

ISSN 2008 - 7462



نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۴۲

سال ۳۷، شماره ۲

تابستان، ۱۴۰۵

- ۱ نانوپودر تولیدی از براده حاصل از ماشین کاری $Ti6Al4V$: اثر ترکیب درصد وزنی گلوله‌ها در فرایند آلیاژسازی مکانیکی
سیدامیررضا علوی‌زاده - سودا تیمورپور - مهرداد شهباز
مجید کاوانلویی - حسین عبداللهی
- ۱۷ مروری بر باتری‌های لیتیومی و بازیافت آن‌ها به روش‌های هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی
ندا امامی - داود مرادخانی - میلاد قربان‌زاده
- ۵۱ بررسی تأثیر پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی بر فعالیت آن در تولید سوخت بیودیزل
آرش بدری - حامد نایب‌زاده - بهگام رحمانی وحید
- ۶۹ مهندسی سطح تیتانیم به کمک فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای: مکانیزم جوانه‌زنی و رشد نانولوله‌های اکسید تیتانیم
فائزه درویشیان حقیقی - نازنین یزدان‌پرست - سحر ملازاده بیدختی
محسن حداد سبزواری
- ۸۹ اثر دما و زمان عملیات آنیل بر رفتار مغناطیسی نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B تولید شده به روش ذوب‌ریزی
قادر احمدپور - فرزاد نصیرپوری
- ۱۱۵ بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی و ریزساختار لایه‌های نازک فریت نیکل - روی رشد یافته با روش کندوپاش مگنترونی
محسن عبداللهی - محمد حسین شمس - محمد حسین حسینی



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سر دبیر: 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 سبزواری	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 زبرد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سجاد سهرابی	پژوهشگر	دانشگاه شترن، چین
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقی نژاد	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علیرضا کیانی رشید	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 مصطفی میرجلیلی	دانشیار	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 پیرلو آگا	دانشیار	دانشگاه لاکوئیل، ایتالیا
دکتر مسعود سکاکی	پسا دکتری	دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان
دکتر حسین شالچیان	پسا دکتری	دانشگاه لاکوئیل، ایتالیا
دکتر فرهاد صبا	پسا دکتری	دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیاو تونگ، شانگهای، چین

مسئول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

ویراستار متن: دکتر سحر ملازاده بیدختی - الهام دهقان

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتیم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می شود. <http://www.srlst.com>

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

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

فهرست مطالب

- ۱ مطالعه عددی پایداری ستون‌های متخلخل فولادی تحت بار محوری
جواد پیری - علی محمد ناصریان نیک - حمید سازگاران
- ۱۳ مدل‌سازی مبتنی بر یادگیری ماشین فرایندهای ساخت افزایشی فلزی با استفاده از روش‌های داده‌افزایی و یادگیری گروهی
نیما ایوبی - رضا محبوبی اسفنجانی - احمد اکبری - حبیب بدری قوینگر
- ۳۵ مروری مختصر بر خواص مکانیکی ورق‌های فلزی پس از فرایند نورد زاویه‌ای با کانال‌های برابر آسیه حبیبی
- ۵۹ تأثیر سرعت انجماد بر خواص مکانیکی و خوردگی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-xAl
زینب احمدی - رضا تقی آبادی - مرتضی ثقفی یزدی
- ۸۳ سنتز نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیست زمینه گرافنی ترکیب شده با فریت نیکل و اکسید نیکل به منظور حذف رنگ‌های سمی اسید سیاه و اسید قهوه‌ای
کریم خلیل ابراهیم جبوری - امیر هوشنگ رمضانی
- ۹۷ تأثیر ماده پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) بر پوشش سیلیکا تولید شده به روش سل - ژل
نجمه لاری - شاهرخ آهنگرانی



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

Nanopowder Produced from Machining Chips of Ti6Al4V: Effect of Ball-to-Powder Weight Ratio in the Mechanical Alloying Process

Research Article

Seyyed Amirreza Alavizadeh¹, Sevda Teimoorpour², Mehrdad Shahbaz³ , Majid Kavanlouei⁴, Hossein Abdollahi⁵

 10.22067/jmme.2025.95283.1221

Abstract: This study aims to optimize the recycling of Ti6Al4V machining waste by investigating mechanical milling as a novel approach for producing nanopowders. Ti6Al4V chips were subjected to planetary ball milling. The effect of varying the weight ratio of milling balls of two different sizes (14 and 10 mm) on the morphology, crystallite size, and phase composition of the resulting powders, while keeping the total ball weight constant at 25-75, 50-50, and 75-25 ratios, was examined. XRD results revealed that the milled powders contained titanium oxide phases, along with minor iron impurities, and had crystallite sizes of less than 100 nm. Furthermore, the quantitative phase fractions and crystallite sizes of the powders were determined by the Rietveld refinement method. An increased proportion of smaller balls in the milling media resulted in a reduction of crystallite size and an improved particle size distribution. This study highlights the feasibility of producing TiO₂ nanopowders via a cost-effective mechanical milling method while optimizing the controlling parameters, making it suitable for potential applications in industries such as paints and construction.

Keywords: Mechanical Alloying, Nanopowder, Recycling, Chips, Ti6Al4V

1- Introduction

Titanium alloys, especially Ti6Al4V, are widely used in the aerospace, biomedical, and automotive industries due to their excellent strength-to-weight ratio, good formability, and superior corrosion resistance [1]. However, machining these alloys generates a significant amount of waste in the form of chips. Finding an appropriate method for recycling and reusing these chips is of high economic, strategic, and environmental

importance. Among various recycling techniques, mechanical alloying has emerged as an efficient, cost-effective, and scalable method to convert machining chips directly into nanostructured powders [2]. This technique involves repeated cold welding, fracturing, and re-welding powder particles, resulting in the formation of nanocrystalline structures. While several studies have investigated the effects of milling time, speed, and ball size, a systematic examination of the ball-size distribution under a constant total ball weight remains lacking [3, 4]. This study provides a comprehensive analysis of how the size ratio of balls influences the morphology, crystallite size, and chemical composition of Ti6Al4V-derived nanopowders.

2- Experimental Procedure

Ti6Al4V machining chips from medical implant production were used as the starting material. The chips were cleaned by washing with water, immersion in an acetone solution, and ultrasonic treatment in a mixed solution of 2 wt% HCl and 8 wt% H₂ SO₄ for 20 minutes, followed by drying at 60°C for 4 hours. Mechanical milling was performed using a planetary ball mill with a hardened chromium steel vial. The milling conditions are summarized in Table 1.

* Manuscript received September 06, 2025, Revised September 28, 2025, Accepted December 11, 2025.

¹ MSc Graduate in Metallurgical and Materials Engineering, Urmia University, Urmia.

² MSc Graduate in Metallurgical and Materials Engineering, Urmia University, Urmia.

³ Corresponding Author: Associate Professor of Metallurgical and Materials Engineering, Urmia University, Urmia.

Email: m.shahbaz@urmia.ac.ir

⁴ Assistant Professor of Metallurgical and Materials Engineering, Urmia University, Urmia.

⁵ Associate Professor of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia.

Table 1. Milling parameters used in the experimental design

Experiment	Ball-to-Powder Ratio (BPR)	Ball Weight Ratio (B1 14 mm: B2 10mm)
1	20:1	25:75
2	20:1	50:50
3	20:1	75:25

The structural and phase evolution of the powders during milling was analyzed using XRD (Bruker D8-Advanced) with CuK α radiation. Crystallite size, microstrain, and phase weight fractions were determined by Rietveld refinement using MAUD software and the Williamson-Hall method. Morphology and chemical composition were examined using SEM (Leica Cambridge, Stereoscan S360) and EDS, respectively.

3- Results and Discussion

3-1- Structural and Phase Analysis

The XRD patterns of the powders milled for 10 hours under different ball weight ratios are shown in Fig. 1. All samples exhibited peaks corresponding to the TiO phase, with minor iron impurities. The sample with a 25-75 ratio showed broader peaks with lower intensity, indicating a smaller crystallite size and higher lattice strain [5]. In contrast, the 75-25 sample showed sharper peaks with higher intensity, suggesting a larger crystallite size.

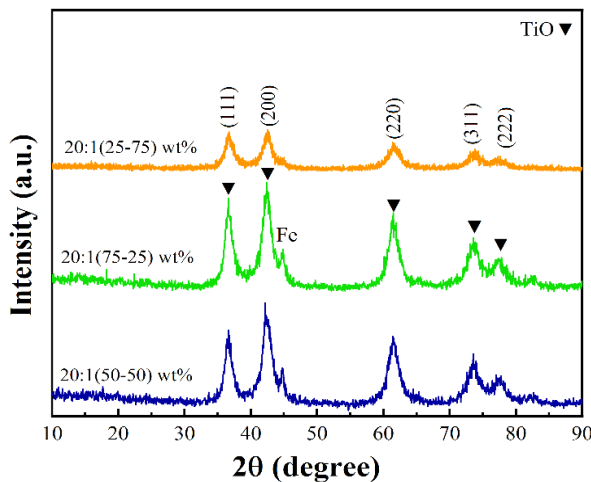


Fig 1. XRD patterns of powders milled with a constant BPR of 20:1 and different ball weight ratios (B1:14mm, B2:10mm)

The lattice strain, crystallite size, and weight percent of TiO₂ and Fe were determined based on Rietveld analysis. These findings were shown in Fig. 2. The smallest crystallite size of 57 nm was observed in the 25-75 sample, which is in agreement with the XRD patterns and the lowest peak intensity. By increasing the ratio of the larger balls (75-25), the crystallite size increased to 61 nm. The results are in total agreement with previous studies on the dependence of the crystallite size on using different balls in milling [6].

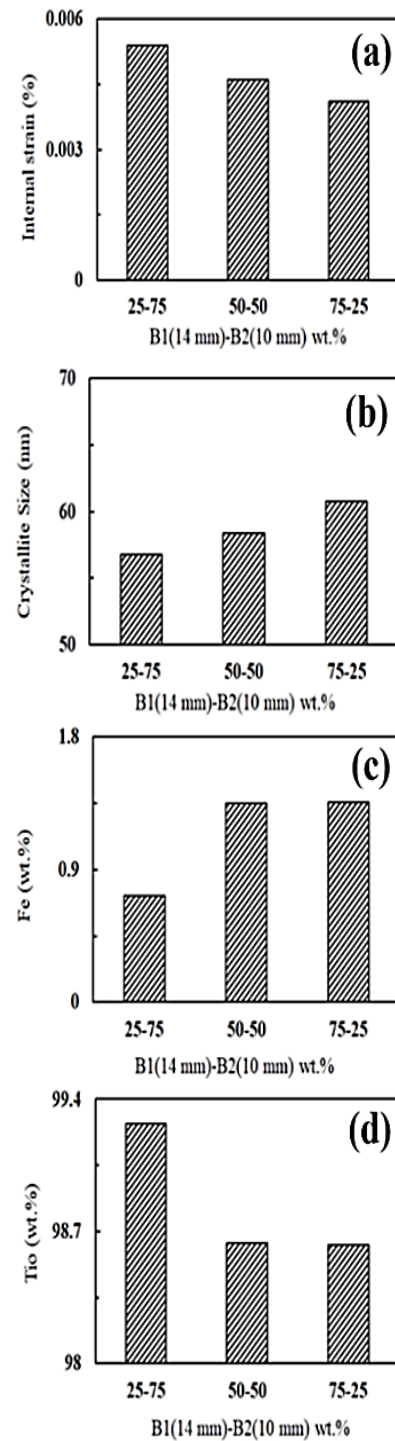


Fig 2. The effects of different ball weight ratios using the Rietveld method on (A): internal strain, (B): crystallite size, (C): Fe weight ratio, and (D): TiO weight ratio

Fig. 3 shows Williamson-Hall graphs of three different weight ratios of the balls. In these graphs, the slope of the line shows the lattice strain, and the y-intercept indicates the crystallite size. As can be seen, the sample 75-25 has the lowest slope and highest y-intercept, which indicates the lowest lattice strain and highest crystallite size among the samples.

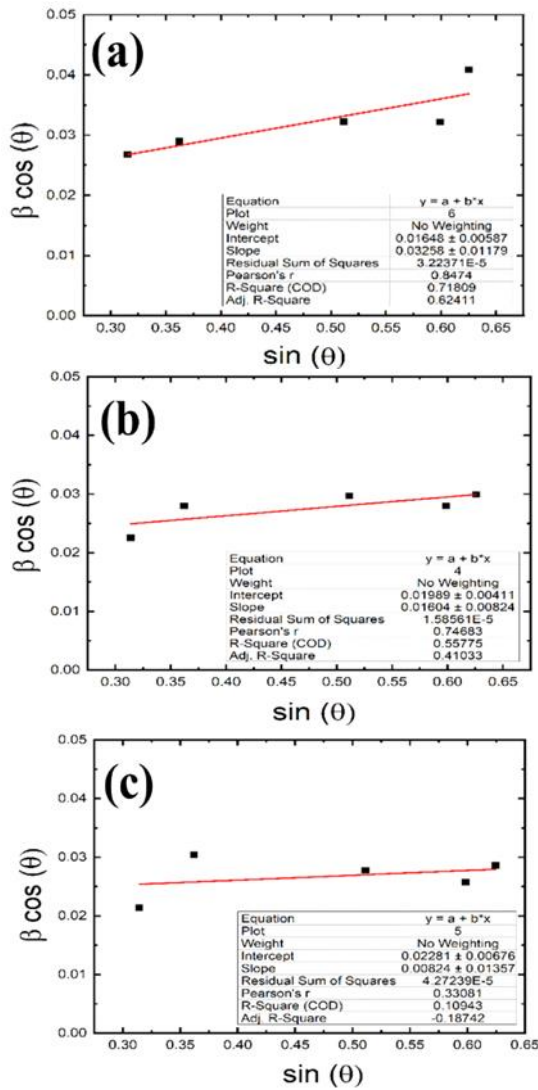


Fig 3. Williamson-Hall graphs of nanopowders. (A): 25-75, (B): 50-50, and (C): 75-25.

3-2- Morphology

SEM images of the milled powders (Fig. 4) revealed spherical and highly agglomerated particles, which are typical in high-energy ball milling. The use of smaller balls resulted in a more uniform particle-size distribution [7].

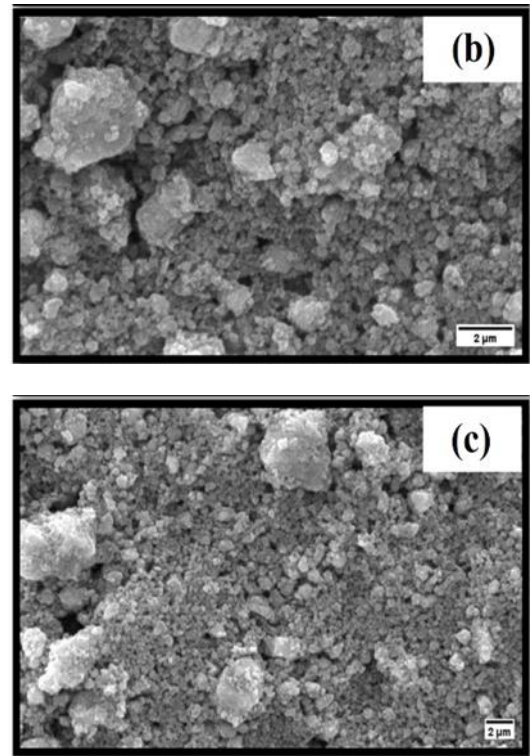
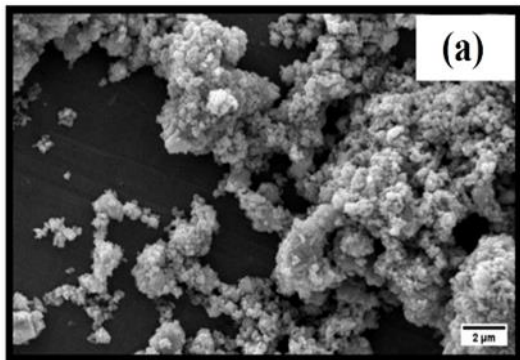


Fig 4. SEM images of milled powders: (a) 25-75, (b) 50-50, (c) 75-25.

4- Conclusion

Nanopowders were successfully produced from Ti6Al4V machining chips via mechanical milling. The ball size ratio significantly influenced the crystallite size, particle distribution, and chemical purity of the powders. A higher proportion of small balls (25-75) resulted in finer crystallites, lower iron contamination, and improved powder purity. This approach offers a sustainable and economical pathway for recycling titanium alloy waste into valuable nanomaterials for industrial applications such as paints and construction.

5- References

- [1] K. Arkusz, K. Pasik, M. Nowak, and M. Jurczyk, "Structural, electrical and corrosion properties of bulk Ti-Cu alloys produced by mechanical alloying and powder metallurgy," *Materials*, vol. 17, no. 7, p. 1473, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17071473>
- [2] E. Teke, E. Alyamaç-Seydibeyoğlu, M. Mocan, and M. Ö. Seydibeyoğlu, "Valorization of waste Ti6Al4V chips for epoxy composite production: a circular economy approach," *Polymer Composites*, vol. 45, no. 16, pp. 14620–14632, 2024. <https://doi.org/10.1002/pc.28787>.
- [3] A. Soufiani, M. Enayati, and F. Karimzadeh, "Mechanical alloying behavior of Ti6Al4V residual

- scraps with addition of Al_2O_3 to produce nanostructured powder,” *Materials & Design*, vol. 31, no. 8, pp. 3954–3959, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.03.037>
- [4] T. Dikici and M. Sutcu, “Effects of disc milling parameters on the physical properties and microstructural characteristics of Ti6Al4V powders,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, pp. 395–400, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.202>
- [5] S. A. Alavizadeh, M. Shahbaz, M. Kavanlouei, and S. S. Kim, “The effect of mechanical milling for enhanced recycling Ti6Al4V powder from machining chips,” *Scientific Reports*, vol. 15, no. 1, p. 444, 2025. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-84913-z>
- [6] F. Hirose, T. Iwasaki, and M. Iwata, “Particle impact energy variation with the size and number of particles in a planetary ball mill,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 333, p. 02016, 2021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202133302016>
- [7] S. Shamsudin, M. A. Lajis, and Z. W. Zhong, “Solid-state recycling of light metals: A review,” *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 8, no. 8, p. 1687814016661921, 2016. <https://doi.org/10.1177/1687814016661921>
-



نانوپودر تولیدی از براده حاصل از ماشین کاری Ti6Al4V: اثر ترکیب درصد وزنی گلوله‌ها در فرایند آلیاژسازی مکانیکی*

مقاله پژوهشی

سیدامیررضا علوی‌زاده^(۱) سودا تیمورپور^(۲) مهرداد شهباز^(۳) مجید کاوانلویی^(۴) حسین عبداللهی^(۵)

doi 10.22067/jmme.2025.95283.1221

چکیده این تحقیق با هدف بهینه‌سازی فرایند بازیافت ضایعات ماشین‌کاری آلیاژ Ti6Al4V، به بررسی عملکرد آسیاب مکانیکی به عنوان روشی نوین در تولید نانوپودر پرداخته است. براده‌های آلیاژ Ti6Al4V با کمک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پودر شدند. در این تحقیق تأثیر ترکیب درصد وزنی گلوله‌ها با دو اندازه مختلف ۱۴mm و ۱۰mm، در حالی که مجموع وزن کل گلوله‌ها ثابت است با درصد وزنی ۲۵ - ۷۵، ۵۰ - ۵۰ و ۷۵ - ۲۵، بر مورفولوژی، اندازه کریستالیت و ترکیب فازی پودر تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. پودر تولید شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی انرژی پراش اشعه ایکس ارزیابی شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که پودر حاصل از آسیاب کاری حاوی فاز اکسید تیتانیوم به همراه ناخالصی جزئی آهن است و اندازه کریستالیت در محدوده زیر ۱۰۰ nm می‌باشد. همچنین درصد فازها و اندازه کریستالیت در ترکیب پودر تولید شده با استفاده از روش ریتولد مشخصه‌یابی شد. افزایش درصد وزنی گلوله‌های ریز در ترکیب موجب کاهش اندازه کریستالیت و بهبود توزیع اندازه ذرات پودر گردید. آنالیز طیف‌سنجی انرژی پراش اشعه ایکس نشان داد که پارامترهای تغییر داده شده روی خلوص پودر تولیدی اثرگذار هستند به نحوی که در نمونه با نسبت ۷۵ - ۲۵ میزان تیتانیوم ۶۹/۹ درصد وزنی است. این مطالعه نشان می‌دهد که امکان تولید نانوپودر TiO₂ با استفاده از روش اقتصادی آسیاب‌کاری مکانیکی و همچنین بهینه کردن عوامل مؤثر بر آن فراهم است که در کاربردهای مختلف نظیر صنعت رنگ و ساختمان قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، نانوپودر، بازیافت، براده، Ti6Al4V.

Nanopowder Produced from Machining Chips of Ti6Al4V: Effect of Ball-to-Powder Weight Ratio in the Mechanical Alloying Process

Seyyed Amirreza Alavizadeh Sevda Teimoorpour Mehrdad Shahbaz Majid Kavanlouei Hossein Abdollahi

Abstract This study aims to optimize the recycling process of Ti6Al4V machining waste by investigating mechanical milling as a novel approach for producing nanopowders. The Ti6Al4V chips were subjected to planetary ball milling. The effect of varying the weight ratio of milling balls with two different sizes (14 and 10 mm) on the morphology, crystallite size, and phase composition of the resulting powders, while keeping the total ball weight constant at 25-75, 50-50, and 75-25 ratios, was examined. The produced powders were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX). XRD results revealed that the milled powders contained titanium oxide phases, along with minor iron impurities, and had crystallite sizes of less than 100 nm. Furthermore, the quantitative phase fractions and crystallite sizes of the powders were determined by the Rietveld refinement method. An increased proportion of smaller balls in the milling media resulted in a reduction of crystallite size and an improved particle size distribution. EDS analysis demonstrated that the milling parameters influenced the purity of the powders, with the sample produced under the 25-75 ball ratio exhibiting a titanium content of 69.9 wt%. This study highlights the feasibility of producing TiO₂ nanopowders via a cost-effective mechanical milling method while optimizing the controlling parameters, making it suitable for potential applications in industries such as paints and construction.

Keywords Mechanical Alloying, Nanopowder, Recycling, Chips, Ti6Al4V.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۶/۱۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۹/۲۰ می‌باشد.

(۱) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

(۲) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

(۳) نویسنده مسئول، دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

(۴) استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

(۵) دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

مقدمه

مواد نانوکریستال (Nanocrystalline materials) به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی فوق العاده مورد توجه محققان قرار گرفته است. برای این منظور، تحقیقات گسترده‌ای برای تولید، ارزیابی خواص مکانیکی، حرارتی و مغناطیسی آن‌ها انجام شده است. آلیاژهای تیتانیوم، به ویژه Ti6Al4V نسبت مقاومت به وزن بالا و شکل پذیری عالی و مقاومت در برابر خوردگی عالی را نشان می‌دهند. به این دلایل، آن‌ها به طور گسترده در صنایع هوافضا و خودرو، محیط‌های دریایی و کاربردهای بیولوژیکی استفاده می‌شوند [1-3]. فرایندهای تولید مختلفی برای تولید قطعات مختلف برای کاربردهای مختلف استفاده می‌شود که تقریباً در نهایت با استفاده از فرایند ماشین کاری شکل می‌گیرند. یافتن روشی مناسب برای بازیافت (Recycling) و استفاده مجدد از ماشین کاری تراشه‌های (Scrap) تولید شده از اهمیت اقتصادی، استراتژیک و زیست محیطی بالایی برخوردار است. محققان برای دستیابی به این هدف روش‌های مختلفی را از جمله استفاده از تغییر شکل شدید پلاستیک (Severe plastic deformation) و روش آسیاب کاری، پیشنهاد کرده‌اند [4-6]. با استفاده از روش‌های مختلفی مانند تغییر شکل پلاستیک شدید، آسیاب کاری، فورج، نورد، متالورژی پودر و اکستروژن می‌توان از براده به محصول دست یافت [7,8]. یکی از مزایای روش آسیاب کاری، صنعتی بودن و ارزان بودن آن است [9,10]. در جریان آلیاژسازی مکانیکی ((Mechanical alloying (MA)، پدیده‌های مختلفی در ذرات پودر مشاهده می‌شود که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به افزایش چگالی عیوب کریستالی (Crystal defects) به ویژه ناب‌جایی‌ها (Dislocations) و افزایش کرنش در ذرات پودر و نفوذ متقابل عناصر اشاره کرد [11,12].

محبوبی و همکاران [13]، در یک کار تحقیقاتی در سال ۲۰۱۱ از روش آسیاب مکانیکی برای تولید پودر نانوکریستالی از تراشه‌های ماشین کاری Ti6Al4V استفاده کردند. آن‌ها برای این منظور از دو روش سیاره‌ای و شیکر استفاده کردند. در روش سیاره‌ای از ۵ گلوله ساخته شده از فولاد کربنی سخت شده با قطر ۲۰ mm در نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ استفاده شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy (SEM) و آنالیز لیزری اندازه پودر نشان داد که پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری، اندازه خوشه‌های آگلومره μm

۸۰ شد که شامل ذرات پودری با اندازه $1\mu\text{m}$ بود. نتایج ریزسختی همچنین افزایش سختی را از ۴۰۰HV برای براده‌های اولیه به ۵۳۶HV برای پودر به دست آمده پس از ۵۰h آسیاب کاری نشان داد.

محبوبی و همکارانش [14] در سال ۲۰۱۰ رفتار آسیاب کاری تراشه‌های ماشین کاری آلیاژ Ti6Al4V را در حضور ۱۰ درصد وزنی نانوپودر Al_2O_3 در یک آسیاب سیاره‌ای با انرژی بالا مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که حضور نانوذرات Al_2O_3 اندازه پودر Ti6Al4V را پس از ۳۰h آسیاب کاری به $4\mu\text{m}$ کاهش داد. با این حال پس از ۵۰h آسیاب کاری، بدون حضور نانو پودر Al_2O_3 اندازه ذرات $8\mu\text{m}$ گزارش شد. همچنین نتیجه گیری شد که وجود این نانوذرات باعث بهبود کارسختی و در نتیجه افزایش میکروسختی پودر و کامپوزیت تولید شده می‌شود. دیکجی و سوتجو [15]، در سال ۲۰۱۷ تأثیر سرعت و زمان آسیاب دیسکی را بر روی خواص پودر براده‌های ماشین کاری آلیاژ Ti6Al4V بررسی کردند. نتایج نشان داد که اندازه پودر پولکی حاصل با افزایش سرعت آسیاب از ۸۰۰ به ۱۴۰۰ rpm در زمان ثابت ۴min افزایش یافته و با افزایش زمان آسیاب کاری از ۴ به ۲۴min با سرعت ثابت ۱۲۰۰ rpm کاهش می‌یابد. رضوی و همکاران [16] نشان دادند که پس از ۱۵h آسیاب کاری براده تیتانیوم و کربن با استفاده از گلوله‌های ۲۰mm می‌توان به نانوپودر TiC با اندازه زیر ۵۰nm دست یافت. همچنین آن‌ها در تحقیق دیگری نشان دادند که با افزودن آلومینیوم می‌توان در زمان‌های کمتر آسیاب کاری (۱۰h) کامپوزیت نانوکریستال TiC- Al_2O_3 را تولید کرد [17]. اشرفی زاده و همکاران [18] اثر پارامترهای مختلف در آسیاب کاری را مورد مطالعه قرار دادند و نتایج مدل سازی نشان داد که استفاده از گلوله‌هایی با اندازه مختلف می‌تواند باعث ریزتر شدن بیشتر ذرات شود.

در سایر کارهای تحقیقاتی، تولید پودر از براده‌های آلیاژی ماشین کاری شده Ti6Al4V با استفاده از عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژنی [19]، تولید پودر تیتانیوم از براده‌های ماشین کاری شده و سپس استفاده از آن برای پوشش بر پایه تیتانیوم [20]، و تولید تیتانیوم بالک با دانسیته بالا با استفاده از فرایند تغییر شکل پلاستیک شدید براده‌های تیتانیوم [21]، مورد بررسی قرار گرفت.

با وجود مطالعات متعددی که بر فرایند آسیاب کاری مکانیکی

آب، به مدت ۲۰min در دمای اتاق در حمام اولتراسونیک با محلول مخلوط شده هیدروکلریک اسید ۲ درصد وزنی (HCl)، سولفوریک اسید ۸ درصد وزنی (H₂SO₄) و آب قرار گرفتند. در نهایت در آن با دمای ۶۰ °C به مدت ۴h خشک شدند. سپس براده‌های تمیز شده قبل از آسیاب‌کاری و بعد از تمیز کردن کامل به دقت در یک هاون خرد شدند. آسیاب‌کاری براده‌ها با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (کارخانه ابزارآلات امین آسیاب) با محفظه فولادی کروم سخت انجام شد. گلوله‌ها از فولاد کربنی سخت شده تشکیل شدند. آسیاب‌کاری در اتمسفر کنترل نشده در دمای اتاق انجام شد. دلیل این امر همراستا بودن شرایط تحقیق با کاربردهای صنعتی و واقعی بازیافت مواد در مقیاس نیمه‌صنعتی بوده است، چرا که استفاده از گازهای خنثی مانند آرگون در شرایط واقعی تولید، هزینه‌بر و محدود کننده است. نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ در نظر گرفته شد. فرایند آسیاب‌کاری با استفاده از گلوله‌هایی در اندازه‌های مخلوط ۱۴ و ۱۰mm با سرعت ثابت ۵۰۰rpm در ۱۰h انجام شد (جدول ۲). آزمایش‌ها مطابق جدول (۲) انجام شد و تغییر ترکیب درصد وزنی به منظور مطالعه دقیق‌تر اثر اندازه غالب گلوله‌ها بر ساختار و ترکیب نهایی پودر انجام شده و سایر شرایط مانند وزن کل گلوله‌ها و نسبت گلوله به پودر در تمامی نمونه‌ها ثابت نگه داشته شده است (جدول ۳).

براده‌های آلیاژ Ti6Al4V انجام شده است، تمرکز ویژه بر تأثیر ترکیب درصد وزنی گلوله‌ها با اندازه متفاوت و تحلیل ساختاری ترکیبی دقیق در یک شرایط عملیاتی ثابت، هنوز نیاز به بررسی عمیق‌تر دارد؛ تحقیق حاضر در همین راستا طراحی شده است. در مطالعه حاضر، تولید نانوپودر از براده‌های ماشین‌کاری ایمپلنت‌های تیتانیوم (Ti6Al4V) با استفاده از روش آسیاب‌کاری مکانیکی سیاره‌ای با گلوله‌هایی با اندازه‌های مختلف و با درصد‌های وزنی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پودر حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس (X-Ray diffraction) (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی انرژی پراش اشعه ایکس (Energy dispersive X-ray spectroscopy) (EDAX) استفاده شد.

مواد و روش تحقیق

در این مطالعه از براده‌های تولید شده در حین ماشین‌کاری ایمپلنت‌های پزشکی Ti6Al4V استفاده شد. جدول (۱) ترکیب شیمیایی میله‌های مورد استفاده برای تولید براده‌ها را که با استفاده از آنالیز کوانتومتری تعیین شده‌اند، نشان می‌دهد. به منظور حذف روغن و ناخالصی‌ها از براده، شستشو در سه مرحله انجام شد که عبارتند از: (۱) براده‌ها ابتدا با آب شسته شدند، (۲) سپس در محلول استون غوطه‌ور شدند و (۳) پس از شستشوی مجدد با

جدول ۱ ترکیب شیمیایی میله‌های مورد استفاده برای تولید براده‌های اولیه

عنصر	Ti	Al	V	Fe	O	H	C	N
درصد وزنی	۸۷/۸۵	۶/۰۹	۳/۱۲	۰/۳۱۱	۰/۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۸	۰/۰۵

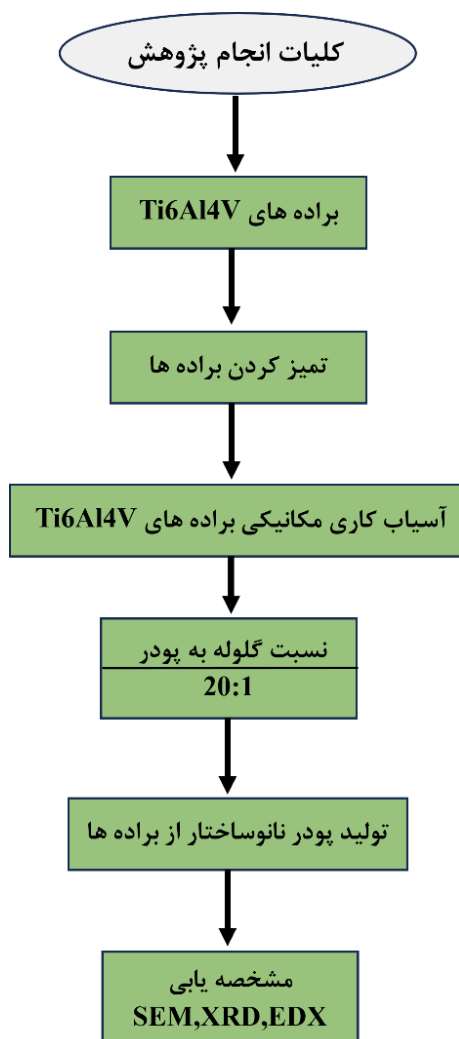
جدول ۲ پارامترهای آسیاب‌کاری

سرعت چرخش	۵۰۰rpm
جنس محفظه	فولاد کروم سخت شده
ظرفیت محفظه	۲۵۰mm
جنس گلوله‌ها	فولاد کربنی سخت شده
قطر گلوله‌ها	۱۰ و ۱۴mm
نسبت گلوله به پودر	۲۰:۱
جرم کل پودر	۱۴gr

جدول ۳ آزمایش‌های طراحی شده برای مطالعه حاضر

آزمایش	نسبت گلوله به پودر (BPR)	ترکیب درصد وزنی گلوله‌ها B1 (۱۴mm) : B2 (۱۰mm)
۱	۲۰:۱	۲۵:۷۵
۲	۲۰:۱	۵۰:۵۰
۳	۲۰:۱	۷۵:۲۵

را رسم کرد. در این نمودار، شیب خط ترسیم شده معادل کرنش شبکه و عرض از مبدا y معادل اندازه کریستالیت است. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Leica Cambridge, Stereoscan S360) برای تعیین مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی پودر استفاده شد. شکل (۱) فلوجارت کلیات انجام پژوهش صورت گرفته در این مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۱ فلوجارت از کلیات انجام پژوهش

تغییرات ساختاری و فازی پودر در طول فرایند آسیاب کاری توسط آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Brucker CuK α tube D8-Advanced مورد بررسی قرار گرفت. اندازه کریستالیت، میکروکرنش شبکه و درصد وزنی فازها با استفاده از نرم افزار MAUD محاسبه شدند. این نرم افزار از روش ریتولد استفاده می‌کند. روش ریتولد یک روش محاسباتی کمی و ساختاری برای تحلیل کل الگوی XRD است که برخلاف روش‌های ساده‌ای مانند دبابی - شرر، تنها به چند پیک محدود نمی‌شود بلکه کل طیف پراش (شامل شدت، موقعیت، پهنا و شکل پیک‌ها) را مدل سازی می‌کند. در این روش، الگوی تجربی با الگوی محاسباتی حاصل از داده‌های کریستالوگرافی هر فاز (پارامتر شبکه، موقعیت اتم‌ها، ضرایب دمایی و غیره) تطبیق داده می‌شود.

همچنین برای بررسی ویژگی‌های ریزساختاری مانند اندازه کریستالیت، روش‌های مختلفی در دسترس است که در میان آن ها روش ویلیامسون - هال رایج ترین است. برخلاف روش دبابی - شرر که تغییرات عرض پیک را فقط به اندازه دانه نسبت می‌دهد، روش ویلیامسون - هال اثر کرنش‌های شبکه را با در نظر گرفتن تغییرات عرض پیک به اندازه دانه و کرنش‌های موجود در شبکه بررسی می‌کند. طبق نظریه ارائه شده توسط ویلیامسون و هال، مطابق معادله (۱) عرض کامل در نیمه حداکثر قله (FWHM) تابعی از اندازه دانه و همچنین کرنش‌های درون شبکه است [22].

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

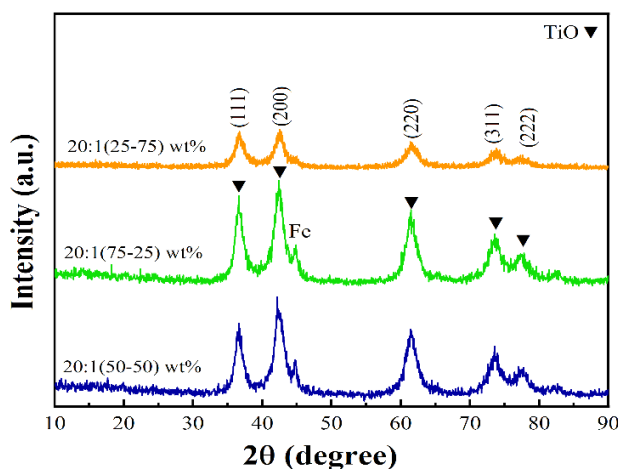
در معادله (۱) β عرض پیک در نیمه ارتفاع $(^\circ)$ ، λ طول موج پرتو ایکس (nm)، D اندازه دانه (nm)، θ زاویه براگ $(^\circ)$ و ϵ کرنش شبکه است. با استفاده از داده‌های استخراج شده از الگوی پراش و پیک‌های طیف XRD، می‌توان نمودار معادله (۱)

نتایج و بحث

بررسی مقادیر ثابت نسبت گلوله به پودر (۲۰:۱) در مقادیر مختلف درصد گلوله‌ها

در شکل (۲) پیک‌های مربوط به پراش پرتوی ایکس پودر به دست آمده از آسیاب کاری ۱۰h براده‌ها نشان داده شده است. در فرایند آسیاب کاری تعداد گلوله‌های ریز و درشت و مخلوط آن‌ها به صورت درصدهای وزنی متفاوت (B1:14mm, B2:10mm) است اما باقی شرایط یکسان است. همان طور که از ظاهر پیک‌ها مشخص است در همه نمونه‌ها، پیک‌های الگوی پراش، مربوط به فاز TiO با فایل تفرق (۲۳۵۲-۰۸۶-۰۱) است و فاز ثانویه دیگری غیر از ناخالصی آهن با فایل تفرق (۴۹۰۵-۷۲۰-۹۶) مشاهده نمی‌شود. همچنین شدت پیک و پهنای پیک‌ها در نمونه‌های مختلف متفاوت است. در نمونه (۲۵-۷۵) پیک‌های پهن‌تر با شدت کم‌تر مشاهده شد در حالی که بالاترین شدت مربوط به نمونه (۲۵-۷۵) است. کاهش شدت پیک و افزایش پهنای پیک‌ها به طور کلی به عیوب بلوری و اندازه کریستالیت مرتبط است. در واقع می‌توان گفت افزایش گلوله‌هایی با قطر کم‌تر منجر به افزایش تعداد برخورد در واحد زمان می‌شود و در نتیجه انرژی شکست بیشتری به ذرات منتقل می‌شود. این موضوع باعث شکستن بیشتر ذرات، افزایش کرنش در شبکه بلوری، و در نهایت کاهش اندازه کریستالیت شده است. از طرفی افزایش شدت پیک ناخالصی آهن به دلیل سایش ناشی از گلوله‌های بزرگ‌تر است [8]. از لحاظ موقعیت پیک‌ها، جابه‌جایی مختصری مشاهده می‌شود که ناشی از تغییرات کرنش شبکه‌ای است. برای آنالیز دقیق‌تر محاسبات مربوط به دبای‌شرر،

ویلیامسون‌هال و همچنین ریتولد (Rietveld) در جدول (۴) ارائه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود کوچک‌ترین اندازه کریستالیت مربوط به نمونه (۷۵-۲۵) است که با تصاویر الگوی پراش اشعه ایکس نیز (شدت پیک کم‌تر) هم‌خوانی دارد. بزرگ‌ترین اندازه کریستالیت نیز مربوط به نمونه (۲۵-۷۵) است. روش دبای - شرر برای مقایسه آورده شده است اما با توجه به اینکه در فرایند آسیاب کاری، پودر دچار کرنش می‌شود از روش‌های دقیق‌تر استفاده شد. در هر دو روش ریتولد و ویلیامسون‌هال اندازه کریستالیت در نمونه (۲۵-۷۵) بزرگ‌تر از سایر نمونه‌ها است. این مطلب از شدت بالای الگوی پراش اشعه ایکس در این نمونه نیز نتیجه گرفته می‌شود. البته مقادیر به دست آمده در روش ریتولد بسیار نزدیک به هم هستند و در ویلیامسون - هال تفاوت بیشتر است که می‌تواند به جزئیات محاسباتی دو روش مربوط باشد. روش ویلیامسون - هال یک روش ساده‌سازی شده است که تنها بر اساس پهنای پیک‌ها و جابه‌جایی زاویه پراش عمل می‌کند و تفکیک بین کرنش و اندازه کریستالیت را با استفاده از نمودارهای خطی انجام می‌دهد. در روش ریتولد کل الگوی پراش XRD به طور همزمان فیت شده و علاوه بر اندازه کریستالیت و کرنش، پارامترهای شبکه، درصد فازها و حتی توزیع اندازه بلورها را با دقت بسیار بالاتر محاسبه می‌کند. به طور کلی با استفاده از محاسبات انجام شده می‌توان گفت هر چه تعداد گلوله‌ها با ابعاد بزرگ‌تر بیش‌تر باشد، اندازه کریستالیت نیز بزرگ‌تر خواهد بود.



شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس پودر آسیاب شده با نسبت گلوله به پودر ثابت ۲۰:۱ با درصدهای وزنی مختلف گلوله‌ها (B1:14mm, B2:10mm)

جدول ۴ محاسبات مربوط به نمونه‌های مختلف با استفاده از روش‌های دبی - شرر، ویلیامسون هال و همچنین ریتولد

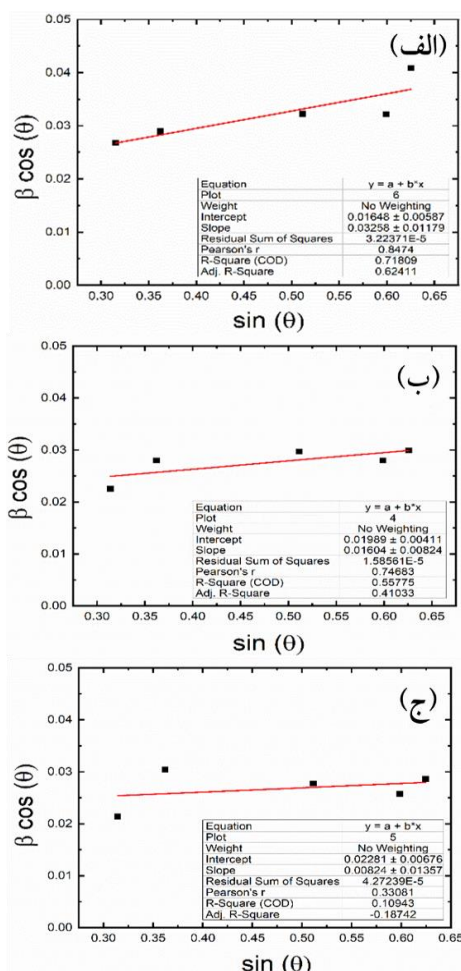
پارامتر شبکه (A°)	درصد وزنی Fe	درصد وزنی TiO ₂	روش ریتولد		روش ویلیامسون - هال		روش دبی - شرر
			کرنش داخلی %	اندازه دانه (nm)	کرنش داخلی %	اندازه دانه (nm)	نمونه ترکیب درصد وزنی
۴/۲۷۱	۱/۳۵	۹۸/۶۳	۰/۰۰۴۱	۶۰/۷۸	۰/۰۰۳۴	۶۶/۲۵	(۷۵ - ۲۵)
۴/۲۷۲	۱/۳۶	۹۸/۶۴	۰/۰۰۵۱	۵۸/۳۹	۰/۰۰۴۹	۶۴/۳۹	(۵۰ - ۵۰)
۴/۲۷۶	۰/۷۲	۹۹/۲۷	۰/۰۰۵۴	۵۶/۸۰	۰/۰۰۳۲	۵۵/۹	(۲۵ - ۷۵)

ناخالصی‌های آهن در پودر را تشدید می‌کند. مقدار ناخالصی Fe در نمونه (۵۰ - ۵۰) کم‌تر از (۷۵ - ۲۵) و بیشتر از (۲۵ - ۷۵) است، که با میزان نرخ سایش گلوله‌ها همخوانی دارد. در شکل (۴ - د) مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی گلوله‌های بزرگ‌تر در ترکیب، درصد وزنی TiO₂ کاهش یافته است. روش ریتولد یک روش محاسباتی کمی است و در ادامه با استفاده از آنالیز EDAX مقادیر دقیق عناصر نیز محاسبه شده است.

شکل (۳) نمودار ویلیامسون هال برای سه ترکیب مختلف درصد وزنی گلوله‌ها را نشان می‌دهد. در این نمودارها، شیب خط نشان دهنده میزان کرنش شبکه و عرض از مبدأ نشان دهنده اندازه کریستالیت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه (۷۵ - ۲۵) دارای کم‌ترین شیب و بیش‌ترین عرض از مبدأ است که نشان دهنده پایین‌ترین میزان کرنش شبکه و بزرگ‌ترین اندازه کریستالیت در بین نمونه‌ها است. برعکس، نمونه (۲۵ - ۷۵) بیش‌ترین شیب و کم‌ترین عرض از مبدأ را دارد که نشان دهنده بالاترین کرنش شبکه‌ای و کوچک‌ترین اندازه کریستالیت است. این تحلیل با نتایج جدول (۴) نیز همخوانی کامل دارد.

