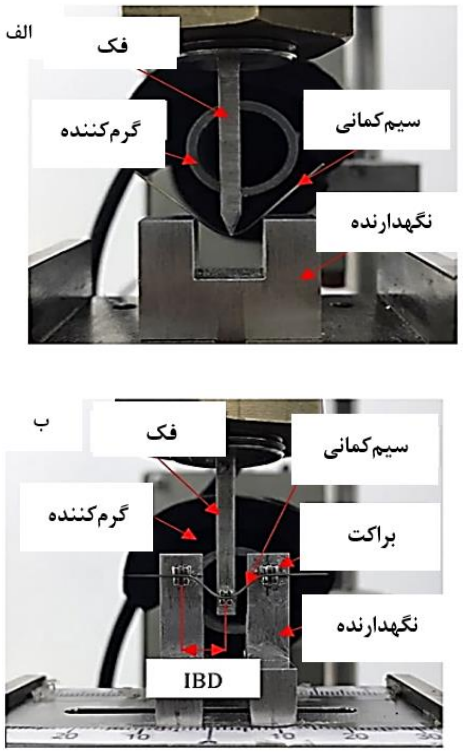



شکل ۸ اثر اصطکاک بر نمودار نیرو–خمش سیم کمانی [61]

## تست خمش سه نقطه‌ای

همان طور که اشاره شد خواص مکانیکی سیم‌کمانی معمولا توسط یک تست خمشی سه نقطه‌ای ارزیابی می‌شود تا نیروی بازگشتی بهینه برای عملیات ارتودنسی مشخص شود [68]. معمولا تست خمش سه نقطه‌ای به گونه‌ای انجام می‌شود که یک نیروسنج با قسمتی از سیم تماس پیدا می‌کند و مطابق با استاندارد ISO۱۵۸۴۱، سیم ارتودنسی در فواصل از پیش تعیین شده بارگذاری و سپس بازگشت نیرو در راستای سیم خواهد بود و نیروهای (حرکت دندان) و مقادیر تغییر شکل الاستیک سیم اندازه گیری می‌شوند [69]. نیروی عمودی را می‌توان به وسط سیم بین دندان‌های ثنایای مرکزی و نیش توسط میله‌ای که به آن متصل است با سرعت ۱mm در دقیقه برای خمش ۲mm، اعمال کرد. گاتو و همکاران [70] در تست خمش سه نقطه‌ای نشان داده‌اند

کمترین نیروی ایجاد شده پس از به‌کارگیری سیم دایره‌ای $0/016in^2$ در خمش ۱mm، ۹۵±۱۰g و حداقل نیروی فعال‌سازی در سیم مستطیلی $0/022\times0/016in^2$ در مقدار خمش مشابه ۱۵۰±۱۰g بود، در حالی که بیشترین نیرو ۲۱۰±۱۰g در خمش ۳mm بود. شکل۹ آزمایش خمش سه نقطه‌ای را نشان می‌دهد که برای ارزیابی رفتار خمشی سیم کمانی نایتینول و اثر اصطکاک بر آن استفاده می‌شود [62].




شکل ۹ تست خمش برای ثبت رفتار نیرو–خمش سیم‌های کمانی نایتینول: (الف) تنظیم سه نقطه از سیم (ب) تنظیم سه براکت [62]

## رفتار نیرو– خمش

طبق پژوهش‌های هسو و همکاران [71] رفتار نیرو–خمش سیم‌های قوسی نایتینول بسته به درجه خمش و فواصل بین براکت تغییر می‌کند. آزمایش خمش سه نقطه‌ای، ماکزیمم تخلیه بار سیم‌های نایتینول فوق الاستیک را نشان می‌دهد در حالی که نیروی اعمالی کمتر از این مقدار است. هنگامی‌که سیم‌های نایتینول فوق الاستیک با براکت‌هایی در دستگاه آزمایش شدند، با توجه به شکل سیم، کرنش‌های مختلفی از ۲mm الی ۴mm تولید شدند که این کرنش وابسته به خمش سیم و تخلیه بار در همان نقطه بارگذاری بود. این ویژگی ارتودنتیست‌ها را قادر می‌سازد تا نیروی آزاد شده در طول تراز سیم نایتینول را میزان کنند [72]. همچنین باید توجه داشت که نیرو و میزان خمش اعمال شده در قسمت های مختلف با یکدیگر متفاوت است برای مثال با وجود استفاده از روش‌های مختلف بستن توسط ارتودنتیست‌ها، سیم‌های آلیاژ نایتینول افزایش قابل ملاحظه‌ای در اندازه نیرو روی دو دندان همسایه ثنایای مرکزی و نیش با کمترین افزایش قطر را نشان دادند. با این حال مهم ترین علت بررسی رفتار نیرو–خمش پدیده قله نیرو است که اغلب در رفتار فوق الاستیک سیم‌های قوسی نایتینول در طول بارگذاری و تخلیه بار در تست‌های خمش سه نقطه‌ای مشاهده می‌شود. همان طور که در قسمت‌های قبلی گفته شد هنگامی‌که سیم‌های کمانی با براکت‌های ارتودنسی جفت می‌شوند، اصطکاک لغزشی باعث می‌شود که قله نیروی سیم‌های کمانی فوق الاستیک نایتینول در هر دو چرخه بارگذاری و تخلیه بار تبدیل به نواحی شیب‌دار شود که اثر مخرب بر فرآیند درمان ارتودنسی دارد [73,74].