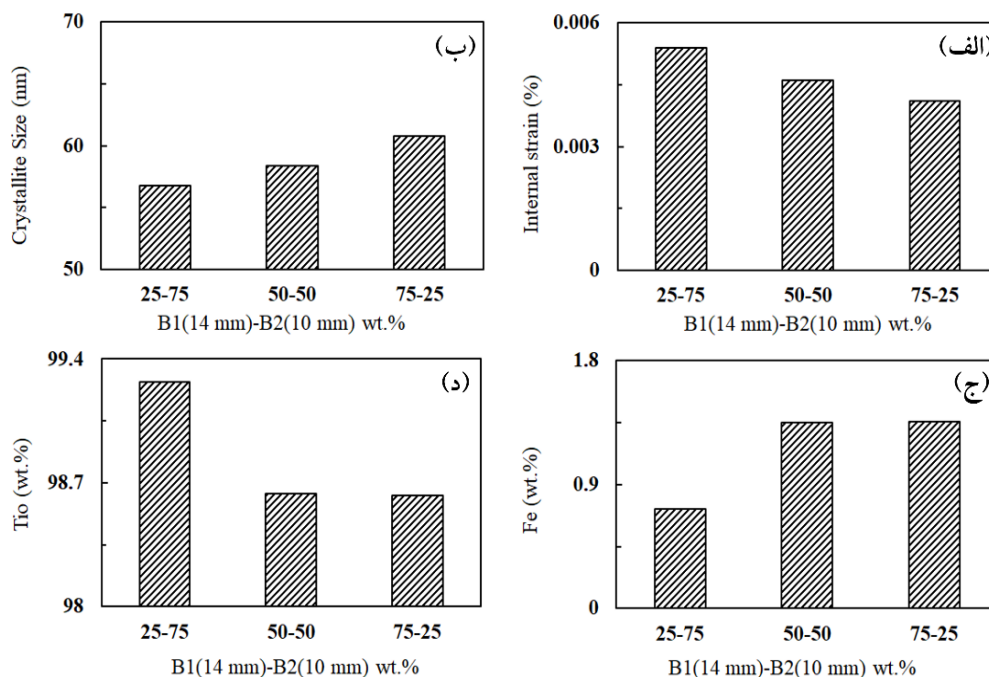
از طریق تجزیه و تحلیل دقیق ریتولد، کرنش شبکه، اندازه کریستالیت، و درصد وزنی TiO₂ و Fe به دقت تعیین شد؛ این یافته‌ها در شکل (۴) نشان داده شده است. کوچک‌ترین اندازه کریستالیت ۵۷nm در نمونه (۷۵ - ۲۵) مشاهده شد، که با نتایج به دست آمده از الگوی XRD (شدت پیک کاملاً پایین‌تر) مطابقت دارد. با افزایش گلوله‌های بزرگ‌تر در نمونه (۷۵ - ۲۵) اندازه کریستالیت به ۶۱nm افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده با گزارش مطالعات قبلی در خصوص وابستگی اندازه کریستالیت به استفاده از گلوله‌های مختلف در آسیاب کاری مطابقت دارد. هیروساوا و همکاران نیز کوچک شدن اندازه کریستالیت پودر تولید شده را به اثر افزایش فرکانس برخورد با استفاده از آسیاب کاری با گلوله‌های ریزتر نسبت دادند [23].

همان‌گونه که در شکل (۴ - ج) نشان داده شده است، در نمونه‌هایی که درصد گلوله‌های درشت (قطر ۱۴mm) بیشتر بوده، درصد وزنی عنصر آهن (Fe) در ترکیب پودر نهایی افزایش یافته است. این پدیده به وضوح بیانگر سایش مکانیکی بیشتر گلوله‌ها با محفظه آسیاب کاری است. نتایج مشابه توسط سایر محققان در آلودگی بیشتر ناشی از آسیاب کاری با گلوله‌های بزرگ‌تر گزارش شده است [18]. افزایش درصد گلوله‌های بزرگ‌تر، در حالی که باعث کاهش اندازه نمی‌شود، بلکه



شکل ۳ نمودار ویلیامسون - هال برای نمونه‌های نانوپودر (الف) (۷۵ - ۲۵) -

(ب) (۵۰ - ۵۰) و (ج) (۲۵ - ۷۵)

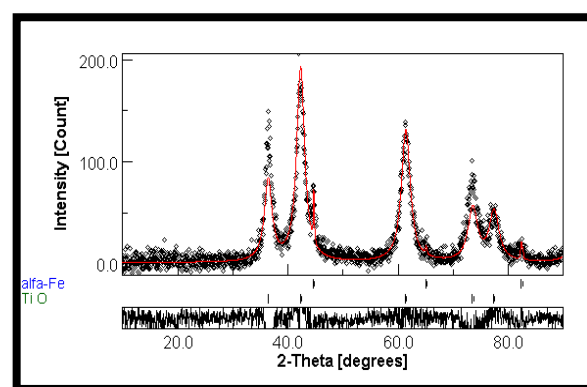


شکل ۴ تأثیر درصد‌های وزنی مختلف گلوله با استفاده از روش ریتولد بر (الف) میکروکنش شبکه، (ب) اندازه کریستال، (ج) درصد وزنی آهن، و (د) درصد وزنی TiO

نمونه‌ای از داده خروجی حاصل از آنالیز ریتولد مربوط به نمونه (۵۰ - ۵۰) ۲۰:۱ ترکیب درصد وزنی در شکل (۵) نشان داده شده است. همان طور که در شکل زیر نشان داده شده است انطباق خوبی بین داده‌های تجربی و گراف انطباق داده شده وجود دارد که نشان دهنده آنالیز مناسب است. نتایج مربوط به این گراف در جدول (۴) و همچنین شکل (۵) ارائه شده است.

نمونه‌های پودری با درصد‌های وزنی مختلف گلوله‌ها نشان می‌دهد. همچنان که در این تصاویر مشاهده می‌شود ذرات به صورت تقریباً کروی و به شدت آگلومره هستند. در فرایند آسیاب‌کاری پرانرژی به دلیل ماهیت این روش، نانوپودر تولیدی سطوح بسیار فعال پرانرژی دارند و ذرات به شدت تمایل به چسبیدن و تشکیل کلوخه دارند. به طور کلی سه سازوکار اصلی برای تغییرات مورفولوژیکی ذرات در فرایند آسیاب‌کاری مکانیکی وجود دارد: (الف) سازوکار تغییر شکل پلاستیک، (ب) جوش سرد و (ج) شکست در مرحله نخست. ذرات پودر تحت اثر شکست و تغییر شکل پلاستیک روی یکدیگر می‌لغزند و دچار تغییر ابعاد می‌شوند. در مرحله دوم، ذرات تغییر شکل یافته با یکدیگر تماس پیدا می‌کنند و علاوه بر تغییر شکل الاستیک و پلاستیک، فرایند جوش سرد بین آن‌ها رخ می‌دهد. در مرحله سوم، ذرات پودری به دلیل کارسختی ایجاد شده، وارد تعادلی میان دو فرایند شکست و جوش سرد می‌شوند [25]. استفاده از گلوله‌های بزرگ برای مراحل اولیه (شکست سریع) و استفاده از گلوله‌های کوچک یا ترکیبی از آن‌ها برای مراحل میانی تا پایانی (همگن‌سازی و نانو کردن) یک استراتژی رایج و مؤثر در بهینه‌سازی فرایند آسیاب‌کاری مکانیکی برای رسیدن به اندازه ذرات مطلوب است [7]. وانگ و همکاران با استفاده از تغییر اتمسفر حین آسیاب‌کاری (شوکه‌دهی نیتروژنی) و فرایند تف جوشی تخلیه پالسی بعدی

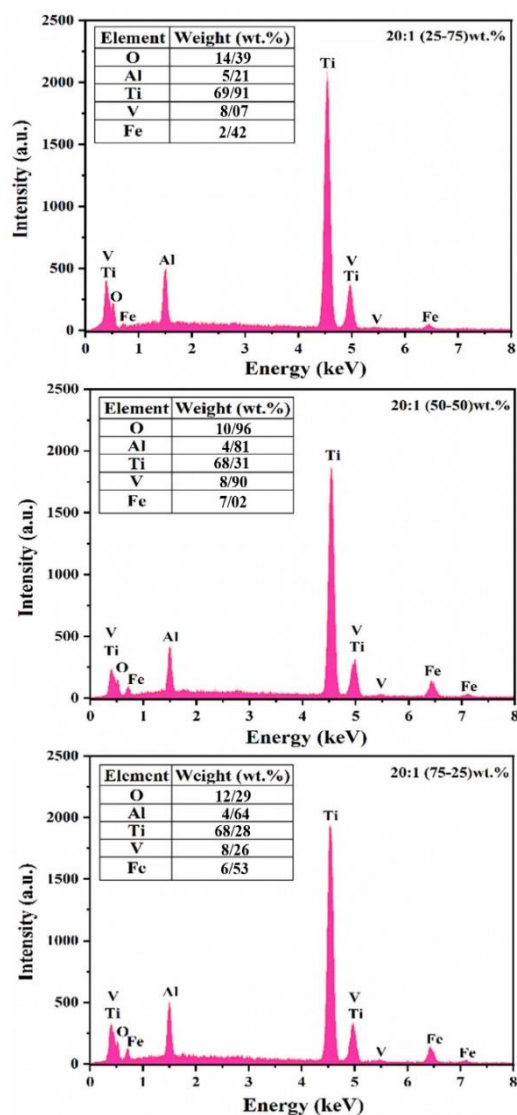
نمونه‌ای از داده خروجی حاصل از آنالیز ریتولد مربوط به نمونه (۵۰ - ۵۰) ۲۰:۱ ترکیب درصد وزنی در شکل (۵) نشان داده شده است. همان طور که در شکل زیر نشان داده شده است انطباق خوبی بین داده‌های تجربی و گراف انطباق داده شده وجود دارد که نشان دهنده آنالیز مناسب است. نتایج مربوط به این گراف در جدول (۴) و همچنین شکل (۵) ارائه شده است.



شکل ۵ آنالیز ریتولد از پرتو پراش ایکس نمونه (۵۰ - ۵۰) ۲۰:۱ ترکیب درصد وزن

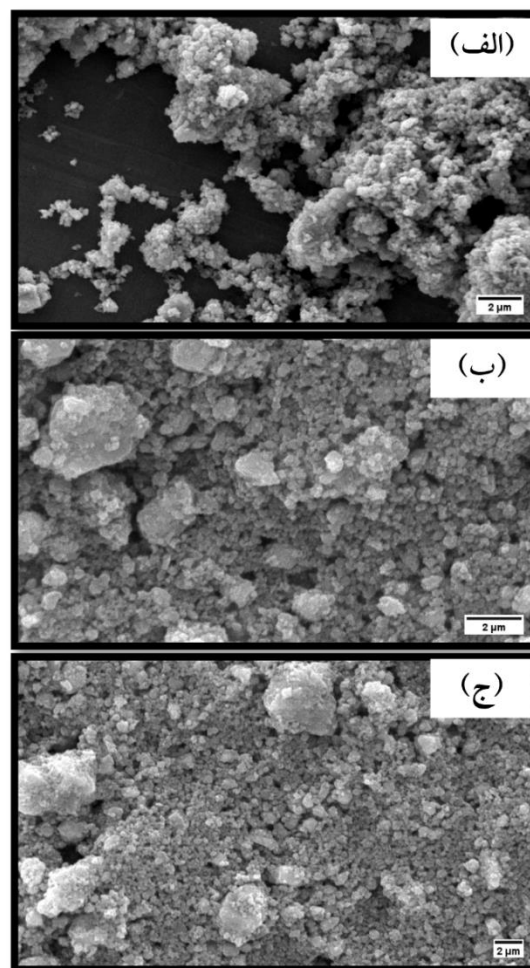
شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را از

تحلیل ریتولد همخوانی دارد. افزایش درصد وزنی گلوله‌های بزرگ‌تر ترکیب در محفظه آسیاب‌کاری مستقیماً با افزایش محتوای ناخالصی آهن رابطه مستقیم دارد. این رابطه با فعل و انفعال بین دینامیک برخورد ذرات، سایش و تعامل سطح منجر می‌شود، که در نهایت بر ترکیب پودر حاصل تأثیر می‌گذارد. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس وجود ناخالصی کم‌تر آهن را در پودر آسیاب شده در نمونه (۷۵ - ۲۵) در مقایسه با دو نمونه دیگر نشان داد، که نشان دهنده این موضوع است که هر چه درصد گلوله‌های کوچک بیشتر باشد، سایش گلوله کم‌تر خواهد شد و در نتیجه ناخالصی آهن کم‌تری وارد سیستم می‌شود [27].



شکل ۷ تصاویر طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از پودر آسیاب شده با درصدهای وزنی مختلف گلوله‌ها

توانستند آلیاژهای TiAl با کیفیت مناسب برای صنایع خودروسازی تولید کنند [26].



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های پودر شده: (الف) (۷۵ - ۲۵)، (ب) (۵۰ - ۵۰) و (ج) (۷۵ - ۲۵)

با استفاده از آنالیز عنصری EDAX مطالعات تکمیلی روی پودر به دست آمده انجام شد که در شکل (۷) نشان داده شده است.

همچنان که در این تصاویر مشخص است پیک‌های مربوط به عناصر تیتانیوم آلیاژی به همراه آهن و اکسیژن مشاهده می‌شود. اکسیژن به عنوان تنها ماده اضافی فراتر از ماده اولیه مانند Ti، Al، V و Fe ثبت شد. با این حال، علت وجود اکسیژن می‌تواند به لایه‌های اکسید سطحی که ذرات را در بر می‌گیرد نسبت داد. تفاوت بین مقادیر V در ماده اولیه و نمونه نهایی احتمالاً ناشی از محدودیت‌های روش EDAX و غیریکنواختی توزیع عناصر در سطح ذرات است. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به طور هماهنگ با نتایج به دست آمده توسط تجزیه و

نتیجه‌گیری

پودر نانوذرات با موفقیت با استفاده از روش ارزان و صنعتی آسیاب‌کاری مکانیکی از ضایعات آلیاژ $Ti6Al4V$ تولید شد که در صنایع مختلف از جمله رنگ و صنعت ساختمان کاربرد دارد. همچنین اثر پارامتر گلوله‌هایی با اندازه‌های مختلف و با درصد‌های وزنی متفاوت بر خواص پودر تولید شده مورد بررسی و تجزیه تحلیل قرار گرفت. بر اساس نتایج الگوی پراش اشعه ایکس، استفاده از ترکیب مختلف از گلوله‌های ریز و درشت روی شدت و پهنای پیک‌ها اثر دارد و فاز تولید شده TiO به همراه ناخالصی آهن است. نتایج مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات پودر به صورت تقریباً کروی هستند و به شدت آگلومره شده‌اند. همچنین نتایج مربوط به آنالیز عنصری، نتایج محاسبات ریتولد را تأیید کرد و نشان داد که با افزایش گلوله‌های بزرگ‌تر در ترکیب، میزان ناخالصی آهن به دلیل سایش بیشتر افزایش می‌یابد. ترکیب درصد وزنی سائزهای مختلف گلوله‌ها در محفظه آسیاب نیز به طور قابل توجهی بر

اندازه و توزیع ذرات تأثیر گذاشت. درصد‌های وزنی بالاتر گلوله‌های کوچک‌تر منجر به یکنواختی بیشتر در توزیع ذرات و مورفولوژی کروی‌تر شد. برعکس، افزایش درصد وزنی گلوله‌های بزرگ‌تر در ترکیب به دلیل افزایش اصطکاک و سایش منجر به افزایش اندازه کریستالیت و افزایش محتوای ناخالصی آهن شدند. کم‌ترین میزان اندازه کریستالیت (57 nm) با تجزیه تحلیل ریتولد و بالاترین درصد وزنی Ti ($69/91\text{ nm}$) با تجزیه و تحلیل EDAX در نمونه ($25 - 75$) مشاهده شد. نمونه ($50 - 75$) از نظر رفتار ساختاری و شیمیایی بین دو حالت ($25 - 75$) و ($25 - 75$) قرار دارد. این تحقیق راه را برای تولید نانوپودر از براده‌ها و ضایعات صنعتی و استفاده از آن‌ها در کاربردهای مختلف، هموار می‌کند.

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] D. H. Tien and N. D. Trinh, "Novel hybrid chemical magnetorheological fluid for polishing Ti-6Al-4V alloy," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 39, no. 1, pp. 1-18, 2024. <https://doi.org/10.1080/10426914.2024.2334674>
- [2] K. Arkusz, K. Pasik, M. Nowak, and M. Jurczyk, "Structural, electrical and corrosion properties of bulk Ti-Cu alloys produced by mechanical alloying and powder metallurgy," *Materials*, vol. 17, no. 7, p. 1473, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17071473>
- [3] L. Zhang and L. Chen, "A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect," *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, no. 4, p. 1801215, 2019. <https://doi.org/10.1002/adem.201801215>
- [4] K. Topolski, "Analysis of densification and consolidation during the solid-state recycling of high purity titanium chips," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 31, no. 7, pp. 5382-5391, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06704-9>
- [5] E. Teke, E. Alyamaç-Seydibeyoğlu, M. Mocan, and M. Ö. Seydibeyoğlu, "Valorization of waste Ti6Al4V chips for epoxy composite production: a circular economy approach," *Polymer Composites*, vol. 45, no. 16, pp. 14620-14632, 2024. <https://doi.org/10.1002/pc.28787>
- [6] E. Teke, E. Seydibeyoğlu, and M. Seydibeyoğlu, "The effect of various Ti6Al4V powders on the behavior of particle-reinforced polyester matrix composites," *Polymers*, vol. 15, no. 13, p. 2904, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15132904>
- [7] S. Shamsudin, M. A. Lajis, and Z. W. Zhong, "Solid-state recycling of light metals: A review," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 8, no. 8, p. 1687814016661921, 2016. <https://doi.org/10.1177/1687814016661921>

- [8] S. A. Alavizadeh, M. Shahbaz, M. Kavanlouei, and S. S. Kim, "The effect of mechanical milling for enhanced recycling Ti6Al4V powder from machining chips," *Scientific Reports*, vol. 15, no. 1, p. 444, 2025. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-84913-z>
- [9] K. Kiani, N. Sozio, and M. Acocella, "Sustainable functionalization of carbon black via dry ball milling," *Molecular Systems Design & Engineering*, vol. 8, no. 7, pp. 942–949, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3ME00042G>
- [10] M. Enayati and F. Mohamed, "Application of mechanical alloying/milling for synthesis of nanocrystalline and amorphous materials," *International Materials Reviews*, vol. 59, no. 7, pp. 394–416, 2014. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
- [11] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials," *Research*, vol. 2019, p. 4219812, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12540-021-00998-5>
- [12] C. Suryanarayana, A. Al-Joubori, and Z. Wang, "Nanostructured materials and nanocomposites by mechanical alloying: an overview," *Metals and Materials International*, vol. 28, no. 1, pp. 41–53, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12540-021-00998-5>
- [13] A. M. Soufiani, M. H. Enayati, and F. Karimzadeh, "Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps," *Advanced Powder Technology*, vol. 21, no. 3, pp. 336–340, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2009.12.018>
- [14] A. Soufiani, M. Enayati, and F. Karimzadeh, "Mechanical alloying behavior of Ti6Al4V residual scraps with addition of Al₂ O₃ to produce nanostructured powder," *Materials & Design*, vol. 31, no. 8, pp. 3954–3959, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.03.037>
- [15] T. Dikici and M. Sutcu, "Effects of disc milling parameters on the physical properties and microstructural characteristics of Ti6Al4V powders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, pp. 395–400, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.202>
- [16] M. Razavi, M. R. Rahimpour, and A. H. Rajabi-Zamani, "Synthesis of nanocrystalline TiC powder from impure Ti chips via mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, no. 1–2, pp. 142–145, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.018>
- [17] M. Razavi, M. R. Rahimpour, and R. Mansoori, "Synthesis of TiC–Al₂ O₃ nanocomposite powder from impure Ti chips, Al and carbon black by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 450, no. 1–2, pp. 463–467, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.013>
- [18] H. Ashrafizadeh and M. Ashrafizaadeh, "Influence of processing parameters on grinding mechanism in planetary mill by employing discrete element method," *Advanced Powder Technology*, vol. 23, no. 6, pp. 708–716, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.09.002>
- [19] J. Umeda, T. Mimoto, H. Imai, and K. Kondoh, "Powder forming process from machined titanium chips via heat treatment in hydrogen atmosphere," *Materials Transactions*, vol. 58, no. 12, pp. 1702–1707, 2017. <https://doi.org/10.2320/matertrans.Y-M2017833>
- [20] K. Nazari, R. Rashid, S. Palanisamy, K. Xia, and M. Dargusch, "A novel Ti–Fe composite coating deposited using laser cladding of low cost recycled nano-crystalline titanium powder," *Materials Letters*, vol. 229, pp. 301–304, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.038>
- [21] P. Luo, H. Xie, M. Paladugu, S. Palanisamy, M. S. Dargusch, and K. Xia, "Recycling of titanium machining chips by severe plastic deformation consolidation," *Journal of Materials Science*, vol. 45, no. 17, pp. 4606–4612, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4443-2>

- [22] M. Abbasi, F. Ahmadi, and M. Farzin, "Production of ultrafine-grained titanium with suitable properties for dental implant applications by RS-ECAP process," *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 705–716, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00796-5>
- [23] F. Hirose, T. Iwasaki, and M. Iwata, "Particle impact energy variation with the size and number of particles in a planetary ball mill," *MATEC Web of Conferences*, vol. 333, p. 02016, 2021. <https://doi.org/10.1051/matecconf/202133302016>
- [24] J. Zhang, Y. Bai, H. Dong, Q. Wu, and X. Ye, "Influence of ball size distribution on grinding effect in horizontal planetary ball mill," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 3, pp. 983–990, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.018>
- [25] Y. Shi, L. Li, W. Zhou, S. Li, and W. X. Zhang, "Regulating the surface area increase of zero-valent iron (ZVI) during ball milling: a study of the mechanical mechanism and low-carbon milling," *Powder Technology*, vol. 446, p. 120177, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.120177>
- [26] Q. Wang, Z. Sun, H. Hashimoto, S. Tada, Y. H. Park, S. H. Ko, and T. Abe, "Synthesis of TiAl from sponge Ti and chip Al through a mechanical alloying–pulse discharge sintering process," *Materials Transactions*, vol. 41, no. 5, pp. 551–554, 2000. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.551>
- [27] L. K. Wei, S. Z. Abd Rahim, M. M. Al Bakri Abdullah, A. T. Yin, M. F. Ghazali, M. F. Omar, O. Nemeş , A. V. Sandu, P. Vizureanu, and A. E. Abdellah, "Producing metal powder from machining chips using ball milling process: a review," *Materials*, vol. 16, no. 13, p. 4635, 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16134635>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

An Overview of Lithium Batteries and their Recycling by Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Methods

Review Article

Neda Emami¹, Davod Moradkhani² , Milad Ghorbanzadeh³

 [10.22067/jmme.2025.91217.1173](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.91217.1173)

Abstract: Today, due to the increasing advances in industry and technology, the demand for energy consumption by various industries has also increased. One of the most important energy sources is electricity. Batteries or portable power sources are one of the most important energy sources and play a very important role in energy transfer. One of the most important batteries in the industry, from the subgroup of rechargeable (secondary) batteries, is called lithium (lithium-ion) batteries. These types of batteries have wide applications in various fields. In the near future, it is predicted that the use of these technologies for energy storage in vehicles and renewable energy sources will significantly increase the consumption of lithium batteries. With the advancement of scientific level and continuous progress of human society, mobile phones, computers, electric vehicles have become daily necessities, and the problems of energy reduction and environmental pollution are becoming more and more prominent. Considering the shortage of natural resources for the production of lithium and other important elements that make up batteries, the issue of recovering the elements used in batteries and recycling used batteries is very important. Generally, conventional methods for recycling lithium batteries include two types: physical and chemical. In this study, chemical methods including hydrometallurgical and pyrometallurgical processes have been investigated. By studying reliable articles and sources, an attempt has been made to analyze the recycling and recovery processes of lithium batteries in addition to introducing the types of batteries.

Keywords: Recycling, Lithium-ion Battery, Hydrometallurgy, Pyrometallurgy, Spent Lithium-ion Battery

1- Introduction

The rapid advancement of modern technologies and the widespread use of electronic devices and energy storage

systems have led lithium-ion batteries to become one of the most important energy sources worldwide. Alongside the growing consumption of these batteries, a substantial quantity of spent lithium-ion batteries is generated, raising serious environmental and economic concerns regarding their disposal. Due to the presence of valuable metals and the adverse consequences of improper waste management, recycling and resource recovery have become essential. Consequently, the development of safe, cost-effective, and sustainable recycling strategies has emerged as a critical research focus in recent years [1–3].

2- Structure and Composition of Lithium-Ion Batteries

Lithium-ion batteries consist of several key components, including the anode, cathode, electrolyte, separator, and metallic casing. Each component plays a specific role in the electrochemical performance of the battery, while the material composition significantly affects its stability, capacity, and lifespan. Although the structural diversity of lithium-ion batteries contributes to their high performance, it also increases the complexity of recycling processes. Since each component contains different materials and metals, diverse and tailored recycling approaches are required [3,4].

3- Importance and Objectives of Recycling

The increasing demand for critical metals such as lithium, nickel, and cobalt, combined with the limitations of natural resources, has further emphasized the importance of battery recycling. Spent lithium-ion batteries are not only classified as hazardous waste but also represent a valuable secondary resource [1,2]. The primary objectives of recycling include minimizing environmental impacts, preventing pollution, reducing dependence on primary

* Manuscript received December 15, 2024, Revised April 19, 2025, Accepted April 19, 2025.

¹ M.Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Email: moradkhani@znu.ac.ir

³ Ph.D., Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

mining, and reintegrating valuable materials into the production cycle [2,3]. Previous studies demonstrate that battery recycling plays a vital role in sustainable development and efficient resource management [1,3].

4- Methodology

This study adopts a review-based analytical approach founded on a systematic examination of reliable scientific literature. Selected studies were screened and categorized based on thematic relevance, scientific credibility, and innovation in recycling techniques. The collected data were organized into three main analytical domains: recycling methods, metal extraction technologies, and environmental and industrial challenges. This framework enables a comprehensive and comparative analysis of current research trends.

4-1- Pre-treatment and Preparation of Spent Batteries

Pre-treatment is a crucial step in the recycling process, directly influencing safety and overall efficiency. In this stage, batteries undergo controlled discharge followed by dismantling and separation of internal components. Processes such as crushing, physical separation, component detachment, and binder removal are essential for preparing materials for subsequent recycling stages. The effectiveness of pre-treatment significantly determines the performance of downstream processes.

4-2- Pyrometallurgical Recycling Methods

Pyrometallurgical processes involve treating batteries at high temperatures to separate valuable metals from other compounds. These methods are widely adopted in industrial applications due to their operational simplicity and scalability [3,5]. However, high energy consumption and gaseous emissions present notable environmental challenges. Industrial experience indicates that while pyrometallurgical methods are effective for recovering heavy metals, they show limited efficiency for lighter elements.

4-3- Hydrometallurgical Recycling Methods

Hydrometallurgical processes utilize chemical solutions to dissolve, separate, and precipitate metals. Their primary advantages include high selectivity and efficiency in metal recovery [3,4]. These processes generally operate at lower temperatures and are considered more environmentally favorable. Nonetheless, operational complexity and wastewater management remain significant challenges. Recent studies suggest that the adoption of greener reagents and sustainable technologies can enhance the environmental performance of hydrometallurgical approaches [4,6].

4-4- Comparative Analysis of Recycling Methods

The reviewed literature indicates that no single recycling method can fully address industrial and environmental requirements. Pyrometallurgical approaches are suitable for large-scale applications but suffer from environmental drawbacks, whereas hydrometallurgical methods offer higher precision and recovery efficiency at the expense of

increased complexity and cost. As a result, recent research trends increasingly emphasize hybrid recycling strategies that integrate the advantages of both methods [1,4,5,6]. This shift highlights the future directions of battery recycling toward improved efficiency, cost reduction, and environmental sustainability.

5- Conclusion

The findings of this review underscore the critical role of lithium-ion battery recycling in resource management, pollution mitigation, and the advancement of circular economy principles. To achieve more efficient recycling processes, future developments should focus on reducing energy consumption, employing environmentally friendly reagents, and improving waste control. The expansion of hybrid recycling technologies and industrial infrastructure is expected to play a decisive role in integrating recycling as a core component of the battery supply chain.

6- References

- [1] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., et al., Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature*, vol. 575, pp. 75-86. (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- [2] Gaines, L., Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course, *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 17, e00068, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00068>
- [3] Ordoñez, J., Gago, E.J., Girard, A., Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 195–205, (2016),
- [4] Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., et al., A mini-review on metal recycling from spent lithium-ion batteries, *Engineering*, vol. 4, pp.361–370, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>
- [5] Ciez, R.E., Whitacre, J.F., Examining different recycling processes for lithium-ion batteries, *Nature Sustainability*, vol. 2, pp. 148-156.(2019). <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0222-5>
- [6] Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., Chang, C., A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, vol. 77, pp.1132-1136. (2009).<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.040>



مروری بر باتری‌های لیتیومی و بازیافت آن‌ها به روش‌های هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی*

مقاله مروری

میلاد قربانزاده^(۳)

داود مرادخانی^(۲)

ندا امامی^(۱)

doi 10.22067/jmme.2025.91217.1173

چکیده امروزه با توجه به پیشرفت‌های روزافزون صنعت و تکنولوژی تقاضای صنایع مختلف برای مصرف انرژی نیز بیشتر شده است. یکی از مهم‌ترین منابع انرژی، انرژی الکتریسیته یا برق است. باتری‌ها یا منابع برق سیار یکی از مهم‌ترین منابع انرژی هستند و نقش بسیار مهمی در انتقال انرژی بر عهده دارند. یکی از مهم‌ترین باتری‌های موجود در صنعت از زیرگروه باتری‌های قابل شارژ (ثانویه)، باتری لیتیومی (لیتیوم - یون) نام دارد. این نوع باتری‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف دارند. در آینده نزدیک پیش‌بینی می‌شود که استفاده از این فناوری‌ها برای ذخیره‌سازی انرژی در خودروها و منابع انرژی تجدیدپذیر، باعث افزایش قابل توجه مصرف باتری‌های لیتیومی شود. با پیشرفت سطح علمی و پیشرفت مستمر جامعه بشری، تلفن همراه، رایانه، وسایل نقلیه الکتریکی به نیازهای ضروری روزمره تبدیل شده است و مشکلات کاهش انرژی و آلودگی محیط زیست بیش از پیش برجسته می‌شود. با توجه به کمبود منابع طبیعی تولید لیتیوم و سایر عناصر مهم تشکیل دهنده باتری‌ها مبحث بازگردانی عناصر استفاده شده در باتری‌ها و بازیافت باتری‌های مصرف شده بسیار حائز اهمیت است. عموماً روش‌های مرسوم بازیافت باتری‌های لیتیومی شامل دو نوع فیزیکی و شیمیایی است. در این پژوهش، روش‌های شیمیایی شامل فرایندهای هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با مطالعه مقالات و منابع معتبر، تلاش شده است تا علاوه بر معرفی انواع باتری‌ها، فرایندهای بازیافت و بازیابی باتری‌های لیتیومی نیز تحلیل شوند.

واژه‌های کلیدی بازیافت، باتری لیتیوم - یون، هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی، باتری لیتیومی مستعمل.

An Overview of Lithium Batteries and Their Recycling by Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Methods

Neda Emami

Davod Moradkhani

Milad Ghorbanzadeh

Abstract Today, due to the increasing advances in industry and technology, the demand for energy consumption by various industries has also increased. One of the most important energy sources is electricity. Batteries or portable power sources are one of the most important energy sources and play a very important role in energy transfer. One of the most important batteries in the industry, from the subgroup of rechargeable (secondary) batteries, is called lithium (lithium-ion) batteries. These types of batteries have wide applications in various fields. In the near future, it is predicted that the use of these technologies for energy storage in vehicles and renewable energy sources will significantly increase the consumption of lithium batteries. With the advancement of scientific level and continuous progress of human society, mobile phones, computers, electric vehicles have become daily necessities, and the problems of energy reduction and environmental pollution are becoming more and more prominent. Considering the shortage of natural resources for the production of lithium and other important elements that make up batteries, the issue of recovering the elements used in batteries and recycling used batteries is very important. Generally, conventional methods for recycling lithium batteries include two types: physical and chemical. In this study, chemical methods including hydrometallurgical and pyrometallurgical processes have been investigated. By studying reliable articles and sources, an attempt has been made to analyze the recycling and recovery processes of lithium batteries in addition to introducing the types of batteries.

Key words Recycling, lithium-ion battery, hydrometallurgy, pyrometallurgy, spent lithium-ion battery.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۹/۲۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۰/۱۴ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

Email: moradkhani@znu.ac.ir

(۳) دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

مقدمه

دارد. این تعاملات حتی می‌توانند از خواص مستقل هر ماده مهم‌تر باشند [5]. باتری‌های ثانویه شامل انواع مختلفی هستند که از آن‌ها می‌توان به باتری‌های اسید - سرب، نیکل کادمیوم (Ni-Cd)، هیبریدی نیکل - فلزی (Ni-MH)، لیتیوم - یون، آلکالاین، کربن - روی و هوا - روی اشاره کرد [3,4] و [6]. از میان باتری‌های پرکاربرد، باتری‌های اسید - سرب، نیکل - کادمیوم، هیدروکسید فلز نیکل و باتری‌های یون لیتیوم به دلیل چگالی انرژی بالاتر محبوبیت بیشتری دارند. این ویژگی عمدتاً به دلیل وجود لیتیوم در ساختار آن‌هاست، زیرا لیتیوم با داشتن بالاترین الکتروپوزیتیویته و کمترین وزن در بین فلزات، ماده‌ای ایده‌آل برای طراحی سیستم‌های ذخیره انرژی با کارایی بالا محسوب می‌شود [7].

اهمیت باتری‌های لیتیومی و توسعه فناوری آن‌ها

باتری‌های لیتیوم - یونی به عنوان یکی از پیشرفته‌ترین باتری‌های قابل شارژ در چند دهه گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [8,9]. از دهه ۱۹۹۰، این باتری‌ها در حوزه‌های مختلف از جمله وسایل الکترونیکی قابل حمل، خودروهای الکتریکی، تجهیزات ارتباطی و قفل‌های هوشمند مورد استفاده قرار گرفته‌اند [1,3] و [16-18] و [8-15]. در سال ۱۹۹۱، شرکت سونی نخستین نسخه تجاری این باتری‌ها را معرفی کرد و از آن زمان تلاش‌های گسترده‌ای برای بهبود عملکرد آن‌ها صورت گرفته است [1,4,13,14].

ویژگی‌های منحصر به فردی همچون چگالی انرژی بالا، راندمان بالا، وزن سبک، عمر چرخه طولانی و سرعت تخلیه پایین، باتری‌های لیتیومی را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای مدرن تبدیل کرده است. علاوه بر این، این باتری‌ها نقش مهمی در صنعت خودروهای الکتریکی ایفا کرده و موجب کاهش وابستگی به انرژی‌های فسیلی شده است [1,3] و [25-27] و [10,12] و [19-24]. در کنار تمام مزایا، باتری‌های لیتیوم - یونی به دلیل مکانیسم‌های مختلفی، دچار افت عملکرد و حتی مشکلات ایمنی و انفجار می‌شوند [28].

ساختار و ترکیبات باتری‌های لیتیوم - یونی. باتری دارای سلول‌های الکتروشیمیایی زیادی است که به صورت سری یا موازی برای تأمین ولتاژ و ظرفیت متصل می‌شوند. هر سلول

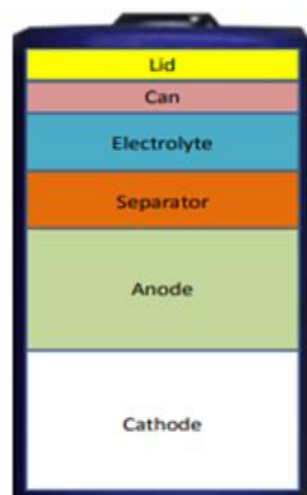
با تقاضای روزافزون انرژی، استفاده از ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی افزایش می‌یابد که در میان آن‌ها باتری‌ها نقش اساسی در انتقال انرژی را بر عهده دارند. در سطح جهانی، باتری‌ها سریع‌ترین رشد فناوری ذخیره‌سازی انرژی را تشکیل می‌دهند که نقشی کلیدی در برق‌رسانی بخش حمل‌ونقل ایفا می‌کنند. زنجیره ارزش باتری را می‌توان به عنوان یک خلق ارزش استثنایی پایدار در نظر گرفت؛ فرصتی که پایداری آن تا حد زیادی به توانایی استفاده مجدد و بازیافت باتری‌ها بستگی دارد [1]. با وجود کارایی بالای باتری‌ها در تأمین انرژی، چالش عمده آن‌ها مدت زمان محدود عملکرد و در نهایت تبدیل شدن به زباله است که علاوه بر پیامدهای زیست‌محیطی، از نظر اقتصادی نیز مشکلاتی را به همراه دارد. سالانه میلیاردها باتری یکبار مصرف در سراسر جهان دور ریخته می‌شوند. باتری الکتروشیمیایی به عنوان وسیله‌ای برای تبدیل انرژی و ذخیره آن عمل می‌کند و انرژی حاصل از واکنش‌های شیمیایی را مستقیماً به الکتریسیته تبدیل می‌کند [2-4].

انواع باتری‌ها و نقش آن‌ها در ذخیره‌سازی انرژی

باتری‌ها بر اساس قابلیت شارژ به دو دسته اولیه و ثانویه تقسیم می‌شوند [3]:

۱. باتری‌های اولیه (غیر قابل شارژ): به عنوان منبع برق برای وسایل ساده مانند چراغ‌ها، ساعت‌ها و رادیوها استفاده می‌شوند، اما پس از اتمام شارژ دیگر قابل استفاده نیستند.
۲. باتری‌های ثانویه (قابل شارژ): باتری‌های ثانویه نیز طول عمر خاصی دارند و بسته به شرایط شارژ - دشارژ، پس از تعداد معینی چرخه شارژ - دشارژ باید تعویض شوند. باتری‌های ثانویه از جمله باتری‌های لیتیوم - یونی (LIBs) به حل مشکل کوتاه‌مدت بودن انرژی باتری کمک کرده است. این نوع باتری‌ها با قابلیت شارژ مجدد، از سال ۱۹۹۱ به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [3].

علم مواد در حوزه ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی نیازمند یک رویکرد سیستماتیک است، زیرا تعامل میان اجزای مختلف یک باتری، از جمله مواد فعال (آند و کاتد)، الکترولیت، جداکننده و ترکیبات غیر فعال (مانند بایندر، کلکتور جریان، پرکننده‌های رسانا و محفظه سلول)، تأثیر قابل توجهی بر عملکرد نهایی باتری



ب

شکل ۱ (الف) ساختار باتری لیتیوم یونی [6]، (ب) نمای کلی از یک باتری لیتیوم یونی [42]

ضرورت بازیافت باتری‌های مستعمل

عمر متوسط یک باتری لیتیوم - یونی بین ۳ تا ۱۰ سال است [15,19]، اما هنگامی که کارایی آن به ۸۰ درصد ظرفیت اولیه برسد، مستعمل محسوب می‌شود و نیاز به بازیافت دارد [34]. باتری‌های مصرف شده حاوی مواد خطرناک و فلزات ارزشمند از جمله منگنز، لیتیوم، کبالت، نیکل و مس هستند که می‌توانند در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند [11,35]. از همین رو، بازیافت این باتری‌ها به حفظ منابع طبیعی و کاهش ریسک‌های زیست‌محیطی کمک می‌کند [18,36].

ترکیبات باتری‌های لیتیومی شامل:

۱. ۵ تا ۲۰ درصد کبالت
۲. ۵ تا ۱۰ درصد نیکل
۳. ۵ تا ۷ درصد لیتیوم
۴. مواد شیمیایی آلی (۱۵٪)
۵. پلاستیک (۷٪) [10,37].

با توجه به حضور عناصر ارزشمند در این باتری‌ها، بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی به کاهش مصرف منابع اولیه و ایجاد یک اقتصاد دایره‌ای پایدار کمک می‌کند [26]، [38-41]. با اینکه این فناوری در چندین کشور به صورت صنعتی اجرا شده، توسعه روش‌های کم‌هزینه‌تر و کاهش میزان آلاینده‌گی فرایند بازیافت از مهم‌ترین چالش‌های محققان است [35].

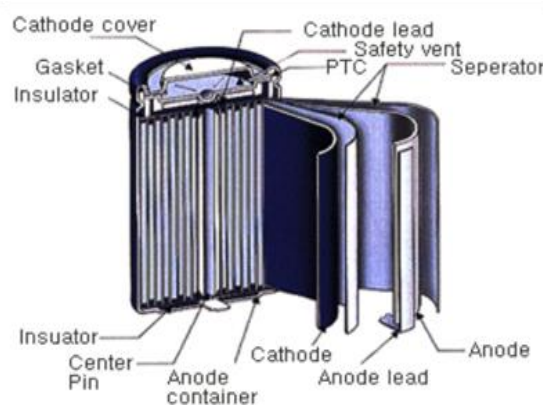
هدف از بازیافت باتری‌های لیتیومی کاهش وابستگی به مواد

حاوی یک الکتروود مثبت (کاتد) و منفی (آند) است، علاوه بر آن یک محلول الکترولیتی از جنس نمک که الکترولیت نامیده می‌شود امکان انتقال یون بین الکتروودها را فراهم می‌کند. مواد مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی از کربن متخلخل در طبیعت، معمولاً گرافیت، برای آند، و اکسید فلز برای کاتد تشکیل شده‌اند [1,7] و [29-31]. در یک باتری لیتیوم - یونی بسته به نوع شیمیایی مورد استفاده در کاتد، این باتری‌ها به چندین گروه اصلی تقسیم می‌شوند [32,33]، که در جدول (۱) جمع‌آوری شده‌است:

جدول ۱ انواع باتری لیتیومی و فرمول شیمیایی [32,33]

فرمول شیمیایی	انواع باتری لیتیومی
LFP	لیتیوم فسفات آهن
NMC	لیتیوم نیکل منگنز کبالت
NCA	لیتیوم نیکل اکسید کبالت آلومینیوم
LMO	اکسید لیتیوم منگان
LTO	اکسید لیتیوم تیتانات

در شکل (۱-الف) ساختار باتری لیتیومی شامل آند، کاتد، جداکننده و... یک باتری لیتیومی و در شکل (۱-ب) یک نمای کلی از یک باتری ثانویه قابل مشاهده است [10]. کاتد باتری‌های NMC از نظر اقتصادی مطلوب هستند، همچنین بازیافت کاتدهای NMC که بیشترین استخراج و کمترین اثرات انرژی را ارائه می‌دهند، برای رویکرد تجاری فعلی از هر نظر مطلوب‌تر است [34].



الف

چسب پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) به صفحه هادی مسی متصل می‌شود. به روشی مشابه، کاتدها ترکیبی از بایندر PVDF، پودر کربن و اکسیدهای فلزات واسطه مانند LiCoO_2 (LCO)، LiMn_2O_4 (LMO)، LiFePO_4 (LFP)، $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) هستند که توسط یک فویل آلومینیومی همپوشانی دارند [27,38,39,43].

کاتد

کاتد یکی از مهم‌ترین اجزای باتری‌های لیتیوم - یون به شمار می‌رود و معمولاً شامل ترکیبات فلزی حاوی عناصر با ارزش نظیر لیتیوم، کبالت، نیکل و منگنز است. نوع ماده کاتدی نقش تعیین‌کننده‌ای در ولتاژ، ظرفیت و ایمنی باتری دارد. تنوع ترکیبات کاتدی، از جمله اکسیدهای فلزی مختلف، موجب شده است که فرایندهای بازیافت کاتد به عنوان مرحله‌ای کلیدی در بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون مورد توجه قرار گیرند. با این حال، یک کاتد به عنوان الکترود مثبت نامیده می‌شود زیرا به جای از دست دادن الکترون، الکترون‌ها را به دست می‌آورد. صفحه هادی کاتد از آلومینیوم ساخته شده است اما ماده فعال کاتدی تنوع بسیار بیشتری نسبت به آند دارد و امروزه LIB های تجاری از انواع مختلفی از مواد کاتدی استفاده می‌کنند [3]. کاتد می‌تواند هر مخلوطی از $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ NMC، (که در آن x ، y و z = ۱). مواد شیمیایی دیگر مانند لیتیوم فسفات آهن (LFP)، $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ NCA، (که در آن x ، y و z = ۱)، اکسید لیتیوم منگنز (LMO) و اکسید لیتیوم کبالت (NCO)، به صورت تجاری در دسترس هستند [34]. رایج‌ترین کاتدها عبارت‌اند از لیتیوم فسفات آهن (LiFePO_4)، لیتیوم اکسید کبالت (LiCoO_2)، اکسید لیتیوم منگنز (LiMn_2O_4) با ساختار لایه‌ای LiMn_2O_4 و اسپینل، نیکل منگنز کبالت، نیکل کبالت امینوم، LiV_2O_6 ، LiNiO_2 و LiCoPO_4 ، LiMnPO_4 و در برخی موارد لیتیوم وانادیم فسفات و اکسیدهای فلزی لایه‌ای لیتیومی $(\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3)$ [4,7,29,42,45]. در ماهیت شیمیایی باتری لیتیوم یون، ماده کاتدی منبع اصلی و فعال تمام یون‌های لیتیوم است. ترجیح مواد الکترود مثبت به باتری‌های قابل شارژ فلز لیتیوم یا یون لیتیوم بستگی دارد [7,29]. کاتد با ارزش‌ترین جزء برای بازیافت در LIB های مستعمل و مواد کاتدی گران‌ترین بخش باتری هستند [46]. زیرا سرشار از فلزات با ارزشی مانند ۲،۴٪ لیتیوم، نیکل،

اولیه و دستیابی به قیمت رقابتی ۱۰۰ دلار بر کیلووات ساعت برای خودروهای الکتریکی و موتورهای احتراق داخلی است [34]. افزایش تقاضا برای فلزات ارزشمندی مانند نیکل، لیتیوم و کبالت موجب افزایش قیمت این مواد شده است، به همین دلیل فناوری‌های بازیافت برای این عناصر در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته است [32].

جزئیات ساختار یک باتری لیتیومی

تقریباً تمام باتری‌های لیتیوم یونی از آند، کاتد، بایندر، الکترولیت، جداکننده، پلاستیک که بخش‌های عملکرد باتری نامیده می‌شوند و در داخل یک پوسته‌ی فلزی قرار دارند، تشکیل شده‌اند [4,36].

آند

آند باتری‌های لیتیوم یون معمولاً از مواد کربنی، به ویژه گرافیت، ساخته می‌شود و وظیفه ذخیره و آزادسازی یون‌های لیتیوم را در طول چرخه‌های شارژ و دشارژ بر عهده دارد. ساختار لایه‌ای گرافیت امکان نفوذپذیری مناسب یون‌ها را فراهم می‌کند و پایداری الکتروشیمیایی مطلوبی ایجاد می‌کند. در برخی طراحی‌ها، از مواد اصلاح‌شده یا افزودنی‌ها برای بهبود ظرفیت و پایداری آند استفاده می‌شود که این موضوع می‌تواند بر پیچیدگی فرایند بازیافت تأثیرگذار باشد.

در باتری‌ها الکترود منفی را آند گویند. الکترودهای منفی باید پتانسیل کمتری برای درج لیتیوم نسبت به الکترودهای مثبت داشته باشند و در طول فرایند تخلیه به عنوان دهنده الکترون عمل کنند [16]. جرم فعال هر باتری (کاتد، آند و الکترولیت) LIB ها تقریباً ۴۰٪ وزن کل یک باتری را تشکیل می‌دهد در حالیکه ۳۰٪ (وزنی) این اجزا کربن (آند) است [36]. آند می‌تواند از چندین ماده مختلف تولید شود، این مواد مختلف شامل روی، لیتیوم، گرافیت یا پلاتین هستند [42]. ماده فعال آندی در باتری‌های تجاری معمولاً کربن و یا مخلوطی از گرافیت یا کربن نرم یا سخت است [3,6,42,43]؛ زیرا کربن قادر به نگه داشتن لیتیوم در لایه‌های خود هست [43]. بر اساس ملاحظات چگالی انرژی، فلز لیتیوم بهترین ماده آندی است [44]. در عمل ماده فعال با استفاده از یک چسب پلیمری به صفحه هادی مسی متصل می‌شود [3]. آندها معمولاً شامل گرافیت کربنی و قادر به نگه داشتن لیتیوم در لایه‌های خود هستند. در آند این ماده فعال کربنی با استفاده از

الکترودها به یک الکترولیت نیاز است. الکترولیت به عنوان محیطی عمل می‌کند که از طریق آن یون‌ها از یک الکتروود به الکتروود دیگر منتقل می‌شوند و در نتیجه انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. الکترولیت یک مایع آلی با مواد محلول است [3]. الکترولیت حاوی نمک لیتیوم با عیار بالا (LiPF_6 , LiBF_4 ، و غیره) است که در یک حلال آلی آپروتیک دوقطبی مانند مخلوطی از آلکیل کربنات‌ها (به عنوان مثال کربنات اتیلن و دی متیل کربنات) قرار دارد [16]. الکترولیت معمولاً یک محلول مبتنی بر مایع یا ژل است که آند و کاتدها در آن ظاهر می‌شوند و به عنوان یک فاز رسانا عمل می‌کنند و به سلول‌های لیتیوم یون اجازه می‌دهند بین آند و کاتد حرکت کنند. همچنین الکترولیت می‌تواند یک مخلوط مبتنی بر HC (HC-based liquid) و شامل چندین افزودنی نیز باشد که عملکردهای متفاوتی را در داخل سلول ارائه می‌دهد. الکترولیت‌های معمولی ممکن است شامل مخلوطی از کربنات‌های آلکیل مانند کربنات اتیلن، دی متیل، دی اتیل، و اتیل متیل کربنات‌ها و نمک‌های لیتیوم (LiPF_6) باشند [42].

جداکننده

جزء بعدی در باتری لیتیوم - یون که باید در نظر گرفته شود جداکننده (Separator) است. جداکننده قطعه نازکی از مواد، اغلب پلاستیک یا سرامیک است که آند را از کاتد جدا می‌کند [31,42,51]. به عبارت دیگر جدا کننده یک غشای پلیمری میکرو متخلخل است که به یون‌های لیتیوم اجازه عبور از منافذ را می‌دهد و از اتصال کوتاه بین کاتد و آند جلوگیری می‌کند [16]. غالباً جداکننده، لایه‌ای متخلخل است که بین آند و کاتد قرار می‌گیرد و از اتصال کوتاه جلوگیری می‌کند و امکان عبور یون‌های لیتیوم را فراهم می‌سازد. این جزء معمولاً از پلیمرهای خاص ساخته می‌شود و پایداری مکانیکی و حرارتی آن نقش مهمی در ایمنی باتری دارد. در فرایند بازیافت، جداکننده به عنوان یک جزء غیر فعال تلقی می‌شود، اما حذف و تفکیک مناسب آن برای افزایش خلوص مواد بازیافتی ضروری است. تنها جزء بنیادی غیر فعال سلول باتری لیتیوم یون جداکننده است که در طول عملکرد موفقیت‌آمیز یک سلول دو نقش اصلی را ایفا می‌کند:

۱. یک حایل بین آند و کاتد برای جلوگیری از اتصال کوتاه داخلی.

۲۰٪ کبالت و منگنز به همراه سایر ناخالصی‌ها (آهن، مس) هستند [31,37,43,47,48]؛ همچنین هزینه و بازده شارژ LIBها را تعیین می‌کند [29]. به طور کلی، مواد کاتدی، مانند مس و فولاد، حدود ۹۰٪ از کل ارزش ذاتی LIBها را تشکیل می‌دهند [47]. مواد کاتدی در LIBهای مصرف شده از فویل آلومینیومی، مواد فعال کاتدی و کربن رسانا تشکیل شده‌اند که توسط یک چسب پلی وینیلیدین دی فلوراید (PVDF) به هم چسبیده است [26,43,49]. فلزات ارزشمند موجود در مواد کاتدی LIBهای مصرف شده، مانند آلومینیوم، لیتیوم و کبالت به ترتیب دارای گریدهای ۱۷,۶۲ وزنی، ۷,۱۷ درصد وزنی و ۲۱,۶۰ درصد وزنی به همراه سایر ناخالصی‌ها (منگنز، آهن، مس) هستند [26,37]. بازیافت باتری‌های لیتیوم یون مستعمل برای حفاظت از محیط‌زیست و صرفه‌جویی در منابع طبیعی حیاتی است. بازیافت کاتد این پتانسیل را دارد که تأثیر تعیین‌کننده‌ای برای عرضه پایدار فلزات حیاتی بازیافتی برای تولید باتری‌های پایدار بگذارد [48]. دورریز نادرست باتری‌ها می‌تواند به طور قابل توجهی بر محیط زیست و سلامت انسان تأثیر بگذارد. مواد کاتد $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x+y < 1$) حاوی فلزات استراتژیک مانند لیتیوم، کبالت و نیکل هستند و باید توجه داشت که کاتد شامل ۹۰٪ از این فلزات با ارزش است، که ذخایر جهانی محدودی دارند و ارزشمند است. بنابراین، بازیافت مؤثر باتری‌های لیتیوم - یونی نه تنها از نظر زیست‌محیطی اهمیت دارد، بلکه مزایای اقتصادی قابل توجهی نیز به همراه دارد [50]. علاوه بر این، مدیریت صحیح و بازیافت این باتری‌ها، امکان بازیابی منابع فلزی ارزشمند مانند لیتیوم، کبالت و سایر فلزات کمیاب را فراهم می‌کند، که این عناصر در دسته مواد استراتژیک حیاتی قرار دارند و نقش مهمی در تأمین پایدار منابع صنعتی ایفا می‌کنند [43].

الکترولیت

الکترولیت به عنوان محیط انتقال یون‌های لیتیوم بین آند و کاتد عمل می‌کند و معمولاً شامل نمک‌های لیتیومی حل شده در حلال‌های آلی است. انتخاب نوع الکترولیت بر هدایت یونی، پایداری حرارتی و ایمنی باتری تأثیرگذار است. با وجود نقش حیاتی الکترولیت در عملکرد باتری، حضور ترکیبات آلی و فرار آن می‌تواند چالش‌هایی را در مراحل پیش‌عملیات و بازیافت ایجاد کند که نیازمند مدیریت مناسب است. برای انتقال یونی بین

فلزات قابل بازیافت باشند. مدیریت صحیح این اجزا در مراحل اولیه بازیافت، نقش مهمی در افزایش راندمان کلی فرایند دارد. در مجموع، پیچیدگی ساختاری و تنوع ترکیبات به کار رفته در باتری‌های لیتیوم - یون، اگر چه عملکرد بالای این سامانه‌های ذخیره انرژی را تضمین می‌کند، اما فرایند بازیافت آن‌ها را با چالش‌های فنی همراه می‌سازد. درک دقیق ساختار باتری و نقش هر یک از اجزا، مبنای انتخاب و بهینه‌سازی روش‌های مناسب بازیافت به شمار می‌رود.

روش‌شناسی مرور

این پژوهش به منظور تحلیل جامع روندهای علمی و فناوریانه در زمینه باتری‌های لیتیومی و فرایندهای بازیافت آن‌ها انجام شده است. برای دستیابی به تصویری منسجم از پیشرفت‌های انجام شده، از رویکرد مروری تحلیلی بهره گرفته شد. جست‌وجوی مقالات علمی به صورت هدفمند در پایگاه‌های معتبر بین‌المللی صورت گرفت و تمرکز اصلی بر پژوهش‌های منتشر شده در دهه اخیر بود تا بازتابی از تازه‌ترین دستاوردها و چالش‌های موجود ارائه شود.

انتخاب منابع بر اساس مجموعه‌ای از معیارهای کیفی انجام گرفت؛ این معیارها شامل تناسب موضوعی با فرایندهای بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی، اعتبار علمی نشریه، روش اصولی پژوهش و میزان نوآوری و استنادپذیری نتایج بود. پس از غربالگری منابع و حذف موارد تکراری یا فاقد داده‌های فنی، مطالعات منتخب به صورت نظام‌مند در سه محور اصلی تحلیل شدند:

۱. ارزیابی روش‌های بازیافت: شامل مقایسه اصول، شرایط عملیاتی، و بازده فرایندهای هیدرومتالورژیکی، هیدرومتالورژیکی و بازیافت مستقیم.
۲. تحلیل فناوری‌های استخراج فلزات: بررسی فرایندهای کلیدی نظیر لیچینگ اسیدی، استخراج حلالی، تبادل یونی و رسوب‌دهی شیمیایی با تمرکز بر کارایی، انتخاب‌پذیری و تأثیر متغیرهای فرایندی.
۳. واکاوی چالش‌های صنعتی و زیست‌محیطی: تحلیل محدودیت‌های فنی، اقتصادی و زیرساختی در مقیاس صنعتی، همراه با ارزیابی اثرات زیست‌محیطی ناشی از اجرای فرایندهای بازیافت.

۲. ایجاد مسیری برای هدایت یونی در الکترولیت مایع در سراسر ساختار متخلخل به هم پیوسته [51].
برخی از سلول‌ها از پلاستیک چند لایه پلی‌پروپیلن یا پلی‌اتیلن برای جداسازی آند و کاتد استفاده می‌کنند. این ماده به یون‌های لیتیوم اجازه می‌دهد تا از آند به کاتد عبور کنند و در عین حال سلول را از اتصال کوتاه محافظت می‌کند [42]. الزامات یک جدا کننده ایدئال باید دارای مقاومت الکتریکی بی‌نهایت اما مقاومت یونی صفر باشد. علاوه بر این، جداکننده باید از نظر مکانیکی قوی، بدون انحراف یا تسلیم باشد تا از تماس آند و کاتد در طول عمر باتری با یکدیگر جلوگیری کند. جداکننده‌ها همچنین باید دارای ثبات ابعادی در دماهای بالا، به ویژه برای کاربرد در باتری‌های پر قدرت باشند [51].

باتری‌های لیتیوم - یونی به عنوان یکی از اجزای کلیدی در فناوری‌های پیشرفته امروزی از جمله وسایل نقلیه الکتریکی، ذخیره‌سازی انرژی و تجهیزات الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. رشد روزافزون این صنعت، مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی مرتبط با دفع و بازیافت باتری‌های مستعمل را به چالش کشیده است. تحقیقات گذشته نشان داده‌اند که بازیافت این باتری‌ها با سه روش اصلی انجام می‌شود:

پیرومتالورژی: استفاده از دمای بالا برای ذوب و جداسازی فلزات.

هیدرومتالورژی: حل کردن فلزات در محلول‌های شیمیایی و استخراج عناصر ارزشمند.

بازیافت مستقیم: حفظ ساختار مواد الکترود و استفاده مجدد از آن‌ها.

با این حال، تحلیل پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که این روش‌ها محدودیت‌هایی دارند، از جمله مصرف بالای انرژی، مشکلات زیست‌محیطی، چالش‌های اقتصادی و پیچیدگی‌های اجرایی. در این مقاله، تحلیل جامع‌تری از مطالعات گذشته ارائه می‌شود تا شکاف‌های تحقیقاتی مشخص شوند و مسیرهای جدید برای پژوهش‌های آینده پیشنهاد گردد [23].

علاوه بر موارد ذکر شده، باتری‌های لیتیوم - یون درون محفظه‌های فلزی یا پلیمری قرار دارند که وظیفه حفاظت فیزیکی و مکانیکی اجزای داخلی را بر عهده دارند. علاوه بر محفظه، اجزای جانبی مانند کلکتورهای جریان، فویل‌های فلزی و اتصالات نیز در ساختار باتری وجود دارند که می‌توانند حاوی

تحلیل روش‌های بازیافت

ساختار داخلی LIBها می‌تواند پس از صدها چرخه شارژ و دشارژ برگشت‌ناپذیر شود و کانال نفوذی Li^+ را مسدود کند و در نهایت منجر به غیر فعال شدن و از بین رفتن LIBها شود. با افزایش سرعت مصرف این باتری‌ها، تعداد LIBهای مستعمل نیز در سراسر جهان به شدت افزایش یافته است. پیش‌بینی می‌شود که تعداد LIBهای مصرف شده در سال ۲۰۲۰ از ۲۵ میلیارد واحد، یعنی ۵۰۰ هزار تن فراتر رود [20,22]. طبق مطالعه دیگری این پیش‌بینی در بازار جهانی LIB نرخ رشد ترکیبی سالانه ۱۴٫۶ درصد را شامل است و به اندازه تقریباً ۹۲ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۶ خواهد رسید؛ در نتیجه این موارد، فشار قابل توجهی بر عرضه لیتیوم و کبالت وارد می‌شود [15]. برخی از مواد خام این باتری‌ها در کشورهایی مانند کانادا، ایالات متحده آمریکا، اروپا، ژاپن و کره جنوبی به عنوان یک منبع مهم و حیاتی فهرست شده‌اند که بازیافت را از دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی ارزشمند می‌سازد [34]. از این رو بازگردانی و بازیابی این نوع باتری‌ها از دیدگاه‌های مختلف دارای اهمیت است که در ادامه به طور خلاصه اشاره شده است:

۱. مقدار زیاد باتری‌های مصرفی: افزایش تولید سالانه این باتری‌ها و به دنبال آن افزایش ضایعات، توجه را به سمت توسعه فرایندهای بازگردانی سوق داده است. طبق داده‌های سازمان ملل در سال ۲۰۲۰ مقدار و وزن باتری‌های دور ریخته شده از مرز ۲۵ میلیارد سل و ۵۰۰ هزار تن خواهد گذشت [23].

۲. اهمیت زیست محیطی باتری‌های مصرفی: بازگردانی LIBها به خاطر حضور عناصر سمی و قابل اشتعال و وجود برخی فلزات سنگین مانند مس، سرب، کادمیوم و روی می‌تواند به شدت بر محیط زیست و سلامت انسان تأثیر بگذارند. حتی در صورت مقرون به صرفه نبودن اقتصادی، بازگردانی به خاطر خطرات مذکور ضروری است. لیتیوم فلزی همواره در هنگام دشارژ این باتری‌ها بر روی آند تجمع یافته و منجر به واکنش این فلز با آب و در نهایت تولید هیدروکسید لیتیوم و گاز هیدروژن می‌شود. علاوه بر خطرات لیتیوم، مضرات دیگر ناشی از سمیت و اشتعال‌پذیری الکترولیت باتری نیز وجود دارد [23].

۳. منابع موجود در باتری‌های مصرفی: علاوه بر سود اقتصادی

موجود در بازگردانی برخی فلزات مانند (کبالت، نیکل، منگنز، لیتیوم)، منابع طبیعی محدود کبالت و لیتیوم دلیل توجیه‌پذیر دیگری برای بازگردانی این باتری‌ها است [23]. ضمناً باید توجه داشت که LIBهای مصرف شده حاوی فلزات بالقوه سمی مانند کبالت (Co) و نیکل (Ni) هستند که سرطان‌زایند و تهدید جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به شمار می‌روند. این مواد سمی می‌توانند باعث آلودگی شدید محیطی شوند و سلامت انسان را تهدید کنند [43,49]. اگر LIBهای مصرف شده به درستی تحت عملیات قرار نگیرند، الکترولیت‌ها و دیافراگم‌ها باعث آلودگی فلوئوریک، آلی، مواد کاتدی - آندی و در نهایت منجر به آلودگی فلزات سنگین در محیط زیست خواهند شد. از دیدگاهی دیگر، LIBهای مستعمل به عنوان «معدن شهری» نیز شناخته می‌شوند که حاوی حلال‌های آلی کربناته، لیتیوم هگزا فلورو فسفات و نسبت زیادی از عناصر فلزی ارزشمند (Li, Co, Ni, Cu, Fe, Al و غیره) می‌باشند که حتی می‌تواند دارای مقادیر بیشتری از سنگ‌های معدنی طبیعی باشند [22,43,49]. با توجه به منابع علمی موجود، مسئله بازگردانی باتری‌های لیتیوم - یون در سال‌های ۱۹۹۹ و پیش از آن در کشورهای آمریکا، کانادا و برخی کشورهای اروپایی آغاز و تحقیقات مربوط به آن در مقیاس آزمایشگاهی تا کنون ادامه داشته است [23]. در حال حاضر، بازیافت LIBهای مصرف شده هنوز در مراحل ابتدایی خود قرار دارد و بیشتر LIBهای مصرف شده به دلیل فقدان تکنیک‌های بازیافت عملی و استانداردهای کافی، انباشته، دفن شده یا سوزانده می‌شوند و تهدیدات قابل توجهی برای محیط زیست به همراه دارند [15]. در بازگردانی و بازیابی تمام باتری‌ها جمع‌آوری، مرتب‌سازی و شناسایی ترکیب شیمیایی آن‌ها موضوع اصلی است و وجود یک سیستم کارآمد برای جمع‌آوری باتری‌های مصرف شده و بازیابی آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد. بسیاری از روش‌های پردازش جدید در مقیاس آزمایشگاهی وجود دارد. با این حال، تعداد کمی از این روش‌ها در صورت وجود، در روند تولید تجاری وجود دارند [52,53]. در این بخش از مطالعه حاضر به بررسی چند منبع بازیابی مهم از لیتیوم اشاره خواهد شد.

فناوری‌های بازیافت و بازسازی باتری‌های

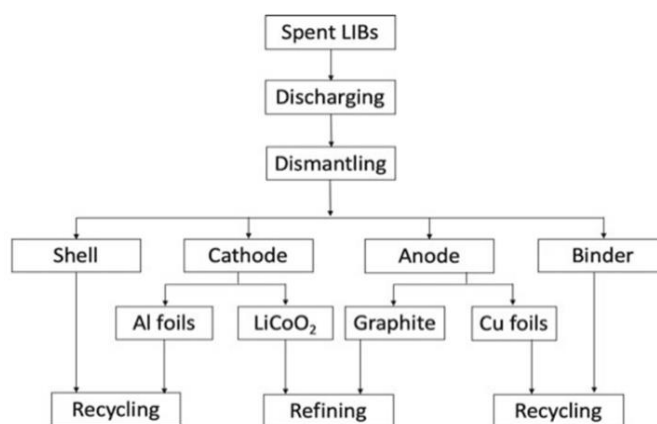
لیتیومی

وضعیت فعلی فرایند بازیافت برای LIBها در چندین مطالعه

برای بازیافت کاتدهای NMC که بیشترین استخراج و کمترین تأثیرات انرژی را ارائه می‌دهد، مسیر پردازش هیدرومتالورژیکی است [34,38]؛ با این حال، این روش دارای معایبی نیز هست. یکی از آن‌ها نیاز به مرتب‌سازی باتری است که هزینه و پیچیدگی فرایند کلی بازیافت را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، جداسازی آلومینیوم، مس، آهن، منگنز، نیکل و کبالت در محلول لیچینگ به دلیل خواص شیمیایی مشابه آن‌ها همچنان یک چالش است و به سختی از محلول لیچینگ با مصرف انرژی کم و خلوص بالا جدا می‌شوند. هزینه دفع فاضلاب تولیدی یکی دیگر از کاستی‌های فرایند هیدرومتالورژی است [43,47]. بر اساس ساختار و ترکیبات مواد باتری لیتیوم یونی، کل اجزای باتری لیتیومی مصرف شده را می‌توان با بازیافت بازیابی کرد (شکل ۲). استراتژی بازیابی کامل اجزا شامل موارد زیر است:

۱. تخلیه (دشارژ) باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده.
 ۲. جداسازی باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده و طبقه‌بندی قطعات پس از جداسازی.
 ۳. جداسازی اجزای مواد الکترود و سیال جمع‌کننده فلز.
 ۴. پالایش مواد فعال آند و کاتد با ارزش بالا [57].
- قبل از این فرایندهای بازیابی، یک روش پیش عمل‌آوری شامل غیر فعال کردن و عملیات مکانیکی برای جداسازی اجزا در LIB‌های مصرف شده مورد نیاز است؛ بازیافت LIB‌های مصرف شده عمدتاً شامل پیش‌عملیات باتری‌ها و بازیابی قطعات می‌شود [54].

بررسی شده است. بازیابی فلزات با ارزش از LIB‌های مصرف شده عمدتاً شامل فرایندهای مکانیکی، عملیات حرارتی، مکانیکی - شیمیایی و فرایندهای انحلالی است. فرایندهای شیمیایی عمدتاً شامل عملیات هیدرومتالورژیکی مانند لیچینگ اسیدی یا قلیایی، رسوب شیمیایی، جداسازی و بازیابی الکتروشیمیایی است. با این حال، برخی از این فرایندها دارای مشکلات ذاتی مانند سیستیک کند، جداسازی جامد از مایع، هزینه بالا و خلوص کم هستند [10]. نکته اساسی بازیافت و بازیابی LIB‌های مصرف شده، تحقق استخراج کارآمد عناصر فلزی ارزشمند است [22]. هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی و بازیافت مستقیم سه مسیر اصلی مورد استفاده برای بازیافت LIB‌های مصرف شده می‌باشد [15,27,30,40,43,54]. لیتیوم و سایر فلزات با ارزش موجود در LIB‌ها معمولاً با پردازش مکانیکی، پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی، هیدرومتالورژی - زیستی یا ترکیبی از این تکنیک‌ها برای بازیابی فلزات تحت عملیات قرار می‌گیرند [37,41,55,56]. پیرومتالورژی به پردازش باتری‌ها در دمای بالا و به دنبال آن مراحل جداسازی اشاره دارد. هیدرومتالورژی شامل استفاده از محلول‌های آبی برای انحلال فلزات با ارزش از LIB‌های مصرف شده و بازیابی فلزات از طریق مرحله تغلیظ و خالص‌سازی است. بازیافت مستقیم به این معنی است که ساختار مواد فعال باتری‌ها به طور مستقیم بازسازی می‌شود. در حال حاضر، فرایندهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی به طور گسترده در صنعت استفاده می‌شوند، ولی تکنیک بازیافت مستقیم عمدتاً در سطح آزمایشگاهی است [38,43]. رویکرد تجاری فعلی



شکل ۲ نمودار شماتیک فرآیند بازیافت کامل اجزا برای باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده [57]

پیش عملیات باتری‌های مستعمل

پیش عملیات یکی از مراحل کلیدی در فرایند بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون محسوب می‌شود که نقش تعیین‌کننده‌ای در ایمنی، کارایی و بازده مراحل بعدی دارد. باتری‌های مستعمل به دلیل باقی ماندن انرژی الکتریکی و وجود ترکیبات فعال شیمیایی، می‌توانند خطراتی نظیر اتصال کوتاه، آتش‌سوزی و آزادسازی مواد سمی ایجاد کنند؛ از این رو، انجام پیش‌عملیات مناسب پیش شرط اجرای ایمن فرایندهای بازیافت است. ترکیب LIB‌های مصرف شده بسیار پیچیده است زیرا حاوی مقدار زیادی انرژی الکتریکی هستند که به یک فرایند پیش تصفیه پیچیده نیاز دارد، بنابراین یک فرایند پیش عمل‌آوری برای جداسازی اجزای مختلف یک باتری لیتیومی و به دست آوردن مواد فعال کاتدی که برای فرایند لیچینگ بعدی استفاده می‌شود، ضروری است [3,13,54]. فرایند پیش عملیات را می‌توان به چهار مرحله تقسیم کرد: غیر فعال کردن یا دشارژ، پیاده‌سازی (dismantling)، خرد کردن و جداسازی اجزا و جداسازی مواد فعال کاتدی [13,54].

شایان ذکر است که تقریباً تمام موارد با فرایندهای پیش‌عملیات مکانیکی پس از عملیات حرارتی مانند خرد کردن، الک کردن، جداسازی مغناطیسی و طبقه‌بندی پس از پیاده‌سازی یا جداسازی اجزای مختلف از LIB‌های مصرف شده آغاز می‌شوند [30,58]؛ و سپس اجزا به صورت دستی جدا می‌شوند تا فویل‌های آلومینیوم و مس به شکل فلزی بازیابی شوند و جدا کننده، مستقیماً پس از جداسازی بازیافت می‌شود [31, 33].

در نخستین گام، باتری‌ها تحت تخلیه الکتریکی کنترل‌شده قرار می‌گیرند تا انرژی باقی مانده به طور کامل حذف شود. این مرحله از بروز واکنش‌های ناخواسته در حین باز کردن یا خردایش باتری جلوگیری می‌کند و ایمنی فرایند را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. روش‌های مختلفی برای تخلیه الکتریکی باتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد که انتخاب آن‌ها به نوع باتری، ظرفیت و شرایط عملیاتی بستگی دارد.

پس از تخلیه کامل، مرحله جداسازی و دمونتاژ اجزای داخلی باتری انجام می‌شود. در این مرحله، محفظه فلزی باز می‌شود و اجزای اصلی شامل آند، کاتد، جدا کننده و سایر اجزای ساختاری از یکدیگر تفکیک می‌گردند [13,54]. این فرایند می‌تواند به صورت دستی یا مکانیزه انجام شود و هدف اصلی

آن، آماده‌سازی اجزا برای ورود به مراحل خردایش و بازیابی مواد است.

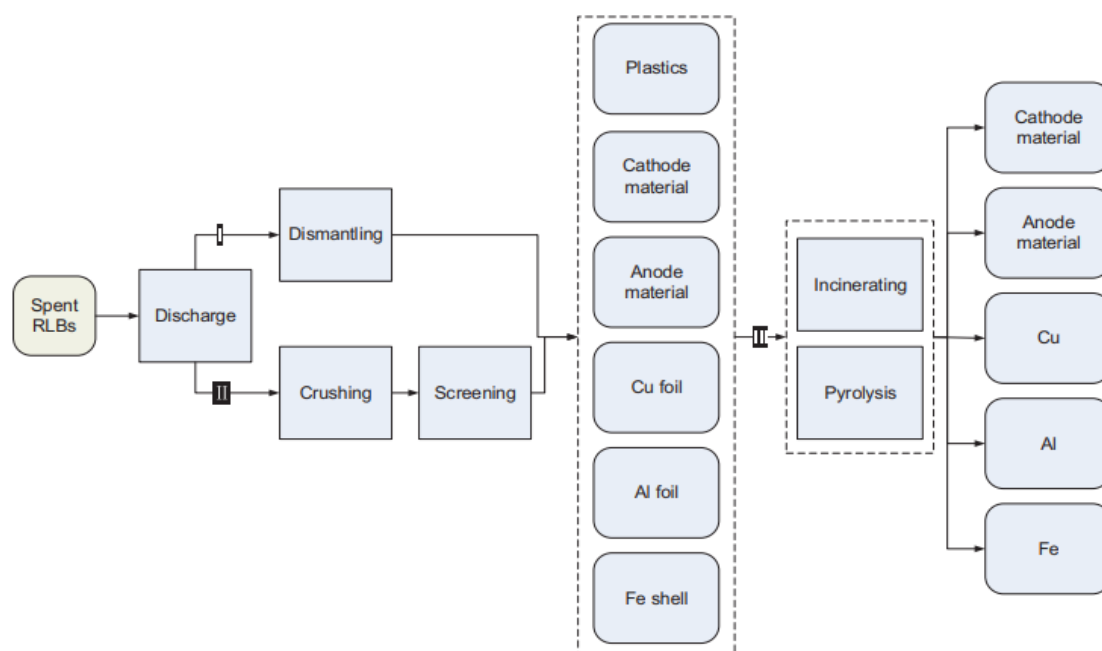
در ادامه، عملیات خردایش و تفکیک فیزیکی انجام می‌گیرد. خردایش موجب افزایش سطح تماس مواد و تسهیل آزادسازی ترکیبات فعال می‌شود. پس از آن، از روش‌های مختلف جداسازی فیزیکی مانند سرنده کردن، جداسازی مغناطیسی یا جداسازی بر پایه چگالی برای تفکیک مواد استفاده می‌شود. کیفیت اجرای این مرحله تأثیر مستقیمی بر راندمان فرایندهای هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی بعدی دارد.

یکی دیگر از مراحل مهم پیش‌عملیات، حذف مواد آلی و بایندها است که نقش اتصال دهنده در الکترودها را ایفا می‌کنند. وجود این مواد می‌تواند مانعی برای انحلال مؤثر فلزات در مراحل بعدی باشد؛ از این رو، حذف آن‌ها از طریق روش‌های حرارتی یا شیمیایی مورد توجه قرار می‌گیرد. انتخاب روش مناسب برای حذف بایندها باید به گونه‌ای باشد که ضمن حفظ ترکیبات ارزشمند، کمترین اثرات زیست‌محیطی را به همراه داشته باشد.

در مجموع، پیش‌عملیات و آماده‌سازی صحیح باتری‌های مستعمل، نقش اساسی در افزایش کارایی، کاهش هزینه‌ها و بهبود پایداری فرایند بازیافت دارد. اجرای دقیق این مرحله می‌تواند موجب بهینه‌سازی مراحل بعدی و افزایش بازده کلی بازیابی فلزات ارزشمند شود.

با این حال، فرایندهای جداسازی مکانیکی دارای یک نقطه ضعف هستند که به طور کامل همه انواع اجزا در LIB‌های مصرف شده از یکدیگر جدا نمی‌شوند. علاوه بر این، گاز مضر در فرایند خرد کردن به دلیل استحکام مواد کاتدی تولید می‌شود و اکسید فلز پودر شده (LiCoO_2) ممکن است از بین بروید زیرا معمولاً به پودر غیر فلزی تولید شده در فرایند خرد کردن چسبیده خواهد شد. بنابراین پیش‌عملیات برای بازیافت فلزات ارزشمند از LIB‌های مستعمل امری بسیار ضروری است [30].

در ادامه به بررسی هر کدام از مراحل پیش‌عملیات پرداخته خواهد شد:



شکل ۳ روند پیش‌عملیات باتری‌های لیتیومی [3]

ایدئال ۷۱٫۹۶٪ و هزینه مناسب می‌شود [43]. کارایی این روش دشارژ به شدت به وضعیت شارژ باتری‌ها، زمان کارکرد، دمای کارکرد و رسانایی مختص محلول بستگی دارد. شکل (۳) یک فلوچارت از روند پیش‌عملیات باتری‌های مستعمل نشان می‌دهد

تکنیک‌های جداسازی و خردایش در بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی

جداسازی و خردایش که تحت عنوان روش‌های فیزیکی نیز شناخته می‌شوند، نقش مهمی در فرایند بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی دارند. این فرایندها به کمک ویژگی‌های فیزیکی مواد مانند چگالی، خواص مغناطیسی و حلالیت، اجزای باتری را تفکیک می‌کنند تا بازیابی فلزات ارزشمند تسهیل شود [1]. مراحل جداسازی و خردایش شامل به دو صورت انجام می‌گردد:

تخلیه (دشارژ) و تفکیک دستی. پس از تخلیه انرژی، باتری‌های مصرف شده معمولاً به صورت دستی پیاده‌سازی می‌شوند و به اجزای مختلفی مانند کاتد، آند، جداکننده‌های آلی و کیس‌های پلاستیکی یا فولادی تقسیم می‌شوند. این مرحله با هدف کاهش حجم مواد تصفیه شده انجام می‌شود [13]، [43].

محدودیت جداسازی دستی. (۱) زمان‌بر بودن و نیاز به نیروی انسانی. (۲) مناسب نبودن برای بازیافت صنعتی در حجم بالا [1].

دشارژ LIBها

برای ملاحظات امنیتی، LIBهای مصرف شده باید ابتدا تخلیه الکتریکی شوند زیرا ممکن است مقداری شارژ باقی مانده داشته باشند و از خطرات احتمالی شامل خود اشتعالی و اتصال کوتاه در اثر تماس آند و کاتد جلوگیری شود [13,23,57]. بنابراین تخلیه باتری‌های مصرف شده اولین مرحله در فرایند قبل از تصفیه و بازیابی است. چنین باتری‌هایی ممکن است ولتاژ باقی‌مانده ۰٫۵ الی ۵ ولت داشته باشند و با تخلیه باید این ولتاژ را به صفر ولت کاهش داد. تکنیک‌های تخلیه را می‌توان به طور کلی به تخلیه فیزیکی، تخلیه شیمیایی و انجاماد برودتی طبقه‌بندی کرد [1]. او و همکاران [23] LIBهای مصرف شده را در محلول ۵ درصد وزنی نمک طعام غوطه‌ور کردند تا کاملاً تخلیه شوند. لی و همکاران [23] تأثیر غلظت محلول NaCl و زمان تخلیه را بر بازده تخلیه LIBهای مصرف شده بررسی کردند. نتیجه نشان می‌دهد که محلول سدیم کلرید ۱۰ درصد وزنی می‌تواند به بازده تخلیه ایدئال در زمان معقول و هزینه کمتر (بازده تخلیه ۷۱٫۹۶٪ در ۳۵۸ دقیقه) دست یابد. در نتیجه رایج‌ترین روش آن قراردادن باتری‌ها در محلول نمکی مانند (NaCl) و یا سولفات سدیم (Na_2SO_4) است [1,3,13,23,43,58]. همچنین گزارش داده شد که غوطه‌ور کردن LIBهای استفاده شده در محلول ۱۰ درصد وزنی NaCl به مدت ۳۵۸ دقیقه منجر به راندمان تخلیه

خردایش و جداسازی مکانیکی. برای بازیافت صنعتی در مقیاس بزرگ، روش‌های مکانیکی جایگزین روش‌های دستی می‌شوند. این فرایند شامل خرد کردن، الک کردن، جداسازی مغناطیسی و طبقه‌بندی است که برای غنی‌سازی مواد فعال کاتدی به کار می‌روند [1,13].

مزایای خردایش مکانیکی. (۱) کاهش هزینه‌های عملیاتی و افزایش بهره‌وری. (۲) قابلیت پردازش حجم بالای باتری‌های مصرف شده. (۳) کاهش آلودگی زیست‌محیطی از طریق جداسازی دقیق‌تر فلزات.

روش‌های جداسازی مواد آند و کاتد

مطابق جدول (۲) جداسازی مواد فعال از کلکتورهای جریان آلومینیوم و کبالت را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد. روش‌های فیزیکی مانند شناورسازی، جداسازی مغناطیسی و غربالگری چند مرحله‌ای پرکاربردترین تکنیک‌ها در این حوزه هستند. در مقابل، روش‌های شیمیایی مانند انحلال با حلال آلی، عملیات حرارتی و تصفیه با هیدروکسید دقت بالاتری در جداسازی مواد دارند.

جداسازی و خردایش عمدتاً به عنوان یک پیش‌عمل‌آوری برای جداسازی مواد کاتد و آند از اجزای دیگر مانند کلکتورهای جریان و الکترولیت‌ها عمل می‌کنند، در نتیجه ناخالصی‌های موجود را کاهش می‌دهند و فرایندهای بازیابی آسان‌تر می‌شود [1]. پس از تخلیه یا دشارژ، LIB‌های مصرف شده معمولاً به صورت دستی پیاده‌سازی و به قسمت‌های مختلف کاتدها، آندها، جداکننده‌های آلی و موارد فولادی یا پلاستیکی با هدف کاهش

حجم مواد تصفیه‌شده تقسیم می‌شوند. کیس‌های باتری‌ها در ابتدا جدا می‌شوند و برای به دست آوردن هسته سلولی حذف می‌شوند و سپس آند و کاتد از هم جدا می‌شوند [13,43]. در این حالت باتری‌های لیتیومی مستعمل ایمن هستند و پس از این مرحله از روش جداسازی و خرد کردن (خردایش) با هدف اصلی جداسازی CAM از بسته باتری برای داشتن بازیابی بهتر، استفاده می‌شود. با این حال، جداسازی دستی برای کاربردهای صنعتی مطلوب نیست، به ویژه برای حجم‌های زیاد؛ چرا که در مقیاس‌های صنعتی ایمنی و هزینه عملیات بسیار مهم می‌شود [1]؛ در حالی که عملیات مکانیکی مزیتی را در دیدگاه اقتصادی و صنعتی نشان می‌دهد [13]. فرایند مکانیکی شامل خرد کردن، جدا کردن (الک کردن)، جداسازی مغناطیسی و طبقه‌بندی است که برای غنی‌سازی ذرات در مواد فعال کاتدی انجام می‌شود؛ در روند جدایش و خردایش مکانیکی فلوتاسیون می‌تواند یکی از روش‌های بسیار کارآمد باشد [1,13]. عدم امکان جدایش تمام اجزا از همدیگر در LIB‌ها به دلیل وجود مواد مختلف و ساختار پیچیده و حجم کم آن‌ها، از معایب روش جداسازی مکانیکی به شمار می‌رود [3,23]. طبق شکل (۴) قربانزاده و همکاران [59] مراحل جداسازی، دشارژ و پیاده‌سازی کامل یک باتری لیتیومی را طی کردند. مرحله جداسازی شامل فرایندهای مکانیکی و فیزیکی، حرارتی، شیمیایی و مکانیکی - شیمیایی است. اهداف اصلی آن غنی‌سازی بخش فلزی، کاهش حجم ضایعات و مصرف انرژی، افزایش نرخ بازیابی و مدیریت مسائل ایمنی است. مرحله پیش تصفیه جداسازی قبل از هیدرومتالورژی ضروری است زیرا فرایند لیچینگ توسط ناخالصی‌های فویل آلومینیومی و فویل مسی مانع می‌شود [43].

جدول ۲ روش‌های جداسازی مواد آند و کاتد

روش	مکانیزم عملکرد	مزایا	محدودیت‌ها
جداسازی فیزیکی	بر اساس ویژگی‌های فیزیکی مانند چگالی و مغناطیس	هزینه پایین، صنعتی‌سازی آسان	دقت جداسازی کم، امکان اختلاط مواد
جداسازی شیمیایی	استفاده از حلال‌های آلی یا آب محور برای حل کردن چسب‌ها	دقت بالا در تفکیک مواد	نیاز به پردازش‌های اضافی، مصرف انرژی بالا



شکل ۴ پیاده‌سازی اجزای سلول‌های لیتیوم - یون: (الف) یک نمونه سلول باتری قبل از عملیات پیاده‌سازی، (ب) سلول‌های باتری بعد از بریدن محفظه فولادی و خارج کردن محتویات آن و (ج) محتویات باتری شامل آند، کاتد، جداکننده و محفظه فولادی [59]

جداسازی مواد فعال کاتدی

آلومینیومی مفید بود. علاوه بر NMP، برخی از حلال‌های آلی دیگر مانند N-N دی متیل استامید (DMAC)، N-N دی متیل فرمامید (DMF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO) و مایع یونی نیز برای جداسازی مواد کاتد فعال استفاده شدند.

به طور کلی باتری‌های مصرف شده ابتدا تخلیه می‌شوند و سپس به صورت دستی جدا می‌شوند تا فویل‌های آلومینیومی و مسی به شکل فلزی بازیابی شوند و جداکننده، مستقیماً پس از جداسازی بازیافت می‌شود [33]. همچنین مواد کاتدی را می‌توان با استفاده از دی متیل استامید، N متیل پیرولیدینون، متیل ۲ پیرولیدینون (NMP) یا استون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای انحلال بایندر از کلکتورهای فعلی جدا کرد [60]. چاو (Chow) و همکاران [60] گزارش کردند که مواد کاتد باتری را می‌توان با خیساندن کاتدها در اسید سولفوریک رقیق (H_2SO_4) از فویل آلومینیومی جدا کرد.

مزایای روش انحلال

۱. حذف چسب‌های آلی بدون آسیب به ساختار فلزات.
۲. امکان بازیابی فویل آلومینیومی بدون تغییر در ماهیت آن.
۳. استفاده مجدد از حلال‌های آلی برای فرایندهای بعدی [13].

محدودیت‌ها

۱. عدم حذف کامل ناخالصی‌های باقی مانده.
۲. نیاز به عملیات کلسینه‌سازی برای حذف ترکیبات آلی باقی مانده [31].

پیش عملیات حرارتی LIB های مصرف‌شده

پیش عملیات حرارتی LIB های مصرف شده به طور قابل توجهی بازیابی ارزش CAM (Cathode active material) را در مقایسه با LIB های مصرف نشده بهبود می‌بخشد و به جداسازی مواد الکتروود از بایندر آلی کمک می‌کند، که نیاز به تصفیه گاز بیشتری دارد. بی (Bi) و همکاران [1] در کار خود یک پیش عملیات حرارتی با دمای پایین با استفاده از پیرولیز خلاء (VP) که منجر به تجزیه حرارتی بایندر و حلال آلی می‌شود، پیشنهاد کردند. مراحل و جزئیات پیش عملیات حرارتی باتری‌های لیتیومی در جدول (۳) قید شده است.

لی و همکاران [13] الکتروود را به مدت ۱ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در NMP غوطه‌ور کردند و مواد فعال کاتد به راحتی از تکیه‌گاه‌ها جدا شدند. یائو و همکاران [13] یک فرایند انحلال به کمک اولتراسونیک ارائه کرد که در آن کاتدها به مدت ۱ ساعت در NMP در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند و سپس در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه تحت عملیات مخصوص قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که درمان اولتراسونیک برای بهبود کارایی و بازده جداسازی مواد کاتد فعال از فویل‌های

جدول ۳ پیش عملیات حرارتی باتری‌های مصرف شده

روش حرارتی	مکانیزم عملکرد	مزایا	محدودیت‌ها
پیرولیز خلأ (VP)	تجزیه چسب‌های آلی با دمای پایین	کاهش مصرف انرژی، جداسازی آسان مواد الکتروود	نیاز به کنترل دما و تصفیه گازهای خروجی
کلسینه‌سازی	گرمایش تا دمای بالا برای حذف ناخالصی‌ها	پاک‌سازی کامل باقی‌مانده‌های آلی	ریسک سوختن گرافیت و انتشار آلاینده‌ها

محدودیت عملیات حرارتی

۱. برخی از ترکیبات آلی در دمای بالا تجزیه نمی‌شوند [23].
 ۲. نیاز به تصفیه دود و گازهای خروجی برای جلوگیری از آلودگی زیست‌محیطی [57].
- سان (sun) و همکاران [57] دریافتند که پودر LiCoO_2 تقریباً به طور کامل از فویل آلومینیومی پس از تجزیه حرارتی خلأ در دمای 300°C به مدت ۳۰ دقیقه جدا شده است. هنگام انجام عملیات حرارتی بر روی اجزای الکتروود، دمای کلسیناسیون باید به دقت کنترل شود. حذف مؤثر چسب PVDF و افزودنی‌های آلی در دمای پایین نسبتاً دشوار است. درجه حرارت نباید بالاتر از 600°C باشد تا از سوختن گرافیت جلوگیری شود.

روش‌های بازیافت و بازیابی عناصر مهم در هر باتری مستعمل

در این مطالعه هدف اصلی بازیافت مواد کاتدی به کمک روش‌های شیمیایی است و شامل رسوب شیمیایی، لیچینگ اسیدی، استخراج حلالی، رسوب الکتریکی و ذوب است. این فرایندها را می‌توان به نوبه خود به دسته‌های فرعی تقسیم کرد این دسته‌های فرعی شامل فرایندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی می‌شوند [61]. روش‌های مختلفی برای استخراج لیتیوم از مواد فعال به دست آمده استفاده می‌شود. اکثر روش‌ها بر استخراج Ni ، Co ، یا Mn تمرکز دارند. سه روش استخراج لیتیوم عبارتند از: پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و استخراج الکتروشیمیایی که هر یک به طور مختصر توضیح داده می‌شود [62]:

روش پیرومتالورژی

این روش به دلیل ساده و پربازده بودن جزو رایج‌ترین روش‌های شیمیایی است و برای بازیابی مواد فلزی موجود در باتری‌ها

مناسب است اما برای مواد آلی مناسب نیست [56,61]. پیرومتالورژی شامل فرایندهایی با دمای بالا (800°C الی 1300°C درجه سانتی‌گراد) است که فلزات مختلف را ذوب می‌کند و امکان بازیافت آن‌ها را به شکل آلیاژ (مس، کبالت، نیکل و آهن) فراهم می‌کند، سپس برای به دست آوردن بالاترین خلوص اجزای فلزی تصفیه می‌شوند. از سوی دیگر، لیتیوم، آلومینیوم، سیلیکون، کلسیم و منگنز را می‌توان از سرباره آن به دست آورد، اما با فرایندهای عموماً گران‌قیمت؛ بنابراین استفاده از سرباره به عنوان ماده‌ای برای صنعت ساختمان اغلب ترجیح داده می‌شوند. با این حال، فرایندهای پیرومتالورژیکی به طور کلی دارای ظرفیت کم، مصرف انرژی بالا و راندمان بازیافت محدود و همچنین غیر قابل انعطاف هستند [61]. پیرومتالورژی فرایند ذوب سنتی برای بازیافت باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده است که به عملیات حرارتی LIB‌های مصرف شده از طریق تبدیل فیزیکی و شیمیایی اشاره دارد و به طور گسترده برای بازیافت فلزات با ارزش مانند Ni و Cd از LIB‌های مصرف شده، برای جداسازی و بازیابی فلزات هدف استفاده می‌شود [62]. پیرومتالورژی معمولاً مقرون به صرفه‌تر است و کاربرد صنعتی آسان و بازده بازیافت بالایی دارد [63]. اگر چه صنایع مختلف مانند Toxco Inc (اکنون $\text{retriev technology Inc}$) و در کشورهای مختلف مانند ایالات متحده آمریکا، کانادا، ژاپن، فرانسه، بلژیک و انگلستان، LIB یا باتری‌ها (عموم باتری‌ها) را بازیافت می‌کنند، اما بر بازیابی لیتیوم تمرکز محدودتری دارند. همان طور که در سایر منابع گزارش شده است، LIB‌ها به دلیل واکنش‌پذیری بالای لیتیوم در هوا یا رطوبت به صورت صنعتی با استفاده از کارخانه‌های بازیافت فرایند با دمای پایین فقط در کانادا و ایالات متحده پردازش می‌شوند [64]. در یک جمع‌بندی باید اشاره کرد که فناوری‌های پیرومتالورژیکی برای بازیافت LIB‌های مصرف شده را می‌توان، بسته به دمای عملیاتی، در ذوب و تشویه/کلسیناسیون تقسیم

باتری‌ها در محلول فرایند آب نمک لیتیوم غوطه‌ور می‌شوند، به صورت مکانیکی نیز پردازش می‌شوند و پس از آن فلزات آهنی و غیر آهنی بازیابی می‌شوند. سپس کرک یون لیتیوم (مخلوط فولاد و پلاستیک) را می‌توان از بقیه مواد (مس - کبالت و دوغاب) جدا کرد. مس در مرحله بعد استخراج می‌شود و آب نمک لیتیوم با Na_2CO_3 تصفیه می‌شود تا Li_2CO_3 به دست آید. پلاستیک‌ها و کاغذهای شناور در بالا برای دفع یا بازیافت بازیابی می‌شوند. کیک کربن فیلتر شده از لجن برای استفاده مجدد یا حتی سوزاندن مقرون به صرفه نیست و کبالت در LIB‌های مصرف شده ارزش اقتصادی بالاتری دارد [36]. بازیابی فلزات با ارزش از LIB‌های مصرف شده با فرایند "Toxco" در سال ۱۹۹۴ آغاز شد و در سال ۲۰۱۳ به عنوان شرکت Retrie Technologies تغییر نام داد. تأسیسات، واقع در کانادا، باتری‌های مصرف شده را با نیتروژن مایع، -196°C ، برای غیر فعال کردن آن‌ها تصفیه می‌کند. پس از انجماد، باتری‌ها خرد می‌شوند و سپس به محلول آبی با pH بالا منتقل می‌شوند [34]. فرایند Toxco می‌تواند اکثر انواع و اندازه‌های باتری‌های ضایعاتی شامل باتری‌های قلیایی، لیتیوم یونی، جیوه، نیکل - کادمیوم و سربی را بازیافت کند. فرایند Toxco باتری‌های ضایعاتی حاوی لیتیوم را از طریق ترکیبی از فرایندهای سیرومیلینگ و پیرومتالورژی بازیافت می‌کند [64].