## اثر عملیات حرارتی بر سیم‌های کمانی نایتینول

عملیات حرارتی و فرآیند پیرسازی از جمله راهکارهای موثر بر بهبود عملکرد مکانیکی و حرارتی آلیاژهای نایتینول غنی از نیکل است [75,76]. وانگ و همکاران [3] نشان دادند آلیاژهای نایتینول با محتوای نیکل در محدوده ۴۹/۸ تا ۵۶ درصد اتمی در برابر تشکیل فازهای ثانویه رسوبات غنی از نیکل مانند $Ni_4Ti_3$ حساس هستند. طبق یافته‌های سیلوا و لیو [77,78] به خوبی مشخص شده است که پیرسازی آلیاژ نایتینول در دماهای ۳۰۰°C تا ۶۰۰°C به مدت ۱۰ الی۶۰ دقیقه به طور مطلوبی بر اندازه و چگالی $Ni_4Ti_3$ اثرگذار است و در نتیجه دمای استحاله و رفتار مکانیکی نایتینول را تغییر می‌دهد، در نتیجه موجب بهبود خاصیت فوق‌الاستیک و افزایش استحکام مکانیکی سیم‌های ارتودنسی می‌شود. این رسوبات به عنوان موانع حرکت نابه‌جایی عمل کرده و رشد صفحات مارتنزیتی را کنترل می‌کنند. انتخاب دما و زمان پیرسازی سیم‌های نایتینول از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است، گزارش شده است در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، فرآیند پیرسازی ممکن است منجر به کاهش نیروی بازگشتی آلیاژ شود. این کاهش به دلیل تشکیل رسوبات و تغییرات میکروسکوپی در ساختار کریستالی آلیاژ است که می‌تواند بر خاصیت حافظه‌شکلی و سوپرالاستیسیته آن تأثیر منفی

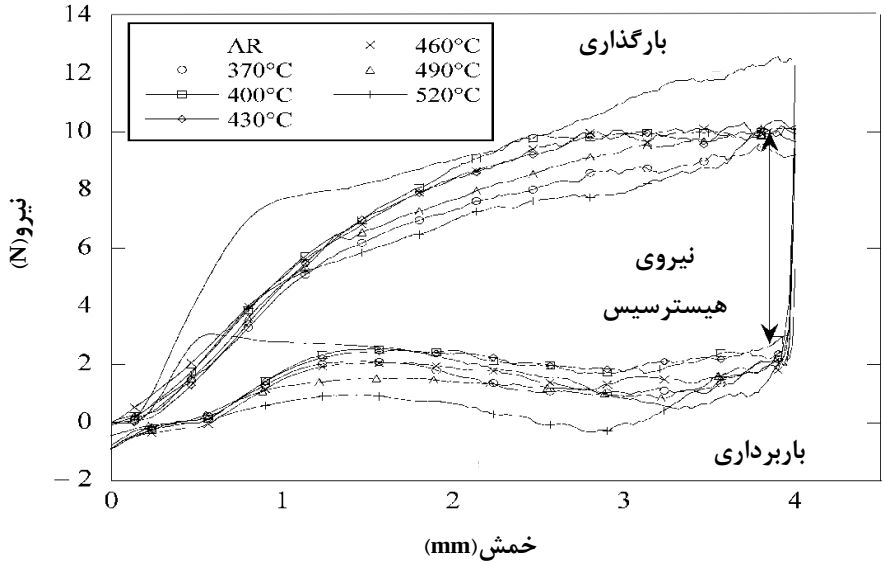
بگذارد. همچنین، عملیات حرارتی در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند کرنش باقی‌مانده قابل توجهی در آلیاژ ایجاد کند. این کرنش‌ها پس از اتمام تست کشش مشاهده می‌شوند و ممکن است به دلیل تشکیل فازهای غیرمطلوب یا رسوبات نامطلوب در ساختار آلیاژ باشند. بنابراین، انتخاب دمای مناسب برای عملیات حرارتی پیرسازی نایتینول بسیار مهم است تا خواص مطلوب آلیاژ حفظ شود [79]. بلینی و همکاران [80] مطابق با جدول (۴) نشان دادند که در دمای ۴۰۰°C، نیروهای فعالسازی خاصیت فوق‌الاستیک در سیم‌های تولید شده توسط سازندگان مختلف به تدریج کاهش می‌یابد، اما سیم قوسی همچنان خاصیت فوق‌الاستیک خود را حفظ می‌کند. برعکس، نمونه‌هایی که در دمای ۶۰۰°C حرارت داده شدند، هیچ قله‌ای نشان ندادند و در نتیجه رفتار فوق‌الاستیک آن‌ها ناپدید شد. با این حال، خاصیت فوق‌الاستیک با اعمال یک عملیات حرارتی در دمای۹۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه، که قادر به حل کردن رسوبات بود، مجددا بازگشت. تحقیقات مونیر وهمکاران [81] حضور رسوبات Ni-Ti غنی از تیتانیوم ($Ti_2Ni$) را هنگامی‌که یک آلیاژ Ni-Ti (۵۰ درصد با ریزساختار مارتنزیتی) تحت عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰°C قرار می‌گیرند، نشان داده‌اند. رسوبات $Ti_2Ni$ مانع از رشد صفحات مارتنزیتی می‌شود و می‌تواند منبع جوانه‌زنی باشد. مشاهدات مشابهی توسط گارگل و همکاران [82] گزارش شده است که در آن دمای استحاله مارتنزیتی آلیاژ نایتینول به دلیل خروج مقدار قابل توجهی تیتانیم از نایتینول برای تولید رسوبات غنی از تیتانیم، نسبت به دمای اتاق افزایش می‌یابد. به طور کلی، شرایط پیرسازی ایده‌آل برای عملکرد فوق الاستیک مناسب و حداکثر قابلیت بازیابی بین ۴۰۰°C تا ۴۵۰°C برای مدت زمان پیرسازی کمتر از ۶۰ دقیقه است [80].