فرایند Umicore. این فرایند دارای بیشترین ظرفیت، یعنی ۷۰۰۰ تن در سال، در میان کارخانه‌های بازیافت تجاری و با استفاده ترکیبی از پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی، نیکل و کبالت و لیتیوم را بازیابی می‌کند [34,36,60]. فاز پیرومتالورژیکی باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده را به ۳ بخش تبدیل می‌کند. اول یک کسر آلایژی که حاوی فلزات ارزشمندی مانند Co، Ni و Cu است که برای فرایند هیدرومتالورژی پایین دست طراحی شده است. دوم یک کسری سرباره است که می‌تواند در صنعت ساخت استفاده شود یا بیشتر برای بازیافت فلزات پردازش شود و بخش سوم، هوای تمیزی است که پس از تصفیه با فرایند تمیز کردن گاز مخصوص آزاد می‌شود [22]. به نظر می‌رسد یک فرایند لیچینگ دو مرحله‌ای با مرحله اول (H_2SO_4) برای حذف انتخابی ناخالصی‌های آهن و مس و مرحله دوم در محلول HCl که امکان جداسازی Ni و Co را به Ni(OH)_2 و محصولات CoCl_2 انجام

کرد. روش ذوب از دماهای بالا، بالاتر از نقطه ذوب مواد کاتدی LIB استفاده می‌کند، که منجر به بازیابی چالش برانگیز لیتیوم می‌شود، زیرا پس از ذوب باتری‌ها در سرباره باقی می‌ماند [18]. پیرومتالورژی از دماهای بالا برای بازیابی و خالص‌سازی فلزات ارزشمند از طریق تبدیل فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌کند. تغییرات ساختاری و انتقال فاز در دماهای پایین‌تر اتفاق می‌افتد، در همین حال، واکنش‌های شیمیایی در دماهای بالاتر انجام می‌شود. انرژی لازم برای پیرومتالورژی از انرژی الکتریکی، احتراق و واکنش‌های گرمازا به دست می‌آید. پیرومتالورژی عمدتاً به دما، زمان پردازش، افزودن شار و انواع گازهای تصفیه بستگی دارد. این روش به تنهایی به طور کلی قادر به بازیابی کامل LIB‌ها نیست. هدف آن تبدیل عناصر باتری به فازهای مطلوب برای فرایند هیدرومتالورژی بیشتر است [43]. بنابراین، روش‌های هیدرومتالورژیکی مانند لیچینگ در فرایندهای پیرومتالورژی مورد نیاز است. به طور خلاصه، پیرومتالورژی یک تکنیک دما بالا است که معمولاً شامل دو مرحله سوزاندن و جداسازی می‌باشد. فرایند پیرومتالورژیکی برای بازیافت LIB‌های مورد استفاده را می‌توان به طور معمول به احیای حرارتی، ذوب در دمای بالا و تشویه نمکی تقسیم کرد. پیرومتالورژی یک تکنیک بازیافت رایج و بالغ است که معمولاً به دلیل سرعت، عملکرد ساده و انعطاف‌پذیری آن استفاده می‌شود [43]. با این حال، فرایندهای پیرومتالورژیکی دارای معایبی مانند از دست دادن مواد، انتشار گازهای خطرناک، انتشار گرد و غبار، مصرف بالای انرژی و گزینش‌پذیری محدود فلزات مختلف است [4,27,40].

فرایند Toxco (کانادا)

انواع باتری‌ها در شرایط برودتی (در نیتروژن مایع) برای کاهش واکنش‌پذیری پردازش می‌شوند و از روش‌های مکانیکی و هیدرومتالورژیکی برای بازیابی فلزات استفاده می‌شود. باتری‌های بزرگ در یک حمام به سه قسمت برش داده می‌شوند که هرگونه اجزای اسیدی را خنثی می‌کند و نمک‌های لیتیوم را حل می‌کند. نمک‌های رسوب داده شده و آبگیری در فیلترپرس، برای تولید کربنات لیتیوم استفاده می‌شود. علاوه بر مواد آلی، H_2 حاصل از واکنش با لیتیوم، در سطح حمام می‌سوزد و سپس لجن LIB برای بازیابی کبالت ارسال می‌شود. در حین اینکه قطعات بزرگ

عامل احیا کننده و عوامل سرباره ساز که باعث می شود فلزات با ارزش عمدتاً به شکل آلیاژ یا ترکیبات فلزی غنی شده و بازیافت شوند [31]. محققان ژاپنی از CaO به عنوان عامل سرباره ساز و عامل احیا کننده C برای احیا و ذوب SLIBها استفاده کردند: لیتیوم عمدتاً به شکل بخار (Li_2O)، خارج می شود و مس و کبالت به شکل کربن غنی می شوند در ادامه آلیاژهای حاوی Al و F، P وارد باقی مانده شدند. این روش دارای مزایایی مانند سازگاری قوی با مواد خام، ظرفیت بازیابی زیاد، عملیات ساده و مساعد برای کاربردهای صنعتی است. با این حال، معایب آن نیز آشکار است: از دست دادن فلزات ارزشمند جدی است و فلزات ارزشمند بازیافت شده فقط محصولات خام با خلوص محدود هستند [31].

در حالت کلی پیرومتالورژی در مقایسه با هیدرومتالورژی، سادگی بیشتری را ارائه می دهد. با در نظر گرفتن هر دو پودر حاوی فلزات گران بها (توده سیاه) از پیش تصفیه شده (سنگ زنی و جداسازی) یا LIB جدا شده می تواند مستقیماً از طریق فرایند ذوب انجام شود، پیرومتالورژی یک عملیات ساده و زمان فرایند کوتاه را ارائه می دهد. با این حال، فرایند ذوب از نظر صرفه جویی در انرژی و اثرات زیست محیطی به ترتیب به دلیل مصرف بالای انرژی و انتشار کربن قابل دوام نیست. علاوه بر این، استخراج لیتیوم چالش برانگیز است زیرا می توان آن را در سرباره گنجانده. برای غلبه بر موانع روش پیرومتالورژی، فرایندهای پیرولیز، تشویه و تکلیس معرفی شده اند که شرایط دمایی نسبتاً پایین و نرخ بازیابی بالاتر لیتیوم ($\sim 93\%$) و کبالت ($\sim 99\%$) را فراهم می کند [32].

روش هیدرومتالورژی

این روش شامل استخراج، انحلال و جداسازی مواد باتری در دماهای پایین توسط واکنش های شیمیایی در محلول های آبی است [55,61]. در فرایندهای هیدرومتالورژی، الکترودهای مونتاژ شده در اسید غلیظ حل و محلول های لیچینگ آبی غنی از فلز برای بازیابی فلز جداگانه با روش های مختلف ذکر شده در بالا تصفیه می شوند [36]. علاوه بر این، یک فرایند هیدرومتالورژی معمولاً برای پالایش پسماندها به شکل های خالص تر (مانند نمک ها، هیدروکسیدها و فلزات) مورد نیاز است؛ بنابراین فرایند

می دهد [34,36]. Umicore یک فرایند کک سازی ایجاد کرده است که باتری های لیتیومی از کار افتاده را به عنوان سنگ معدن طبیعی در نظر می گیرد. باتری های لیتیومی از کار افتاده مستقیماً بدون پیش عمل آوری وارد کوره ذوب می شوند. در طی فرایند گرمایش، پلاستیک، حلال های آلی و گرافیت موجود در باتری، گرما را در طی فرایند احتراق فراهم می کنند، در حالی که اجزای فلزی احیا شده و به آلیاژ تبدیل می شوند. این فرایند می تواند از مشکل خطر ایمنی در فرایند جدایش و خرد شدن باتری جلوگیری کند. در عین حال، ذوب در دمای بالا نه تنها فلزات ارزشمندی مانند کبالت، نیکل، منگنز و مس را به طور جامع بازیابی می کند، بلکه از پلاستیک و کربن گرافیت نیز برای تولید سرباره تمیز و بی ضرر استفاده می کند. این فرایند ساده است و نیکل بازیافت شده را می توان با خلوص بالا به دست آورد و آن را مستقیماً به تولید مواد باتری بازگرداند تا بازیافت فلز را تحقق بخشد. با این حال، فرایند پیرومتالورژی دارای کاستی های جدی است، مانند مصرف انرژی بالا، مشکلات خطرناک تصفیه گاز ایجاد شده در فرایند سوزاندن، که برای تولید در مقیاس بزرگ آن مساعد نیست [63]. Umicore از گرافیت و حلال آلی (Spent LIB) به عنوان عامل احیا کننده برای احیا و ذوب مستقیم SLIBها در دمای بالا استفاده کرد تا در ابتدا آلیاژ Co-Ni به دست آید [31]. یک نقطه ضعف فرایندهای بازیافت پیرومتالورژیکی از جمله Umicore این است که بازیابی لیتیوم هدفمند نیست و برای آن ترکیبی از مراحل پردازش پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی ضروری است. فرایند Umicore علاوه بر از دست دادن مواد آلی و همچنین کربن، اشکال دیگری در از دست دادن فلزات اساسی دارد که سرباره می شوند [36]. یک مرحله کلیدی زیست محیطی در فرایند Umicore استفاده از مرحله دمایی بالا برای تصفیه گازهای زائد و جلوگیری از انتشار گازهای سمی است. به طور کلی، به نظر می رسد این فرایند حدود ۷۰ درصد از فلزات، ۱۰ درصد گرافیت و ۱۵ درصد از پلاستیک ها را بازیابی می کند [34].

ذوب احیایی. علاوه بر موارد ذکر شده یک روش پیرومتالورژیکی بنام ذوب احیایی نیز وجود دارد که عبارت است از احیا و ذوب ضایعات کاتدی LIBها در دمای بالا با افزودن

هیدرومتالورژی ممکن است یک جایگزین و فرصتی برای تبدیل باتری‌های مصرف شده به فلزات خالص یا نمک‌های فلزی با نیاز به انرژی کمتر، اما تولید نمک به عنوان محصول باشد [40]. فرایندهای هیدرومتالورژی از دیدگاه حفاظت از محیط زیست مطلوب‌تر هستند. اگر چه تکنیک‌های زیادی برای بازیافت فلزات ارزشمند از LIB‌های مصرف شده معرفی شده‌اند، اما تأثیر اقتصادی و زیست‌محیطی آن‌ها رضایت‌بخش نیست و هنوز مشکلاتی وجود دارد که باید حل شوند. اولاً، فرایندهای هیدرومتالورژیکی موجود ممکن است به دلیل بازیافت ناقص بایندر و الکترولیت آلی (معمولاً LiPF_6 ، با هزینه بالا) پساب حاوی فلئوئور تولید کند و محیط را آلوده کند و همچنین تصفیه فاضلاب دشوار و پرهزینه است [30,36,61]. ثانیاً، ممکن است بازیابی فویل‌های آلومینیومی با ارزش با فرایندهای موجود برای بازیافت LIB‌های مصرف شده دشوار باشد. به علاوه هزینه بازیابی نیز بالا است و به دلیل انتشار گازهای سمی، حفاظت از محیط زیست و سلامت کارکنان سخت است. ثالثاً، مواد کاتدی LiCoO_2 معمولاً از طریق عوامل چسبنده با پایداری شیمیایی و عملکرد مکانیکی خوب مانند پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) با فویل‌های آلومینیومی به هم متصل می‌شوند که قادر به واکنش با بیشتر اسید و باز قوی اکثر اکسید کننده و هالوژن قوی نیستند. PVDF را نمی‌توان در معرف‌های آلی مانند هیدروکربن‌های چرب و الکل در دمای اتاق نیز حل کرد و دستیابی به واکنش‌های لیچینگ را دشوارتر می‌کند [30].

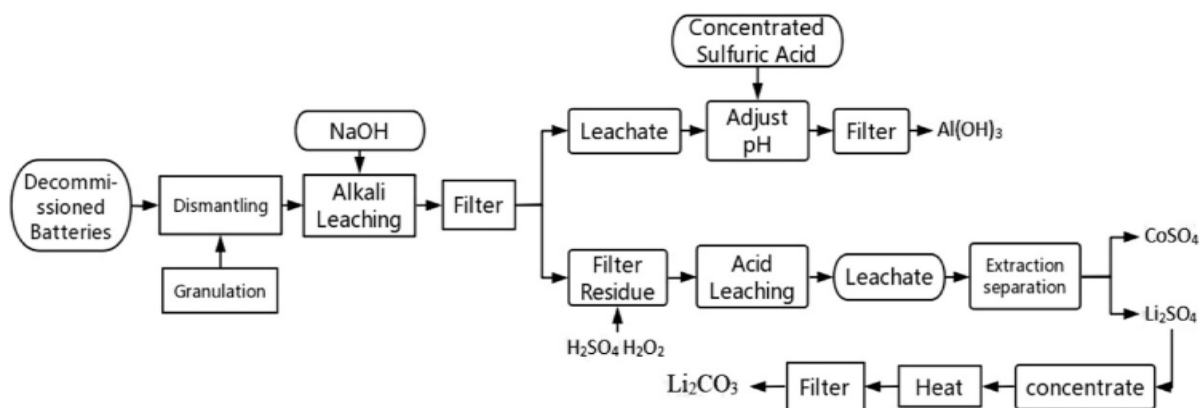
این فرایندها از نظر نفوذ، گزینش‌پذیری فلزات برای بازیافت و کارایی، پایدارتر و بازده انرژی بیشتری نسبت به فرایندهای پیرومتالورژیکی دارند، اما پیچیده‌تر هستند زیرا به مراحل متعددی نیاز دارند [61]. فناوری‌های بازیافت تجاری LIB‌های تجاری کنونی مبتنی بر پیرومتالورژی مصرف انرژی بالایی دارند و منجر به انتشار گازهای مضر مانند NO_x و SO_x می‌شوند که به سیستم‌های لیچینگ بیشتری نیاز دارند، در نتیجه قابلیت اقتصادی فنی چنین فرایندهایی را کاهش می‌دهند [1]. هیدرومتالورژی پرکاربردترین روش برای استخراج لیتیوم است. LIB‌های مصرف شده پس از تخلیه، خردایش و جداسازی فیزیکی، پودر سیاهی (معروف به جرم سیاه (Black mass)) را تشکیل می‌دهند، سپس

تحت پردازش هیدرومتالورژیکی بیشتر، یعنی فرایندهای شیمیایی مختلف با مراحل عمده استخراج، تغلیظ و بازیابی مقادیر فلز قرار می‌گیرند. مرحله استخراج عمدتاً انتقال ارزش از پودر سیاه LIB‌ها به محیط آبی است که با عملیات لیچینگ به دست می‌آید که می‌تواند از معرف‌هایی مانند اسیدهای معدنی، اسیدهای آلی یا بازها استفاده کند. بزرگ‌ترین مزیت لیچینگ امکان انتقال کامل مقدار از پودر سیاه به محلول لیچ شده است به شرطی که شرایط عملیاتی مانند دما، سرعت هم زدن، زمان ماند و نسبت جامد به مایع (پودر سیاه به محلول لیچینگ) بهینه شود [1]. مزیت اصلی بازیافت هیدرومتالورژی نسبت به پیرومتالورژی، از نظر راندمان بازیافت فلزات، بازیافت فلزات نیکل، کبالت، منگنز، لیتیوم با خلوص بالا، با میزان بازیافت بالا، بیش از ۹۹٪، محتوای ناخالصی کم و مصرف انرژی کمتر، همچنین کارایی بالا، هزینه کم و خلوص بالای محصول و انتشار گاز کمتری نسبت به فرایند پیرومتالورژیکی است [4]، [31]، [34]، [37]، [43]، [47]، [54]، [63]، [65]. با استفاده از یک عامل لیچینگ مناسب، ضایعات کاتد فلزات ارزشمند به طور کارآمد و انتخابی حل می‌شوند و سپس به عنوان منابع از طریق یک سری ابزار فنی استفاده می‌شود. در حال حاضر روش‌های هیدرومتالورژیکی برای ضایعات کاتدی کامل‌تر هستند و می‌توان آن‌ها را به دو بخش لیچینگ و استفاده از منابع فلزات با ارزش تقسیم کرد [31]. با این حال، این روش دارای معایبی نیز هست. یکی از آن‌ها نیاز به مرتب‌سازی باتری است که هزینه و پیچیدگی فرایند کلی بازیافت را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، جداسازی آلومینیوم، مس، آهن، منگنز، نیکل و کبالت در محلول لیچینگ به دلیل خواص شیمیایی مشابه آن‌ها همچنان یک چالش است. هزینه دفع فاضلاب تولیدی یکی دیگر از کاستی‌های فرایند هیدرومتالورژی است [43]. علاوه بر آن فرایند هیدرومتالورژیکی پیچیده است، مواد مختلف الکتروود تأثیر زیادی بر سرعت لیچینگ دارند و پسماند مایع تولید شده توسط تصفیه هنوز نیاز به تصفیه دارد [63]. فرایند هیدرومتالورژی ساده است. تجهیزات مورد نیاز آن بالا نیستند، مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ و یکی از پرکاربردترین فناوری‌های بازیابی در جهان است [63]. شکل (۵) یک فلوجارت کلی از روند بازیافت باتری لیتیومی در صنعت هیدرومتالورژی را نشان می‌دهد. فرایند

ارزشمند موجود در باتری‌های مصرف شده در محلول لیچ با اسیدهای آلی یا معدنی لیچ می‌شوند. سپس لیتیوم، کبالت و نیکل آزاد موجود در محلول لیچینگ به صورت اکسید و نمک با فرایند جداسازی و استخراج فلزات استخراج می‌شود [63].

فرایند هیدرومتالورژی گزارش شده معمولاً شامل دو مرحله است: لیچینگ مواد کاتد و جداسازی و بازیابی فلزات از محلول لیچینگ [31]، [34]، [43]، [54]. معمولاً مرحله لیچینگ شامل محلول باکتری، قلیایی و اسیدی (شامل اسید آلی و اسید معدنی) است. عناصر با ارزش بالا در شیرابه از طریق فناوری‌های مختلفی مانند استخراج حلالی، الکترولیز، رسوب، تبادل یونی و غیره جدا و بازیابی می‌شوند [43]. روش بازیافت مواد فعال کاتدی به روش هیدرومتالورژی شامل فناوری‌های مختلفی است که عبارتند از لیچینگ، استخراج حلالی، رسوب مستقیم و... که هر یک به اختصار توضیح داده خواهند شد. جدول (۴) مقایسه‌ای از روش‌های کارآمد و رایج بازیافت باتری‌ها را عنوان می‌کند [4]، [31]، [34]، [37]، [43]، [47]، [54]، [63]، [65].

هیدرومتالورژی می‌تواند مواد باتری را از LIBهای مصرف شده بازیابی و تخلیص کند. مزیت اصلی بازیافت هیدرومتالورژی نسبت به پیرومتالورژی، بازیافت فلزات با خلوص بالا، نیکل، کبالت، منگنز، لیتیوم، با بازیافت بالا، بیش از ۹۹٪، محتوای ناخالصی کم و مصرف انرژی کمتر است [22,34]. همچنین فرایند هیدرومتالورژی از منظر سلامت انسان و محیط زیست از نظر راندمان بازیافت فلزات (نرخ بازیابی بالا)، خلوص بالای محصولات، مصرف انرژی کم و و حداقل انتشار گاز مضر برای بازیابی فلز از LIBهای مصرف شده نسبت به فرایند پیرومتالورژیکی ارجحیت دارد [37]، [46]، [47]، [54]، [63]. علاوه بر این فرایند هیدرومتالورژی به دلیل مزیت انتخاب عنصر بالا و تطبیق‌پذیری برای پردازش مواد مختلف کاتدی، به طور گسترده در حال انجام است [65]. طبق گزارش‌های ثبت شده فرایند هیدرومتالورژی معمولاً شامل دو مرحله است: لیچینگ مواد کاتدی و جداسازی و بازیابی فلزات از محلول لیچینگ [31,54]. در فرایند انحلال باتری‌های لیتیومی مستعمل، عناصر



شکل ۵ بازیافت باتری لیتیومی در صنعت هیدرومتالورژی [63]

جدول ۴ مقایسه روش‌های بازیافت باتری‌های مستعمل

کاربردها	محدودیت‌ها	مزایا	روش بازیافت
استخراج کبالت، نیکل و لیتیوم	تولید پساب‌های آلاینده، نیاز به تصفیه شیمیایی	مصرف انرژی کمتر، دقت بالا در استخراج فلزات	هیدرومتالورژی
بازیافت آهن، مس و کبالت	مصرف انرژی بالا، انتشار گازهای سمی	سرعت بالا، پردازش صنعتی آسان	پیرومتالورژی

لیچینگ (Leaching). لیچینگ به عنوان گام اصلی در فرایندهای هیدرومتالورژیکی شناخته می‌شود و طی آن فلزات از فاز جامد به فاز محلول منتقل می‌شوند. انتخاب نوع عامل لیچینگ، شرایط عملیاتی مانند دما، زمان و نسبت جامد به مایع، تأثیر مستقیمی بر میزان انحلال فلزات دارد. این مرحله نقش تعیین کننده‌ای در کارایی کل فرایند بازیافت ایفا می‌کند و به طور گسترده در مطالعات مروری مورد توجه قرار گرفته است. لیچینگ فرایند استخراج فلز از جرم سیاه با اسیدها یا بازها در دماهای پایین در یک محیط اکسند یا احیایی برای انحلال فلزات ارزشمند است [1,34]. شرایط مناسب برای لیچینگ یک فلز خاص را می‌توان از طریق ترمودینامیک و نمودار فازي مربوط به آن تعیین کرد. لیچینگ فلزات با ارزش بر این اصل استوار است که یک محلول خاص می‌تواند ساختار (M = Ni, Co, Mn) را در کاتد بشکند و در نتیجه فلزات ارزشمند موجود در کاتد را از حالت جامد به حالت یونی (یون‌های فلزی در محلول لیچینگ) برای لیچینگ تبدیل کند [31,43]. یون‌های فلزی موجود در شیرابه با فرایندهای جداسازی و بازیابی بعدی جدا و بازیابی می‌شوند. لیچینگ اسید، لیچینگ قلیایی و بیولیچینگ معمولاً برای لیچینگ LIB‌های مستعمل استفاده می‌شود [31,43]. لیچ اسیدی یکی از اصلی‌ترین انواع روش‌های لیچینگ است. لیچینگ اسیدی شامل لیچ با اسید معدنی و اسید آلی است که معمولاً برای انحلال فلزات LIB‌های مصرف شده استفاده می‌شود. اسید معدنی مورد استفاده برای لیچینگ LIB شامل HNO_3 ، H_2SO_4 ، HCl و H_2PO_4 و یا اسیدهای آلی (اسید سیتریک، اسید مالئیک، اسید اگزالیک، اسید تارتاریک، اسید لاکتیک) به عنوان عامل لیچ استفاده می‌کند [1]، [41]، [43]، [58]، [62]، [66]. همچنین لیچینگ آمونیاکی و بیولیچینگ که استفاده از میکروارگانسیم‌هایی مانند قارچ‌ها، باکتری‌های اسیدوفیل و کمولیتوتروف را به عنوان عامل لیچینگ بررسی می‌کند [1]. علاوه بر این، عوامل احیا کننده مانند Na_2SO_3 ، H_2O_2 یا NH_2OH را می‌توان برای بهبود کارایی فرایند لیچینگ اسیدی به کار برد [43,66]. با افزودن H_2O_2 به H_2SO_4 برای لیچینگ، راندمان لیچینگ کبالت به وضوح افزایش یافت و بالاترین راندمان لیچینگ ۹۹ درصد کبالت و لیتیوم در شرایط بهینه به دست آمد [30]. عموماً لیچینگ اسید معدنی با عملیات ساده و اثربخشی بالا معرفی شده است. با این وجود، این روش لیچینگ هنوز دارای معایبی مانند خوردگی

تجهیزات، آلودگی اسیدهای زائد و انتشار گازهای خطرناک (NO_x ، Cl_2 و غیره)، پیچیدگی مراحل جداسازی و تصفیه نیز گزارش شده است [43,57]. در روند فرایند لیچینگ با اسیدهای معدنی معمولاً از سه نوع اسید استفاده می‌شود: اسید سولفوریک (H_2SO_4)، هیدروکلریک اسید (HCl) و اسید نیتریک. اما بیشتر مطالعات در مقایسه با HCl و HNO_3 به لیچینگ با H_2SO_4 اختصاص دارد؛ به دلیل اینکه هزینه کم، راندمان لیچینگ بالا و جابه‌جایی آسان آن است و برای مصارف صنعتی ترجیح داده می‌شود [1,27]. اسیدهای معدنی کارایی بالایی برای شستشوی مواد فعال کاتدی نشان می‌دهند و بیش از ۹۹ درصد Li و Co را می‌توان تحت شرایط مناسب بازیابی کرد [57,62]. در بیشتر موارد برای تهیه محلول‌های لیچ اسیدی مصنوعی از H_2SO_4 استفاده می‌شود؛ زیرا آنیون فلزات بر بازیابی و بازده جداسازی فلز در فرایند رسوب انتخابی و استخراج حلالی تأثیر می‌گذارد. اسید کلریدریک به دلیل افزایش انحلال یون‌های کلرید، به عنوان کارآمدترین عامل لیچینگ شناخته می‌شود، اما بسیار خورنده است و به مواد فلزی که معمولاً در تأسیسات لیچ اسیدی استفاده می‌شوند حمله می‌کند [27,30,43,66]. در تحقیقات مختلف یکی از گسترده‌ترین و ارجح‌ترین اسیدهای صنعتی برای لیچینگ جرم سیاه، اسید سولفوریک است [1,57]. بیشتر فلزات ارزشمند با هضم (Digestion) اسیدی H^+ در محلول اسیدی شده و لیچ می‌شوند [31]. انتخاب عامل لیچ با توجه به ویژگی‌های ماده مورد لیچینگ، هزینه آن و توانایی آن در بازسازی، یک عامل مهم است. آزمایش‌هایی که در شرایط مختلف و با استفاده از اسید هیدروکلریک ۲ مولار (HCl)، اسید نیتریک (HNO_3) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) (در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت) انجام شد نشان می‌دهد که H_2SO_4 برای انحلال کبالت مناسب است، در حالی که HCl و HNO_3 منجر به تشکیل رسوب در غلظت‌های بالاتر و کاهش راندمان لیچینگ می‌شوند. از این رو، H_2SO_4 به عنوان عامل لیچینگ برای اهداف آزمایشی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت؛ علاوه بر عامل لیچ غلظت اسید نیز نقش حیاتی در انحلال فلزات دارد [37]. هیدروکلریک اسید (HCl) یک اسید بسیار قوی است و در منابع مختلف گزارش شده است که عامل احیا کننده اضافی بر میزان لیچینگ تحت این اسید تأثیر نمی‌گذارد [1]؛ به عبارت دیگر به دلیل توانایی احیایی نسبتاً قوی، HCl به تنهایی قادر به انحلال و لیچ مواد کاتدی است [57]. در

بدون هیچ عامل احیاکننده را در یک مطالعه در مقیاس پایه از نوع کاتد از LIBهای مصرف شده مورد مطالعه قرار دادند که در آن لیچینگ ۹۳٪ لیتیوم، ۶۶٪ کبالت، ۹۶٪ نیکل و ۵۰٪ منگنز در طی ۲۴۰ دقیقه زمان در ۹۵۰°C با استفاده از ۱ مولار H_2SO_4 لیچ موفق بودند. در اکثر فرایندهای لیچینگ با اسید سولفوریک، از پراکسید هیدروژن به عنوان احیا کننده استفاده شد [32,43]. اگرچه، اسیدهای معدنی که در بالا توضیح داده شدند، راندمان لیچینگ بسیار خوبی را نشان می‌دهند، اما چالش‌های زیست‌محیطی متعددی را به همراه دارند، از جمله آزادسازی گازهای سمی NO_x و SO_x و همچنین خروج اسیدی که باید در یک مرکز تصفیه پساب اختصاصی (ETP) یا تأسیسات تصفیه پساب) تصفیه شود. برای مقابله با این چالش‌ها، محققان بر روی استفاده از عوامل لیچینگ آلی تمرکز می‌کنند که می‌تواند بر اساس تعداد متفاوتی از گروه‌های کربوکسیلیک به گروه‌های مختلفی تقسیم شوند؛ مانند مونوکربوکسیلیک (اسید استیک، اسید لاکتیک، اسید فرمیک)، دی کربوکسیلیک (اسید اسکوریک، اسید مالیک، اسید اگزالیک، اسید تارتاریک)، آنتریکربوکسیلیک (اسید سیتریک).

منابع مختلف، روش‌های رسوب شیمیایی اغلب برای جداسازی فلزات ارزشمند از محلول‌های لیچ‌اسیدی باتری‌های ثانویه استفاده می‌شوند. برای مثال، دورلا و منصور [66] آزمایش‌های رسوب انتخابی و استخراج حلالی را با هدف توسعه یک فرایند هیدرومتالورژیکی برای بازیابی کبالت از LIBهای مصرف شده انجام دادند. توجه به این نکته مهم است که آند و کاتد را قبل از مرحله لیچ‌اسیدی به صورت دستی جدا کردند. بنابراین، اجزای فلزی موجود در محلول‌های لیچ‌اسیدی آلومینیوم، کبالت و لیتیوم بودند (مس مورد استفاده برای بستر آند شامل نمی‌شد). جدول (۵) معرف لیچینگ باتری‌های لیتیومی را نشان می‌دهد.

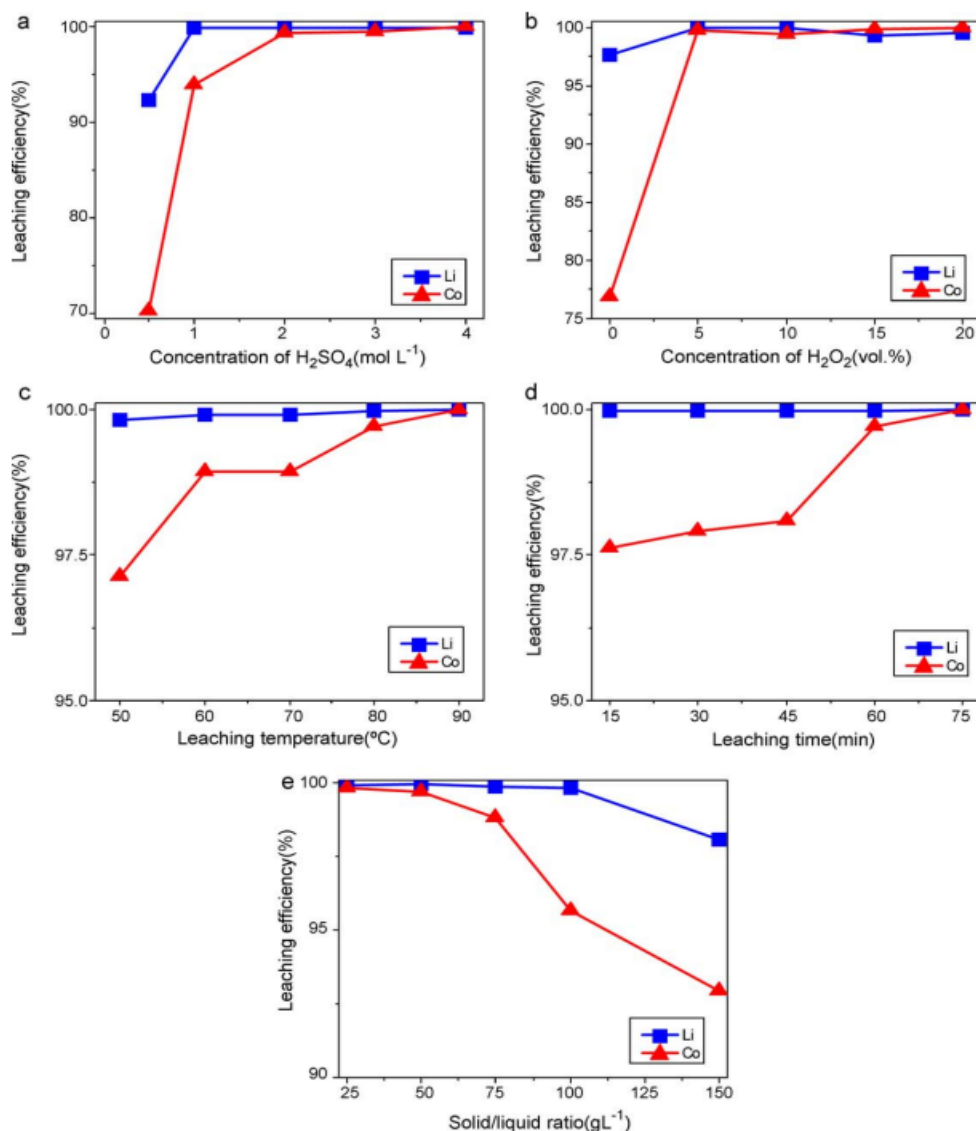
با توجه به بررسی‌های انجام شده مختلف که توسط جولی (Joulie) و همکاران [57]، ژانگ (Zhang) و همکاران [57]، که قدرت احیاکنندگی سه معرف مختلف اسید سولفوریک (H_2SO_4) هیدروکسی آمین هیدروکلراید ($NH_4OH \cdot HCl$) و اسید کلریدریک (HCl) را مطالعه کرده‌اند، می‌توان عنوان کرد که با بهره‌مندی از توانایی احیاکنندگی بالای HCl ، راندمان لیچینگ کبالت بدون افزودنی‌های احیاکننده از ترتیب $HCl > H_2SO_4 \approx HNO_3$ پیروی می‌کند. مشرام و همکاران [36] استفاده از H_2SO_4

جدول ۵ معرف‌های لیچینگ در بازیافت LIBها [1]

خوراک	معرف‌ها و شرایط لیچینگ	بهره‌وری
مختلط	۱ مولار اسید سولفوریک در دمای ۹۵۰°C به مدت ۲۴۰ دقیقه، $L/S=50 \text{ g/L}$	$Li=93\%$ ، $Co=66\%$ ، $Ni=96\%$ ، $Mn=50\%$
NCM	۲ مولار اسید سولفوریک + ۴٪ هیدروژن‌پروکسید، در دمای ۵۰°C به مدت ۱۲۰ دقیقه	$Li>98\%$ ، $Co>98\%$ ، $Ni>98\%$ ، $Mn=>98\%$
کاتد NMC مستعمل	۲ مولار اسید سولفوریک + ۱۰٪ هیدروژن‌پروکسید در دمای ۷۰°C به مدت ۹۰ دقیقه، $L/S=30 \text{ g/L}$	$Li=99.76\%$ ، $Ni=98.56\%$ ، $Co=98.46\%$ ، $Mn=98.62\%$
NCM	۱.۵ مولار اسید لاکتیک + ۵٪ هیدروژن‌پروکسید در دمای ۷۰°C به مدت ۲۰ دقیقه، $L/S=20 \text{ g/L}$	Mn و Li ۹۷.۷٪، $Ni=98.2\%$ ، $Co=98.9$ 98.4%
NCM	۴ مولار نیتریک اسید، ۱.۵ مولار $(NH_4)_2SO_4$ و ۰.۵ مولار سولفیت سدیم، ۴۸۰ دقیقه، در ۸۰°C، ۱۰-۵۰ g/L	$Co=94.8\%$ ، $Ni=96.7\%$ ، $Li=88.4\%$ ، $Mn=6.34\%$
NCM	۴ مولار نیتریک اسید + ۱.۵ مولار $(NH_4)_2SO_4$ و ۰.۵ مولار سولفیت سدیم در ۸۰°C، ۳۵۰ دقیقه	$Co=96.9\%$ ، $Li=95.0\%$ ، $Ni=98.4\%$
NCM	۳ مولار $NH_4 \cdot H_2O$ ، ۱.۵ مولار $(NH_4)_2SO_3$ در ۸۰°C، به مدت ۱۲۰ دقیقه، نسبت $L/S=20:1 \text{ g/L}$	$Li=82.2\%$ و $Ni=99.1\%$ ، $Co=97.7\%$
NCM	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> برای ۷۲ ساعت، $S/L=100 \text{ g/L}$	$Li=90\%$ ، $Ni=82\%$ ، $Co=92\%$ ، $Mn=89\%$

H_2O_2 افزایش قابل توجهی در بازده بازیافت کبالت و لیتیوم نشان نداد. اثرات دما و زمان لیچینگ بر بازده لیچینگ کبالت و لیتیوم به ترتیب در شکل (۶-ج) و (۶-د) نشان داده شده است. مشخص شد که هر دو متغیر تأثیر کمی بر راندمان لیچینگ کبالت و لیتیوم دارند. رفتارها با نسبت‌های جامد/مایع مختلف در شکل (۶-ه) ارائه شده است. مشاهده شد که راندمان لیچینگ کبالت و لیتیوم با افزایش نسبت جامد به مایع به ویژه کبالت کاهش می‌یابد. با این وجود، نشان داده شد که ۹۲٪ کبالت و ۹۸٪ لیتیوم لیچ شده است [30]. مقایسه‌ی انواع روش‌های لیچینگ در جدول (۶) قید شده است.

اسیدهای آلی به طور کلی با عوامل احیا کننده مانند H_2O_2 ، اسید اسکوربیک و غیره برای اطمینان از راندمان لیچینگ بالاتر استفاده می‌شوند. اسید لاکتیک و استیک اسید در یک مرحله کاملاً تجزیه می‌شوند و به عنوان اسیدهای ضعیف در نظر گرفته می‌شوند [1]. لیچینگ اسید آلی در مقایسه با اسیدهای معدنی معمولی جایگزین بهتر و گران‌تری است [1,67]، اما با چالش‌های مختلفی مانند ظرفیت‌های لیچینگ پایین، عملیات در نسبت مایع جامد کم، سینتیک لیچینگ کندتر و هزینه‌های بالاتر همراه است که لیچینگ اسید آلی را در مقیاس صنعتی غیر قابل قبول می‌کند [1]. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۵ درصد حجمی H_2O_2 برای انحلال کامل کبالت و لیتیوم کافی است، زیرا افزایش بیشتر غلظت



شکل ۶ اثرات (الف) غلظت H_2SO_4 ، (ب) غلظت H_2O_2 ، (ج) دمای لیچینگ، (د) زمان لیچینگ، (ه) نسبت جامد به مایع در بازده لیچینگ [30]

جدول ۶ مقایسه روش‌های لیچینگ

ویژگی	بیولیچینگ	لیچینگ قلیایی	لیچینگ اسیدی
مکانیزم بازیافت	استفاده از باکتری‌ها و قارچ‌ها	استفاده از محلول‌های قلیایی	استفاده از اسیدها برای حل مواد کاتدی
راندمان بازیافت	کم (~۵۰-۶۰٪)	متوسط (~۷۰٪)	بالا (>۹۰٪)
مصرف انرژی	بسیار کم	کم	متوسط
آلودگی زیست‌محیطی	تقریباً صفر	کم	بالا (انتشار NOx , Cl_2)
نیاز به تصفیه پساب	کم	متوسط	بالا
سرعت فرایند	کند (چند هفته)	متوسط (چند روز)	سریع (چند ساعت)
هزینه عملیاتی	کمترین	کمتر از اسیدی	متوسط تا بالا

پس از فرایند لیچینگ مواد فعال کاتدی، بیشتر فلزات با ارزش از جمله لیتیوم، کبالت، نیکل، منگنز، مس، آلومینیوم و آهن وارد محلول لیچینگ می‌شوند. به منظور جداسازی فلزات ارزشمند از محلول پیچیده، روش‌های زیادی مانند استخراج حلالی، رسوب شیمیایی و رسوب الکتروشیمیایی پیشنهاد شده است. با این حال، ترکیب محلول لیچینگ به قدری پیچیده است که جدا کردن تمام فلزات ارزشمند با یک روش دشوار است. بنابراین استفاده از دو یا چند روش برای جداسازی فلزات با ارزش از محلول لیچینگ ضروری است [13]. شایان ذکر است نرخ بازیافت لیتیوم و کبالت، با ارزش ترین فلزات در NMC، در بین تمام عوامل لیچینگ مشابه است. با این حال، نسبت L/S عوامل مختلف لیچینگ بسیار متفاوت است [46].

پس از مرحله لیچینگ، محلول حاصل حاوی مجموعه‌ای از یون‌های فلزی مختلف است که جداسازی آن‌ها برای دستیابی به محصولات با خلوص بالا ضروری است. فرایندهای متداول در این مرحله شامل استخراج حلالی، تبادل یونی و رسوب‌دهی شیمیایی است. هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند و انتخاب آن‌ها به ترکیب محلول و هدف بازیافت بستگی دارد. در ادامه به بررسی موارد ذکر شده پرداخته خواهد شد.

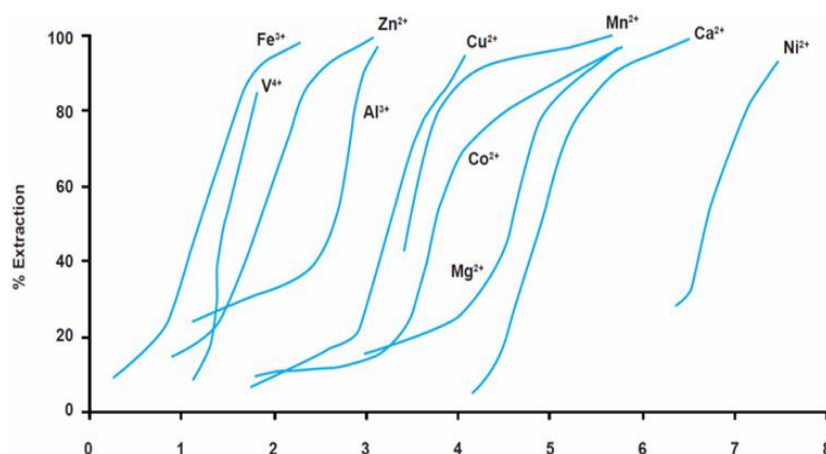
بیولیچینگ. بیولیچینگ یکی دیگر از روش‌های لیچینگ است که از اسیدهای تولید شده از متابولیسم میکروارگانیسم‌ها برای لیچینگ LIB‌های مصرف شده استفاده می‌کند. با این وجود، این روش زمان‌بر و مستعد آلودگی است که این کاستی‌ها کاربرد آن را محدود می‌کند. به طور دقیق‌تر، بیولیچینگ به یک دوره عملیات

طولانی نیاز دارد، حتی اگر کاتالیزورها به دلیل سرعت پایین لیچینگ، و دشواری در کشت میکروب‌ها مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، غلظت‌های بالای یون‌های فلزی در محلول لیچینگ برای سلول‌ها خطرناک تلقی می‌شود، بنابراین تنها محلول با غلظت کم فلز توسط بیولیچینگ تولید می‌شود. مشخص شد که نرخ لیچینگ لیتیوم و کبالت به ترتیب از ۷۲٪ به ۳۷٪ و از ۸۹٪ به ۱۰٪ با افزایش تراکم خمیر (۲٪ به ۴٪) کاهش یافته است. غلظت نامناسب فلز موجود در محلول‌های لیچینگ منجر به سختی پردازش بعدی می‌شود. باکتری‌ها و قارچ‌ها معمولاً در بیولیچینگ استفاده می‌شوند. قارچ‌ها اسیدهای آلی تولید می‌کنند، در عین حال اسیدهای معدنی توسط باکتری‌ها ترشح می‌شوند [43]. بیولیچینگ مزایای قابل توجهی مانند مصرف انرژی کم، هزینه کم، محلول لیچینگ غیر سمی و بی‌ضرر، سازگار با محیط زیست و تقاضای کمتر در اجرای صنعتی، جایگزین جذابی برای لیچینگ اسیدی سنتی است و قابل اجرا در لیچینگ سبز است [13,31,43]. با این حال، این روش از نظر زمان لیچینگ و ظرفیت پردازش دارای کاستی‌های آشکاری است که دستیابی به لیچینگ سریع فلزات ارزشمند در دسته‌های بزرگ را دشوار می‌کند. علاوه بر این، دشواری انتخاب سویه و شرایط سخت مورد نیاز برای کشت و تکثیر باکتری‌ها، کاربرد این روش را برای تولید صنعتی محدود می‌کند [31]. تا به حال، بیولیچینگ به طور گسترده‌ای در تصفیه کانسنگ‌های کم عیار مستعمل خاکستر بادی و کاتالیزوری و غیره استفاده شده است [13]. میسرا (Mishra) و همکاران [60]، Xin و همکاران [60]، و ژنگ و همکاران [60]، بیولیچینگ LiCoO_2 مصرف شده را با استفاده از باکتری‌های کمولیتوتروف و اسیدوفیل و اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس (AF) گزارش

کردند؛ این باتری‌ها با استفاده از یون‌های مس به عنوان کاتالیزور برای افزایش انحلال کبالت از LIB‌های مصرف شده توسعه داده شدند [13].

استخراج حلالی (Solvent extractuion). استخراج حلالی به طور گسترده‌ای برای بازیافت و جداسازی فلزات از مایعات لیچ شده، پساب‌ها و مواد زائد استفاده شده است. تقاضا برای فلزات با خلوص بالا و گرایش‌های اخیر به سمت فناوری سازگار با محیط زیست، توجه بیشتری را به استخراج حلالی معطوف کرده است که به نظر می‌رسد الزامات عملکرد و اقتصادی را برآورده می‌کند. بازیابی فلزات از ضایعات LIB با لیچینگ و به دنبال آن جداسازی جامد - مایع و استخراج حلالی با استفاده از PC^{۸۸}A، دی - (۲ - اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA)، دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (DEHPA)، Cyanex^{۲۷۲}، یا Cyanex^{۳۰۲} توسط چندین گروه گزارش شده است [10,13]. استخراج حلالی معمولاً برای جداسازی فلزات از شیرابه استفاده می‌شود. در طول فرایند استخراج مایع - مایع، فلزات مد نظر و سایر عناصر متمرکز شده و به دو مایع غیر قابل امتزاج متفاوت جدا می‌شوند و در آن، فلزات مورد نظر در مایعات همراه به نام حلال یا استخراج کننده ارائه می‌شوند [43]. این روش دارای مزایایی مانند بازده خلوص بالای محصولات و زمان واکنش کوتاه (تقریباً ۳۰ دقیقه) است. با این حال، کاربرد آن به دلیل پیچیدگی عملیات و هزینه بالای حلال محدود شده است. در فرایند استخراج مایع - مایع، حلال‌های حیاتی‌ترین نقش را دارند [43]. به طور کلی، فرایندهای هیدرومتالورژیکی شامل مراحل استخراج حلالی (SX) استراتژی‌های رایج برای بازیابی فلزات مهمی همچون Ni، Co، Cu، Mn و از جریان‌های مواد خام ثانویه هستند [68]. روش استخراج حلالی بر اساس ضرایب تقسیم متفاوت فلزات مختلف در حلال‌های غیر قابل اختلاط است که به یون‌های هدف اجازه می‌دهد از یک حلال به حلال دیگر منتقل شوند و در نتیجه جداسازی چندین فلز حاصل شود [31]. استخراج حلالی بر اساس توزیع ناهموار حل‌شونده‌ها بین فازهای آلی و آبی در جداسازی یون‌های فلزی خاص است. محلول خوراک در یک ته‌نشین کننده مخلوط‌کن با یک حلال آلی در تماس است و به دنبال آن حل‌شده‌ها به دلیل تمایل بیشتر همراه با برخی از ناخالصی‌ها، به فاز آلی منتقل می‌شوند. دو فاز یعنی

فاز استخراج شده (فاز بارگذاری شده آلی) و رافینیت (فاز آبی) با اختلاف چگالی از هم جدا می‌شوند. مرحله لیچینگ برای حذف ناخالصی‌ها از فاز استخراج کننده با استفاده از اسید/ باز ضعیف در مخلوط ته‌نشین‌کن بعدی به دلیل اختلاف چگالی طراحی شده است [40]؛ این سیستم دوفازی برای جداسازی لیتیوم از مواد کاند لیچ شده از طریق حلالیت نسبی برای جداسازی یون‌ها از مایعات قطبی و غیر قطبی استفاده می‌کند [62]. استخراج حلالی به طور گسترده‌ای در فرایندهای هیدرومتالورژی مختلف مورد استفاده قرار گرفته است و به دلیل گزینش‌پذیری بالای استخراج کننده‌ها برای یون‌های فلزی مختلف، روشی کارآمد برای جداسازی فلزات ارزشمند است [13]. در روند استخراج حلالی سه نوع اسید ارگانوفسفره وجود دارد: فسفریک آلی، که با D₂EHPA (دی (۲ - اتیل هگزیل) فسفریک اسید مثال زده می‌شود)؛ فسفونیک آلی مانند ۲ - اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو ۲ - اتیل هگزیل استر، که با نام‌های PC⁸⁸A یا P507 به بازار عرضه می‌شود؛ و فسفینیک آلی، اسید بی (۲،۴،۴ - تری متیل پنتیل) فسفینیک، که با نام‌های Cyanex^{272P} یا Mextral^{272P} به بازار عرضه می‌شود. اسیدهای ارگانوفسفره را می‌توان بر اساس اسیدیته (pKa) آن‌ها مطابق زیر درجه‌بندی کرد: فسفریک > فسفونیک > فسفینیک. هر چه استخراج کننده اسیدی‌تر باشد، pH که می‌تواند فلز را استخراج کند پایین‌تر است، سرعت استخراج سریع‌تر و راندمان جداسازی کمتر است. برای مثال، در جداسازی کبالت/ نیکل، استخراج کبالت از ترتیب D₂EHPA < فسفونیک < فسفینیک پیروی می‌کند، در حالی که از نظر راندمان جداسازی کبالت/ نیکل، عکس این ترتیب اتفاق می‌افتد. نتایج فوق را می‌توان بر اساس تعادل‌های استخراج فلز مربوط که سری گزینش‌پذیری را ارائه می‌دهند، درک کرد. اسید فسفینیک (Cyanex²⁷²/Mextral²⁷²) که معمولاً برای جداسازی کبالت از نیکل در محیط سولفات استفاده می‌شود، سری گزینش‌پذیری نشان داده شده در شکل (۷) را نشان می‌دهد [34]. روش استخراج حلالی دارای مزایا و محدودیت‌هاییست که در جدول (۷) اشاره شده است.



شکل ۷ تعادل استخراج فلزات (بر حسب درصد) با استفاده از سیانکس ۲۷۲ در مقابل pH در محلول‌های سولفات [34]

جدول ۷ مزایا و محدودیت‌های استخراج حلالی

ویژگی	مزایا	محدودیت‌ها
راندمان بازیافت	خلوص بالای محصولات (>۹۹٪)	پیچیدگی در عملیات صنعتی
سرعت فرایند	زمان واکنش کوتاه (~۳۰ دقیقه)	نیاز به کنترل دقیق فرایند
مصرف انرژی	کمتر از روش‌های حرارتی	هزینه بالای حلال‌های مورد استفاده
زیست‌محیطی	عدم تولید گازهای سمی	تصفیه پساب‌های باقی‌مانده مورد نیاز است
اجرای صنعتی	سازگار با تولید صنعتی و فرایندهای هیدرومتالورژی	کنترل ترکیبات شیمیایی ضروری است

رسوب شیمیایی از تفاوت حلالیت ترکیبات فلزی استفاده می‌شود که به pH و دمای خاص بستگی دارد. مواد با حلالیت کم، مانند هیدروکسیدهای فلزات واسطه یا اگزالات، رسوب می‌کنند [62]. فوق اشباع نیروی محرکه رسوب است که اصولاً بر اساس تفاوت بین غلظت حل‌شونده و غلظت تعادلی می‌باشد [13,62]. رسوب پرکاربردترین روش برای جداسازی لیتیوم از محلول‌های لیچ شده است [62]. ژو و همکاران [1] بر بازیافت Li و Co از شیرابه‌های مصرف شده LIB کار کردند که در آن Co با افزودن اگزالات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ رسوب داده شد و لیتیوم با استفاده از کربنات سدیم (Na_2CO_3) با بازیابی ۹۴٫۷٪ کبالت و ۷۱٫۰٪ لیتیوم رسوب داده شد. روش رسوب شیمیایی از تفاوت K_{sp} بین رسوب نمک‌های فلزی مختلف با افزودن مواد رسوب دهنده به شیرابه استفاده می‌کند و در نتیجه باعث می‌شود یون‌های فلزی رسوبات نمکی مربوط را تشکیل دهند و آن‌ها را طی مراحل برای رسیدن به جداسازی عناصر هدف رسوب دهند [31]. رسوب شیمیایی روشی است که معمولاً در آن برای جداسازی و بازیابی عناصر با

قبل از استخراج حلالی محلول لیچینگ، آلومینیوم و آهن می‌توانند به وسیله رسوب‌دهی جدا شوند و لذا این روش برای استخراج کننده‌های غیر قطبی عمدتاً در جداسازی فلزات با ارزش مثل کبالت، نیکل، منگنز و لیتیوم استفاده می‌شوند و لیتیوم از محلول طبقه‌بندی شده جدا می‌شود [23]. این روش دارای مزایایی همچون شرایط آسان عملیاتی، مصرف انرژی پایین، اثر جداسازی خوب، بازده بازیابی بالا و خلوص بالای فلزات به دست آمده است. در عین حال معایبی مانند هزینه‌های بالای استخراج کننده و هزینه بالای عملیات صنعتی دارد و لذا استفاده از استخراج کننده ارزان و مناسب به منظور کاهش هزینه‌ها دارای اهمیت بالایی است [13,23].

رسوب شیمیایی (Precipitation). رسوب شیمیایی نیز معمولاً با استخراج حلالی برای بازیابی فلزات ارزشمند از محلول لیچینگ پیچیده همراه است و می‌تواند به عنوان واکنش بین یون‌های فلزی محلول با عامل رسوب دهنده برای بازیابی آن‌ها به عنوان ترکیبات نامحلول تعریف شود [1,13,62]. در روش

بازیافت مستقیم

بازیافت مستقیم، که یک فناوری بازیافت نسبتاً جدید است، که CAM (Cathode active material) را از LIBها بازسازی می‌کند در حالی که یکپارچگی ساختاری اصلی خود را حفظ می‌کند. این روش نسبت به سایر روش‌های پیرو و هیدرومتالورژیکی کارآمدتر است زیرا ذرات کاتد عملکردی را بدون تجزیه به عناصر جایگزین بازیابی می‌کند. همچنین این روش به مواد کاتد اکسید فلز اجازه می‌دهد تا با حداقل تغییرات در مورفولوژی کریستالی ماده فعال، مجدداً در یک الکترود کاتد جدید ترکیب شوند. اگر چه این امیدوار کننده به نظر می‌رسد، اما مرتب‌سازی دقیق همراه با کنترل را ناخالصی‌هایی مانند آلومینیوم و مس تضمین می‌کند. پس از پیاده‌سازی، باید با انحلال در NMP یا با تجزیه در اثر حرارت در دمای بالاتر (حدود ۵۰۰ °C) و سپس بازسازی از طریق سنتز حالت جامد با افزودن Li_2CO_3 تازه یا با فرایند هیدروترمال با محلولی حاوی $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{LiOH}$ قبل از بازپخت جدا می‌شود. بازیافت مستقیم برای مواد شیمیایی با محتوای کبالت کم ایدئال‌تر است. طبق گفته لی و همکاران [1] شیمی LFP برای بازیافت از طریق بازیافت مستقیم مناسب است. به طور خلاصه، بازیافت مستقیم می‌تواند در بازیابی مواد کاتدی امیدوار کننده باشد که می‌تواند بیشتر در تولید باتری‌های جدید LFP و LMO مورد استفاده قرار گیرد. اما با پیشرفت تکنولوژی باتری و ترکیبات شیمیایی کاتد جدید در بازار، مواد اولیه برای فرایند بازیافت در آینده بسیار متنوع خواهد بود و فناوری‌های بازیافت مستقیم ممکن است برای دستیابی به محصول با کیفیت مطلوب با مشکل مواجه شوند [1]. در این روش ساختارهای LIB حفظ می‌شوند، در عین حال، مواد فعال باتری‌ها به طور مستقیم بازیابی و برداشت می‌شوند. بازیافت مستقیم نسبت به پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی از نظر عملیات ساده، ضایعات ثانویه کمتر و انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتر برتری دارد. علاوه بر این، پس از بازسازی، الکترودها می‌توانند به طور مستقیم مورد استفاده مجدد قرار گیرند، که یکی دیگر از مزایای بازیافت مستقیم است. با این حال، بازیافت مستقیم چالش‌های زیادی دارد که رویکرد بازیابی را عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی نگه می‌دارد. یکی از موانع اصلی، انواع شیمی کاتدی است زیرا ورودی‌های

ارزش بالا از محلول‌های لیچینگ استفاده می‌شود. این روش توانایی رسوب دادن فلزات با ارزش و حذف مقادیر کمی از ناخالصی‌ها از جمله Fe ، Cu و Al را دارد. مکانیسم جداسازی رسوب شیمیایی به نامحلول نبودن ترکیب فلز در شرایط خاص دما و مقدار pH بستگی دارد که باید در فرایند رسوب با دقت تنظیم شود. رسوب دهنده‌های رایج مورد استفاده نمک‌های حاوی CO_3^{2-} مانند $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ و Na_2CO_3 هستند زیرا می‌توانند ترکیبات نامحلول را با تقریباً تمام فلزات با ارزش بالا تشکیل دهند که شامل Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} و Li^+ است. علاوه بر این، بسیاری از رسوب‌کننده‌های دیگر نیز گزارش شده‌اند مانند فسفات سدیم (Na_2PO_4) ، اسید فسفریک (H_3PO_4) ، اگزالات آمونیوم $[\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ و اسید اگزالیک $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$. تعیین شرایط بهینه و انتخاب رسوب دهنده مناسب برای جلوگیری از انحلال رسوب در عملیات رسوب شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است. از مزایای رسوب شیمیایی می‌توان به هزینه کم، نیاز به تجهیزات کم و عملیات ساده اشاره کرد [1,43]. با این حال، بازیابی محصول با خلوص بالا توسط رسوب شیمیایی یک چالش است [1]. در روش رسوب‌دهی شیمیایی، از مراحل گوناگونی برای جداسازی و بازیابی عناصر استفاده می‌شود که هر یک دارای نقاط قوت و چالش‌های خاصی هستند. خلاصه‌ای از مزایا و محدودیت‌های این مراحل در جدول (۸) ارائه شده است.

جدول ۸. مقایسه روش‌های رسوب شیمیایی

ویژگی	مزایا	محدودیت‌ها
راندمان بازیافت	بازیابی بیش از ۹۰٪ برای برخی فلزات	چالش دستیابی به محصول با خلوص بالا
هزینه عملیاتی	کم و مقرون به صرفه	کنترل دقیق شرایط رسوب‌دهی مورد نیاز است
سرعت فرایند	نسبتاً سریع (چند ساعت)	فرایند جداسازی فلزات پیچیده و زمان‌بر است
زیست محیطی	عدم تولید گازهای سمی	مدیریت پساب ضروری است
اجرای صنعتی	نیاز به تجهیزات ساده و قابل اجرا در مقیاس صنعتی	تعیین شرایط بهینه برای جلوگیری از انحلال مجدد رسوبات

از:

۱. دسترسی محدود به باتری‌های مصرف‌شده در مقیاس صنعتی.
۲. حمل و نقل دشوار و هزینه‌بر به دلیل خطرات آتش‌سوزی و انفجار.
۳. نیاز به جداسازی و پیاده‌سازی دقیق ناخالصی‌های فلزی (Al)، (Cu) برای جلوگیری از کاهش کیفیت مواد بازیافتی.
۴. شرکت‌هایی مانند Li-Cycle (کانادا) در حال توسعه روش‌های کاهش هزینه بازیافت و افزایش بازیابی لیتیوم هستند، اما جزئیات فناوری آن‌ها هنوز منتشر نشده است [53].

نتیجه‌گیری

مرور مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که هیچ یک از روش‌های بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون به تنهایی قادر به پاسخ‌گویی کامل به الزامات فنی، اقتصادی و زیست‌محیطی نیستند. هر یک از رویکردهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند که کاربرد آن‌ها را در شرایط مختلف تحت تأثیر قرار می‌دهد. روش‌های پیرومتالورژیکی به دلیل سادگی نسبی فرایند و قابلیت اجرا در مقیاس صنعتی، گزینه‌ای مناسب برای بازیافت حجم بالای باتری‌های مستعمل به شمار می‌روند. این روش‌ها امکان بازیابی فلزات سنگین را فراهم می‌کنند، اما مصرف بالای انرژی و انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی از مهم‌ترین چالش‌های آن‌ها محسوب می‌شود. در مقابل، روش‌های هیدرومتالورژیکی به واسطه انتخاب‌پذیری بالا و کنترل دقیق شرایط عملیاتی، امکان بازیابی فلزات با خلوص بالاتر را فراهم می‌سازند، هر چند پیچیدگی مراحل و هزینه‌های عملیاتی می‌تواند کاربرد صنعتی گسترده آن‌ها را محدود کند. مقایسه نتایج مطالعات نشان می‌دهد که انتخاب روش مناسب بازیافت به عوامل متعددی از جمله نوع باتری، ترکیب مواد فعال، مقیاس عملیاتی و ملاحظات زیست‌محیطی بستگی دارد. این رویکردها می‌توانند ضمن کاهش مصرف انرژی و هزینه‌ها، راندمان بازیابی فلزات را افزایش دهند.

در نهایت، تحلیل کلی مطالعات نشان می‌دهد که آینده بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون در گرو بهینه‌سازی همزمان کارایی فرایند، کاهش اثرات زیست‌محیطی و ارتقای پایداری

مواد متعدد می‌تواند منجر به راندمان بازیابی ضعیف و خروجی‌های با میزان خلوص پایین شود. بنابراین، فرایندهای جداسازی و مرتب‌سازی پر زحمت برای رسیدن به شیمی ماده واحد مورد نیاز است. یکی دیگر از موانع رویکرد بازیافت مستقیم، اطمینان از سازگاری و همچنین کیفیت مواد تولید شده برای برآورده کردن پیش نیازهای صنعتی LIB است. بازیافت مستقیم معمولاً شامل پیش عمل‌آوری و بازسازی مواد الکتروود است. پیش عمل‌آوری شامل تخلیه، اوراق‌سازی و جداسازی اجزای باتری است. جداسازی اجزای LIB را می‌توان با استفاده از عملیات فیزیکی، مغناطیسی و حرارتی متوسط با هدف جلوگیری از تجزیه شیمیایی مواد هدف انجام داد. بازسازی مواد فعال را می‌توان از طریق لیتیاسیون مجدد هیدروترمال، لیتیاسیون مجدد فاز جامد، لیتیاسیون مجدد الکتروشیمیایی و لیتیاسیون مجدد شیمیایی به دست آورد [43]. کاربرد بازیافت مستقیم LIB عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی است. در صنعت، تنها دو شرکت از بازیافت مستقیم برای بازیابی LIB‌های مصرف‌شده استفاده می‌کنند [43]. مزایا و محدودیت‌های روش بازیافت مستقیم به دلیل توانایی آن در حفظ ساختار مواد فعال و کاهش مصرف انرژی، در کنار چالش‌هایی نظیر پیچیدگی، در جدول (۹) ذکر شده است.

جدول ۹ مزایا و محدودیت‌های بازیافت مستقیم

ویژگی	مزایا	محدودیت‌ها
مصرف انرژی	کمتر از پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی	نیاز به جداسازی دقیق ناخالصی‌ها
بازیابی مواد فعال	بدون تخریب ساختار کریستالی مواد کاتدی	برخی ترکیبات کاتدی ناسازگار با این روش هستند
ضایعات ثانویه	کمترین میزان ضایعات در میان روش‌های بازیافت	نیاز به فرایندهای پیچیده برای خالص‌سازی مواد
اجرای صنعتی	پتانسیل استفاده در تولید باتری‌های جدید	مقیاس صنعتی هنوز محدود است
زیست‌محیطی	انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتر	چالش‌های بازیافت مواد کم‌کالت

چالش‌های اجرایی بازیافت باتری‌های لیتیومی

بازیافت باتری‌های لیتیومی با چالش‌هایی مواجه است که عبارتند

موجب ارتقای گزینش‌پذیری و کارایی فرایندهای بازیافت شود. از سوی دیگر، روش‌های پیرومتالورژیکی می‌توانند با به‌کارگیری فناوری‌های نوین مانند کوره‌های پلاسما، اتمسفر کنترل شده و بازیابی حرارتی انرژی، بهبود یافته و به سمت فرایندهای بسته‌تر و کم‌کربن‌تر حرکت کنند.

همچنین، ظهور رویکردهای ترکیبی (hybrid processes) که از مزایای هر دو روش بهره می‌گیرند، افق‌های نوینی در بازیافت صنعتی فراهم می‌آورند. تلفیق این رویکردها با مدل‌های اقتصاد چرخشی و توسعه زیرساخت‌های زنجیره تأمین معکوس، می‌تواند به تحقق چشم‌انداز «بازیافت کامل» و خودکفایی مواد استراتژیک کمک کند. در این میان، تنظیم‌گری مؤثر و همکاری بین‌المللی، نقشی کلیدی در تسهیل انتقال فناوری و استانداردسازی روش‌های بازیافت خواهد داشت. روش هیدرومتالورژی به عنوان یکی از روش‌های کلیدی در بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی، به دلیل بازده بالای استخراج فلزات ارزشمند، گزینش‌پذیری شیمیایی مناسب، و قابلیت انطباق با فرایندهای مدولار، جایگاه ویژه‌ای در آینده صنعت بازیافت خواهد داشت. با این حال، چالش‌هایی از جمله مصرف زیاد مواد شیمیایی، تولید پسماندهای مایع، و پیچیدگی جداسازی عناصر همراه، نیازمند نوآوری‌های فناورانه در این حوزه است. در سال‌های پیش رو، تمرکز بر توسعه استخراج انتخابی از طریق استفاده از جاذب‌های یونی، لیگاندهای هوشمند، و رزین‌های تبادل یونی، می‌تواند موجب بهبود کارایی و پایداری فرایند شود. همچنین، استفاده از ریزارگانیزم‌های مهندسی شده در فرایند bioleaching، و تلفیق آن با شبیه‌سازی پیشرفته ترمودینامیکی و سینتیکی، می‌تواند به بهینه‌سازی فرایندها و کاهش مصرف انرژی و مواد کمک کند. یکی دیگر از مسیرهای نویدبخش، طراحی سیستم‌های بسته با بازیافت داخلی حلال‌ها، بازیابی گرمایی و مدیریت هوشمند پسماند است که می‌تواند تأثیرات زیست‌محیطی را به حداقل برساند و سازگاری با استانداردهای بین‌المللی را افزایش دهد. همچنین، ارتقای فناوری‌های پایش بلادرنگ پارامترهای شیمیایی در طول فرایند، با کمک هوش مصنوعی و یادگیری ماشین، راه را برای کنترل دقیق‌تر فرایند و افزایش بهره‌وری باز می‌کند. در نهایت، موفقیت پایدار در توسعه

اقتصادی است. تمرکز بر توسعه فناوری‌های ترکیبی و بهبود زیرساخت‌های صنعتی می‌تواند مسیر دستیابی به سامانه‌های بازیافت کارآمدتر و پایدارتر را هموار سازد. بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی یک ضرورت صنعتی و زیست‌محیطی است که نقش مهمی در حفظ منابع معدنی، کاهش هزینه‌های تولید و کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی ایفا می‌کند. سه روش اصلی بازیافت شامل پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بازیافت مستقیم مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند و بسته به نوع باتری و اهداف بازیافت، انتخاب می‌شوند. چالش‌های اجرایی مانند هزینه‌های بالا، پیچیدگی‌های صنعتی، تصفیه پساب‌های لیچینگ و کنترل انتشار گازهای آلاینده باید با توسعه فناوری‌های نوین و بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی مدیریت شوند. ترکیب روش‌های استخراج حلالی و رسوب شیمیایی می‌تواند راندمان بازیافت را افزایش دهد و جداسازی فلزات با خلوص بالا را بهبود بخشد. بازیافت مستقیم یک روش امیدوارکننده برای حفظ ساختار مواد الکتروود است که قابلیت استفاده مجدد آن‌ها در تولید باتری‌های جدید را فراهم می‌کند، اما چالش‌هایی مانند جداسازی دقیق ناخالصی‌ها و استانداردسازی فرایند باید حل شوند. تحقیقات آینده باید روی توسعه فناوری‌های پایدار، کاهش مصرف انرژی، بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی و بررسی مدل‌های اقتصادی جدید تمرکز کنند تا بازیافت باتری‌های لیتیومی به یک فرایند کارآمدتر و مقرون‌به‌صرفه تبدیل شود.

دیدگاه آینده

با افزایش تقاضای جهانی برای باتری‌های لیتیوم - یونی در صنایع استراتژیک نظیر خودروهای برقی، ذخیره‌سازی انرژی و تجهیزات الکترونیکی، بازیافت ثانویه این باتری‌ها به عنوان منبع جایگزین عناصر حیاتی از جمله لیتیوم، نیکل، کبالت و منگنز اهمیتی روزافزون یافته است. روش‌های هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی، علی‌رغم کاربرد گسترده، هنوز با چالش‌هایی در زمینه بهره‌وری انرژی، گزینش‌پذیری استخراج، آلودگی‌های زیست‌محیطی و مقیاس‌پذیری صنعتی مواجهند. پیش‌بینی می‌شود که در آینده، توسعه فناوری‌های نوین مانند استخراج انتخابی با استفاده از لیگاندهای هوشمند، روش‌های احیا با میکروارگانیزم‌ها (Biohydrometallurgy)، و شبیه‌سازی فرایندهای ترمودینامیکی و سینتیکی با کمک یادگیری ماشین،

Chemical Precipitation	رسوب‌دهی شیمیایی	هیدرومتالورژی وابسته به رویکردی بین رشته‌ای است که تلفیقی
Hydrometallurgy	هیدرومتالورژی	از مهندسی شیمی، علوم مواد، میکروبیولوژی صنعتی و
Pyrometallurgy	پیرومتالورژی	تحلیل‌های محیط‌زیستی را در بر بگیرد.
Direct Recycling	بازیافت مستقیم	
Mechanical Separation	جداسازی مکانیکی	واژه‌نامه
Crushing	خردایش	Lithium-ion Battery (LIB) باتری لیتیوم - یون
Pretreatment	پیش‌عملیات	Cathode کاتد
Thermal Treatment	عملیات حرارتی	Anode آند
Energy Density	چگالی انرژی	Electrolyte الکترولیت
Cycle Life	عمر چرخه	Separator جدا کننده
Electric Vehicles (EVs)	وسایل نقلیه الکتریکی	Binder بایندر (چسب پلیمری)
Critical Metals	فلزات بحرانی	Current Collector کلکتور جریان
Recovery Rate	نرخ بازیابی	Aluminum Foil فویل آلومینیومی
Environmental Impact	اثرات زیست‌محیطی	Copper Foil فویل مسی
Circular Economy	اقتصاد دایره‌ای	Active Material ماده فعال
Spent Batteries	باتری‌های مستعمل	State of Charge (SOC) وضعیت شارژ
		Discharge دشارژ (تخلیه)
		Leaching لیچینگ
		Solvent Extraction استخراج حلالی

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] U. Saleem, B. Joshi, and S. Bandyopadhyay, "Hydrometallurgical routes to close the loop of electric vehicle lithium-ion batteries value chain: A review," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 9, no. 3, pp. 950-971, 2023. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00718-w>
- [2] C. Vincent and B. Scrosati, *Modern Batteries*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1997.
- [3] X. Zeng, J. Li, and N. Singh, "Recycling of spent lithium-ion batteries: A critical review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 10, pp. 1129-1165, 2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- [4] E. Asadi Dalini, G. Karimi, S. Zandevakili, and M. Goodarzi, "A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 41, no. 5, pp. 1-22, 2020. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1781628>
- [5] S. Krueger et al., "How do reactions at the anode/electrolyte interface determine the cathode performance in lithium-ion batteries?," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 6, 2013. <https://doi.org/10.1149/2.022304jes>
- [6] A. Poullikkas, "A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 778-788, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.017>

- [7] Y. Mekonnen, A. Sundararajan, and A. I. Sarwat, "A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries," in *Proceeding IEEE SoutheastCon 2016*, 2016, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639>
- [8] D. Deng, "Lithium-ion batteries: Basics, progress, and challenges," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, 2015. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>
- [9] R. Van Noorden, "A better battery," *Nature*, vol. 507, no. 7490, p. 26, 2014.
- [10] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, and S. M. Shin, "Recovery of cobalt sulfate from spent lithium-ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 168–171, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- [11] A. A. Nayl, M. M. Hamed, and S. E. Rizk, "Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 55, pp. 119–125, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>
- [12] Y. Kikuchi et al., "Separation of cathode particles and aluminum current foil in lithium-ion battery by high-voltage pulsed discharge," *Waste Management*, vol. 132, pp. 86–95, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.016>
- [13] Y. Yao et al., "Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: A critical review," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 10, pp. 13611–13627, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>
- [14] J. Li, C. Daniel, and D. Wood, "Materials processing for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2452–2460, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.001>
- [15] T. Yang et al., "Enabling future closed-loop recycling of spent lithium-ion batteries: Direct cathode regeneration," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 36, 2023. <https://doi.org/10.1002/adma.202203218>
- [16] A. Chagnes and J. Swiatowska, Eds., *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Elsevier, 2015.
- [17] S. S. Hosseiny and M. Wessling, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries," in *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, pp. 413–434, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.413>
- [18] P. G. Schiavi et al., "Aqueous electrochemical delithiation of cathode materials as a strategy to selectively recover lithium from waste lithium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 88, pp. 144–153, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.040>
- [19] G. Q. Yu et al., "Efficiently regenerating spent lithium battery graphite anode materials through heat treatment processes for impurity dissipation and crystal structure repair," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 199, p. 107267, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107267>
- [20] L. Zhang et al., "Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction," *Journal of Hazardous Materials*, p. 122840, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122840>
- [21] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *Journal of Power Sources*, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>

- [22] Q. Zhao et al., "Recovery and regeneration of spent lithium-ion batteries from new energy vehicles," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00807>
- [23] O. I. M. Khanmohammadi, A. Ilkhchi, and F. Rad, "A review on recycling lithium-ion batteries by hydrometallurgical methods," *Metallurgical Engineering*, vol. 19, no. 4, pp. 260–272, 2016. (in Persian)
- [24] N. Peeters, K. Binnemans, and S. Riaño, "Cathode material recovery by combining solvleaching and separation processes," *Green Chemistry*, no. 7, pp. 2839–2852, 2022. <https://doi.org/10.1039/d1gc03776e>
- [25] C. Padwal et al., "Deep eutectic solvents: Green approach for cathode recycling of Li-ion batteries," *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 3, no. 1, p.2100133, 2022. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100133>
- [26] M. Wang et al., "Efficient separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries using a low-temperature molten salt," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, no. 9, pp. 8287–8294, 2019. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06694>
- [27] Y. Zhang et al., "One-step selective separation and efficient recovery of valuable metals from spent lithium batteries by phosphoric acid-based deep eutectic solvent," *Green Chemical Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 390–398, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.10.002>
- [28] M. Mohajeri et al., "Electrochemical simulation of solid-state lithium-ion batteries," in *Proceedings of the 1st National Conference on Lithium Batteries*, 2021. (in Persian)
- [29] M. A. H. Shuva and A. Kurny, "Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium-ion batteries," *American Journal of Materials Engineering and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 8–12, 2013. <https://doi.org/10.12691/materials-1-1-2>
- [30] L. Sun and K. Qiu, "Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 194, pp. 378–384, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
- [31] G. Shi et al., "A comprehensive review of full recycling and utilization of cathode, anode, and electrolyte from spent lithium-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 72, p. 108486, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108486>
- [32] J. H. Shim, "Recycling cathode materials for lithium-ion batteries," *Frontiers in Battery and Energy Technologies*, vol. 4, 2025. <https://doi.org/10.3389/fbael.2024.1397122>
- [33] M. Pagliaro and F. Meneguzzo, "Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight," *Heliyon*, vol. 5, no. 6, p. e01866, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01866>
- [34] K. Davis and G. P. Demopoulos, "Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: Current industrial practice and new R&D trends," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 8, pp. 1932–1951, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3su00142c>
- [35] M. H. Novaes et al., "Recovering the cathode material adhered to the collector and separator of spent lithium-ion batteries," *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, vol. 44, p. e47835, 2023. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2023.v44.47835>

- [36] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation," *Hydrometallurgy*, vol. 150, pp. 192–208, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
- [37] D. Dutta et al., "Close-loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries," *Separation and Purification Technology*, vol. 200, pp. 327–334, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>
- [38] T. Yingnakorn et al., "Direct re-lithiation strategy for spent lithium iron phosphate batteries," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 9, pp. 2341–2349, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3su00237c>
- [39] Q. Lei et al., "Recycling of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ batteries by glucose reduction–acid leaching," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 180, pp. 1094–1103, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.006>
- [40] X. Chen et al., "Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor," *Waste Management*, vol. 38, no. 1, pp. 349–356, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>
- [41] L. Chen et al., "Engineering a tandem leaching system for selective recycling of valuable metals," *Green Chemistry*, vol. 23, no. 5, pp. 2177–2184, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0gc03820b>
- [42] J. T. Warner, *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types, and Terminology*. Elsevier, 2024.
- [43] Z. Dobó, T. Dinh, and T. Kulcsár, "A review on recycling of spent lithium-ion batteries," *Energy Reports*, vol. 9, pp. 6362–6395, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.05.264>
- [44] J. R. Szczech and S. Jin, "Nanostructured silicon for high-capacity lithium battery anodes," *Energy & Environmental Science*, pp. 56–72, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ee00281j>
- [45] A. Babrzadeh, R. Riahifar, B. Raeisi, and M. Ghorbanzaedh, "Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries and investigating the effect of calcination temperature on electrochemical performance of cathode," *Journal of Advanced Materials and Technologies*, vol. 9, no. 1, pp. 67–76, 2020. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.105770>
- [46] Z. Liu et al., "Life cycle assessment of hydrometallurgical recycling for cathode active materials," *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233345, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233345>
- [47] F. Peng et al., "Impurity removal and recycling of transition metals from spent lithium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 9, no. 38, pp. 21922–21930, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9ra02331c>
- [48] T. Hanada and M. Goto, "Cathode recycling of lithium-ion batteries based on reusable hydrophobic eutectic solvents," *Green Chemistry*, vol. 24, no. 13, pp. 5107–5115, 2022. <https://doi.org/10.1039/d1gc04846e>
- [49] Z. Hu et al., "Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries," *Journal of Environmental Management*, vol. 298, p. 113500, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113500>
- [50] Y. Zhang et al., "High-selectivity recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries using recyclable deep eutectic solvents," *ChemSusChem*, vol. 17, no. 9, 2024. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301774>
- [51] X. Huang, "Separator technologies for lithium-ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 649–662, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1264-9>

- [52] L. Talens Peiró, G. Villalba Méndez, and R. U. Ayres, "Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook," *JOM*, vol. 65, no. 8, pp. 986–996, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0666-4>
- [53] F. Meng et al., "Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 40, no. 6, pp. 411–437, 2019. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>
- [54] W. Yu et al., "A review on comprehensive recycling of spent power lithium-ion batteries in China," *eTransportation*, vol. 11, p. 100155, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100155>
- [55] A. Karati et al., "Materials recovery from NMC batteries with water as the sole solvent," *Journal of Environmental Management*, vol. 366, p. 121710, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121710>
- [56] G. Qu et al., "Mechanism for metal loss in smelting of recycled spent lithium-ion batteries," *Journal of Environmental Management*, vol. 349, p. 119438, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119438>
- [57] C. Liang, *Recycling of Spent Batteries*. Springer, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-31834-5>
- [58] Z. Cun et al., "Stepwise recovery of critical metals from spent NCM lithium-ion batteries," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 202, p. 107390, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107390>
- [59] E. Asadi Dalini, G. Karimi, and S. Zandevakili, "Optimization of acidic leaching parameters for valuable metals from lithium battery waste," *Journal of Mineral Resources Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 127–145, 2020. <https://doi.org/10.30479/jmre.2020.11943.1329>
- [60] J. C. Jung, P. Sui, and J. Zhang, "A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments," *Journal of Energy Storage*, vol. 35, p. 102217, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>
- [61] "How does the recycling of a battery work? <https://www.flashbattery.tech/en/blog/lithium-battery-recovery-recycling/>, (2021)
- [62] H. Bae and Y. Kim, "Technologies of lithium recycling from waste lithium-ion batteries," *Materials Advances*, vol. 2, no. 10, pp. 3234–3250, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1ma00216c>
- [63] Y. Chen et al., "A review of recycling status of decommissioned lithium batteries," *Frontiers in Materials*, vol. 8, 2021. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.634667>
- [64] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 172, pp. 388–403, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
- [65] Y. Tang et al., "Recovery and regeneration of lithium cobalt oxide from spent lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 474, p. 228596, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228596>
- [66] T. Suzuki et al., "A hydrometallurgical process for separation of aluminum, cobalt, copper and lithium," *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 396–401, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.034>
- [67] M. Svärd et al., "Reuse of deep eutectic solvents in Li-ion battery recycling," *ChemSusChem*, 2024. <https://doi.org/10.1002/cssc.202400410>
- [68] D. Kaiser et al., "Recovery of metals from spent LIBs after Li selective separation," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 93, no. 11, pp. 1840–1850, 2021. <https://doi.org/10.1002/cite.202100101>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

Effect of Water-Washing Pretreatment of Red Mud on Its Catalytic Activity for Biodiesel Production

Research Article

Arash Badri¹, Hamed Nayeibzadeh² , Behgam Rahmanivahid³

10.22067/jmme.2026.93435.1208

Abstract: This study evaluates red mud, a waste by-product of alumina production process, as a low-cost and stable heterogeneous catalyst for biodiesel production. In order to improve the structure and catalytic performance, the red mud was pretreated by water washing method. Comprehensive characterization of the sample was carried out using XRF, XRD, BET–BJH, FTIR and FESEM analyses and its catalytic activity in the conversion of oleic acid to biodiesel was assessed. The results showed that pretreatment significantly improves the physicochemical properties of the red mud by removing excess surface ions such as Na⁺ as well as metal oxides such as Fe, Si and Al. This process causes a larger surface area available for catalytic reactions and consequently increases the catalytic activity. In the esterification reaction activity test, the conversion rate of oleic acid to biodiesel increased from 62.7% to 74.6% after pretreatment. Based on these results, red mud, after improving its properties, can be used as an attractive and efficient catalyst for subsequent chemical processes.

Keywords: water-washing, pretreatment, heterogeneous catalyst, biodiesel, esterification, oleic acid

1- Introduction

In the past century, the global economy has expanded at an unprecedented pace. This rapid growth has driven up fossil-fuel use and, as a result, sharply increased environmental pollution [1-3]. Its biodegradability, enhanced lubricity, lower particulate emissions, and seamless compatibility with existing diesel engines have driven widespread interest in its use as an alternative fuel. Two key factors drive the cost of biodiesel production: the price of the feedstock and the expenses associated with processing. Feedstock typically represents 60–80% of the total cost, so choosing a low-cost oil source is essential. Switching to non-edible or waste oils can slash feedstock expenses by two to three times, while maintaining fuel

quality.

On the processing side, catalyst development has been a major focus. Traditional homogeneous catalysts (KOH, NaOH) are highly sensitive to feedstock purity and generate soap and alkaline wastewater, which complicate separation and purification steps. Heterogeneous catalysts, in contrast, simplify downstream operations by eliminating neutralization, reducing wastewater, and easing biodiesel glycerol separation [5-9]. They can also be recovered and reused.

However, their complex synthesis often increases production time and cost. As a result, creating catalysts that combine high efficiency, low cost, and straightforward preparation remains a central goal in biodiesel research.

Red mud is the highly alkaline residue generated when bauxite ore is refined into aluminum. Its strong alkalinity and the vast volumes produced make safe storage and disposal a major environmental challenge, and current containment methods often remain inadequate.

Despite these issues, red mud harbors valuable elements such as titanium and scandium, along with metal oxides like iron oxide, silica, and alumina. These constituents have attracted interest for turning red mud into a resource for applications including pyrolysis and bio-oil upgrading, water purification, and hydrogenation. Red mud can be useful in this process because it has the metal oxides that can act as catalysts [10].

However, red mud may not effectively act as a catalyst without pre-treatment. This is because the particles stick together and the pores get blocked. The surface area of the mud is also not very accessible, which can be related to a huge amount of sodium compounds. The red mud has limited activity because of all these issues, with the particles, the pores, and the surface area.

* Manuscript received May 09, 2025, Revised May 25, 2025, Accepted January 25, 2026.

¹ M.Sc. Graduate, Department of Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

² Corresponding Author: Associate professor, Department of Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran. **Email:** h.nayeibzadeh@esfarayen.ac.ir

³ Associate professor, Department of Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

Consequently, this study examined the effect of pre-treatment of red mud by a simple water-washing method as an inexpensive, low-cost, and environmentally friendly approach. The catalyst produced was evaluated through XRD and FESEM analyses, and its activity was ultimately assessed in the biodiesel production process from oleic acid and compared to untreated red mud.

2- Experimental

This study used red mud from the Iran Alumina Company. The red mud was dried in an oven at 110 °C for 24 h. Then the dried red mud was mixed with water at 80 °C and stirred for 4 h. After separation, the washed red mud was dried again in the oven at 110 °C for 24 h.

3- Results and Discussion

FESEM images of the red-mud sample are presented in Fig. 1. The red-mud specimen appears as large agglomerates with dimensions of approximately 5 μm and a non-porous surface. The non-porous surface and agglomerated morphology are likely due to high surface charges arising from the presence of alkaline ions such as Na^+ , Ca^{2+} , and van der Waals forces between particles. This factor, attributable to the high number of silicate groups, hinders the formation of pores and cavities that would provide an appropriate substrate and surface for chemical reactions. It can be concluded that water-washing pretreatment can remove interfering ions, open pores, and improve particle dispersion, thereby reducing the agglomerated particles.

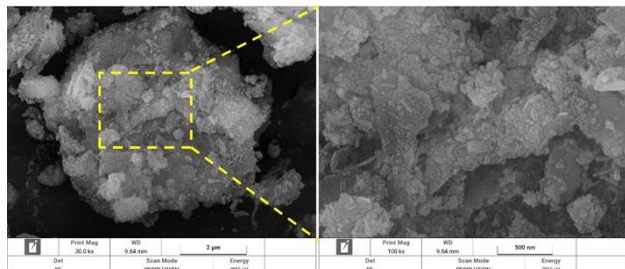


Fig. 1. The FESEM images of the synthesized samples

The XRD patterns of raw and treated red mud are illustrated in Fig. 2. In the water-washing process, no significant changes in the XRD peaks were observed, indicating that the washing step does not alter the material's structure. The only effect is a reduction in peak intensity, which is attributed to the removal of excess ions and the disruption of the aggregated particle structure, potentially leading to a decrease in particle size.

Elemental composition analysis of the red-mud matrix showed the presence of iron oxide, silicon oxide, aluminum oxide, and calcium oxide phases. The result showed a decrease in the aluminum-rich groups (from 50% to 42%), an increase in iron (29% to 33%) and calcium oxides (4% to 9%), and no change in silicon dioxide (~16%). These alterations are, as previously mentioned, due to internal structural changes, particle penetration, and the separation of inappropriate compounds during the washing step. This behavior reflects

the ion-exchange nature of red mud, where interlayer cations such as Na^+ and Ca^{2+} are readily leached into the solvent.

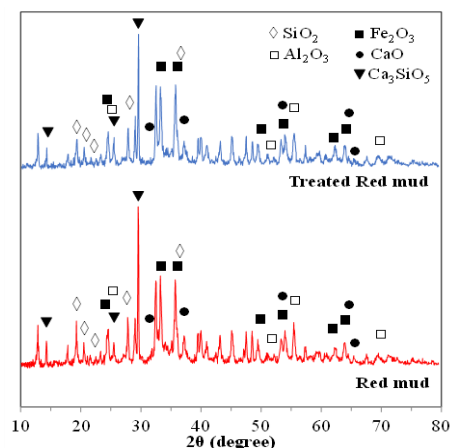


Fig. 2. The XRD plot of raw and treated red mud

Crystallite size, calculated using the Scherrer equation from the peak at $2\theta = 29.6^\circ$, decreased from 63.7 nm for the raw red mud to 55.9 nm for the treated sample. This reduction indicates a favorable influence of the pre-treatment on crystallite size and, probably, on the catalytic activity of the red mud.

The activity of red mud was evaluated in the esterification reaction of oleic acid to its ester under conditions of an alcohol-to-oil ratio of 1:12, a catalyst loading of 6 wt %, a temperature of 120 °C, and a reaction time of 4 h. The esterification conversion was increased from 62.7% to 74.6% when red mud was treated with water. It can be referred to improvement the porosity and the reduction of agglomerated particles of the catalyst, which facilitates greater penetration of reactants into the pores and enhances surface contact, thereby promoting higher conversion of oleic acid to biodiesel.

4- Conclusion

In this study, red mud was employed as a heterogeneous catalyst for the esterification of oleic acid to produce biodiesel, and the effect of water-washing pretreatment on its structural properties and catalytic performance was investigated. The analytical results indicated that the structural changes in the crystal lattices were negligible, and water washing had no detrimental effect on the overall structure. On the other hand, the washing process affects the porosity and surface functional bonds, which causes the catalytic activity to increase from 62.7 % to 74.6 % after the pre-treatment process with water. Therefore, it can be concluded that simple and low-cost pre-treatment methods, such as water-washing, represent an effective strategy for optimizing industrial waste-derived catalysts, such as red mud, for biofuel production. Further investigations into structural modification, surface bonding, and thermal stability of these catalysts could aid in scaling up this class of materials for industrial applications.

5- References

- [1] Moradi, H., et al., "Design of double Z-scheme Ag–Ag₃O₄/CuO–CuFe₂O₄ magnetic nanophotocatalyst via starch-templated microwave-combustion hybrid precipitation method and modified with corona-plasma: Remediation of dye contaminants". *Journal of Environmental Management*, vol. 364: p. 121323. (2024). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479724013094>
- [2] Amenu, B., et al., Polyaniline-supported MWCNTs/ZnO/Ag₂CO₃ composite with enhanced photocatalytic and antimicrobial applications. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 21: p. 100926. 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221515322400014X>
- [3] Lakhdari, N., et al., NiFe-PANI composites synthesized by electrodeposition for enhanced photocatalytic degradation of diclofenac sodium from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 349: p. 119487. 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723022752>
- [4] Kosuru, S.M.Y., et al., A review on the biodiesel production: Selection of catalyst, Pre-treatment, Post treatment methods. *Green Technologies and Sustainability*, p. 100061. 2023: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949736123000544>
- [5] Chimezie, E.C., et al., Yield optimization and fuel properties evaluation of the biodiesel derived from avocado pear waste. *Industrial Crops and Products*, vol. 191, p. 115884. 2023. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666902201367X>
- [6] Al-Qaysi, K.M., et al., Green fuel production using MO/MgAl_{0.4}Fe_{1.6}O₄ (MO= MgO, CaO, SrO, and BaO) as magnetic ceramic nanocatalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 131: p. 367-375. 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X23006597>
- [7] Xu, D., H. Ma, and F. Cheng, Preparation and application of zirconium sulfate supported on SAPO-34 molecular sieve as solid acid catalyst for esterification. *Materials Research Bulletin*, vol. 53: p. 15-20. 2014. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002554081400049X>
- [8] Ghosh, N. and G. Halder, Current progress and perspective of heterogeneous nanocatalytic transesterification towards biodiesel production from edible and inedible feedstock: A review. *Energy Conversion and Management*, vol. 270: p. 116292. 2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689042201069X>
- [9] Vignesh, P., et al., A review of conventional and renewable biodiesel production. *Chinese journal of chemical engineering*, vol. 40: p. 1-17. 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104954120306406>
- [10] Nganda, A., et al., Advances in the fabrication, modification, and performance of biochar, red mud, calcium oxide, and bentonite catalysts in waste-to-fuel conversion. *Environmental Research*, p. 116284, 2023. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935123010885>



بررسی تأثیر پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی بر فعالیت آن در تولید سوخت بیودیزل*

مقاله پژوهشی

بهگام رحمانی وحید^(۳)

حامد نایب‌زاده^(۲) 

آرش بدری^(۱)



10.22067/jmme.2026.93435.1208

چکیده این مطالعه گل قرمز را که یک محصول جانبی پسماندی فرایند تولید آلومینا است، به عنوان یک کاتالیست ناهمگن کم‌هزینه و پایدار برای سنتز بیودیزل ارزیابی می‌کند. به منظور بهبود ساختار و عملکرد کاتالیستی، گل قرمز با روش شست‌وشو با آب پیش‌تیمار شد. مشخصه‌یابی جامع نمونه با استفاده از آزمون‌های XRF ، $BET-BJH$ ، $FTIR$ و $FESEM$ انجام گرفت و فعالیت کاتالیستی آن در تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پیش‌تیمار با حذف یون‌های اضافی سطحی نظیر Na^+ و همچنین اکسیدهای فلزی مانند Fe ، Si و Al ، به طور چشم‌گیری خواص فیزیکی و شیمیایی گل قرمز را بهبود می‌بخشد. این فرایند موجب می‌شود بخش بزرگ‌تری از سطح برای انجام واکنش‌های کاتالیستی در دسترس قرار گیرد و در نتیجه فعالیت کاتالیستی افزایش یابد. در آزمون فعالیت نمونه در واکنش استریفیکاسیون، میزان تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل پس از پیش‌تیمار از ۶۲٫۷٪ به ۷۴٫۶٪ افزایش یافت. بر اساس این نتایج، گل قرمز پس از بهبود خواص، می‌تواند به عنوان یک کاتالیست جذاب و کارآمد برای فرایندهای شیمیایی بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی گل قرمز، پیش‌فرآوری گل قرمز، کاتالیست ناهمگن، بیودیزل، واکنش استری.