بنابراین عملیات حرارتی پرکاربردترین فرآیندی است که برای تنظیم خواص نایتینول استفاده می‌شود. در طول پیرسازی، جوانه‌زنی و رشد رسوب‌های غنی از نیکل به خوبی ثبت شده‌اند و معمولا برای افزایش $A_f$ (دمای پایان تشکیل آستنیت) برای ترکیبات غنی از نیکل استفاده می‌شود. مونیر و همکاران [62] مطابق شکل(۱۰) نتایج تست خمش سیم‌های کمانی نایتینول پیرسازی شده را در آزمایش خمش سه نقطه‌ای در دمای ۳۶°C، نشان داده‌اند. سیم‌های قوسی نایتینول که پیرسازی شده بودند به مانند سیم پیرسازی نشده تغییر شکلی را از خود نشان دادند که بیانگر رفتار فوق الاستیک است و منحنی بارگذاری افزایش خطی نیرو را تا خمش ۰/۸mm نشان داد. سپس یک قله نیرو مشاهده می‌شود که به تغییر شکل الاستیک ساختار آستنیتی نسبت داده می‌شود. پس از برداشتن بار خمشی، سیم قوسی به شکل مستقیم اولیه خود بازیابی می‌شود که با ظهور قله نیروی دوم همراه است. این اتفاق در نتیجه تبدیل معکوس ساختار مارتنزیت به آستنیت است. مطابق شکل، در یک دما و زمان بهینه پیرسازی میزان اتلاف نیرو یا نیروی هیسترسیس کاهش پیدا کرده و در نتیجه عمر سیم‌های ارتودنسی افزایش می‌یابد.

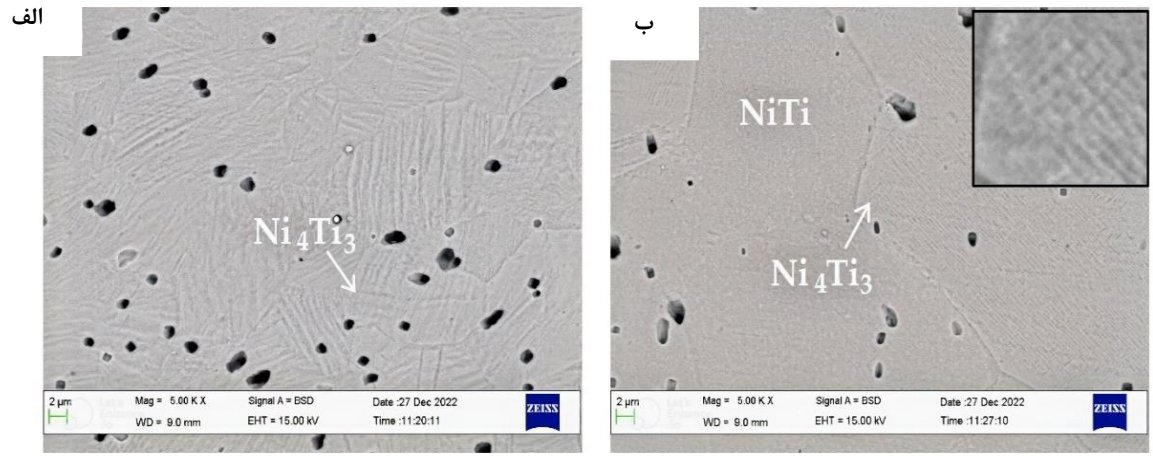
جدول ۴ حداقل سطح نیرو برای فعال‌سازی فوق الاستیک در نمونه‌های بدون پیرسازی و نمونه‌های پیرسازی شده (در دماهای ۴۰۰°C و ۶۰۰°C به مدت ۱ ساعت) ساخته شده توسط شرکت‌های مختلف [80]

| نام شرکت سازنده | نیروی بازگشتی-انحراف معیار (N) پیرسازی نشده | نیروی بازگشتی-انحراف معیار (N) پیرسازی در دمای۴۰۰°C | نیروی بازگشتی-انحراف معیار (N) پیرسازی در دمای۶۰۰°C |
|---|---|---|---|
| HS | (۰/۰۹۸) ۱/۴۲۸ | (۰/۱۰۷) ۱/۲۰۹ | ۰ |
| DAMON | (۰/۰۷۷) ۱/۱۳۸ | (۰/۰۹۰) ۱/۰۵۶ | ۰ |
| RMO | (۰/۱۵۷) ۱/۴۱۸ | (۰/۱۷۰) ۱/۲۹۹ | ۰ |
| 3M | (۰/۳۵۵) ۱/۶۳۹ | (۰/۰۴۶) ۱/۳۹۹ | ۰ |
| EURO | (۰/۰۵۴) ۰/۹۱۵ | (۰/۰۷۳) ۰/۶۳۴ | ۰ |
| FOR | (۰/۰۳۴) ۱/۴۲۲ | (۰/۷۰۱) ۱/۱۲۵ | ۰ |
| PRO | (۰/۰۹۴) ۱/۳۲۳ | (۰/۰۷۷) ۱/۱۹۳ | ۰ |
| GAC | (۰/۱۰۱) ۱/۷۷۲ | (۰/۰۹۶) ۰/۳۴۱ | ۰ |

در تطابق با گفته‌های قبلی مونیر و همکاران [81] مطابق شکل (۱۱) نشان داده اند با فرآیند پیرسازی، رسوبات $Ni_4Ti_3$ تشکیل می‌شود که به عنوان موانع مؤثری برای حرکت نابه‌جایی عمل می‌کند و در نتیجه موجب کاهش صفحات مارتنزیتی تثبیت شده می شوند. همچنین عملیات حرارتی که انرژی حرارتی مورد نیاز برای رسوب گذاری را فراهم می‌کند، می‌تواند فرآیندهای آنیل را نیز فعال کند، که در طی آن با بازآرایی و کاهش چگالی عیوب، انرژی کرنش ذخیره شده در شبکه را حذف می‌کند. این فرآیندها بر خواص حرارتی و مکانیکی نایتینول تأثیر می‌گذارند.نیروی محرکه برای آنیل، در سیم‌هایی که به شدت کارسرد شده‌اند به دلیل مقدار بالاتر انرژی داخلی ذخیره شده آنها بیشتر است. بنابراین میزان اثرگذاری عملیات حرارتی علاوه بر زمان و دما به مقدار کار سرد نیز بستگی دارد.




شکل ۱۰ منحنی نیرو- خمش بدست آمده از تست خمش سه نقطه‌ای سیم‌های کمانی NiTi پس از پیرسازی در دماهای مختلف [81]




شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ نوری رسوبات $Ni_4Ti_3$: (الف) نمونه بدون پیرسازی ب) نمونه پیرسازی شده در دمای ۳۷۰°C به مدت ۱ ساعت [81]

## نتیجه گیری

نایتینول یا آلیاژ نیکل تیتانیم به دلیل داشتن خاصیت فوق الاستیک و مدول الاستیک نزدیک به استخوان و همچنین دمای استحاله نزدیک به دمای بدن، مناسب کاربردهای پزشکی مانند ارتودنسی است. در این مقاله، عوامل مختلف مؤثر بر کارایی سیم کمانی ارتودنسی از جنس نایتینول بررسی شد.

تولید نایتینول به دلیل کنترل دقیق ترکیب شیمیایی آن از حساسیت زیادی برخوردار است. هر اتمی از تیتانیم که در فرآیند تولید اکسید شود، یک اتم تیتانیم از شبکه نایتینول کاهش یافته و دمای استحاله و خاصیت فوق الاستیک را به شدت تحت تاثیر می‌دهد. خاصیت فوق الاستیک به صورت دو نیروی ثابت در نمودار تنش-کرنش بدست آمده در تست خمش سه نقطه‌ای نمایان می‌شود که مقدار این نیرو متناسب با جنس آلیاژ و شکل سیم می‌باشد. نیروی ثابت و اندک آزاد شده در اثر بازگشت فاز مارتنزیت ناپایدار به آستنیت موجب منظم شدن دندان‌ها در ارتودنسی می‌شود. ایجاد اصطکاک لغزشی در هنگام قرار دادن سیم درون براکت موجب شیب‌دار شدن این نیروهای ثابت می‌شود که برای ارتودنسی مناسب نیست. با گذشت چند ماه و تثبیت صفحات مارتنزیتی خاصیت فوق الاستیکی نایتینول کاهش می‌یابد. عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C و به مدت بیست دقیقه موجب بازگشت صفحات مارتنزیتی تثبیت‌شده به فاز آستنیت می‌شود. همچنین با فرآیند پیرسازی و تشکیل فازهای ثانویه نیکل-تیتانیم، تثبیت صفحات مارتنزیتی و رشد این صفحات به تاخیر می‌افتد. شرایط پیرسازی ایده‌آل برای عملکرد فوق الاستیک مناسب و حداکثر قابلیت بازیابی بین ۴۰۰°C تا ۴۵۰°C برای مدت زمان پیرسازی کمتر از ۶۰ دقیقه است. در دما و زمان عملیات حرارتی نیز باید دقت شود تا خواص فوق الاستیک نایتینول کاهش نیابد. مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری نایتینول نیز به دلیل آزاد شدن یون‌های نیکل و ایجاد حساسیت و مشکلات دیگر از اهمیت زیادی برخوردار است. اما تیتانیم به دلیل تشکیل اکسید محافظ تیتانیم آسیبی به بدن نمی‌رساند. دما و pH از عوامل اثرگذار بر خوردگی نایتینول هستند. با ایجاد پوشش‌هایی بر روی سیم‌های نایتینول، ازجمله Ni-P-NiTi و Ni-P، مقاومت به خوردگی نایتینول در محیط دهان بهبود می‌یابد.

## تقدیر و تشکر

## مراجع


[1] A. Munir, S. Zulfiqar, J. J. Mathavan, and A. Sohail, "Understanding the force deflection behavior of NiTi archwire at distinct bending configuration: A narrative review in vitro Studies," *Engineering Journal*, vol. 28, no. 2, pp. 15-27, 2024. https://doi.org/10.4186/ej.2024.28.2.15

[2] A. Wadood, "Brief overview on nitinol as biomaterial," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, no. 1, p. 4173138, 2016. https://doi.org/10.1155/2016/4173138

[3] Z. Wang, J. Everaerts, E. Salvati, and A. M. Korsunsky, "Evolution of thermal and mechanical properties of Nitinol wire as a function of ageing treatment conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 819, p. 153024, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153024

[4] X. Huang and Y. Liu, "Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy," *Scripta Materialia* ,vol. 45, no. 2, pp. 153-160, 2001. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01005-3

[5] N. Chahine, A. Benmarouane, A. Addad, and A. Fadel, "Study of the corrosion of the nickel-titanium orthodontics archwires in the mouth," *Scholars Journal of Dental Sciences*, vol. 9, no. 2, pp. 28-38, 2022. https://doi.org/10.36347/sjds.2022.v09i02.002

[6] A. Phukaoluan *et al.*, "Comparison of friction forces between stainless orthodontic steel brackets and TiNi wires in wet and dry conditions," *International orthodontics*, vol. 15, no. 1, pp. 13-24, 2017.

https://doi.org/10.1016/j.ortho.2016.12.017

[7] P. Chainani, P. Paul, and V. Shivlani, "Recent advances in orthodontic archwires: a review," *Cureus*, vol. 15, no. 10, 2023. https://doi.org/10.7759/cureus.47633