Investigating the effect of red mud pretreatment by water on its activity in biodiesel production

Arash Badri

Hamed Nayeibzadeh

Behgam Rahmanivahid

Abstract This study evaluates red mud, a waste by-product of alumina production process, as a low-cost and stable heterogeneous catalyst for biodiesel production. In order to improve the structure and catalytic performance, the red mud was pretreated by water washing method. Comprehensive characterization of the sample was carried out using XRF , XRD , $BET-BJH$, $FTIR$ and $FESEM$ analyses and its catalytic activity in the conversion of oleic acid to biodiesel was assessed. The results showed that pretreatment significantly improves the physicochemical properties of the red mud by removing excess surface ions such as Na^+ as well as metal oxides such as Fe , Si and Al . This process causes a larger surface area available for catalytic reactions and consequently increases the catalytic activity. In the esterification reaction activity test, the conversion rate of oleic acid to biodiesel increased from 62.7% to 74.6% after pretreatment. Based on these results, red mud, after improving its properties, can be used as an attractive and efficient catalyst for subsequent chemical processes.

Key words Red mud, Pretreatment of red mud, Heterogeneous catalyst, Biodiesel, Esterification reaction.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۲/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۵ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی.

Email: h.nayeibzadeh@esfarayen.ac.ir

(۳) دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی.

مقدمه

امروزه انرژی مهم‌ترین نیاز بالقوه بشر است که گسترش شهرنشینی، رشد صنایع و افزایش مصرف‌گرایی سبب شده است که تقاضا برای انرژی همواره در حال افزایش باشد. در سوی مقابل، تأمین انرژی برای دولت‌ها و امنیت در تأمین آن از مهم‌ترین مسائل پیش رو است که کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، مشکلات حاصل از تأمین انرژی از این منبع مانند آلودگی هوا، گرمایش زمین، تغییرات اقلیم سبب شده است تا توجهات به سمت تأمین انرژی از منابع تجدیدپذیر جلب شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بیش از ۷۰٪ سوخت‌های فسیلی در بخش حمل و نقل در حال استفاده هستند [1,2].

تولید سوخت دیزل از منابع زیستی که با نام بیودیزل شناخته می‌شود، امید را برای جامعه جهانی در بحث انرژی فراهم کرده است. شباهت خواص سوخت بیودیزل به گازوئیل سبب شده است تا گسترش قابل توجهی در صنعت بیودیزل رخ دهد و در دهه گذشته شاهد پیشرفت‌های قابل توجهی در این صنعت بوده‌ایم [3]. بیودیزل به دلیل دارا بودن زنجیره کربنی مشابه گازوئیل، درصد اکسیژن بالاتر در ساختار مولکولی، نداشتن گوگرد در ساختار و عدد ستان و نقطه اشتعال بالاتر نسبت به گازوئیل می‌تواند احتراقی مناسب در موتور به همراه آلودگی بسیار کمتر را ایجاد کند، بدون اینکه نیاز به تغییرات خاصی در موتور دیزل باشد [4].

بیودیزل ترکیبی از مونو آلکیل استرهای اسید چرب با زنجیره بلند است که عموماً در طی واکنش تبادل استری روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی با الکل‌های کوتاه زنجیر در حضور کاتالیست تولید می‌شود [5]. در این روش مولکول‌های تری‌گلیسیرید روغن طی سه مرحله با الکل‌هایی مانند متانول یا اتانول در حضور کاتالیست واکنش می‌دهند و آلکیل استر (بیودیزل) و گلیسرول تولید می‌کنند [4]. اما بیودیزل امروزه به دلیل قیمت بالا محدودیت‌هایی را در استفاده گسترده ایجاد کرده است.

دو عامل مهمی که در قیمت تولید بیودیزل تأثیر دارند، قیمت خوراک اولیه و هزینه‌های فرایندی است. از آنجایی که نوع خوراک در کیفیت و خواص بیودیزل تولیدی مؤثر است و ۶۰-۸۰٪ از کل هزینه تولید بیودیزل مربوط به هزینه خوراک اولیه است. استفاده از روغن‌های غیر خوراکی و پسماند می‌تواند ۲ تا

۳ برابر قیمت خوراک و هزینه تولید بیودیزل را کاهش دهد [6,7]. اما استفاده از خوراک ارزان قیمت، سبب افزایش هزینه‌های فرایندی می‌شود زیرا کاتالیست‌های همگن قلیایی مانند سود و پتاس که عموماً برای تولید بیودیزل استفاده می‌شوند به کیفیت خوراک بسیار حساس هستند و استفاده از خوراک ارزان قیمت (به دلیل داشتن اسید چرب آزاد بالا)، مشکلات تولید صابون، جداسازی بعد از فرایند و خالص‌سازی بیودیزل تولیدی را خواهند داشت [8]. از این رو مطالعات زیادی در رابطه با سنتز و توسعه کاتالیست‌های ناهمگن صورت گرفته است تا جایگزین کاتالیست‌های متداول مورد استفاده برای تولید بیودیزل گردد [9]. به کمک کاتالیست‌های ناهمگن مراحل شستشو و خنثی‌سازی حذف شده و پساب کمتری تولید می‌شود و جداسازی بیودیزل از گلیسرول ساده‌تر می‌شود. ضمن اینکه این کاتالیست‌ها می‌توانند بازیابی شوند و مجدداً مورد استفاده قرار گیرند. یکی دیگر از مزیت‌های کاتالیست‌های ناهمگن انجام همزمان فرایند استری (تبدیل اسید چرب آزاد به بیودیزل) و تبادل استری (تبدیل تری‌گلیسیرید به بیودیزل) در روغن‌های غیرخوراکی است که عموماً می‌توانند تحت شرایط عملیاتی واکنش مشابه کاتالیست‌های همگن برای تولید بیودیزل ایجاد کنند [10]. اما یکی از چالش‌های موجود، بحث سنتز کاتالیست‌های ناهمگن است، که خود عاملی در افزایش هزینه‌های فرایند است. از این رو جستجو برای انواع کاتالیست‌های مؤثر ارزان قیمت همواره در حال انجام بوده است [11,12].

گل قرمز، پسماند حاصل از فرایند تولید آلومینیوم اکسید از بوکسیت است که یکی از عناصر با ارزش و عناصر نادر خاکی محسوب می‌شود. هر سال حدود ۹۰ میلیون تن گل قرمز در سطح جهان تولید می‌شود. نگهداری و ذخیره گل قرمز به دلیل خاصیت قلیایی بالا و حجم وسیع تولید آن بسیار مشکل است و روش‌های مختلفی در دنیا برای ذخیره و نگهداری گل قرمز مورد استفاده قرار گرفته، اما هیچ یک از آن‌ها از دیدگاه زیست‌محیطی مطلوب نبوده است [13]. گل قرمز حاوی اکسیدهای فلزی به ویژه اکسید آهن، سیلیس و آلومینیوم اکسید است که معمولاً در تولید و ارتقای پیرولیز و روغن زیستی، تصفیه آب و هیدروژناسیون استفاده می‌شوند [14,15]. استفاده از گل قرمز به عنوان کاتالیست تولید بیودیزل هم از نظر مقرون به صرفه بودن و هم از نظر

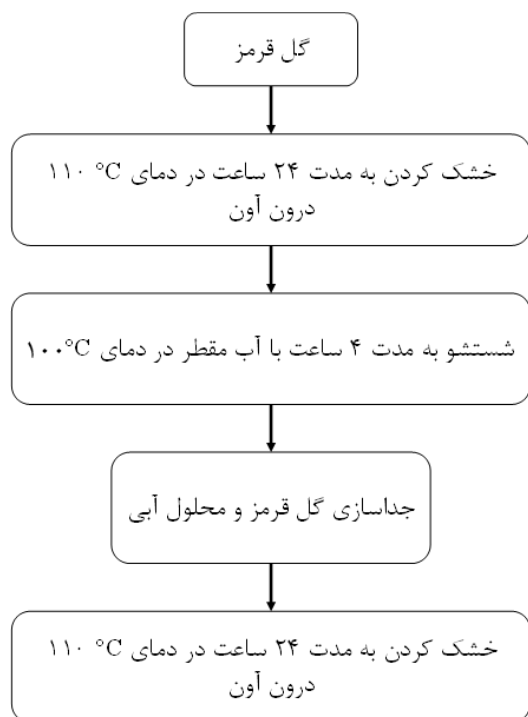
ارزیابی قرار گرفته است و در تولید بیودیزل از روغن غیر خوراکی استفاده شده است. میزان تبدیل ۹۵٪ در شرایط عملیاتی دمای °C ۶۵، نسبت مولی الکل به روغن ۱۸، ۵ درصد وزنی کاتالیست و زمان واکنش ۲٫۵ ساعت به دست آمد. اگر چه فعالیت کاتالیست مناسب بوده است ولی به دلیل حضور گروه‌های قلیایی، قابلیت تکرارپذیری کم بوده است که لیچینگ این گروه‌ها خود عامل اصلی در فعالیت بالای اولیه و همچنین کاهش فعالیت در تکرار در دفعات کاتالیست بوده است [23]. اگر چه بازده مناسبی توسط دیگر محققان برای تولید بیودیزل با استفاده از کامپوزیت‌های گل قرمز گزارش شده است، اما فرایندهای پیچیده سنتز کامپوزیت‌های گل قرمز خود عاملی در افزایش قیمت کاتالیست نهایی می‌تواند باشد. لذا جستجو برای استفاده از گل قرمز فعال ادامه داشته است.

محققان گزارش کرده‌اند که گل قرمز دارای مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات پایینی است که علت اصلی آن را حجم بالای گروه‌های قلیایی بر روی سطح و حفرات آن گزارش کرده‌اند. آن‌ها به منظور بهبود خصوصیات و در نتیجه فعالیت گل قرمز، آن را به روش اسیدشویی با سیتریک اسید پیش‌فرآوری کردند و گزارش کردند که مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات به ترتیب ۷، ۱ و ۰٫۴ برابر شده است [24]. Duan و همکاران [25] نیز بر روی پیش‌فرآوری گل قرمز با اسید تحقیق کردند. آن‌ها از اسید استیک در غلظت‌های مختلف برای افزایش فعالیت گل قرمز بهره بردند و بیان داشتند که پیش‌فرآوری با اسید استیک، محتوای Fe_2O_3 را در کاتالیست افزایش داد و اجزای بی‌اثر مانند Na_2O و CaO که خلل و فرج را مسدود می‌کردند، حذف کرده است که سبب شد تا مساحت سطح ویژه و اندازه منافذ تا حد زیادی بهبود یابند. همچنین با بهبود مکان‌های اسیدی و ایجاد فضاهای خالی اکسیژن در کاتالیست، عملکرد آن در فرایند هیدروژناسیون پالمیتیک اسید افزایش یافت. پیش‌فرآوری گل قرمز با اسید توسط محققان دیگری هم صورت پذیرفت و نتایج نشان داده است که پیش‌فرآوری می‌تواند به طرز چشم‌گیری بر خصوصیات گل قرمز مؤثر باشد [26,27]. اما اسیدشویی خود می‌تواند مشکلات زیست محیطی و هزینه‌هایی را به همراه داشته باشد. بررسی پژوهش‌های صورت گرفته در کاربرد گل قرمز در فرایندهای مختلف و مخصوصاً فرایند تولید بیودیزل نشان می‌دهد که پژوهش‌های بسیار کمی بر روی روش‌های پیش‌فرآوری به

زیست‌محیطی می‌تواند ایده جذابی باشد [16]. در مقایسه با فلزات نجیب و اکسیدهای فلزی که برای سنتز کاتالیست‌ها استفاده می‌شود، گل قرمز اقتصادی‌تر و در دسترس‌تر است. گل قرمز می‌تواند جایگزین کاتالیست تجاری معمولی شود زیرا دارای قیمت پایین، ترکیب شیمیایی غنی و دسترسی آسان است [17]. وجود بسیاری از فلزات با ارزش در گل قرمز، به ویژه آهن، آن را به یک کاتالیست مناسب برای تولید انرژی از طریق فرایندهایی مانند پیرولیز، تصفیه آب، تبادل استری و تولید H_2 از زیست توده و سایر منابع تبدیل می‌کند [18]. کاتالیست‌های دارای اکسیدهای آهن به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی می‌توانند سبب جداسازی راحت کاتالیست‌های ناهمگن از محیط واکنش شوند و این خود عاملی در کاهش هزینه‌های تولید است [19].

با توجه به تحقیق‌های صورت گرفته در رابطه با کاتالیست تولید بیودیزل، نمونه‌هایی که دارای آهن، آلومینیوم، منیزیم بوده‌اند دارای بازده مناسبی هستند. با توجه به اینکه نمونه گل قرمز دارای درصد قابل توجهی از این عناصر است و با توجه به اینکه مطالعات زیادی بر روی تولید بیودیزل با استفاده از گل قرمز انجام نشده است، استفاده از کاتالیست گل قرمز می‌تواند انتخاب جذابی باشد [16]. در عین حال، به‌کارگیری گل قرمز به عنوان یک کاتالیست بازی برای تولید بیودیزل نه تنها راهکاری مقرون‌به‌صرفه و دوستدار محیط زیست برای بازیافت این پسماند صنعتی به وجود می‌آورد و می‌تواند آثار زیست‌محیطی آن را به طور چشم‌گیری کاهش دهد، بلکه احتمالاً بهای تمام شده بیودیزل را نیز پایین می‌آورد تا این سوخت بتواند از نظر اقتصادی با گازوئیل رقابت کند [13].

تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست گل قرمز و دانه آکای به عنوان کاتالیستی با خاصیت مغناطیسی و اسیدی از اولئیک اسید به عنوان خوراک مورد بررسی قرار گرفت و درصد تبدیل برابر با ۸۸٪ گزارش شد [20]. طبق نتایجی که توسط چن و همکاران [21] گزارش شد، کاتالیست گل قرمز تقویت شده با نیکل نیز توانست فعالیت مناسبی را در تولید سوخت بیودیزل نشان دهد و میزان تبدیل ۹۲٫۵٪ را به دست آورند. ترکیب کامپوزیت گل قرمز - کربن نیز برای تولید بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفته است که بازده بیش از ۹۵٪ را نشان داده است، اگرچه دمای عملیاتی فرایند نزدیک به °C ۳۰۰ بوده است [22]. حتی تقویت گل قرمز با گروه‌های قلیایی مانند پتاسیم کربنات نیز مورد



شکل ۱ شماتیک فرایند پیش‌فرآوری گل قرمز به عنوان کاتالیست

تعیین مشخصات

آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (X-ray fluorescence (XRF)) یک روش تحلیلی است که می‌تواند برای تعیین ترکیب شیمیایی طیف گسترده‌ای از انواع نمونه از جمله مواد جامد، مایعات، مواد آبی و پودرهای سست استفاده شود. آنالیز XRF نمونه گل قرمز پیش و پس از فرآوری توسط دستگاه Philips PW1410 انجام شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction (XRD)) برای تعیین فازهای کریستالی استفاده شد که به این منظور از دستگاه XPert Pro MPD تحت تابش امواج مس با سرعت اسکن $0.25^\circ/\text{s}$ در بازه $10^\circ-80^\circ$ استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی از دستگاه آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)) با مشخصات دستگاهی Thermo Avatar در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. به منظور آماده‌سازی نمونه، از نمک KBr استفاده شد. برای تعیین مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات از دستگاه BELSORP Mini II استفاده شد. ریخت‌شناسی سطح و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Field emission scanning electron microscopy (FESEM)) SEM VEGA3 بررسی شد.

منظور فعال‌سازی گل قرمز صورت پذیرفته است. از این رو در این پژوهش به بررسی تأثیر پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی به عنوان روشی ارزان و کم‌هزینه و با کمترین مشکلات زیست محیطی پرداخته شد. کاتالیست تولیدی توسط آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM و BET مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت فعالیت آن در فرایند تولید بیودیزل از اولئیک اسید بررسی شد و نسبت به گل قرمز بدون عملیات پیش‌فرآوری مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش به همراه میزان خلوص و شرکت تولید (تأمین کننده) در جدول (۱) ذکر شده است.

سنتز کاتالیست

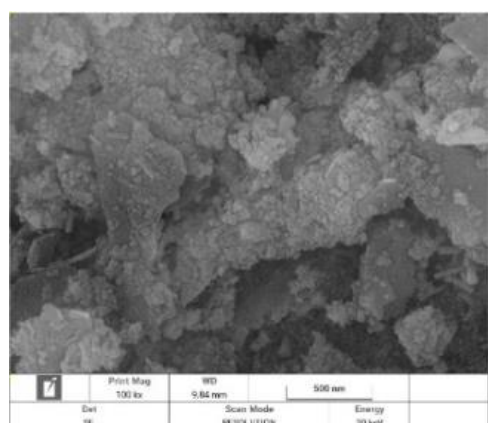
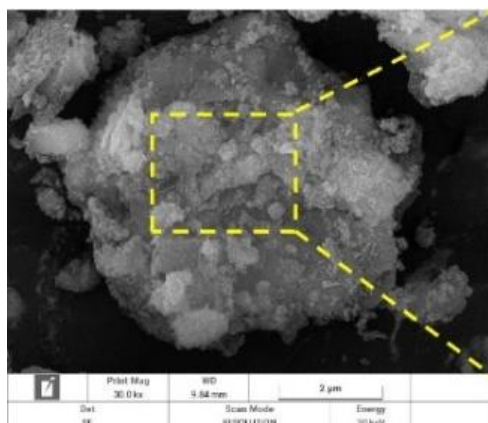
در ابتدا نمونه گل قرمز (تهیه شده از کارخانه آلومینا ایران) برای مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C درون آون قرار داده شد تا نمونه کامل خشک شود.

جدول ۱ مواد شیمیایی استفاده شده در آب‌شویی گل قرمز برای تولید بیودیزل

ترکیب شیمیایی	فرمول شیمیایی	خلوص	شرکت سازنده
گل قرمز	-	-	شرکت آلومینا ایران
متانول	CH_3OH	۹۹/۹	Merck آلمان
اولئیک اسید	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	۹۹	Merck آلمان
پتاسیم هیدروکساید	KOH	۹۹/۸	Merck آلمان
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	۹۹/۹	مجللی ایران

این نمونه به عنوان نمونه گل قرمز خام انتخاب شد. برای پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی، نمونه خشک شده گل قرمز با آب مقطر به نسبت ۱:۵ مخلوط شد و به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C هم زده شد تا تمامی ناخالصی‌های سطحی و درون حفرات آن جدا شود. سپس به کمک کاغذ صافی فیلتر و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C داخل آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. در شکل (۱) شماتیک فرایند پیش‌فرآوری گل قرمز ذکر شده است.

برای واکنش شیمیایی فراهم نشود. احتمال می‌رود که پیش‌فرآوری به روش آب‌شویی باعث حذف یون‌های مزاحم، باز شدن حفرات و بهبود پراکندگی ذرات شود و از شدت کلوخه‌ای بودن نمونه کاسته شود، که بهبود فعالیت کاتالیستی را به دنبال داشته باشد.



شکل ۲ آنالیز FESEM نمونه گل قرمز

آنالیز XRF

در جدول (۲) نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه گل قرمز و نمونه گل قرمز پیش‌فرآوری به روش آب‌شویی ذکر شده است. همان‌طور که در آنالیز XRF مشاهده شد، اکسیدهای آهن، سیلیس و آلومینیوم سه جز اصلی نمونه هستند که با مستندات پژوهش‌های پیشین مطابقت دارد [30]. همچنین درصد اکسید آهن (Fe_2O_3) تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. این نشان می‌دهد که آهن، که اغلب به صورت فازهای کریستالی پایدار (مانند هماتیت) حضور دارد، در برابر آب‌شویی مقاوم است [31]. پس از پیش‌فرآوری گل قرمز، درصد Na_2O به طور قابل توجهی کاهش یافت که نشان دهنده حذف یون‌های قلیایی اضافی از

واکنش استری شدن

در این پژوهش از اولئیک اسید به عنوان خوراک، متانول به عنوان الکل و گل قرمز (خام و فعال شده) به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل استفاده شد که نسبت الکل به روغن ۱:۱۲ و کاتالیست ۶ درصد وزنی می‌باشد. واکنش در یک راکتور استیل در دمای 120°C به مدت ۴ ساعت انجام شد [28]. پس از پایان واکنش، راکتور به آرامی سرد شد، محصولات خارج شدند و سپس با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه، بیودیزل از کاتالیست و محصول جانبی جدا شد. سپس برای حذف متانول اضافی بر روی هات پلیت حرارت داده شد تا بیودیزل خالص باقی بماند. محاسبه درصد تبدیل اولئیک اسید به متیل استر (بیودیزل) بر مبنای کاهش شاخص اسیدی محصول در مقایسه با شاخص اسیدی اولئیک اسید مطابق رابطه زیر انجام شد [29]:

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{AV_{\text{oleic acid}} - AV_{\text{methyl ester}}}{AV_{\text{oleic acid}}} \times 100 \quad (1)$$

$$AV = \frac{N \times M_w \times V}{W} \quad (2)$$

که AV عدد اسیدی، N نرمالیه محلول پتاس، M_w وزن مولکولی پتاس، V حجم محلول پتاس مصرفی برای تیتراسیون و W وزن نمونه بیودیزل است.

برای محاسبه شاخص عدد اسیدی، 0.3 گرم نمونه در 50 میلی لیتر اتانول حل می‌شود؛ سپس چند قطره محلول فنول فتالین الکلی 1% به آن اضافه می‌شود و به سرعت با پتاس الکلی تیتراژ شده تا معرف تغییر رنگ دهد. حجم محلول پتاس الکلی استفاده شده به همراه دیگر مقادیر ذکر شده را در معادله (۲) قرار داده تا مقدار شاخص اسیدی به دست آید.

نتایج و بحث

آنالیز FESEM

آنالیز FESEM نمونه گل قرمز در شکل (۲) نشان داده شده است. نمونه گل قرمز به صورت کلوخه‌های بزرگ در ابعاد $5\mu\text{m}$ و سطحی غیر متخلخل هستند. سطح غیر متخلخل و حالت کلوخه‌ای نمونه احتمالاً ناشی از بارهای سطحی بالا به دلیل وجود یون‌های قلیایی مثل Na^+ ، Ca^{2+} و نیروهای واندروالسی بین ذرات باشد. این عامل که به دلیل حجم بالای گروه‌های سود است سبب می‌شود تا حفرات و منافذ برای ایجاد بستر و سطح مناسب

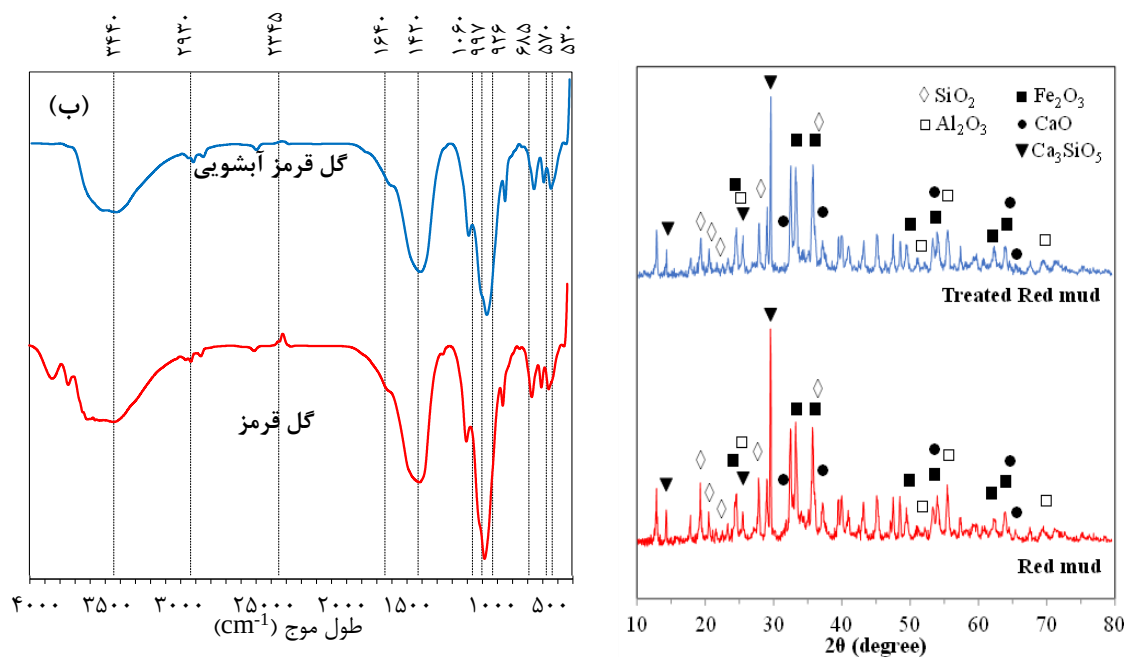
پایدارتر مانند CaO نیز می‌تواند در کاهش درصد وزنی این دو ترکیب نقش داشته باشد [32,33].

در مجموع، این تغییرات نشان دهنده تأثیر مثبت آب‌شویی در حذف ترکیبات اضافی و اصلاح ترکیب شیمیایی گل قرمز برای بهبود عملکرد کاتالیستی آن است. نتایج حاصل بیانگر این موضوع است که درصد عناصری مانند Na₂O کاهش یافته است که نشان از تغییرات نمونه در طی فرایند آب‌شویی و کاهش خاصیت قلیایی نمونه گل قرمز است. با توجه به اینکه این عنصر باعث مسدود شدن منافذ کاتالیست می‌شود، در نتیجه، کاهش آن باعث بهبود خواص کاتالیست می‌گردد.

سطح و درون ساختار نمونه است. همچنین درصد Al₂O₃ و SiO₂ نیز کاهش یافت که بخشی از این کاهش به انحلال جزئی فازهای آمورف یا ضعیف پیوند آلومینیوم اکسید و سیلیس مانند ژل سیلیس و آلومینیوم اکسید هیدراته در آب نسبت داده می‌شود که در طی فرایند شستشو به خارج از ساختار منتقل شده‌اند. علاوه بر آن، حذف شدید سدیم باعث تغییر نسبت ترکیب درصدی سایر عناصر در آنالیز XRF شده و کاهش ظاهری آلومینیوم اکسید و سیلیس را به همراه داشته است. همچنین، ممکن است فازهای سطحی یا ذرات ریز حاوی این اکسیدها که به صورت سطحی و با پیوند ضعیف در نمونه وجود داشته‌اند، در طی شستشو از ساختار جدا شده باشند. از طرفی، افزایش نسبی برخی اکسیدهای

جدول ۲ آنالیز XRF نمونه گل قرمز و نمونه کل قرمز آب‌شویی شده

عنصر % نمونه	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
گل قرمز	۲۱/۲۴	۱۸/۳۱	۲۵/۷۶	۶/۴۰	۱۲/۱۱	۱/۱۱	۷/۰۵
گل قرمز آب‌شویی	۱۶/۷۴	۱۲/۳۸	۲۵/۵۶	۵/۵۱	۱۷/۱۶	۱/۷۰	۵/۴۱



شکل ۳ (الف) آنالیز XRD و (ب) FTIR نمونه گل قرمز و نمونه گل قرمز آب‌شویی شده

آنالیز XRD

مربوط به تغییرات درون ساختاری، نفوذ ذرات، جدایش ترکیبات نامناسب در حین فرایند شستشو می‌تواند باشد. این به دلیل ماهیت تبدیلی گل قرمز است که کاتیون‌های موجود در ساختار بین لایه‌ای گل قرمز (به عنوان مثال، Na^+ و Ca^{2+}) به راحتی در حلال حل می‌شوند [14].

اندازه‌گیری اندازه کریستالی با استفاده از معادله Scherrer بر اساس پیک در زاویه $2\theta = 29.6^\circ$ نشان داده که اندازه کریستالی از 63.7nm برای نمونه گل قرمز خام به 55.9nm برای نمونه پیش‌فرآوری شده کاهش یافته است که نشان دهنده تأثیر مناسب پیش‌فرآوری بر کاهش اندازه کریستالی و در نتیجه فعالیت کاتالیستی گل قرمز می‌تواند باشد [36].

آنالیز FTIR

نمودار FTIR نمونه گل قرمز، قبل و بعد از انجام پیش‌فرآوری در شکل (۳-ب) ارائه شده است. نمونه‌های پیش‌فرآوری شده نسبت به نمونه مرجع دارای پیک‌های ارتعاشی تقریباً یکسانی هستند و شدت پیک‌ها کاهش یافته است که نشان از تشکیل تمامی پیوندها در نمونه گل قرمز دارد. هر چه شدت پیک‌ها، افزایش یابد احتمالاً میزان پیوندهای بیشتری متصل است و پیوندها شدیدتر بوده است [28]. در این طیف، پیک‌های در محدوده عدد موجی $400-800\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای فلزی ظاهر می‌شوند که می‌تواند به صورت پیوند ترکیبی دو کاتیون فلزی و یک اتم اکسیژن در مرکز نیز باشد که در ساختارهای اکناهدرال و یا تراهدرال جای گرفته است [37].

همچنین پیک در 1640 cm^{-1} و پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۵۰۰ نیز مشاهده می‌شود که به CO_2 و H_2O جذب شده توسط سطح و H_2O موجود در ساختار نمونه بستگی دارد که هر دو می‌توانند ناشی از رطوبت و CO_2 موجود در پیرامون محیط آنالیز باشند [38].

پیک‌ها در نواحی $800-1400\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای یون‌های فلزی با گروه‌های قلیایی به صورت MOX ($X=Na$, Ca, etc) و یا گروه‌های هیدروکیل به صورت MOH است که M یون‌های Fe , Al و Si می‌تواند باشد [39,40]. همچنین ساختارهای تراهدرال آلومینیوم اکسید به صورت AlO_4 در نواحی $850-1000\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود [41].

آنالیز XRD نمونه گل قرمز و گل قرمز پیش‌فرآوری شده به روش آب‌شویی در شکل (۳-الف) نشان داده شده است، که متشکل از چندین ترکیب است شامل Fe_2O_3 (JCPDS No. 01-084-0308) که به عنوان فاز غالب بنابر آنالیز XRF، فازی بسیار پایدار و رایج در گل قرمز است که خاصیت اسیدی ضعیفی دارد اما به دلیل ساختار کریستالی پایدار، نقش پشتیبان مکانیکی را در ساختار کاتالیست ایفا می‌کند. پیک‌های عمده در زاوایای 24.1° ، 33.2° ، 35.7° ، 49.5° ، 48.7° و 62.5° مشاهده می‌شود. هماتیت در دمای بالا فعال باقی می‌ماند و اغلب به عنوان عامل کمک کننده در توزیع سایر فازها شناخته می‌شود. اکسید بعدی، Al_2O_3 (JCPDS No. 01-088-0826) است که می‌تواند پایداری حرارتی، مکانیکی را بهبود دهد و به علاوه مساحت سطح مناسبی را برای کاتالیست ایجاد کند [34]. پیک‌های مربوط به آن در زاوایای 25.1° ، 34.4° ، 37.1° ، 42.5° ، 51.9° و 56.2° مشاهده می‌شود.

سیلیس با فرمول شیمیایی SiO_2 (JCPDS No. 01-076-0894) که پیک اصلی آن در 29.6° است، به صورت مجزا چندان قابل مشاهده نیست و یا پیک آن با پیک عناصر دیگر همپوشانی دارد. ترکیب آن با اکسید کلسیم - CaO (JCPDS No. 01-002-1088) که پیک اصلی آن در 37.5° است، می‌تواند منجر به ساختار ترکیبی مانند Ca_3SiO_5 (JCPDS No. 01-076-0894) شود که می‌تواند دلیلی بر تغییر بین درصدهای SiO_2 و CaO در آنالیز XRF باشد [35].

در طی فرایند آب‌شویی تغییر چندانی در پیک‌ها مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد فرایند آب‌شویی بر ساختار ماده بی‌تأثیر است و تنها از شدت پیک‌ها کاسته شده است که به دلیل تأثیر آن بر حذف یون‌های مازاد و کاهش ساختار کلوخه‌ای باشد که سبب شده است تا احتمالاً اندازه ذرات کاهش یافته باشد.

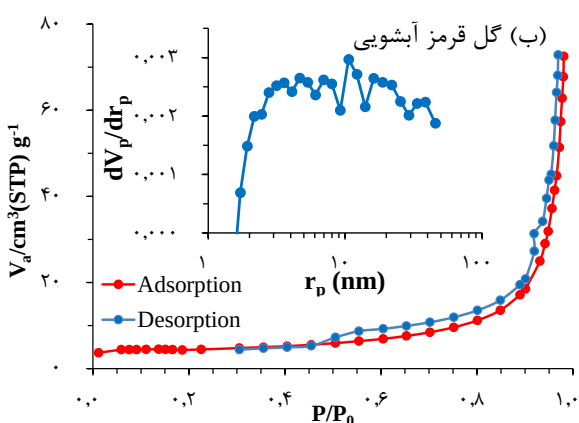
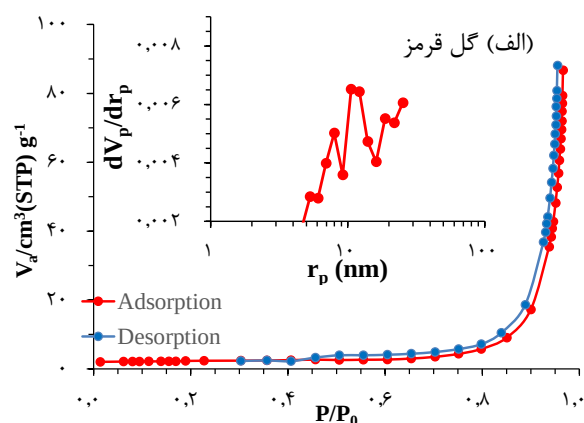
بررسی ترکیب درصد عناصر اصلی در ساختار گل قرمز شامل (اکسید آهن، اکسید سیلیس، اکسید آلومینیوم و اکسید کلسیم) توسط آنالیز ریتولد انجام شد که نتایج آن در جدول (۳) نشان داده شده است. نتایج مطابقت خوبی با نتایج آنالیز XRF دارد به طوری که کاهش در میان گروه‌های آلومینیوم، افزایش آهن و اکسید کلسیم و عدم تغییر در اکسید سیلیسیم مشاهده می‌شود. دلایل این تغییرات هم همان طور که قبلاً اشاره شد،

جدول ۳ نتایج آنالیز ریتولد و مساحت سطح، اندازه حفرات و حجم حفرات گل قرمز و گل قرمز پیش‌فرآوری شده

کاتالیست	ترکیب عناصر از آنالیز ریتولد (%)				مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفرات (cc/g)	اندازه حفرات (nm)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
گل قرمز	۴/۳	۱۶/۴	۵۰/۵	۲۸/۸	۸/۰۰۳	۰/۱۳۴۱	۶۷/۰
گل قرمز آب‌شویی	۹/۰	۱۵/۶	۴۲/۳	۳۳/۲	۱۵/۴۳	۰/۱۱۲۲	۲۹/۱

ناشی از ذرات صفحه‌ای شکل می‌باشد [43].

توزیع حفرات (شکل داخلی) در نمونه گل قرمز خام در بازه ۶۰-۸۰ nm است. اما زمانی که نمونه آب‌شویی می‌شود بازه توزیع حفرات بزرگ‌تر می‌شود و از حدود ۲ nm شروع شده و تا حدود ۸۰ nm ادامه دارد که نشان از تأثیر مثبت پیش‌فرآوری به روش آب‌شویی بر روی کاهش ذرات سطحی نامناسب با پیوند ضعیف سطحی دارد. زیرا به این روش یون‌های سدیم از درون و روی حفرات کوچک حذف شده و سبب می‌شود تا تمام سطوح فعال گل قرمز در دسترس قرار گیرد [23].



شکل ۴ نمودار جذب و دفع و توزیع اندازه حفرات: (الف) گل قرمز، و (ب) قرمز پیش‌فرآوری شده به روش آب‌شویی

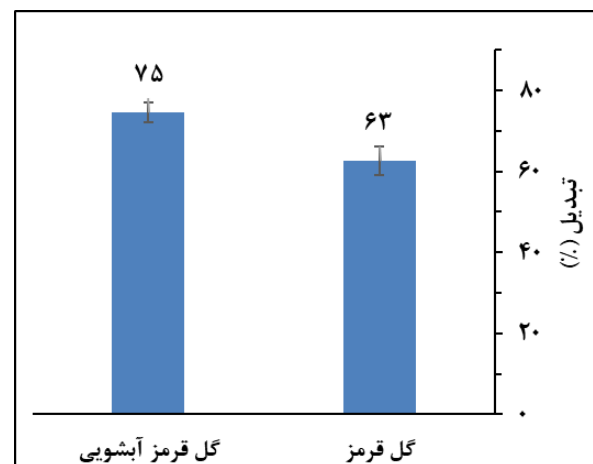
آنالیز BET-BJH

مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات مربوط به نمونه گل قرمز پیش و پس از فرآوری در جدول (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، یکی از اهداف پیش‌فرآوری بهبود مشخصات از جمله افزایش مساحت سطح، حجم و اندازه حفرات است. مساحت سطح، در فرایند پیش‌فرآوری افزایش یافته است، اما از میانگین اندازه حفرات کاسته شده است. در نمونه گل قرمز با توجه به خاصیت قلیایی بالا و وجود عناصری از جمله سدیم، مستعد کلوخه شدن و مسدودی حفرات است که با انجام فرایند پیش‌فرآوری میزان سدیم کاهش می‌یابد و مساحت سطح نمونه افزایش پیدا می‌کند. همچنین حفرات کوچک نمونه که تا کنون مسدود بوده‌اند، با پیش‌فرآوری باز شده‌اند و این عامل سبب شده است تا میانگین اندازه حفرات کاهش یابد [42]. دایان و همکاران [25] گزارش کردند که یک شستشو ساده با آب مقطر توانسته فعالیت گل قرمز در فرایند هیدروداکسیژناسیون را بهبود بخشد، به طوری که مساحت سطح به ۲۲ m²/g و حجم حفرات به ۰/۵۳ cc/g افزایش یافته و اندازه حفرات به ۷/۶ nm کاهش یافته است.

نمودار جذب و دفع نیتروژن نمونه‌ها در آنالیز BET-BJH در شکل (۴) نشان داده شده است. نمودار جذب و دفع بیانگر نوع و نحوه توزیع حفرات نمونه‌ها است. در تصویر (الف) نمونه گل قرمز و (ب) نمونه گل قرمز آب‌شویی شده است. نمودار جذب و دفع رفتاری مشابه هم دارند و تنها تفاوت در فشار نسبی است که دو منحنی جذب و دفع به هم می‌رسند. افزایش فشار نسبی نشان دهنده این است که حجم حفرات و سطح نمونه افزایش یافته است که به دلیل حذف یون‌های سدیم سطحی و باز شدن حفرات کاتالیست است. نمودار جذب و دفع بر اساس دسته‌بندی IUPAC در دسته IV قرار می‌گیرد که مربوط به نمونه‌های مزوحفره می‌باشد و ساختار حفرات بر اساس نحوه تشکیل نمودار جذب و دفع از نوع H3 است که مربوط به حفرات

فعالیت کاتالیست‌ها

فعالیت کاتالیست‌ها در واکنش تولید بیودیزل در شکل (۵) نشان داده شده است. در ابتدا گل قرمز خام مورد آزمایش قرار گرفت و واکنش در شرایط نسبت الکل به روغن ۱:۱۲، کاتالیست ۶ درصد وزنی، دمای °C ۱۲۰ و به مدت ۴ ساعت انجام شد که بازده تولید بیودیزل برابر ۶۲/۷٪ شد. سپس واکنش در شرایط مشابه با کاتالیست پیش‌فرآوری شده انجام شد که بازده بیودیزل به ۷۴/۵۸٪ افزایش یافت که نشان از موفقیت‌آمیز بودن روش پیش‌فرآوری برای گل قرمز در افزایش فعالیت آن دارد. علت اصلی این افزایش بهبود مساحت سطح و حفرات کاتالیست است که سبب شده است تا ورود واکنش دهنده‌ها به درون حفرات و همچنین تماس بر روی سطح افزایش یابد و سبب شود تا میزان تبدیل اولئیک اسید به بیودیزل افزایش یابد [44].



شکل ۵ فعالیت گل قرمز خام و پیش‌فرآوری شده در واکنش استری تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل

نتیجه‌گیری

گل قرمز به عنوان محصول جانبی فرایند بایر در تولید آلومینیوم شناخته می‌شود که مخلوطی از اکسیدهای فلزی است. این ماده اگر چه می‌تواند یک جانشین مناسب برای کاتالیست‌های سنتزی باشد، اما دارای برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نامناسبی نیز هست که لزوم پیش‌فرآوری آن را ایجاب می‌کند. در این پژوهش، گل قرمز به عنوان یک کاتالیست ناهمگن برای تولید بیودیزل از اولئیک اسید مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر پیش‌فرآوری آن به روش آبشویی بر ویژگی‌های ساختاری و عملکرد کاتالیستی بررسی شد. از آنجا که ویژگی‌های سطحی،

مورفولوژی و ترکیب شیمیایی کاتالیست در واکنش استری نقش کلیدی دارند، انتظار می‌رود که فرایندهای اصلاحی همچون آبشویی موجب بهبود عملکرد کاتالیستی شود. نتایج آنالیزها نشان داد تغییرات حاصل در کاتالیست در ساختارهای کریستالی ناچیز بوده است و عملاً آبشویی تأثیر منفی بر ساختار نداشته است. فعالیت کاتالیست قبل از پیش‌فرآوری در فرایند تولید بیودیزل در شرایط واکنش نسبت الکل به روغن ۱:۱۲ و کاتالیست ۶ درصد وزنی، دمای °C ۱۲۰ به مدت ۴ ساعت برابر ۶۲/۷٪ به دست آمد، اما پس از پیش‌فرآوری به روش آبشویی بازده بیودیزل تولیدی به ۷۴/۶٪ افزایش یافت که فرایند آبشویی موجب افزایش مساحت سطح، بهبود توزیع حفرات، کاهش اندازه کریستالی و حذف یون‌های قلیایی مزاحم از ساختار گل قرمز شد. عملکرد بهبود یافته کاتالیست پیش‌فرآوری شده نشان می‌دهد که صرف نظر از میزان بازی بودن، عواملی نظیر دسترسی به سطح فعال، باز شدن حفرات و کاهش کلوخه‌شدگی ذرات تأثیر قابل توجهی بر فعالیت نهایی دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از روش‌های ساده و کم‌هزینه‌ای مانند آبشویی می‌تواند روشی مؤثر برای بهینه‌سازی کاتالیست‌های مشتق از ضایعات صنعتی همچون گل قرمز در تولید سوخت‌های زیستی باشد. با این حال، بررسی‌های بیشتر بر روی اصلاح ساختار، پیوندهای سطحی و پایداری حرارتی کاتالیست می‌تواند به توسعه بیشتر این دسته از مواد در مقیاس صنعتی کمک کند.

واژه‌نامه

Acai seed	دانه آکای
Bauxite	بوکسیت
Biodiesel	بیودیزل
Chen	چن
Duan	دان
Esterification	فرایند استری
Glycerol	گلیسرول
Hydrogenation	هیدروژناسیون
Leaching	لیچینگ
Oleic acid	اولئیک اسید
Palmitic acid	پالمیتیک اسید
Potassium carbonate	پتاسیم کربنات

پتاس	Potassium Hydroxide	سیاسگزاری
پیرولیز	Pyrolysis	نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی اصفراین در
تبادل استری	Transesterificaion	انجام این پژوهش سیاسگزاری می‌کند.
تری‌گلیسیرید	Triglyceride	

مراجع

- [1] P. Maheshwari, M. B. Haider, M. Yusuf, J. J. Klemeš, A. Bokhari, M. Beg, *et al.*, "A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts," *Journal of Cleaner Production*, vol. 355, p. 131588, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131588>
- [2] K. Malik, S. C. Capareda, B. R. Kamboj, S. Malik, K. Singh, S. Arya, *et al.*, "Biofuels Production: A Review on Sustainable Alternatives to Traditional Fuels and Energy Sources," *Fuels*, vol. 5, pp. 157-175, 2024. <https://doi.org/10.3390/fuels5020010>
- [3] S. M. Y. Kosuru, Y. Delhiwala, P. B. Koorla, and M. Mekala, "A review on the biodiesel production: Selection of catalyst, Pre-treatment, Post treatment methods," *Green Technologies and Sustainability*, p. 100061, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.grets.2023.100061>
- [4] E. Bekhradinassab, M. Haghighi, and M. Shabani, "A review on acidic metal oxide-based materials towards heterogeneous catalytic biodiesel production via esterification process," *Fuel*, vol. 379, p. 132986, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132986>
- [5] M. Hazrat, M. Rasul, M. Khan, M. Mofijur, S. Ahmed, H. C. Ong, *et al.*, "Techniques to improve the stability of biodiesel: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, pp. 2209-2236, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01166-8>
- [6] P. Varma, O. Jyoti, and B. and Kandasubramanian, "Biodiesel from fats: Fatty acid feedstock as a circular economy solution," *International Journal of Green Energy*, vol. 21, pp. 2530-2550, 2024. <https://doi.org/10.1080/15435075.2024.2319219>
- [7] K. Srikumar, Y. H. Tan, J. Kansedo, I. S. Tan, N. M. Mubarak, M. L. Ibrahim, *et al.*, "A review on the environmental life cycle assessment of biodiesel production: Selection of catalyst and oil feedstock," *Biomass and Bioenergy*, vol. 185, p. 107239, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107239>
- [8] V. Praveena, L. J. Martin, J. Matijošius, F. Aloui, A. Pugazhendhi, and E. G. Varuvel, "A systematic review on biofuel production and utilization from algae and waste feedstocks— a circular economy approach," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 192, p. 114178, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114178>
- [9] S. Xia, J. Tao, Y. Zhao, Y. Men, C. Chen, Y. Hu, *et al.*, "Application of waste derived magnetic acid-base bifunctional CoFe/biochar/CaO as an efficient catalyst for biodiesel production from waste cooking oil," *Chemosphere*, vol. 350, p. 141104, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141104>
- [10] I. Riaz, S. Iqrash, J. Farrukh, A.-M. A. a. H., A. Parveen, S. Sumeer, *et al.*, "A review on catalysts of biodiesel (methyl esters) production," *Catalysis Reviews*, vol. 66, pp. 1084-1136, 2024. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2108197>

- [11] N. Ghosh, M. Patra, and G. Halder, "Current advances and future outlook of heterogeneous catalytic transesterification towards biodiesel production from waste cooking oil," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 8, pp. 1105-1152, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3SE01564E>
- [12] O. A. Mawlid, H. H. Abdelhady, M. G. Abd El-Moghny, A. Hamada, F. Abdelnaby, M. Kased, *et al.*, "Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/Orange peel derived hydrochar via RSM Optimization," *Journal of Cleaner Production*, vol. 442, p. 140947, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>
- [13] Q. Liu, R. Xin, C. Li, C. Xu, and J. Yang, "Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, pp. 823-829, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60067-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9)
- [14] Y. Yang, P. Xiao, M. Wen, T. Liu, J. Yang, S. Dai, *et al.*, "A review on the modified red mud for biomass catalytic pyrolysis: Preparation, mechanisms and perspectives," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 178, p. 106430, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106430>
- [15] A. Nganda, P. Srivastava, B. Y. Lamba, A. Pandey, and M. Kumar, "Advances in the fabrication, modification, and performance of biochar, red mud, calcium oxide, and bentonite catalysts in waste-to-fuel conversion," *Environmental Research*, p. 116284, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116284>
- [16] A. Hidayat, G. K. Roziq, F. Muhammad, W. Kurniawan, and H. Hinode, "Biodiesel Synthesis from Used Cooking Oil Using Red Mud as Heterogeneous Catalyst," in *Materials Science Forum*, 2020, pp. 144-149. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.991.144>
- [17] Q. Wang, J. Chen, X. Li, X. Yang, Y. Wu, S. Li, *et al.*, "Calcination temperature induced structural change of red mud and its enhanced catalytic performance for hydrocarbon-based biofuels production," *Fuel Processing Technology*, vol. 233, p. 107316, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107316>
- [18] B. Das and K. Mohanty, "A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud," *Renewable Energy*, vol. 143, pp. 1791-1811, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.114>
- [19] O. A. Mawlid, H. H. Abdelhady, and M. S. El-Deab, "Recent Advances in Magnetic Nanoparticle-Based Heterogeneous Catalysts for Efficient Biodiesel Production: A Review," *Energy & Fuels*, vol. 38, pp. 20169-20195, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116284>
- [20] R. O. Araujo, V. O. Santos, F. C. Ribeiro, J. d. S. Chaar, A. M. Pereira, N. P. Falcão, *et al.*, "Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 228, p. 113636, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113636>
- [21] J. Chen, D. Wang, F. Luo, X. Yang, X. Li, S. Li, *et al.*, "Selective production of alkanes and fatty alcohol via hydrodeoxygenation of palmitic acid over red mud-supported nickel catalysts," *Fuel*, vol. 314, p. 122780, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122780>
- [22] D. Choi, M. Kim, S. Kim, D. Lee, Y. F. Tsang, W.-K. Park, *et al.*, "Fabrication of red mud-carbon composite from extremophilic microalgae and its utilisation in biodiesel production," *Applied Energy*, vol. 372, p. 123837, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123837>

- [23] K. Liu, G. Wei, Y. Zhu, L. Zhang, and Z. He, "A clean route of biodiesel production using red mud-based potassium catalyst," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, p. 111015, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111015>
- [24] E. P. Ramdhani, E. Santoso, H. Holilah, R. E. Nugraha, H. Bahruji, S. Suprpto, *et al.*, "Direct synthesis of Fe-aluminosilicates from red mud for catalytic deoxygenation of waste cooking oil," *RSC advances*, vol. 13, pp. 31989-31999, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3RA05910C>
- [25] J. Duan, Y. Wu, J. Zheng, X. Li, X. Lin, D. Wang, *et al.*, "Enhancing catalytic performance of red mud for palmitic acid hydrodeoxygenation by acid pretreatment-induced structural modification," *Fuel Processing Technology*, vol. 248, p. 107839, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107839>
- [26] D. Wang, D. Wang, J. Yu, Z. Chen, Y. Li, and S. Gao, "Role of alkali sodium on the catalytic performance of red mud during coal pyrolysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 186, pp. 81-87, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.023>
- [27] S. Ryu, J. Lee, H. P. Reddy Kannapu, S.-H. Jang, Y. Kim, H. Jang, *et al.*, "Acid-treated waste red mud as an efficient catalyst for catalytic fast copyrolysis of lignin and polypropylene and ozone-catalytic conversion of toluene," *Environmental Research*, vol. 191, p. 110149, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110149>
- [28] H. Nayeibzadeh and M. Hojjat, "Fabrication of $\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Mg, Sr, Ba}$) as Solid Acid-Base Nanocatalyst Used in Trans/Esterification Reaction," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, pp. 2027-2037, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0526-0>
- [29] M. Hashemzahi, V. Pirouzfahar, H. Nayeibzadeh, and A. Alihosseini, "Application of response surface methodology to optimize high active Cu-Zn-Al mixed metal oxide fabricated via microwave-assisted solution combustion method," *Advanced Powder Technology*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.010>
- [30] M. Senthil, K. Visagavel, C. G. Saravanan, and K. Rajendran, "Investigations of red mud as a catalyst in Mahua oil biodiesel production and its engine performance," *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 7-14, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.027>
- [31] H. Li, S. Niu, C. Lu, M. Liu, and M. Huo, "Transesterification catalyzed by industrial waste-Lime mud doped with potassium fluoride and the kinetic calculation," *Energy Conversion and Management*, vol. 86, pp. 1110-1117, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.06.082>
- [32] J. Liu, J.-H. Doh, D. E. L. Ong, and F. L. Kiely, "Effect of thermal pretreatment on the reactivity of red mud valorized as aluminosilicate precursor for geopolymer production," *Construction and Building Materials*, vol. 445, p. 137943, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137943>
- [33] L. Wang, N. Sun, H. Tang, and W. Sun, "A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis," *Minerals*, vol. 9, p. 362, 2019. <https://doi.org/10.3390/min9060362>
- [34] M. Gheirati, M. Fathi, and A. Ahmadi, "The Study of Wear Behaviour of Alumina-Titania Composite Coating Produced by Plasma Spraying Technique" *Journal of Metallurgical and Material Engineering*, vol. 26, pp. 37-50, 2015. <https://doi.org/10.22067/ma.v26i2.30569> (in Persian)

- [35] S. Yousefi, M. Haghighi, and B. Rahmani Vahid, "Role of glycine/nitrates ratio on structural and texture evolution of MgO-based nanocatalyst fabricated by hybrid microwave-impregnation method for biofuel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 182, pp. 251-261, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.067>
- [36] A. Hassanzadeh Tabrizi, "Fabrication and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ based composite," *Journal of Metallurgical and Material Engineering*, vol. 35, pp. 65-74, 2024. <https://doi.org/10.22067/jmme.2024.83191.1115> (in Persian)
- [37] B. Rahmanivahid, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and H. Nayeibzadeh, "Fabrication of super basic $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic spinel nanocatalyst toward biodiesel production," *Materials Research Bulletin*, vol. 165, pp. 112321, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112321>
- [38] H. Nayeibzadeh, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and B. Rahmanivahid, "Preparation of mixed spinel catalyst support ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) reinforced by calcium oxide toward in the biodiesel production from vegetable oil," *International Journal of Green Energy*, vol. 21, pp. 745-756, 2023. <https://doi.org/10.1080/15435075.2023.2214617>
- [39] M. Nooriha, S. Shoorvasi, S. Mollazadeh beidokhti, and A. Kianirashid, "Investigation of Aluminosilicate Crystallization behavior in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System," *Journal of Metallurgical and Material Engineering*, vol. 31, pp. 122-134, 2020. <https://doi.org/10.22067/ma.v31i1.65481> (in Persian)
- [40] I. Ullah, T. A. Taha, A. M. Alenad, I. Uddin, A. Hayat, A. Hayat, *et al.*, "Platinum-alumina modified $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ based bifunctional catalyst for significantly improved n-butane isomerization performance," *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p. 101227, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101227>
- [41] S. Samak, H. Zohdi-Fasaei, M. Zakeri, F. Pordeli, and M. Ghofran Pakdel, "Optimizing the Structure of Spherical γ -Alumina Granules Prepared by Oil Drop Method," *Iranian Chemical Engineering Journal*, vol. 21, pp. 79-88, 2023.
- [42] P. Boonphayak, S. Khansumled, and C. Yatongchai, "Synthesis of CaO-SiO_2 catalyst from lime mud and kaolin residue for biodiesel production," *Materials Letters*, vol. 283, p. 128759, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128759>
- [43] M. Ebrahiminezhad, and R. Karimzadeh, "Investigation of the Effect of Boron Promoter on Structural Properties of NiMo Nanocatalyst supported on Red Mud synthesized by Impregnation Method for Hydrocracking and Hydrodesulfurization of Oil Cuts," *Fuel and Combustion*, vol. 12, pp. 97-117, 2019. <https://doi.org/10.22034/jfnc.2019.90951> (in Persian)
- [44] R. O. Araujo, V. O. Santos, F. C. P. Ribeiro, J. d. S. Chaar, A. M. Pereira, N. P. S. Falcão, *et al.*, "Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 228, p. 113636, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113636>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Surface Engineering of Titanium via a Two-Step Electrochemical Anodization Process: Mechanism of Nucleation and Growth of Titanium Oxide Nanotubes

Research Article

Faezeh Darvishian Haghighi¹, Nazanin Yazdanparast², Sahar Mollazadeh Beidokhti³, Mohsen Haddad Sabzevar⁴

10.22067/jmme.2026.95575.1224

Abstract: This study aimed to investigate the effect of two-step electrochemical anodization on the physical and chemical properties of titanium dioxide nanotubes grown on a titanium substrate. For this purpose, a two-step electrochemical anodization process was conducted in an electrolyte solution containing fluoride ions. Raman results of the coating showed characteristic peaks of titanium oxide. X-ray diffraction (XRD) analysis also indicated that nanocrystalline nanotubes were formed as the primary crystalline phase. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) revealed that the two-step anodization process, compared to the one-step process, improved the microstructural orientation. Moreover, according to the results of the contact angle test, the hydrophilicity of the oxide nanotubes after the two-step anodizing route was significantly increased compared with that of the Ti substrate. This could be due to the increase in surface roughness in the presence of regular oxide nanotubes. The results of atomic force microscopy (AFM) analysis also confirmed that the roughness of the Ti substrate surface increased from 69.8 to 285.3 nm after the electrochemical process. Therefore, it can be concluded that the two-step anodization process is a key process in the surface engineering of titanium nanostructures.

Keywords: Titanium Oxide Nanotubes, Electrochemical Anodization Process, Nucleation Mechanism

1- Introduction

Titanium and its alloys are used in various fields such as medical implants, aerospace equipment, energy technologies, and chemical industries due to their superior properties, such as a high strength-to-weight ratio, corrosion resistance, and excellent biocompatibility.

However, the surface properties of titanium play a crucial role in the final performance of the metal [1]. In recent years, titanium surface engineering has become increasingly important to improve features such as bioactivity, antibacterial properties, photocatalytic capacity, and efficiency in chemical sensors. One of the key strategies to improve the physical, mechanical, and chemical properties of the Ti substrate is the electrochemical anodization process that promotes the formation of the nanostructured oxide layers on the surface of titanium [2], [3]. Among different structures of titanium oxide, nanotubes have attracted special attention in advanced applications due to their high specific surface area, permeability to fluids and ions, as well as unique electrical and optical properties [4]-[6]. The formation of the titanium dioxide nanotubes during the electrochemical process occurs in the presence of an electrolyte containing fluoride (F⁻) ions. By applying a voltage, the surface of titanium is simultaneously affected by two key phenomena: (1) anodic oxidation and (2) chemical oxide film dissolution [7]. While one-step anodization is capable of producing titanium oxide nanotubes, there are some limitations, such as low structural order, lack of uniform tube diameter, and the presence of structural defects [8]. For this reason, researchers have investigated a novel and innovative method called two-step anodization, which is derived from successful techniques in the formation of completely ordered nanotube structures [9].

The main aim of this study is to synthesize titanium oxide nanotubes using a two-step electrochemical anodization process. Furthermore, the physical and

* Manuscript received September 22, 2025, Revised October 25, 2025, Accepted January 25, 2026.

¹ PhD Candidate in Metallurgical and Materials Engineering, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

² PhD Candidate in Metallurgical and Materials Engineering, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

³ Assistant Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

⁴ Corresponding Author: Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. Email: haddadm@um.ac.ir

chemical properties of the created oxide layer have been thoroughly discussed.

2- Materials and Methods

To perform the electrochemical anodization process, platinum foil was used as a cathode, and pure titanium grade 2 with 99.99 % purity and 0.1 mm thickness was utilized as an anode with dimensions of 15×15 mm. The electrolyte solution contained ammonium fluoride, ethylene glycol, and deionized water. Before starting the anodization process, the surface of Ti foils as substrates was completely polished. Chemical etching was carried out using an etchant solution containing $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-HF}$. The distance between the cathode and the anode electrodes was considered 20 mm. Both electrodes were connected to a DC voltage source, and the anodization voltage was applied as shown in Fig.1. The anodization process was done for 4 h under a voltage of 60 V. During the experiment, the electrolyte was stirred continuously using a magnetic stirrer.

After the first-step anodization process, the samples were placed in the ultrasonic bath for 30 minutes in order to separate the primary coating from the surface. Then, after removing the primary layer, the second step of the anodizing process was repeated under the same conditions as the first step. To characterize the created anodized structures, various metallurgical analyses such as field emission scanning electron microscopy (FESEM), x-ray diffraction patterns (XRD), Raman spectroscopy analysis, contact angle test, and atomic force microscopy (AFM) were used.

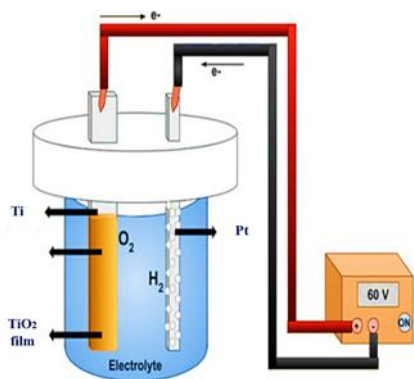


Fig 1. The schematic illustration of the electrochemical anodization process

3- Results and Discussion

The formation mechanism of nanotubes on the titanium substrate during the initial stage of anodization is assisted by an electric field. The F^- ions are the main cause of pore formation. These pores are transformed into cylindrical nanotubes during the process. Fig. 2 (a and b) shows the obtained morphology of nanotubes after a one and two-step anodizing process. Although a tubular structure has been successfully formed after the one-step anodization, the nonuniform and irregular formation of nanotubes is observed (Fig.2a). Moreover, in some areas, breakage of nanotubes due to their growth in different directions has

been observed. The aim of synthesizing nanotubes via a two-step anodizing process is to modify the disordered structure. Therefore, in the second step, the creation and growth of nanotubes in two-step anodization start from the remaining pattern of the nanotubes after the first step. The above-mentioned procedure causes a higher degree of order and formation of completely parallel nanotubes. The morphology of the created nanotubes after the two-step anodizing process is depicted in Fig.2(b).

The morphology of nanotubes after one and two steps of the process via the cross-section view is also illustrated in Fig.3 (a and b), respectively. As is clearly seen, the process of two-step electrochemical anodization has an impressive effect in creating a noticeable order in the morphology of the nanotubes.

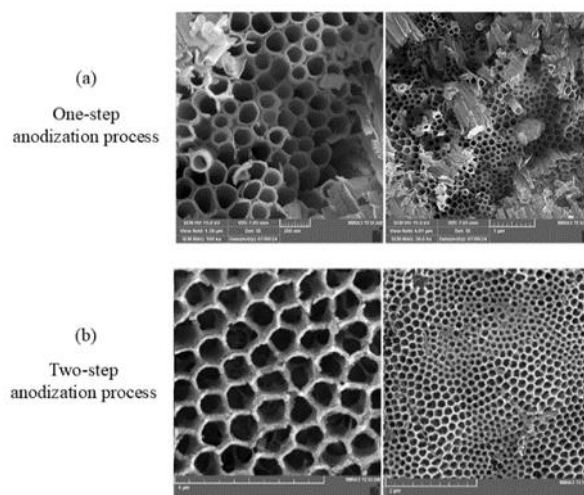


Fig 2. The FESEM images of the samples after (a) one-step and (b) two-step anodizing process

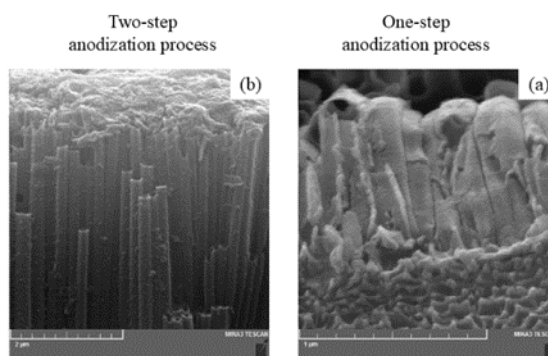


Fig 3. The cross-section FESEM images of the formed nanotubes after (a) one-step and (b) two-step anodizing process.

The results of Raman spectroscopy of the formed nanotubes after a two-step anodizing process are shown in Fig.4. The presence of the titanium oxide structure is confirmed by the appearance of sharp bands at 144, 197, 399, 513, and 639 cm^{-1} regions. The mentioned bands are acceptable evidence for the presence of the TiO_2 film in the form of the anatase phase. The main band at 144 cm^{-1} has a high intensity and has a low width, which could imply high crystallinity and a suitable network

arrangement for nanotubular structure [10]-[15].

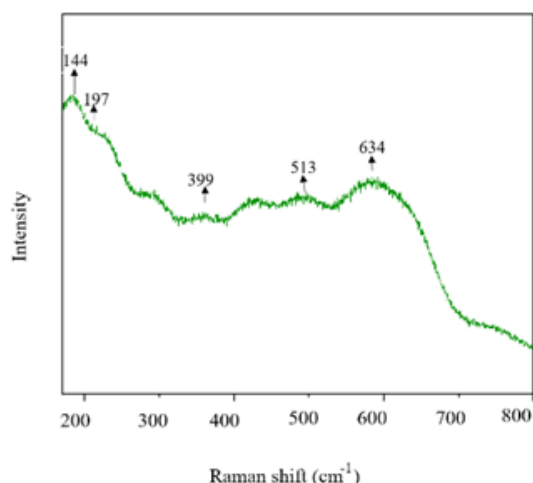


Fig.4. The Raman spectroscopy of the sample after a two-step anodizing process.

Fig.5 shows the plot of X-ray diffraction analysis of the two-step anodized sample. As depicted in the diffraction pattern, a relatively wide and low intensity peak was observed at the angle 2θ equal to 25.3 degrees, which corresponds to the formation of the anatase TiO_2 phase (PDF#21-1272). In addition, a relatively low peak was found at 2θ equal to 35.3°, which was consistent with the (100) titanium metal (Ti) substrate (PDF # 44 – 1294). Generally, the XRD results indicate that TiO_2 nanotubes are created as a nanocrystalline structure with the dominant anatase phase. However, the crystallinity of the coating is at the initial stage due to the low intensity of the TiO_2 peaks. Indeed, the final structure remains between an amorphous and a crystalline state.

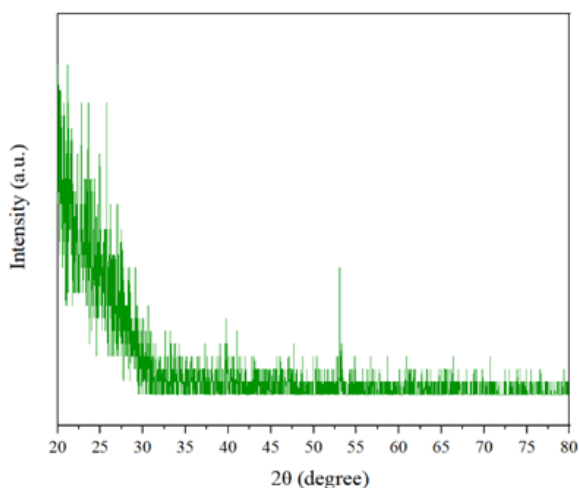


Fig 5. The XRD pattern of the sample after the two-step anodization process

In order to investigate the effect of the anodization process on Ti substrate, contact angle analysis was performed. For this purpose, two samples were studied. The first sample was the Ti substrate before the anodizing process, Fig.6(a).

The second sample is the sample that was subjected to a two-step anodization process, Fig.6(b). As compared to the obtained results, the contact angle decreased from 98 to 60 degrees after synthesizing TiO_2 nanotubes via a two-step anodizing process. It could be due to the presence of nanoscale roughness and the uniformity created during the electrochemical process.

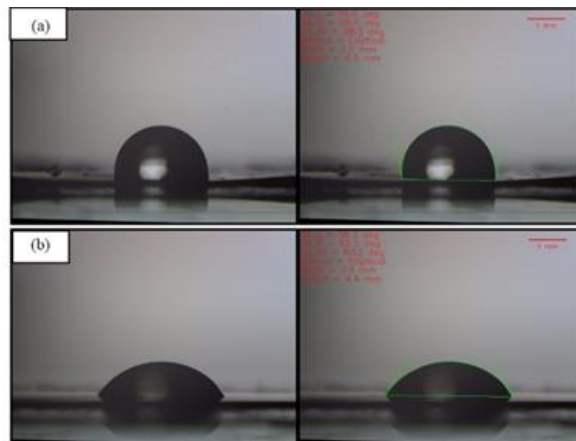


Fig 6. The contact angle test of the samples: (a) Ti substrate, (b) two-step anodized sample

To estimate the surface roughness of the samples, AFM was performed. Fig.7 (a and b) depicts the obtained results of the pure titanium substrate and the surface of the sample after a two-step anodizing process. The increase in surface roughness from 69.8 to 285.3 nm during electrochemical anodization is a reason for the observed increase in the hydrophilicity of the anodized surface covered by the oxide nanotubes. The results also shows that the electrochemical anodization process increased the amount of surface roughness significantly. This phenomenon is also well correlated with the results of the contact angle test.

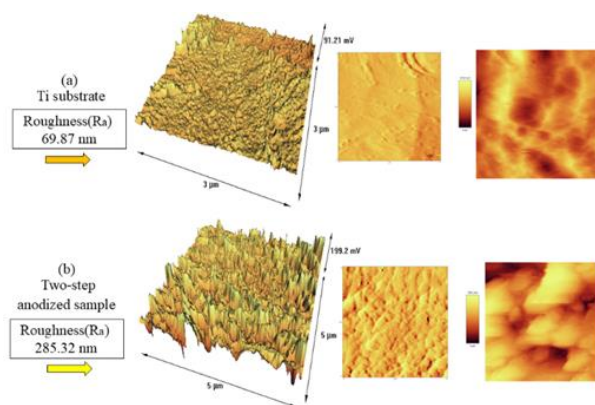


Fig 7. AFM microscopy results of the samples (a) Ti substrate, (b) the sample after the two-step anodization process

4- Conclusion

- In the present study, titanium dioxide was coated on Ti substrate via an electrochemical anodization process. This study aimed to investigate the effect of a two-step electrochemical anodizing route on the

physical and chemical properties of titanium dioxide nanotubes.

- FESEM analysis depicted that the two-step anodization process has a significant effect on microstructural evolution and nanotubular orientation and growth as compared with the one-step process. This means that the nanotubes after the completion of the two-step anodization process are fully parallel and ordered in comparison with the one-step anodized sample.
- The results of the Raman analysis of the coating revealed the bands of TiO₂ in anatase phase, which shows the crystallinity and good network order in the structure of nanotubes. X-ray diffraction (XRD) analysis also revealed that nano-crystalline nanotubes were formed as the primary crystalline anatase phase.
- Based on the investigation through microscopic analysis of AFM and contact angle test, the process of electrochemical anodization has increased both roughness and surface hydrophilicity significantly.
- In conclusion, it can be claimed that the two-step anodization process can be considered as a key process in the surface engineering of the Ti substrate, especially for the surface modification of the titanium implants.

5- References

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [2] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, *et al.*, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.03.001>
- [3] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [4] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [5] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5000891>
- [6] G. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of various crystalline TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 438–444, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp0269009>
- [7] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and A. Ghicov, "Self-organized nanotubular oxide layers on Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys," *Electrochimica Acta*, vol. 50, nos. 18–19, pp. 3679–3684, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.019>
- [8] K. Shankar, D. Bera, and H. Y. Kim, "Growth and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by single-step and two-step anodization," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, nos. 2–3, pp. 658–666, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>
- [9] H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [10] Y. Yang, Y. Chen, and L. Shi, "Titanium dioxide nanotubes as selective photocatalysts for oxidative degradation of organic pollutants," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 487–493, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp9092106>
- [11] Y. Choi, H. Yang, and Y. Kim, "Effect of electrolyte composition on the formation of self-organized TiO₂ nanotube arrays via anodization," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 250–257, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.004>
- [12] Z. Huang, N. Geyer, and P. Werner, "TiO₂ nanotube arrays: Synthesis, properties, and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [13] S. P. Albu, A. Ghicov, and J. M. Macak, "Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4135–4139, 2008. <https://doi.org/10.1002/adma.200801308>
- [14] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts," *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 300–304, 2007. <https://doi.org/10.1002/smll.200600574>
- [15] C. Das, S. Dasgupta, and R. Maric, "Characterization and properties of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by one-step and two-step anodization processes," *Electrochimica Acta*, vol. 245, pp. 473–485, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.019>



مهندسی سطح تیتانیوم به کمک فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای: مکانیزم جوانه‌زنی و رشد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم*

مقاله پژوهشی

محسن حداد سبزواری^(۴)

سحر ملازاده بیدختی^(۳)

نازنین یزدانپرست^(۲)

فائزه درویشیان حقیقی^(۱)

doi 10.22067/jmme.2026.95575.1224

چکیده در سال‌های اخیر، نانولوله‌های اکسیدی تیتانیوم رشد یافته بر روی زیرلایه فلزی تیتانیوم به دلیل کاربردهای گسترده در حوزه پزشکی و انرژی مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. یکی از روش‌های مناسب برای ایجاد این نانوساختارها، فرایند آندایز الکتروشیمیایی است. پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم انجام شد. پس از اعمال فرایند، تحلیل‌های متالورژیکی لازم جهت مشخصه‌یابی نمونه‌ها صورت گرفت. نتایج آزمون رامان وجود پیک‌های مشخصه اکسید تیتانیوم را در لایه ایجاد شده تأیید کرد. همچنین، آزمون فازبندی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که نانولوله‌های تشکیل شده از نوع TiO_2 بوده و به صورت نانوبلورهای اولیه با فاز غالب آاناتاز تشکیل گردیده‌اند. مشاهدات انجام شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نشان می‌دهد که آندایز دومرحله‌ای نسبت به آندایز یک‌مرحله‌ای قادر است با ایجاد یک الگوی اولیه مناسب، نظم ریزساختاری نانولوله‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد؛ به گونه‌ای که نانولوله‌ها در مرحله دوم بر اساس الگوی ایجاد شده در مرحله نخست رشد می‌کنند و ساختارهایی کاملاً موازی و منظم را ایجاد می‌کنند. بررسی زاویه تماس نیز بیانگر کاهش ۳۸٫۷۸ درصدی این پارامتر است که خود بیانگر افزایش آب‌دوستی سطح پس از اعمال آندایز دومرحله‌ای است. علاوه بر این، نتایج آزمون‌های میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که زیری سطح زیرلایه تیتانیوم از ۶۹٫۸ به ۲۸۵٫۳ نانومتر می‌رسد که این افزایش زیری به دلیل افزایش سطح ویژه، شرایط مطلوبی را برای کاربردهای زیست‌پزشکی و استفاده در ایمپلنت‌ها فراهم می‌سازد. در نهایت، می‌توان آندایز دومرحله‌ای را روشی کلیدی در مهندسی و بهبود نانوساختارهای تیتانیومی دانست.

واژه‌های کلیدی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم، فرایند آندایز الکتروشیمیایی، مکانیزم جوانه‌زنی.

Surface Engineering of Titanium via a Two-Step Electrochemical Anodization Process: Mechanism of Nucleation and Growth of Titanium Oxide Nanotubes

Faezeh Darvishian Haghighi Nazanin Yazdanparast Sahar Mollazadeh Beidokhti Mohsen Haddad Sabzevar⁴

Abstract In recent years, titanium oxide nanotubes (TiO_2 NTs) grown on titanium metallic substrates have attracted significant attention due to their wide applications in biomedical and energy-related fields. Electrochemical anodization is considered one of the most effective methods for producing these nanotubular structures. The present study aims to investigate the influence of a two-step electrochemical anodization process on the physicochemical properties of titanium oxide nanotubes. Following anodization, the fabricated coatings were characterized using various metallurgical techniques. Raman spectroscopy confirmed the presence of characteristic peaks of titanium oxide in the developed layer. Phase analysis using X-ray diffraction (XRD) revealed that the formed nanotubes consisted of TiO_2 nanocrystallites with anatase as the dominant phase. Moreover, field-emission scanning electron microscopy (FESEM) observations demonstrated that two-step anodization remarkably improves the nanotube structural order compared to single-step anodization, as the nanotubes grow during the second stage based on a pre-formed template, resulting in highly parallel and well-aligned structures. Contact angle measurements indicated a 38.78% reduction in wettability angle, signifying enhanced surface hydrophilicity after two-step anodization. Additionally, atomic force microscopy (AFM) analyses revealed an increase in surface roughness from 69.8 to 285.3 nm, which improves the specific surface area. Such enhancement in surface roughness is considered beneficial for biomedical applications, particularly in implant technology. Therefore, it can be concluded that two-step anodization is a key process for engineering and optimizing titanium-based nanotubular structures.

Keywords Titanium Oxide Nanotubes, Electrochemical Anodization Process, Nucleation Mechanism.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۶/۳۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۵ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۳) دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۴) نویسنده مسئول، استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

مقدمه

تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل مجموعه‌ای از خواص ممتاز از جمله استحکام ویژه بالا، مقاومت عالی به خوردگی، زیست‌سازگاری بسیار مناسب، مدول الاستیسیته نزدیک به بافت استخوان، پایداری حرارتی مطلوب، رفتار غیر مغناطیسی، مقاومت خستگی بالا و چگالی نسبتاً کم، در حوزه‌های گوناگونی همچون ایمپلنت‌های پزشکی، صنایع هوافضا، فناوری‌های انرژی و تجهیزات شیمیایی مورد استفاده گسترده قرار می‌گیرند [1]. با این حال، خواص سطحی تیتانیم نقشی تعیین کننده در عملکرد نهایی این فلز ایفا می‌کند. در سال‌های اخیر، مهندسی سطح تیتانیم به منظور بهبود ویژگی‌هایی همچون زیست‌فعالی، خواص ضد باکتری، ظرفیت فوتوکاتالیستی و کارایی در حسگرهای شیمیایی اهمیت روزافزونی یافته است. یکی از راهکارهای کلیدی در این زمینه، فرایند آندایز الکتروشیمیایی است که با تشکیل لایه‌های اکسیدی منظم و نانو ساختاری بر سطح تیتانیم، امکان ارتقای این خواص را فراهم می‌سازد [2,3]. در میان ساختارهای مختلف اکسید تیتانیم، نانولوله‌ها به دلیل دارا بودن سطح ویژه زیاد، قابلیت نفوذ سیالات و یون‌ها، و همچنین ویژگی‌های منحصر به فرد الکتریکی و نوری، توجه ویژه‌ای را در کاربردهای پیشرفته به خود جلب کرده‌اند. این نانو ساختارها در سیستم‌های رهایش کنترل شده دارو، ایمپلنت‌های زیستی با فعالیت بهبود یافته، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای زیستی، و فوتوکاتالیست‌ها به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [4-6]. فرایند آندایز تیتانیم به صورت الکتروشیمیایی و در حضور یک الکترولیت حاوی یون‌های فلوراید (F^-) انجام می‌شود. با اعمال ولتاژ، سطح تیتانیم به طور همزمان دچار دو پدیده کلیدی (۱) اکسیداسیون آندی و (۲) حل شدن شیمیایی لایه اکسید می‌شود:

در ناحیه آند، یون‌های Ti^{4+} به دلیل اکسیداسیون تولید می‌شوند و با اکسیژن موجود در محیط الکترولیتی واکنش می‌دهند و لایه‌ای از اکسید تیتانیم ایجاد می‌کنند [7]. در مرحله دوم نیز لایه اکسیدی تشکیل شده به طور همزمان تحت حمله یونی توسط یون‌های فلوراید قرار گرفته و به صورت $[TiF_6]^{2-}$ در الکترولیت حل می‌شود. فرایند مذکور که اچ کردن شیمیایی انتخابی نامیده می‌شود، موجب ایجاد خلل و فرج در سطح لایه اکسیدی می‌گردد [8]. تعادل میان رشد لایه اکسید و حل شدن آن، تعیین کننده مورفولوژی نهایی است. در حضور مقادیر کنترل

شده یون‌های F^- و تحت ولتاژ مناسب، به جای لایه‌های متخلخل نامنظم، نانولوله‌های نظم یافته تشکیل می‌شوند [9]. روند کلی تشکیل نانولوله‌ها شامل مراحل زیر است: (۱) تشکیل لایه اکسیدی متراکم اولیه، (۲) ایجاد نقاط نازک‌شدگی و آغاز شکل‌گیری حفره‌های اولیه (pore initiation)، (۳) رشد و گسترش حفره‌ها به سمت عمق لایه، (د) جدا شدن دیواره‌های حفره‌ها و شکل‌گیری نانولوله‌های استوانه‌ای منظم [10,11].

پارامترهای کلیدی مؤثر بر فرایند یاد شده، شامل نوع و غلظت الکترولیت (معمولاً گلیسرول - آب یا اتیلن گلیکول با فلوراید)، ولتاژ اعمالی، زمان آندایز و دمای محلول هستند [12,13]. در حالی که آندایز یک مرحله‌ای قادر به تولید نانولوله‌های اکسید تیتانیم است، محدودیت‌هایی مانند نظم ساختاری پایین، عدم یکنواختی قطر لوله‌ها و وجود نواقص ساختاری در آن مشاهده می‌شود [14]. به همین دلیل، محققان روشی نوین و خلاقانه با نام آندایز دو مرحله‌ای (Two-step anodization) را مورد بررسی قرار دادند که برگرفته از تکنیک‌های موفق در ساخت نانو ساختارهای آلومینا است [15].

انجام آندایز دو مرحله‌ای طبق مراحل توسط پژوهشگران پیشنهاد شده است که در ادامه به آن اشاره می‌شود. در مرحله اول، انجام فرایند آندایز به روش کلاسیک منجر به ایجاد لایه نانولوله‌ای نسبتاً نامنظم می‌شود [15]. سپس به حذف لایه اکسیدی اولیه نیاز است. بنابراین، لایه نانولوله‌ای ایجاد شده در مرحله اول، به کمک فرایند اچ شیمیایی در محلول HF یا کرومیک اسید یا به کمک لایه‌برداری مکانیکی حذف می‌شود [16]. در مرحله بعد، پس از حذف لایه اولیه، سطح فلز زیرلایه دارای فرورفتگی‌ها و الگوهای سطحی می‌شود که به عنوان بستر مناسبی برای رشد نانولوله‌های منظم‌تر در گام نهایی عمل می‌کند [17]. از جمله مزایای آندایز دو مرحله‌ای می‌توان به افزایش نظم و همراستایی نانولوله‌ها، کاهش نقص‌های ساختاری، افزایش یکنواختی قطر و طول نانولوله‌ها و بهبود خواص فوتوالکتروشیمیایی و زیست‌پزشکی پوشش‌های حاصل اشاره کرد [18-20]. پژوهش‌های متعددی در چند سال اخیر بر استفاده از فرایند آندایز دو مرحله‌ای و بهینه‌سازی آن متمرکز بوده‌اند. در سال ۱۹۹۹ مفهوم آندایز دو مرحله‌ای روی زیرلایه آلومینیومی توسط ماسودا معرفی گردید که زمینه‌ساز گسترش این روش در تیتانیم شد [21]. مکاک و همکاران از سال ۲۰۰۵ به عنوان اولین

حفره‌ها و جایگاه‌های هسته‌زایی بر روی سطح باقی می‌ماند که ساختار آن‌ها دست‌نخورده است و به عنوان الگوی منظم برای رشد نانولوله‌ها در مرحله دوم عمل می‌کنند. این حفره‌ها نقش یک راهنمای فیزیکی پایدار را ایفا می‌کنند و مسیر رشد نانولوله‌ها را در مرحله دوم تعیین می‌کنند. در نتیجه، در فرایند آندایزینگ دومرحله‌ای، هسته‌زایی و رشد نانولوله‌ها نه به صورت تصادفی، بلکه دقیقا از مکان‌های از پیش تعریف شده آغاز شده و نانولوله‌ها به صورت عمودی، موازی و با قطر و ضخامت دیواره تقریبا یکنواخت رشد می‌کنند [34,35].

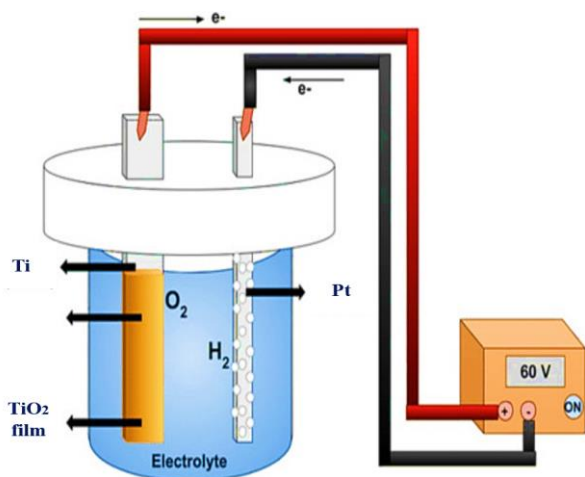
هدف از انجام پژوهش حاضر، فرآوری نانولوله‌های منظم اکسید تیتانیوم به کمک انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای به منظور بررسی چگونگی ایجاد ساختار منظم نانولوله‌ای است. پس از ایجاد ساختار یاد شده، خواص فیزیکی و شیمیایی مانند بررسی مورفولوژیکی، فازبندی، میزان زبری سطح، پیوندهای تشکیل شده و اطلاع دقیق از ترکیب شیمیایی لایه اکسیدی به طور کامل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. افزون بر این، مکانیزم دقیق ایجاد نانولوله‌های اکسیدی تیتانیوم با ساختار کاملاً منظم یافته بیان گردیده است. همچنین می‌توان اشاره کرد که یافته‌های پژوهش حاضر، کاربردهای عملی گسترده‌ای در مهندسی سطح و طراحی مواد نانو ساختاری خواهد داشت. به ویژه، نانولوله‌های TiO_2 با ساختار منظم ایجاد شده از طریق آندایز دومرحله‌ای می‌توانند به عنوان پوشش‌های زیست‌سازگار برای ایمپلنت‌های پزشکی تیتانیومی مورد استفاده قرار گیرند. علت این ادعا افزایش میزان زبری و آب‌دوستی سطح و در نتیجه، فراهم کردن شرایطی مطلوب برای چسبندگی و رشد سلولی است. علاوه بر این، این ساختارهای نانومقیاس می‌توانند در کاربردهای فوتوکاتالیستی، سلول‌های خورشیدی، سنسورها و نیز رهایش دارو کاربرد داشته باشند، زیرا سطح فعال بالا و یکنواختی نانولوله‌ها به افزایش بازدهی کمک می‌کند. بنابراین، نتایج حاصل از مطالعه حاضر می‌تواند راهنمایی مهم برای طراحی و تولید سطوح تیتانیومی با عملکرد بهینه در زمینه‌های پزشکی و صنعتی باشد.

مواد و روش تحقیق

برای انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی از منبع تغذیه DC، پلاتین و فولاد زنگ نزن خالص در جایگاه کاتد و تیتانیوم گرید ۲

گروه‌هایی که به طور گسترده بر روی نانولوله‌های TiO_2 تحقیق کردند، نشان دادند که حذف لایه اولیه، بستری برای تشکیل نانولوله‌هایی با قطر و طول یکنواخت‌تر و نظم آرایشی بالاتر فراهم می‌کند [22,23]. در سال‌های ۲۰۱۱ و ۲۰۱۲ نیز ژانگ و روی نیز تأکید کردند که نانولوله‌های دومرحله‌ای دارای بلورینگی بالاتر، انتقال الکترونی سریع‌تر و خواص فتوالکتروشیمیایی بهبود یافته نسبت به نمونه‌های یک مرحله‌ای هستند [24,25]. همچنین در زمینه ایمپلنت‌های زیستی، نانولوله‌های حاصل از آندایز دومرحله‌ای نسبت به نمونه‌های قبلی، زیست‌سازگاری بهتر، تسهیل چسبندگی سلولی و بهبود خاصیت استخوان‌سازی را از خود نشان داده‌اند [22-26].

در واقع، بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد که آندایز الکتروشیمیایی به عنوان روشی اقتصادی و قابل کنترل، امکان تولید نانولوله‌های اکسید تیتانیوم را با مورفولوژی قابل تنظیم فراهم می‌کند. مکانیزم تشکیل نانولوله‌ها مبتنی بر تعادل دینامیکی بین رشد لایه اکسید و انحلال شیمیایی آن است. بهبود این فرایند از طریق آندایز دومرحله‌ای، امکان دستیابی به پوشش‌های نانولوله‌ای با کیفیت ساختاری و عملکردی برتر را فراهم می‌کند. به عبارت دیگر، مطابق با نتایج گزارش شده در پژوهش‌های پیشین و همچنین سنتزهای انجام شده برای تولید نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم، مشخص شده است که فرایند آندایزینگ یک‌مرحله‌ای اگر چه قادر به تشکیل نانولوله‌های TiO_2 هست، اما با افزایش مدت زمان آندایز، مشکلاتی همچون بی‌نظمی ساختاری، انحراف در راستای رشد و ترک‌خوردگی لایه اکسیدی بر سطح تیتانیوم مشاهده می‌شود. این پدیده عمدتاً ناشی از هسته‌زایی ناهمگن حفرات اولیه و توزیع غیر یکنواخت میدان الکتریکی در سطح زیرلایه است که منجر به ایجاد نانولوله‌هایی با آرایش تصادفی، رشد مایل و حتی شکستگی در اثر برخورد لوله‌ها با یکدیگر می‌گردد [27-33]. به منظور رفع محدودیت یاد شده و دستیابی به نانولوله‌هایی با نظم هندسی مطلوب، فرایند آندایزینگ دومرحله‌ای مورد استفاده قرار گرفت. در این رویکرد، مرحله اول آندایزینگ با هدف ایجاد یک الگوی اولیه از حفره‌های نانومتری (Nanopits) بر سطح تیتانیوم انجام شد. پس از تشکیل لایه نانولوله‌های نامنظم اولیه، پوشش اکسیدی به کمک حمام اولتراسونیک به دقت جدا گردید [32,33]. گرچه این جدایش موجب تخریب نانولوله‌های مرحله اول می‌شود، اما شبکه‌ای از



شکل ۱ نمایش شماتیک فرایند آندایز الکتروشیمیایی تیتانیوم

(خالص) با خلوص ۹۹,۹۹٪ استفاده گردید. تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، نیاز به فرایند تخلیص ندارند. پس از آن، فرایند آندایز الکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم انجام گرفت. جزئیات مربوط به تهیه محلول الکترولیت مورد نیاز در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱ مواد اولیه مورد نیاز به منظور تهیه محلول الکترولیت

نام ماده	فرمول شیمیایی	درصد وزنی (Wt%)
آب دیونیزه	H ₂ O (خالص)	۲
اتیلن گلیکول	C ₂ H ₆ O ₂	۹۷,۷
آمونیم فلوراید	NH ₄ F	۰,۳

پس از انجام فرایند آندایز یک مرحله اول، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول حاوی آب دیونیزه و الکل به نسبت برابر در دستگاه التراسون حمامی با فرکانس حدودی ۳۰ کیلو هرتز قرار گرفت تا پوشش اولیه از سطح جدا گردد. در ادامه نمونه‌ها التراسون شده و در دمای محیط خشک گردید. در نهایت با قرار دادن مجدد نمونه به مدت ۴ ساعت در چرخه آندایز الکتروشیمیایی مشابه با مرحله اول، فرایند آندایز مرحله دوم انجام گرفت.