[8] J. Lee and Y. C. Shin, "Effects of composition and post heat treatment on shape memory characteristics and mechanical properties for laser direct deposited nitinol," *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, vol. 6, pp. 41-58, 2019. https://doi.org/10.1007/s40516-019-0079-5

[9] T. Duerig, "The metallurgy of Nitinol as it pertains to medical devices," in *Titanium in medical and dental applications*: Elsevier, 2018, pp. 555-570. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00025-1

[10] E. Farber, J.-N. Zhu, A. Popovich, and V. Popovich, "A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing," *Materials Today: Proceedings*, vol. 30, pp. 761-767, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.563

[11] J. Frenzel, Z. Zhang, K. Neuking, and G. Eggeler, "High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 385, no. 1-2, pp. 214-223, 2004. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.002

[12] Foolad24, "Introduction to the induction furnace," foolad24.com. [Online]. Available: https://foolad24.com/post/article. [accessed March 10, 2025].

[13] J. Cui, B. Li, Z. Liu, F. Qi, J. Xu, and J. Zhang, "Comparative investigation on ingot evolution and product quality under different arc distributions during vacuum arc remelting process," *Journal of materials research and technology*, vol. 18, pp. 3991-4006, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.058

[14] J. Chu, Y. Bao, X. Li, F. Gao, and M. Wang, "Characterization of oxidation behavior of Mn fumes generated in the vacuum treatment of melting Mn steels," *Steel Research International*, vol. 92, no. 1, p. 2000333, 2021. https://doi.org/10.1002/srin.202000333

[15] M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, and S. B. Bhaduri, "Manufacturing and processing of NiTi implants: A review," *Progress in materials science*, vol. 57, no. 5, pp. 911-946, 2012. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.11.001

[16] S. Parvizi, S. M. Hashemi, F. Asgarinia, M. Nematollahi, and M. Elahinia, "Effective parameters on the final properties of NiTi-based alloys manufactured by powder metallurgy methods: A review," *Progress in Materials Science*, vol. 117, p. 100739, 2021. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100739

[17] V. Kumar, H. Kaur, A. Kumari, G. Hooda, V. Garg, and H. Dureja, "Drug delivery and testing via 3D printing," *Bioprinting*, vol. 36, p. e00298, 2023. https://doi.org/10.1016/j.bprint.2023.e00298

[18] I. Gibson *et al.*, *Additive manufacturing technologies*. Springer, 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7

[19] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys," *Progress in materials science*, vol. 50, no. 5, pp. 511-678, 2005. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001

[20] K. Bhattacharya, *Microstructure of martensite: why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect*. Oxford University Press, 2003. https://doi.org/10.1093/oso/9780198509349.001.0001

[21] I. Alcaraz *et al.*, "Properties of superelastic nickel–titanium wires after clinical use," *Materials*, vol. 16, no. 16, p.

5604, 2023. https://doi.org/10.3390/ma16165604

[22] L. Sun *et al.*, "Stimulus-responsive shape memory materials: A review," *Materials & Design*, vol. 33, pp. 577-640, 2012. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.065

[23] A. Wadood, "Brief overview on nitinol as biomaterial," Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2016, no. 1, p. 4173138, 2016. https://doi.org/10.1155/2016/4173138

[24] J. W. Hu, "Investigation on the cyclic response of superelastic shape memory alloy (SMA) slit damper devices simulated by quasi-static finite element (FE) analyses," *Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 1122-1141, 2014. https://doi.org/10.3390/ma7021122

[25] M. Niinomi, "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods," *Science and technology of advanced Materials*, vol. 4, no. 5, p. 445, 2003. https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.09.002

[26] R. R. Adharapurapu, *Phase transformations in nickel-rich nickel-titanium alloys: influence of strain-rate, temperature, thermomechanical treatment and nickel composition on the shape memory and superelastic characteristics*, University of California, San Diego, 2007.

[27] F. Pastor *et al.*, "Effect of fluoride content of mouthwashes on superelastic properties of NiTi orthodontic archwires," *Materials*, vol. 15, no. 19, p. 6592, 2022. https://doi.org/10.3390/ma15196592

[28] F. Gil, M. Cenizo, E. Espinar, A. Rodriguez, E. Rúperez, and J. Manero, "NiTi superelastic orthodontic wires with variable stress obtained by ageing treatments," *Materials Letters*, vol. 104, pp. 5-7, 2013. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.135

[29] J. Briceño, A. Romeu, E. Espinar ,J. Llamas, and F. Gil, "Influence of the microstructure on electrochemical corrosion and nickel release in NiTi orthodontic archwires," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 8, pp. 4989-4993, 2013. https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.08.024

[30] P. Sánchez, B. Vidi, J. Mena-Alvarez ,J. Gil, C. Rico, and J. M. Aragoneses, "Effect of stabilized martensite on the long-term performance of superelastic NiTi endodontic files," *Materials*, vol. 16, no. 11, p. 4089, 2023. https://doi.org/10.3390/ma16114089

[31] S. H. Lee and Y. I. Chang, "Effects of recycling on the mechanical properties and the surface topography of nickel-titanium alloy wires," *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics*, vol. 120, no. 6, pp. 654-663, 2001. https://doi.org/10.1067/mod.2001.118997

[32] E. Rupérez, J. M. Manero, L.-A. Bravo-González, E. Espinar, and F. J. Gil, "Development of biomimetic NiTi alloy: influence of thermo-chemical treatment on the physical, mechanical and biological behavior," *Materials*, vol. 9, no. 6, p. 402, 2016. https://doi.org/10.3390/ma9060402

[33] J. Gil, E. Rupérez, E. Velasco, C. Aparicio, and J. M. Manero, "Mechanism of fracture of NiTi superelastic endodontic rotary instruments," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 29, pp. 1-6, 2018. https://doi.org/10.1007/s10856-018-6140-7

[34] M. Godoy-Gallardo *et al.*, "Antibacterial coatings on titanium surfaces: a comparison study between in vitro single-species and multispecies biofilm," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 10, pp. 5992-6001, 2015. https://doi.org/10.1021/acsami.5b00402

[35] F. Gil and J. Planell, "Thermal efficiencies of NiTiCu shape memory alloys," *Thermochimica Acta*, vol. 327, no. 1-2, pp. 151-154, 1999. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00607-8

[36] H .Zitter and H. Plenk Jr, "The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility," *Journal of biomedical materials research*, vol. 21, no. 7, pp. 881-896, 1987. https://doi.org/10.1002/jbm.820210705

[37] B. Kasemo and J. Lausmaa, "The biomaterial-tissue interface and its analogues in surface science and technology," *The bone-biomaterial interface, University of Toronto press, Toronto*, pp. 19-32, 1991. https://doi.org/10.3138/9781442671508-005

[38] M. Anke, B. Groppel, H. Kronemann, and M. Grün, "Nickel--an essential element," *IARC scientific publications*, vol. 1, no. 53, pp. 339-365, 1984.

[39] M. Szilagyi, M. Anke, and I. Balogh, "Effect of nickel deficiency on biochemical variables in serum, liver, heart and kidneys of goats," *Acta veterinaria Hungarica*, vol. 39, no. 3-4, pp. 231-238, 1991.

[40] H. Gerber, "Evalution of tissue compatibility of in vitro cultures of embryonic bone," *Evalution of Biomaterials*, 1980.

[41] C. B. Klein, K. Frenkel, and M. Costa, "The role of oxidative processes in metal carcinogenesis," *Chemical research in toxicology*, vol. 4, no. 6, pp. 592-604, 1991. https://doi.org/10.1021/tx00024a001

[42] C. B. Klein *et al.*, "Senescence of nickel-transformed cells by an X chromosome: possible epigenetic control," *Science*, vol. 251, no. 4995, pp. 796-799, 1991. https://doi.org/10.1126/science.1990442

[43] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, F. Laab, P. Thiel, and G. Rondelli, "Surface conditions of Nitinol wires, tubing, and as- cast alloys. The effect of chemical etching, aging in boiling water, and heat treatment," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 65, no. 1, pp. 193-203, 2003. https://doi.org/10.1002/jbm.b.10001

[44] W. Carroll and M. Kelly, "Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments," *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 67, no. 4, pp. 1123-1130, 2003. https://doi.org/10.1002/jbm.a.10099

[45] R. Senkutvan, S. Jacob, A. Charles, V. Vadgaonkar, S. Jatol-Tekade, and P. Gangurde, "Evaluation of nickel ion release from various orthodontic arch wires: An: in vitro: study," *Journal of International Society of Preventive and Community Dentistry*, vol. 4, no. 1, pp. 12-16, 2014. https://doi.org/10.4103/2231-0762.130921

[46] F. Ormiga, J. A. d. C. P. Gomes, and M. C. P. de Araújo, "Dissolution of nickel-titanium endodontic files via an electrochemical process: a new concept for future retrieval of fractured files in root canals," *Journal of endodontics*, vol. 36, no. 4, pp. 717-720, 2010. https://doi.org/10.1016/j.joen.2009.11.024

[47] D. A. Armitage, T. L. Parker, and D. M. Grant, "Biocompatibility and hemocompatibility of surface- modified NiTi alloys," *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for*

*Biomaterials*, vol. 66, no. 1, pp. 129-137, 2003. https://doi.org/10.1002/jbm.a.10549

[48] C. Barras and K. Myers, "Nitinol–its use in vascular surgery and other applications," *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery*, vol. 19, no. 6, pp. 564-569, 2000. https://doi.org/10.1053/ejvs.2000.1111

[49] L. Millon and W. Wan, "The polyvinyl alcohol–bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 79, no. 2, pp. 245-253, 2006. https://doi.org/10.1002/jbm.b.30535

[50] S. A. Shabalovskaya, "On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys," *Bio-medical materials and engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 267-289, 1996. https://doi.org/10.3233/BME-1996-6405

[51] D. Starosvetsky and I. Gotman, "Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni–Ti shape memory surgical alloy," *Biomaterials*, vol. 22, no. 13, pp. 1853-1859, 2001. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00368-9

[52] B. O'Brien, W. Carroll, and M. Kelly, "Passivation of nitinol wire for vascular implants—a demonstration of the benefits," *Biomaterials*, vol. 23, no. 8, pp. 1739-1748, 2002. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00299-X

[53] S. Z. El Abedin, U. Welz-Biermann, and F. Endres, "A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy," *Electrochemistry communications*, vol. 7, no. 9, pp. 941-946, 2005. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.06.007

[54] L. Li *et al.*, "Time-dependent corrosion behavior of electroless Ni–P coating in H2S/Cl− environment," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 21 ,pp. 11849-11864, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.053

[55] R. Zhang, B. Han, and X. Liu, "Functional surface coatings on orthodontic appliances: Reviews of friction reduction, antibacterial properties, and corrosion resistance," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, no. 8, p. 6919, 2023. https://www.mdpi.com/1422-0067/24/8/6919

[56] Z. Li, M. A. Islam, Z. Farhat, and G. Jarjoura, "Enhanced Erosion–Corrosion Resistance of Nickel–Phosphorus–Nitinol Coating," *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 8, no. 2, p. 45, 2022. https://doi.org/10.1007/s40735-022-00646-4

[57] C. I. Theodorou, A. M. Kuijpers-Jagtman, E. M. Bronkhorst, and F. A. Wagener, "Optimal force magnitude for bodily orthodontic tooth movement with fixed appliances: A systematic review," *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, vol. 156, no. 5, pp. 582-592, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2019.05.011

[58] I. B. Naceur, A. Charfi, and T. Bouraoui, "Finite element modeling of superelastic nickel–titanium orthodontic wires," *Journal of biomechanics*, vol. 47, no. 15, pp. 3630-3638, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2014.10.007

[59] M. Greene, A. Rizkalla, T. Burkhart, A. Mamandras, and A. Tassi, "Friktion und Bogenkontakt bei modernen selbstligierenden Zahnspangensystemen: Ein In-vitro-Vergleich," *Journal of Orofacial Orthopedics/Fortschritte der Kieferorthopädie*, vol. 84, pp. 1-9, 2023. https://doi.org/10.1007/s00056-021-00361-8

[60] T. Mathew, "The Loading and unloading properties of various arch wires as a function of cross-sectional dimension and inter bracket span width system," *Malay Dent J*, vol. 32, no. 1, pp. 29-41, 2011.

[61] M. N. Ahmadabadi, T. Shahhoseini, M. Habibi-Parsa, M. Haj-Fathalian, T. Hoseinzadeh-Nik, and H. Ghadirian, "Static and cyclic load-deflection characteristics of NiTi orthodontic archwires using modified bending tests," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 18, no. 5-6, p. 793, 2009. https://doi.org/10.1007/s11665-009-9488-5

[62] A. Munir, M. Hassan, N. Khairi, and M. Razali, "Assessment of the Force-Deflection Behavior of Aged NiTi Archwires in Various Inter-Bracket Distance Configurations," *International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeaM)*, vol. 16, no. December, pp. 361-369, 2023. https://doi.org/10.58915/ijneam.v16iDECEMBER.417

[63] I. Uysal, B. Yilmaz, A. O. Atilla, and Z. Evis, "Nickel titanium alloys as orthodontic archwires: A narrative review," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 36, p. 101277, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jestch.2022.101277

[64] M. T. Maliael and H. Babu, "Load deflection characteristics of copper nickel titanium orthodontic Archwires," *International journal of health sciences*, vol. 6, no. S6, pp. 4008-4016, 2022. https://doi.org/10.53730/ijhs.v6nS6.11562

[65]F. Bhat, N. Shetty, F. Khan, M. Bhat, and A. Husain, "Comparative evaluation of load-deflection property of different brands of nickel-titanium archwires," *APOS Trends in Orthodontics*, vol. 8, no. 2, pp. 92-92, 2018. https://doi.org/10.4103/apos.apos_32_18

[66] K. Tochigi, S. Oda, and K. Arai, "Influences of archwire size and ligation method on the force magnitude delivered by nickel-titanium alloy archwires in a simulation of mandibular right lateral incisor linguoversion," *Dental Materials Journal*, vol. 34, no. 3, pp. 388-393, 2015. https://doi.org/10.4012/dmj.2014-270

[67] A. Munir and M. Razali, "Force deflection behaviors of NiTi archwires at different bending conditions: A mini review," *Proceeding of 5th International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering: ICAMME 2022*, 9—10 August, Kuala Lumpur, Malaysia, 2023, pp. 71-76 . https://doi.org/10.1007/978-981-19-9509-5_10

[68] A. Nespoli, E. Villa, L. Bergo, A. Rizzacasa, and F. Passaretti, "DSC and three-point bending test for the study of the thermo-mechanical history of NiTi and NiTi-based orthodontic archwires: the material point of view," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 120, no. 2, pp. 1129-1138, 2015. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4441-3

[69] W. Elkhal Letaief, A. Fathallah, T. Hassine, and F. Gamaoun, "Finite element analysis of hydrogen effects on superelastic NiTi shape memory alloys: Orthodontic application," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 29, no. 16, pp. 3188-3198, 2018. https://doi.org/10.1177/1045389X18754356

[70] E. Gatto, G. Matarese, G. Di Bella ,R. Nucera, C. Borsellino, and G. Cordasco, "Load–deflection characteristics of superelastic and thermal nickel–titanium wires," *The European Journal of Orthodontics*, vol. 35, no. 1, pp. 115-123, 2013. https://doi.org/10.1093/ejo/cjr103

[71] H.-M. Hsu, K.-C. Chen, C.-J. Chang, T.-M. Lee, and J.-K. Liu, "Load-Deflection Behaviors of Superelastic NiTi Wires Using Two Bending Test Methods Including Passive Self-Ligating Brackets," *Taiwanese Journal of Orthodontics*, vol. 36, no. 1, p. 2, 2024. https://doi.org/10.38209/2708-2636.1353

[72] S. Dechkunakorn, R. Isarapatanapong, N. Anuwongnukroh, N. Chiranavanit, J. Kajorchaiyakul, and A.

Khantachawana, "Mechanical properties of several NiTi alloy wires in three-point bending tests," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 87, pp. 14-19, 2011. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.87.14

[73] D. J. Fernandes, C. N. Elias, R. Vidal, and A. d. M. Mendes, "Mechanical performance of nickel-titanium archwires," *Materials Research*, vol. 18, no. 6, pp. 1264-1277, 2015. https://doi.org/10.1590/1516-1439.003615

[74] A. Bhardwaj, M. Ojha, A. Garudapalli, and A. K. Gupta, "Microstructural, mechanical and strain hardening behaviour of NiTi alloy subjected to constrained groove pressing and ageing treatment," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 294, p. 117132, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117132

[75] O. Benafan, G. Bigelow, and D. Scheiman, "Transformation behavior in NiTi-20Hf shape memory alloys–Transformation temperatures and hardness," *Scripta Materialia*, vol. 146, pp. 251-254, 2018. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.050

[76] C. Yang, T. Liu, M. Zhong, Z. Wu, J. Deng, and Y. Du, "High recovery stress performance of NiTi shape memory alloy with a wide temperature window," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 32, no. 23, pp. 10956-10968, 2023. https://doi.org/10.1007/s11665-023-07886-6

[77] J. D. Silva, S. C. Martins, N. I. de Azevedo Lopes, P. D. Resende, L. A. Santos, and V. T. L. Buono, "Effects of aging treatments on the fatigue resistance of superelastic NiTi wires," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 756, pp. 54-60, 2019. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.037

[78] S. Liu, J. Zhu, Y. Lin, G. Wang, and X. Wang, "Effect of stretching-bending deformation and aging treatment on phase transformation behavior and superelasticity of Ti-50.8 at %.Ni alloy," *Intermetallics*, vol. 129, p. 107051, 2021. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.107051

[79] T. Yamazaki, A. L. Montagnoli, M. L. Young, and I. Takeuchi, "Tuning the temperature range of superelastic Ni-Ti alloys for elastocaloric cooling via thermal processing," *Journal of Physics: Energy*, vol. 5, no. 2, p. 024020, 2023. https://doi.org/10.1088/2515-7655/accd21

[80] H. Bellini, J. Moyano, J. Gil, and A. Puigdollers, "Comparison of the superelasticity of different nickel–titanium orthodontic archwires and the loss of their properties by heat treatment," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 27, pp. 1-10, 2016. https://doi.org/10.1007/s10856-016-5767-5

[81] A. Munir, M. F. Razali, M. H. Hassan, and G. Franz, "Effect of short-term ageing treatment on bending force behavior of commercial nickel-titanium archwire," *Materials*, vol. 16, no. 3, p. 1008, 2023. https://doi.org/10.3390/ma16031008

[82] J. d. A. Gurgel, S. Kerr, J. M. Powers, and V. LeCrone, "Force-deflection properties of superelastic nickel-titanium archwires," *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, vol. 120, no. 4, pp. 378-382, 2001. https://doi.org/10.1067/mod.2001.117200

## CONTENTS

**Effect of Voltage and Time of Electrodeposition on the Electrocheromic Charactristics of $WO_3$ Coating** 1
Parisa Kazemizadeh - Mostafa Mirjalili - Ghasem Barati Darband

**The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanoplates on the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu Nanocomposite** 15
Mohammad Alipour

**Study the Phase Changes and Formation conditions of the sodium aluminate phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions** 29
Omid Nouri Kohani - Nader Setoudeh - Raziye Hayati

**The Effect of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on AA7075** 49
Erfan Pirhadi Nouri - Saeed Reza Allahkaram - Mehrnaz Gharagozlou

**Investigation of Nitinol Alloys in Orthodontic Wires: Properties, Applications, and Mechanisms** 61
Seyed Mohammadreza Seyedi Golmahaleh - Soroush Parvizi - Zahra Alirezaei

# JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

**General Director:** A. Haerian Ardakani
**Editor-Chief :** J. Vahdati Khaki
**Published:** Ferdowsi University of Mashhad



**Editorial Board:**

| | | |
|---|---|---|
| **R. Azari khosroshahi** | Associate Professor | Sahand University of Technology |
| **G. R. Ebrahimi** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **R. Bagheri** | Professor | Sharif University of Technology |
| **J. Javadpour** | Professor | Iran University of Science & Technology |
| **G .Barati Darband** | Assistant Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **A. Haerian Ardakani** | Professor | Sadjad University of Technology |
| **M. Haddad Sabzevar** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **S. M. Zebarjad** | Professor | Shiraz University |
| **S. A. Sajjadi** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **M. Salehi** | Professor | Isfahan University of Technology |
| **M. R. Torroghinejad** | Associate Professor | Isfahan University of Technology |
| **H. Arabi** | Professor | Iran University of Science & Technology |
| **A. R. Kiani Rashid** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **J. Vahdati Khaki** | Professor | Ferdowsi University of Mashhad |
| **Jinyang Li** | Associate Professor | Applied Chemistry, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan, China |
| **Ionela Poenita Birloaga** | Associate professor | Chemical Engineering at University of L'Aquila |
| **Masoud Sakaki** | Postdoctoral Researcher | University of Duisburg-Essen, Germany |
| **Hossein Shalchian** | Postdoctoral Researcher | Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L'Aquila, Italy |
| **Farhad Saba** | Postdoctoral Researcher | School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai,China |

**Text Editor:** A. Dehghan - S. Mollazadeh Beidokhti
**Typist**: A. Noie – T. Hooshmand

**Administrative Director:** T. Hooshmand



Journal of Metallorgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: jmme@um.ac.ir
Web site: http://jmme.um.ac.ir

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

شماره پیاپی ۳۷

سال ۳۶، شماره ۱، ۱۴۰۴

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University
of Mashhad

# JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

**Effect of Voltage and Time of Electrodeposition on the Electrocheromic Charactristics of $WO_3$ Coating** 1
Parisa Kazemizadeh - Mostafa Mirjalili
Ghasem Barati Darband

**The Effect of Adding Tungsten Disulfide Nanoplates on the Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-10Zn-3.5Mg-2.5Cu Nanocomposite** 15
Mohammad Alipour

**Study the Phase Changes and Formation conditions of the sodium aluminate phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions** 29
Omid Nouri Kohani - Nader Setoudeh
Raziye Hayati

**The Effect of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on AA7075** 49
Erfan Pirhadi Nouri
Saeed Reza Allahkaram
Mehrnaz Gharagozlou

**Investigation of Nitinol Alloys in Orthodontic Wires: Properties, Applications, and Mechanisms** 61
S. Mohammadreza Seyedi Golmahaleh
Soroush Parvizi - Zahra Alirezaei

Serial No. 37

Vol. 36, No. 1
Spring 2025