به منظور مشخصه‌یابی ساختارهای آندایز شده نیز از آنالیزهای گوناگون استفاده شد. بررسی مورفولوژی زیرلایه تیتانیومی قبل از فرایند آندایز و نیز نانولوله‌های اکسیدی تشکیل شده ناشی از فرایند، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام گرفت. آنالیزها با دستگاه MIRA3 با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ کیلوولت انجام شد. سطح نمونه‌ها پیش از آنالیز با پوشش نازک طلا پوشانده شد. همچنین از قابلیت EDS یا EDX موجود در دستگاه FESEM برای تعیین درصد وزنی و اتمی عناصر در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها توسط اشعه ایکس (EDS) استفاده شد. ابعاد نانولوله‌های اکسیدی نیز شامل طول و قطر آن‌ها از تصاویر FESEM به کمک نرم‌افزار ImageJ استخراج گردید. آنالیز فازبندی نیز توسط تکنیک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مد Grazing برای تعیین فازهای متبلور شده در لایه نازک پوشش استفاده شد. بدین منظور از دستگاه X'Pert PW 3040/60 با لامپ مس و فیلتر نیکل در این پژوهش استفاده

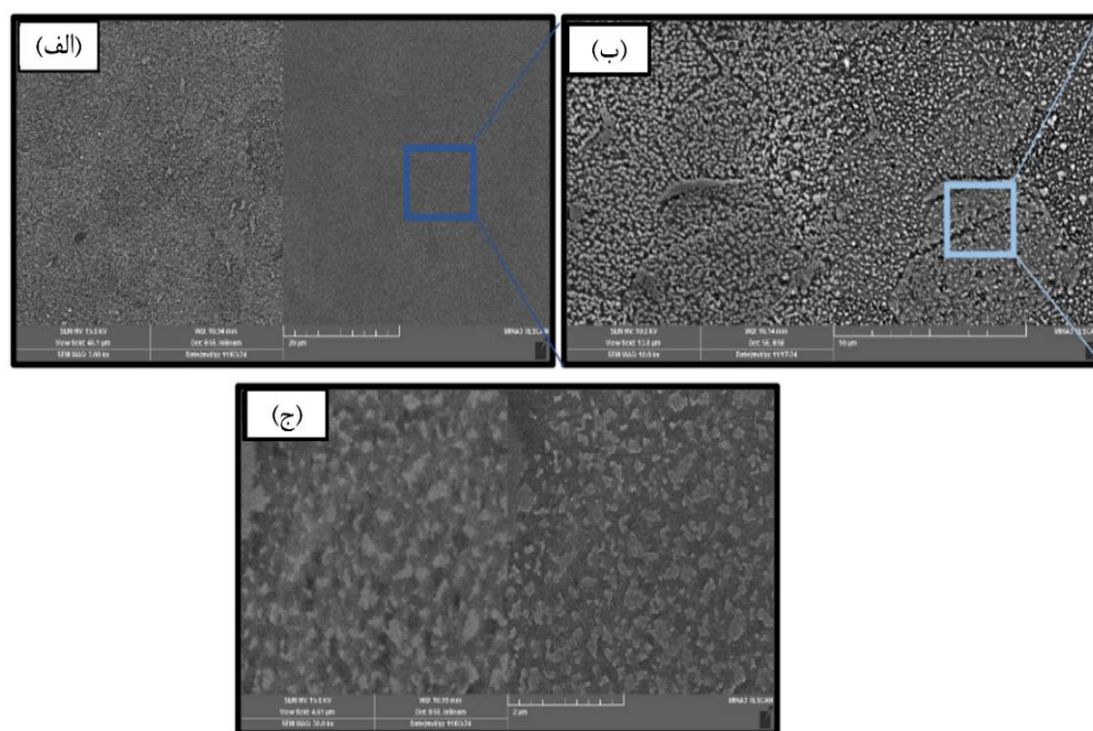
پیش از انجام فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی، سطح نمونه‌های تیتانیوم در ضخامت ۰,۱ میلی‌متر با استفاده از کاغذ سیلیکون - کاربید از گرید ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زده شدند. تمام نمونه‌های پس از آماده‌سازی با آب دیونیزه شسته شد. همچنین با استفاده از محلولی حاوی استون و اتانول به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه التراسونیک چربی‌زدایی شده، و دوباره در آب دیونیزه شستشو داده شد. قبل از شروع فرایند آندایز، هر نمونه در هوا محیط کاملاً خشک شد. فرایند اچ کردن شیمیایی نیز با محلول اچانت حاوی HNO₃ - H₂O - HF با نسبت 4:5:1 انجام شد. سپس نمونه‌ها پس از اچ شدن در دمای اتاق خشک شدند. آزمایش‌ها با استفاده از سل آندایز الکتروشیمیایی دو الکترودی متشکل از Ti با ابعاد ۵×۱,۵×۰,۵ میلی‌متر با ضخامت ۰,۱ میلی‌متر در جایگاه آند و پلاتین با ابعاد ۱×۱ میلی‌متر به عنوان کاتد انجام شد. فاصله بین الکترودهای کاتدی و آندی ۲۰ میلی‌متر در نظر گرفته شد. هر دو الکترود به یک منبع ولتاژ جریان مستقیم (DC) ۱۰۰ ولت - ۱۰ آمپر مدل LW10010KD LONG-WEI متصل شده و فرایند آندایز مانند شکل (۱) انجام شد. فرایند آندایز مرحله اول به مدت ۴ ساعت تحت ولتاژ ۶۰ ولت انجام گرفت. در طول آزمایش، الکترولیت با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. همچنین آزمایش در تمام مدت، در محدوده دمای محیط و pH برابر با ۶/۵ انجام گردید.

گردید. زاویه پرتو مورد استفاده برابر با ۵ تا ۹۰ درجه، گام اسکن ۰,۰۲ و زمان اندازه گیری در هر گام یک ثانیه بود. داده های پراش به دست آمده با استفاده از نرم افزار X'Pert HighScore Plus مورد آنالیز و مقایسه با پایگاه داده استاندارد (ICDD) PDF-2 قرار گرفت. همچنین آنالیز طیف سنجی رامان توسط دستگاه طیف سنجی رامان کانفوکال مدل UniDRON ساخت کشور کره جنوبی در مدل زیر ۵۳۲ نانومتر انجام گرفت. این آنالیز غیر مخرب به منظور کسب اطلاعاتی درباره پیوندهای مولکولی در نمونه های فراوری شده صورت گرفت. افزون بر این، آزمون زاویه تماس (Contact Angle) با هدف ارزیابی تغییرات خواص آب دوستی یا آب گریزی سطح، با قرارگیری یک قطره کوچک آب بر روی آن و اندازه گیری زاویه لبه قطره با سطح انجام شد. تغییرات توپوگرافی و نیز زبری سطحی در نانو پوشش های اکسیدی تیتانیوم قبل و بعد از فرایند آندایز الکتروشیمیایی دو مرحله ای توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Atomic Force

Brisk-Microscope مورد بررسی قرار گرفت. به طور میانگین هر آزمایش نیز سه مرتبه تکرار گردید تا اطمینان کامل از تکرارپذیری نتایج، حاصل شود.

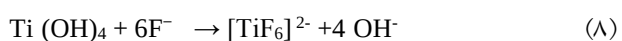
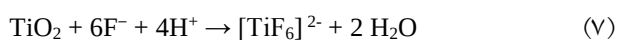
نتایج و بحث

با توجه به کاربرد گسترده فلز تیتانیم در صنایع گوناگون، از کاربرد آن در پزشکی تا انرژی های تجدیدپذیر، پوشش دهی آن برای دستیابی به ساختارها و خواص گوناگون بسیار مورد توجه است. همان گونه که پیش تر نیز ذکر شد، پوشش دهی فلز تیتانیوم خالص با پوشش های اکسیدی تیتانیم طی فرایند آندایز الکتروشیمیایی امکان پذیر است [27]. به منظور مشخصه یابی اولیه و دستیابی به مورفولوژی زیر لایه تیتانیم مورد استفاده از تصویربرداری به کمک میکروسکوپ FESEM استفاده شد. شکل (۲- الف - ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به زیر لایه تیتانیمی را نشان می دهد.



شکل ۲ (الف، ب و ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM مربوط به زیر لایه تیتانیم گرید ۲ (خالص) پیش از فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی

موجود در الکترولیت نیز قادر به انحلال شیمیایی پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم هستند. پوشش تشکیل شده همواره تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمال شده هست و یون‌های فلوراید نیز دائماً در الکترولیت در حال حرکت هستند. لذا اعمال میدان الکتریکی سبب تضعیف پیوند میان Ti و O در دی‌اکسیدتیتانیوم سطحی شده است. همچنین حضور یون‌های فلوراید نیز سبب وقوع انحلال شیمیایی در سطح دی‌اکسیدتیتانیوم شده و در نهایت طی واکنش با Ti^{4+} ، کمپلکس فلورید تشکیل شده است. کمپلکس پایدار $[TiF_6]^{2-}$ به دلیل انرژی آزاد گیبس بسیار منفی در حدود $\Delta G^\circ \approx -2118.4 \text{ kJ/mol}$ در مقایسه با TiO_2 ، از پایداری بالاتری برخوردار است. این ویژگی سبب تسهیل انحلال دی‌اکسیدتیتانیوم می‌گردد. همان طور که گفته شد، حضور یون‌های فلوراید در کنار میدان الکتریکی اعمال شده سبب تضعیف پیوندهای Ti-O و ایجاد مکان‌های فعال سطحی برای شروع فرایند حفزه‌زایی می‌شود. در نتیجه، یک رقابت پویا میان رشد پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم و انحلال شیمیایی - الکتریکی آن برقرار می‌گردد. این امر نقش تعیین‌کننده‌ای در مورفولوژی نهایی ساختارهای حاصل از آندایزینگ، شامل نانولوله‌ها یا نانوحفره‌ها ایفا می‌کند. این واکنش‌ها را می‌توان با معادلات شیمیایی زیر توصیف کرد [29,30]. واکنش (۷)، (۸)، (۹) و (۱۰):



در واقع می‌توان گفت مکانیزم تشکیل نانولوله‌ها، خوردگی و تشکیل حفره‌ها بر سطح لایه دی‌اکسیدتیتانیم شکل گرفته بر زیرلایه تیتانیم در زمان‌های ابتدایی آندایز به کمک میدان الکتریکی است. یون‌های F^- عامل اصلی تشکیل منافذ هستند. این منافذ با گذشت زمان از شروع فرایند به نانولوله‌های استوانه‌ای تبدیل می‌شود. ساختار و رشد نانولوله‌ها از سطح اکسید به سمت زیرلایه با انحلال در اثر میدان الکتریکی در قسمت پایین نانولوله‌ها و سپس اکسیداسیون در بالای آن رخ داده است. شکل‌گیری ساختار نانولوله‌ای در فرایند آندایز، ناشی از دو مرحله (الف) شروع منافذ و (ب) انتشار و رشد منافذ است. شکل (۳ - الف و ب) مورفولوژی نانولوله‌های اکسید تیتانیم حاصل از

تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم در شکل (۳)، بر پایه انحلال و تشکیل حفرات بر سطح پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم تشکیل شده بر زیر لایه تیتانیوم در زمان‌های ابتدایی آندایزینگ به کمک میدان الکتریکی استوار است. در کنار میدان الکتریکی اعمالی، حضور یون‌های F^- از عوامل مهم در تشکیل این حفرات بر سطح اکسید است. با گذر زمان از شروع فرایند آندایزینگ حفرات شش وجهی ایجاد شده بر سطح پوشش رشد می‌کنند و به نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم تبدیل می‌شود [17-19]. ساختار و رشد نانولوله‌ها از سطح اکسید به سمت زیرلایه با انحلال در اثر میدان الکتریکی در قسمت پایین نانولوله‌ها و اکسیداسیون در بالای آن رخ داده است. شکل‌گیری ساختار نانولوله‌ای در فرایند آندایزینگ، ناشی از دو مرحله شروع تشکیل منافذ بر سطح اکسید، انتشار و رشد آن‌ها با افزایش زمان آندایزینگ است. در مرحله اول، تشکیل پوششی نازک از دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) بر سطح زیرلایه رخ می‌دهد. تشکیل این پوشش اکسیدی نامتخلخل سبب غیر فعال شدن سطح زیرلایه و عدم عبور جریان الکتریکی از آن می‌شود، لذا کاهش جریان گذرنده از سطح رخ می‌دهد [28]. با اعمال پتانسیل الکتریکی، واکنش اکسیداسیون در سطح آند رخ می‌دهد [29,30]. واکنش (۱):



یون‌های Ti^{4+} در محیط الکترولیت با OH^- و O^{2-} واکنش می‌دهند و ابتدا ترکیب $Ti(OH)_4$ را تشکیل می‌دهند که در ادامه به TiO_2 تبدیل می‌شود [29]. واکنش (۲)، (۳) و (۴):



واکنش‌های (۲)، (۳) و (۴) فرایند اکسیداسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی را نشان داده است. همچنین در این حین در سطح کاتد نیز، تصاعد هیدروژن رخ می‌دهد [24,29]. واکنش (۵):



از مجموع واکنش‌های بالا می‌توان واکنش کلی فرایند تشکیل دی‌اکسیدتیتانیوم را به صورت زیر نشان داد [29]. واکنش (۶):



علاوه بر اثر میدان الکتریکی ناشی از ولتاژ، یون‌های فلوراید

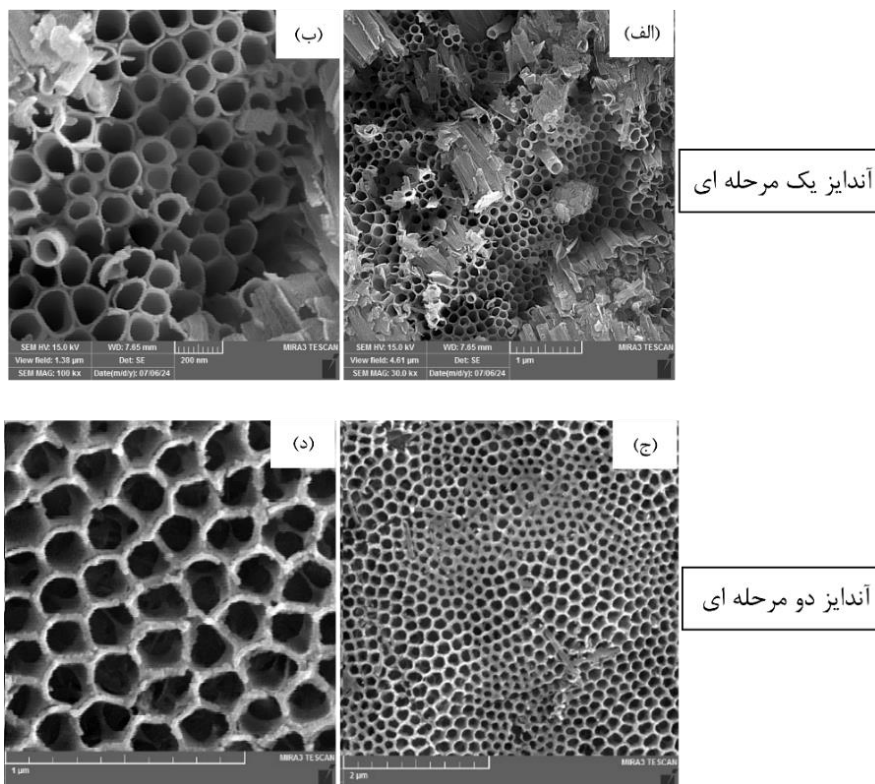
پوشش‌هایی با نانولوله‌های بسیار منظم، هم‌جهت، و دارای قابلیت عملکردی بهبود یافته تولید کند که برای کاربردهای زیست‌سازگاری، سطوح کاشتنی، بهبود چسبندگی بیومولکول‌ها، فوتوکاتالیز و حسگرهای زیستی بسیار مطلوب خواهد بود.

علاوه بر بررسی سطح، به منظور ارزیابی دقیق‌تر ساختار نانولوله‌ها و تعیین کیفیت رشد آن‌ها، تصویربرداری از مقطع جانبی (cross-section) نیز انجام شد. تصاویر ثبت شده در شکل (۴) نشان دهنده تفاوت آشکار در مورفولوژی نانولوله‌های تشکیل شده در دو فرایند متفاوت آندایزینگ هستند. شکل (۴) قسمت (الف) مقطع جانبی پوشش حاصل از فرایند آندایز یک مرحله‌ای را نمایش می‌دهد، در حالی که شکل (۴) قسمت (ب) مربوط به نمونه‌ای است که تحت فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای تهیه شده است. با مقایسه این دو تصویر کاملاً مشهود است که در نمونه حاصل از آندایز یک مرحله‌ای، نانولوله‌ها از نظر ابعاد، طول، تراکم و نظم هندسی، یکنواختی قابل توجهی ندارند. این ناهمگنی ناشی از عدم تکامل مناسب لایه اکسیدی اولیه و نبود فرصت کافی برای حذف نانوالگوهای سطحی تشکیل شده در لحظات ابتدایی فرایند است. به همین دلیل، رشد لوله‌ها در ادامه فرایند با سرعت‌های متفاوتی انجام گرفته و مورفولوژی نسبتاً نامنظم و غیر ستونی ایجاد شده است. در مقابل، در نمونه آندایز شده به وسیله فرایند دومرحله‌ای، ساختار نانولوله‌ها بلندتر، یکنواخت‌تر و دارای آرایش منظم و همراستا است. این نظم ساختاری ناشی از مرحله اول آندایز است که موجب تشکیل لایه اولیه با الگوی مناسب حفره‌ها شده است و در مرحله دوم، این الگو به صورت کنترل شده و پیوسته توسعه یافته است و به رشد یکنواخت و همزمان نانولوله‌ها منجر شده است. در نتیجه، می‌توان گفت که فرایند دومرحله‌ای با فراهم آوردن شرایط تعادلی‌تر برای حل شدن و رشد مجدد اکسید، باعث تولید نانولوله‌هایی منظم، با سطح مقطع کاملاً عمودی و طول بیشتر می‌شود. افزون بر این، طبق نتایج نرم‌افزار Image J بر روی شکل‌های (۳) و (۴)، اندازه طول نانولوله‌ها (Length of Nanotubes) پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با 9.1 ± 0.24 میکرون و اندازه قطر آن‌ها (Diameter of Nanotubes) برابر با 0.25 ± 0.006 میکرومتر است. بنابراین، طراحی صحیح فرایند آندایز در قالب یک روش دومرحله‌ای، نقش مهمی در بهبود کیفیت، افزایش یکنواختی و

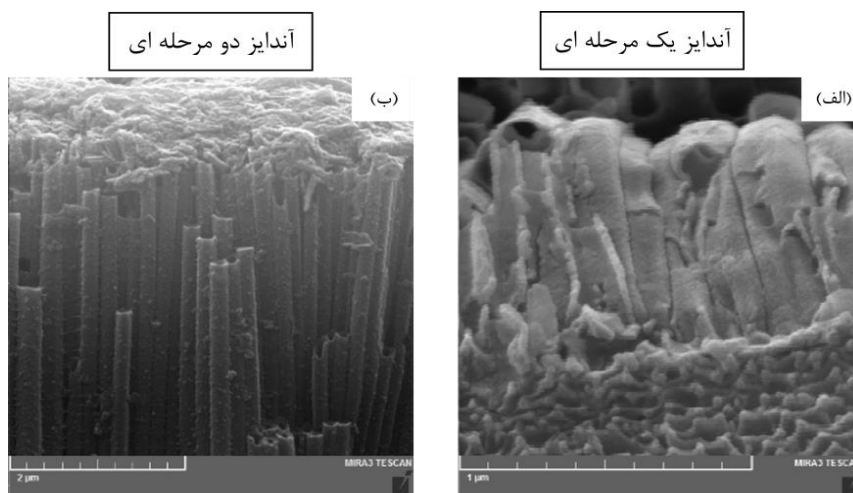
فرایند آندایز یک مرحله‌ای را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، اگر چه فرایند آندایز تک مرحله‌ای قادر به رشد ساختار لوله‌ای شکل بوده و تشکیل نانولوله‌ها به طور کلی با موفقیت انجام شده است، اما آرایش آن‌ها بسیار نامنظم و تصادفی به نظر می‌رسد. این نامنظمی به صورت تغییرات قابل توجه در جهت‌گیری، زاویه قرارگیری و اشکال هندسی لوله‌ها قابل تشخیص است و بیانگر آن است که رشد نانولوله‌ها در غیاب هر گونه الگوی اولیه قابل پیش‌بینی، به صورت خودبه‌خودی و غیر کنترل شده انجام می‌شود. علاوه بر این، در برخی نواحی، به دلیل رشد ناهمزمان و برخورد عرضی نانولوله‌ها طی فرایند توسعه دیواره‌ها، شکستگی موضعی و لب‌پریدگی در لبه‌ها مشاهده شده است. این پدیده معمولاً در پوشش‌های فاقد الگوی اولیه رخ داده و ناشی از عدم تعادل میان نرخ حل شدن و نرخ رشد لایه اکسیدی در سطح زیرلایه است. به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها و دستیابی به ساختارهای منظم‌تر، فرایند آندایز دومرحله‌ای به کار گرفته شد. در این روش، پس از پایان مرحله اول آندایز، پوشش نانولوله‌ای تشکیل شده به وسیله حمام اولتراسونیک جداسازی شد. در اثر این جداسازی، اگر چه دیواره‌ها و بدنه نانولوله‌ها تخریب شدند، اما جای خالی و حفرات اولیه‌ای که محل شروع رشد لوله‌ها بوده‌اند، همچنان به صورت الگوهای منظم و باقی مانده روی سطح زیرلایه حفظ شدند. این الگوی باقی مانده نقش نوعی قالب یا نانوالگو (Nano-Template) را ایفا کرده و مسیر رشد لوله‌ها را برای مرحله دوم تعیین می‌کند. در واقع، الگوهای ناشی از مرحله اول باعث می‌شوند که در مرحله دوم آندایز، تشکیل و رشد نانولوله‌ها به صورت همزمان و از نقاط مشخص و تکرار شونده انجام گیرد. نتیجه این فرایند، ایجاد نظم فضایی قابل توجه، افزایش یکنواختی قطر و طول، و کاهش اختلالات ساختاری در نانولوله‌های TiO_2 است. شکل (۳- ج و د) به وضوح رشد نانولوله‌های حاصل از مرحله دوم آندایز را نشان می‌دهد. مطابق این تصاویر، نانولوله‌ها نه تنها دارای شکل لوله‌ای مشخص و دیواره‌های سالم‌تر هستند، بلکه به صورت کاملاً موازی، همراستا و با چیدمانی منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. این افزایش نظم مورفولوژیکی همچنین نشان دهنده کنترل بهتر تعادل میان انحلال فیزیکی و رشد الکتروشیمیایی اکسید در مرحله دوم است. بنابراین، آندایز دومرحله‌ای به عنوان روشی مؤثر و قابل اعتماد، قادر است

فعالیت فوتوکاتالیستی، زیست‌فعالی و توانایی ایجاد پیوندهای شیمیایی در کاربردهای مهندسی سطح و پزشکی تأثیرگذار است.

جهت‌گیری رشد نانولوله‌های TiO_2 دارد. این نتیجه از دیدگاه کاربردی نیز بسیار مهم است؛ چرا که نظم مورفولوژیکی و افزایش طول نانولوله‌ها مستقیماً بر خواص عملکردی همچون



شکل ۳ (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM از نانولوله‌های تشکیل شده پس از فرایند آندایز یک مرحله‌ای، (ج و د) نانولوله‌های تشکیل شده پس از فرایند آندایز دو مرحله‌ای در دو بزرگ‌نمایی مختلف



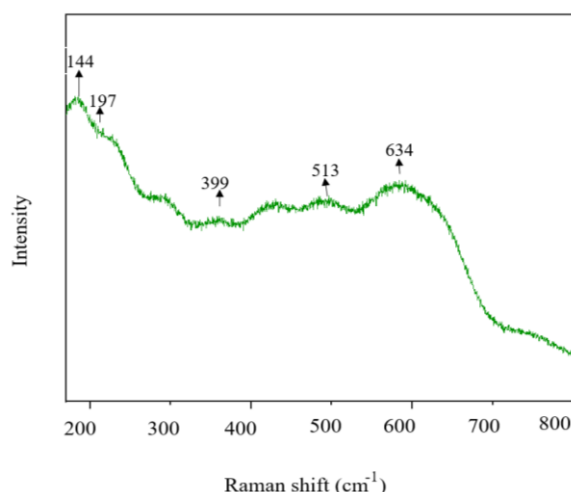
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM از سطح مقطع جانبی نمونه آندایز شده: (الف) یک مرحله‌ای (ب) دو مرحله‌ای

جدول ۲ نتایج آنالیز EDX مربوط به زیرلایه و نمونه‌های آندایزینگ شده

نمونه	درصد وزنی اکسیژن O(wt%)	درصد وزنی تیتانیوم O(wt%)	نسبت درصد وزنی تیتانیوم به اکسیژن Ti/O(wt%)
زیرلایه تیتانیوم	9.27 ± 0.15	90.37 ± 0.15	۰.۱۰۳
پوشش اکسیدی تشکیل شده طی آندایز یک مرحله‌ای	36.83 ± 0.35	63.13 ± 0.25	۰.۵۸۳
پوشش اکسیدی تشکیل شده طی آندایز دو مرحله‌ای	33.60 ± 0.20	66.20 ± 0.20	۰.۵۰۷

بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به کمک آنالیز نیمه‌کمی EDX نیز انجام شد. نتایج حاصل از بررسی یاد شده در جدول (۲) آمده است. همان گونه که قابل مشاهده است، درصد وزنی قابل توجهی از زیرلایه تیتانیوم مربوط به عنصر تیتانیوم است که کاملاً قابل انتظار است. با انجام فرایند پوشش دهی، درصد وزنی تیتانیوم کاهش و درصد وزنی اکسیژن افزایش یافته است که به دلیل تشکیل پوشش اکسیدی است. همچنین مقایسه نتایج حاصل از آنالیز EDX مربوط به نمونه‌های آندایز شده یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای، تفاوت زیادی را نشان نمی‌دهد. با توجه به اینکه نحوه انجام مرحله دوم آندایز مشابه به مرحله اول است و نیز اینکه پوشش مرحله اول، جدا شده و پوشش نهایی، مجدد تشکیل می‌شود، این مشاهده نیز قابل انتظار و توجیه‌پذیر است.

پس از بررسی‌های میکروسکوپی، به منظور شناسایی ساختار فازی و ارزیابی بلورینگی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TiO_2) تشکیل شده روی زیرلایه‌های تیتانیومی، آنیل نشده/ آنیل شده (در صورت وجود)، از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان به دست آمده در شکل (۵) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، حضور اکسید تیتانیوم به طور واضح در نمونه تأیید شده و پیک‌های شاخص فاز آاناتاز در این طیف قابل مشاهده هستند. چندین پیک مشخص با شدت مناسب در نواحی ۱۹۷، ۱۴۴، ۳۹۹، ۵۱۳ و 639cm^{-1} ثبت گردیده‌اند که همگی مربوط به مدهای ارتعاشی فاز آاناتاز TiO_2 هستند و با داده‌های گزارش شده در منابع معتبر مطابقت کامل دارند. پیک غالب در حوالی 144cm^{-1} که به عنوان مشخصه اصلی ارتعاشی فاز آاناتاز شناخته می‌شود، دارای شدت بالا و پهنای کم است. باریک بودن این پیک نشان دهنده بلورینگی بالا، نظم شبکه‌ای مناسب و کیفیت مطلوب ساختار نانولوله‌ها است. این ویژگی تأیید می‌کند که فرایند آندایز



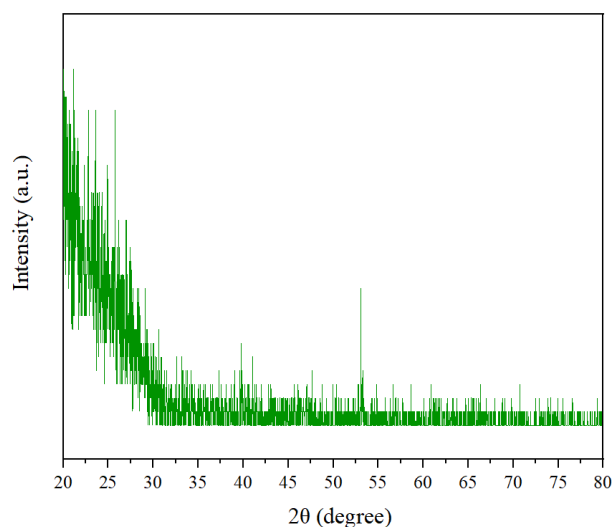
شکل ۵ آنالیز رامان مربوط به نمونه فرآوری شده به کمک فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی دو مرحله‌ای

به منظور شناسایی فازهای موجود در سطح نانولوله‌های اکسید تیتانیوم که به روش آندایزینگ الکتروشیمیایی بر روی بستر

بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به کمک آنالیز نیمه‌کمی EDX نیز انجام شد. نتایج حاصل از بررسی یاد شده در جدول (۲) آمده است. همان گونه که قابل مشاهده است، درصد وزنی قابل توجهی از زیرلایه تیتانیوم مربوط به عنصر تیتانیوم است که کاملاً قابل انتظار است. با انجام فرایند پوشش دهی، درصد وزنی تیتانیوم کاهش و درصد وزنی اکسیژن افزایش یافته است که به دلیل تشکیل پوشش اکسیدی است. همچنین مقایسه نتایج حاصل از آنالیز EDX مربوط به نمونه‌های آندایز شده یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای، تفاوت زیادی را نشان نمی‌دهد. با توجه به اینکه نحوه انجام مرحله دوم آندایز مشابه به مرحله اول است و نیز اینکه پوشش مرحله اول، جدا شده و پوشش نهایی، مجدد تشکیل می‌شود، این مشاهده نیز قابل انتظار و توجیه‌پذیر است.

پس از بررسی‌های میکروسکوپی، به منظور شناسایی ساختار فازی و ارزیابی بلورینگی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TiO_2) تشکیل شده روی زیرلایه‌های تیتانیومی، آنیل نشده/ آنیل شده (در صورت وجود)، از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان به دست آمده در شکل (۵) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، حضور اکسید تیتانیوم به طور واضح در نمونه تأیید شده و پیک‌های شاخص فاز آاناتاز در این طیف قابل مشاهده هستند. چندین پیک مشخص با شدت مناسب در نواحی ۱۹۷، ۱۴۴، ۳۹۹، ۵۱۳ و 639cm^{-1} ثبت گردیده‌اند که همگی مربوط به مدهای ارتعاشی فاز آاناتاز TiO_2 هستند و با داده‌های گزارش شده در منابع معتبر مطابقت کامل دارند. پیک غالب در حوالی 144cm^{-1} که به عنوان مشخصه اصلی ارتعاشی فاز آاناتاز شناخته می‌شود، دارای شدت بالا و پهنای کم است. باریک بودن این پیک نشان دهنده بلورینگی بالا، نظم شبکه‌ای مناسب و کیفیت مطلوب ساختار نانولوله‌ها است. این ویژگی تأیید می‌کند که فرایند آندایز

الکترولیت کاملاً مورد انتظار است. با این حال، شدت پایین پیک‌ها و پهنای زیاد آن‌ها نشان از بلورینگی ناقص دارد که در بسیاری از نانولوله‌های TiO_2 آندایز شده بدون عملیات حرارتی مشاهده می‌شود. در چنین شرایطی معمولاً ساختار نهایی در مرز بین آمورف و کریستالی قرار دارد. حضور پیک‌های مربوط به فلز تیتانیوم نیز مؤید نفوذپذیری نسبی روش GIXRD به لایه‌های زیرین و ساختار چندلایه نانولوله‌ها است.



شکل ۶ نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس (Grazing XRD) مربوط به نمونه آندایز دومرحله‌ای شده

به منظور بررسی تأثیر فرایند آندایز الکتروشیمیایی روی زیرلایه تیتانیوم آنالیز زاویه تماس (Contact Angle) انجام گرفت. اطلاع از خواص فیزیکی سطح آندایز شده به ویژه میزان آب‌دوستی یا آب‌گریزی آن برای کاربردهایی از جمله پوشش‌دهی ایمپلنت‌های تیتانیومی در زمینه پزشکی ضروری است [26]. بدین منظور دو نمونه مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه اول مربوط به زیرلایه تیتانیومی است که فرایند آندایز الکتروشیمیایی روی آن انجام نشده و نمونه دوم، نمونه‌ای است که تحت آندایز دومرحله‌ای قرار گرفته است. شکل (۷ - الف و ب) تصاویر مربوط به آنالیز زاویه تماس دو نمونه یاد شده را نشان می‌دهد. همان گونه که از مقایسه نتایج حاصل برای دو نمونه قابل مشاهده است، زبری نانومقیاس، تخلخل مناسب و ساختار نانومتخلخل یکنواختی که در فرایند آندایز دومرحله‌ای ایجاد شده، به شکل قابل توجهی زاویه تماس را از 98 ± 0.5 به 60 ± 2 درجه کاهش

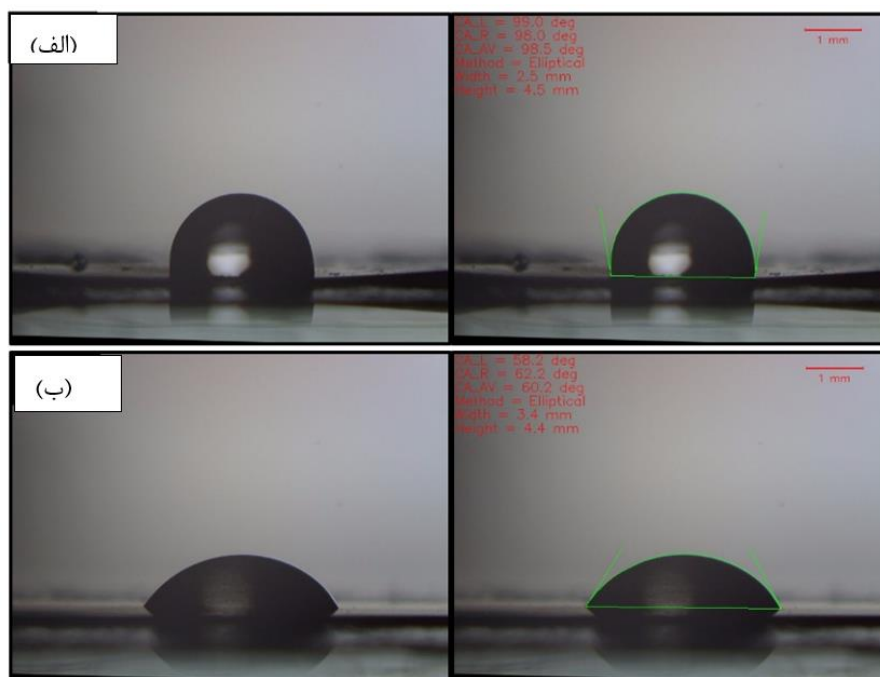
فلزی تیتانیوم تهیه شده‌اند، آنالیز پراش پرتو ایکس به روش Grazing انجام گرفت. زاویه تابش کم به منظور بررسی دقیق‌تر لایه‌های سطحی و نانوساختارهای تشکیل شده به کار گرفته شد. شکل (۶) نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه آندایز شده دومرحله‌ای را نشان می‌دهد. در الگوی پراش، یک پیک نسبتاً پهن و کم‌شدت در زاویه 2θ برابر با 25.3° درجه مشاهده گردید که با صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم تطابق دارد و با کارت استاندارد PDF# 21-1272 هم‌خوانی کامل دارد. پهنای زیاد این پیک نشانه‌ای از اندازه بسیار کوچک بلورک‌ها (nanocrystallites) و کاهش درجه بلورینگی در لایه اکسیدی است. چنین پهن‌شدگی‌هایی معمولاً حاصل رشد محدود بلورها در حین آندایز، حضور تنش‌های شبکه‌ای و وجود مرزدانه‌های نانومتری در ساختار نانولوله‌ها است. در برخی موارد، این پهن‌شدگی می‌تواند ناشی از ایجاد نانولایه‌های آمورف - کریستالی در مرز داخلی و خارجی نانولوله‌ها باشد که در نمونه حاضر نیز قابل برداشت است. در بازه 10° تا 30° درجه، حضور پیک‌های کم‌شدت و نسبتاً نامنظم مشاهده می‌شود که به طور معمول به فازهای با کریستالینیتی پایین یا پراکندگی‌های سطحی شبه‌آمورف نسبت داده می‌شود. این ویژگی از نظر ساختاری بیانگر آن است که نانولوله‌های TiO_2 تشکیل شده در فرایند آندایز دومرحله‌ای، گرچه نسبت به حالت آمورف کامل پیشرفت ساختاری داشته‌اند، اما همچنان در مرحله‌ای بین «آمورف پایدار» و «بلورینگی کامل» قرار دارند.

افزون بر پیک آناتاز، یک پیک کم‌شدت در حدود 35.3° درجه نیز مشاهده شد که با صفحه (۱۰۰) فلز تیتانیوم مطابقت دارد و با کارت استاندارد PDF# 44-1294 برای فلزی Ti همخوانی دارد. حضور چنین پیکی در داده‌های GIXRD می‌تواند به چند دلیل باشد. دلیل اول اینکه نفوذ پرتو X به لایه‌های زیرین در نقاطی که ضخامت لایه اکسیدی کمتر است. وجود فلزی Ti در زیرساخت نانولوله‌ها به دلیل ماهیت فرایند آندایز و اتصال مستقیم نانولوله‌ها به بستر که در آنالیز اثرگذار است. افزون بر این، شفافیت نسبی لایه TiO_2 نانومتری نسبت به پرتو X در زوایای کم نیز از دیگر دلایل محسوب می‌گردد. به طور کلی، نتایج XRD نشان می‌دهد که نانولوله‌های TiO_2 به صورت نانوبلوری با فاز غالب آناتاز شکل گرفته‌اند. تشکیل فاز آناتاز در آندایزینگ دومرحله‌ای با توجه به ولتاژ اعمالی، زمان فرایند و شرایط

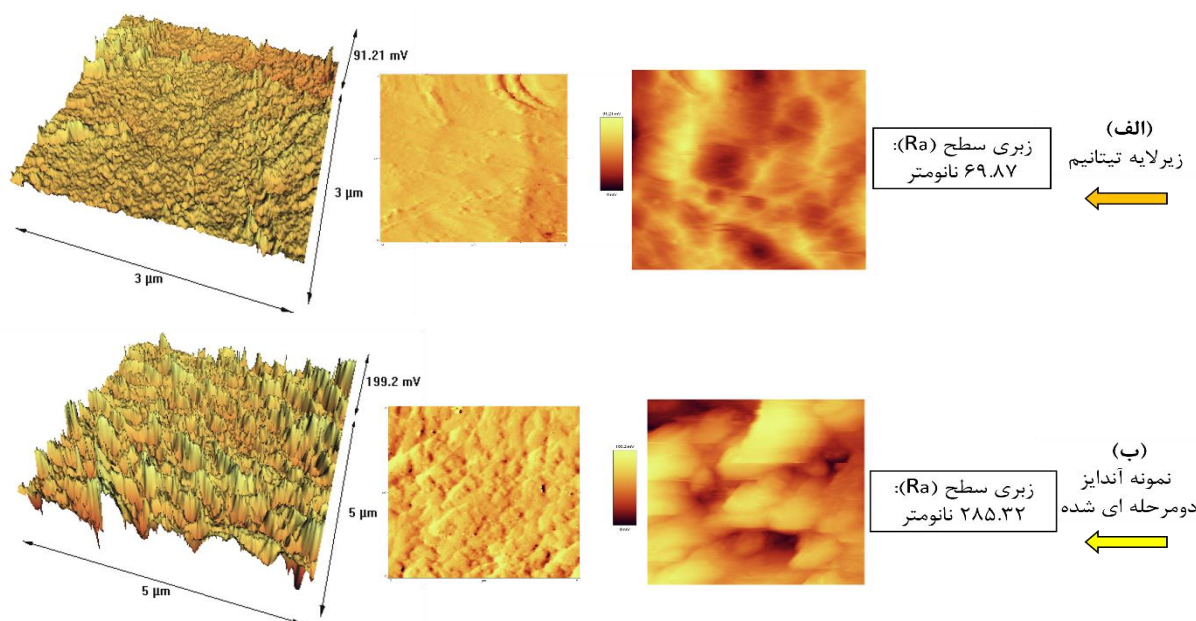
دومرحله‌ای انجام شده، آمده است. بررسی نتایج حاصل نشان می‌دهد که انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی به میزان قابل توجهی میزان زبری سطحی را افزایش داده است. این پدیده با نتایج حاصل از آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس دو سطح مذکور نیز کاملاً همپوشانی و تطابق دارد. افزایش میزان زبری سطح از $4,1 \pm 69,8$ نانومتر به $12,5 \pm 285,3$ نانومتر طی انجام آندایز الکتروشیمیایی، دلیلی بر افزایش میزان آب‌دوستی سطح پوشانده شده توسط نانولوله‌های اکسیدی نیز هست. طبق نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپی به کمک میکروسکوپ AFM، درصد افزایش زبری سطح زیرلایه تیتانیم پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با $308,36$ درصد است که برای کاربردهای گوناگون از جمله استفاده از ساختار یاد شده در ایمپلنت‌های پزشکی بسیار قابل توجه است. افزایش زبری سطح در کاربرد یاد شده می‌تواند سبب بهبود فعالیت‌های بیولوژیکی از جمله چسبندگی سلولی گردد.

داده و بیش‌ترین آب‌دوستی را در نتایج تست زاویه تماس به وجود آورده است. در واقع زاویه تماس به میزان $38,78$ درصد کاهش یافته که می‌تواند معیار مطلوبی برای افزایش میزان آب‌دوستی سطح پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای اطلاق شود. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی، با تغییر مورفولوژی سطح و کنترل نانوزبری، تأثیر قابل توجهی بر رفتار ترشوندگی سطح دارد. به طوری که می‌توان گفت فرایند آندایز دومرحله‌ای شرایطی بهینه برای ایجاد سطحی آب‌دوست روی سطح تیتانیم ایجاد کرده است. نتایج حاصل برای طراحی سطوحی با خواص ترشوندگی قابل کنترل در زمینه مهندسی سطوح و نیز زیست‌پزشکی از اهمیت بالایی برخوردار است [28-35].

به منظور تخمین میزان زبری سطحی، آنالیز میکروسکوپی AFM نیز انجام شد. در شکل (۸ - الف و ب) تصاویر آنالیز یاد شده از زیرلایه تیتانیم خالص و نمونه‌ای که تحت فرایند آندایز



شکل ۷ تصاویر حاصل از آنالیز زاویه تماس (Contact Angle): (الف) زیرلایه تیتانیم (ب) نمونه پوشش‌دهی شده طی فرایند آندایز دومرحله‌ای



شکل ۸. نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ AFM: (الف) زیرلایه تیتانیمی، (ب) نمونه پوشش‌دهی شده طی فرایند آندایز دومرحله‌ای

درصد افزایش زبری سطح زیرلایه تیتانیم پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با ۳۰۸,۳۶ درصد است که برای کاربردهای گوناگون از جمله استفاده از ساختار یاد شده در ایمپلنت‌های پزشکی بسیار قابل توجه است. افزایش زبری سطح در کاربرد یاد شده می‌تواند سبب بهبود فعالیت‌های بیولوژیکی از جمله چسبندگی سلولی گردد.

۵. نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس نیز نشان داد که زاویه تماس قطره آب پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای به میزان ۳۸,۷۸ درصد کاهش یافته که می‌تواند معیار مطلوبی برای افزایش میزان آب‌دوستی سطح اطلاق شود.

۶. به عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان ادعا کرد که آندایز دومرحله‌ای می‌تواند به عنوان یک فرایند کلیدی در مهندسی سطح زیرلایه‌های تیتانیمی به ویژه برای اصلاح سطح ایمپلنت‌های پزشکی تیتانیمی استفاده گردد.

پیشنهادات

در راستای گسترش نتایج این پژوهش، انجام مطالعات آینده می‌تواند بر بررسی اثر پارامترهای فرایند آندایز دومرحله‌ای از جمله ولتاژ، زمان، نوع الکترولیت و دمای فرایند بر ابعاد، مورفولوژی و میزان بلورینگی نانولوله‌ها متمرکز شود. علاوه بر این، انجام عملیات حرارتی پس از آندایز و مطالعه تغییرات

جمع‌بندی

۱. در پژوهش حاضر، نانولوله‌های اکسید تیتانیم روی زیرلایه فلزی تیتانیم به روش آندایز الکتروشیمیایی پوشش‌دهی شد. هدف از انجام پژوهش حاضر، بررسی تأثیر آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های اکسید تیتانیم بود.

۲. نتایج حاصل از آنالیز رامان پوشش ایجاد شده، پیک‌های مشخصه فاز آناتاز را نشان داد که حاکی از نظم شبکه‌ای مناسب در ساختار نانولوله‌ها است. آنالیز فازبندی پراش پرتو ایکس (XRD) نیز اثبات کرد که نانولوله‌های TiO_2 به صورت نانوبلورهای اولیه با فاز غالب آناتاز تشکیل شده‌اند.

۳. مشاهدات میکروسکوپی انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نشان داد که انجام فرایند آندایز دومرحله‌ای در مقایسه با یک‌مرحله‌ای، به میزان قابل توجهی نظم ریزساختاری را افزایش داده است. بدین معنا که نانولوله‌های کاملاً موازی و منظم در مقایسه با انجام تنها یک مرحله از فرایند آندایز ایجاد شده است. افزون بر این، طبق نتایج نرم‌افزار ImageJ، اندازه طول نانولوله‌ها پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با 9.1 ± 0.24 میکرون و اندازه قطر آن‌ها برابر با 0.25 ± 0.06 میکرومتر است.

۴. طبق بررسی‌های انجام شده توسط آنالیز میکروسکوپی AFM،

شیمیایی ساختار نانوکامپوزیتی نیز در تحقیقات آینده مد نظر قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله، گروه نویسندگان مراتب سپاس خود را از تمامی اساتید، همکاران و نهادهای همکار که در انجام این پژوهش یاریرسان بودند، ابراز می‌دارد.

ساختاری و فازی نانولوله‌ها می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره پایداری حرارتی و رفتار بلورینگی آن‌ها ارائه دهد. بررسی خواص عملکردی همچون رفتار خوردگی، زیست‌سازگاری، رهایش دارو، و توانایی چسبندگی سلولی نیز از جمله موضوعات کاربردی است که می‌تواند مسیرهای جدیدی را برای توسعه سطوح تیتانیومی اصلاح شده با نانولوله‌های TiO_2 فراهم سازد. همچنین پیشنهاد می‌شود که ترکیب‌سازی نانولوله‌ها با نانوذرات فلزی یا اکسیدی و ارزیابی تأثیر آن‌ها بر عملکرد مکانیکی و

مراجع

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [2] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, et al., "TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.03.001>
- [3] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: synthesis and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [4] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [5] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5000891>
- [6] G. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of various crystalline TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 438–444, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp0269009>
- [7] A. Ghicov and P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotube arrays: synthesis and applications," *Chemical Communications*, vol. 20, pp. 2791–2808, 2009. <https://doi.org/10.1039/b822556h>
- [8] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp9938823>
- [9] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and A. Ghicov, "Self-organized nanotubular oxide layers on Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 18–19, pp. 3679–3684, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.019>
- [10] K. C. Popat, L. Leoni, C. A. Grimes, and T. A. Desai, "Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells," *Biomaterials*, vol. 28, no. 21, pp. 3188–3197, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.003>
- [11] Y. Yang, Y. Chen, and L. Shi, "Titanium dioxide nanotubes as selective photocatalysts for oxidative degradation of

- organic pollutants,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 487–493, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp9092106>
- [12] Y. Choi, H. Yang, and Y. Kim, “Effect of electrolyte composition on the formation of self-organized TiO₂ nanotube arrays via anodization,” *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 250–257, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.004>
- [13] Z. Huang, N. Geyer, and P. Werner, “TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [14] K. Shankar, D. Bera, and H. Y. Kim, “Growth and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by single-step and two-step anodization,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, no. 2–3, pp. 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>
- [15] H. Masuda and K. Fukuda, “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina,” *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [16] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, et al., “Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4135–4139, 2008. <https://doi.org/10.1002/adma.200801308>
- [17] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, “Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts,” *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 300–304, 2007. <https://doi.org/10.1002/sml.200600574>
- [18] Das, S. Dasgupta, and R. Maric, “Characterization and properties of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by one-step and two-step anodization processes,” *Electrochimica Acta*, vol. 245, pp. 473–485, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.019>
- [19] P. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, “Toward solar fuels: photocatalytic hydrogen generation using titania nanotube arrays,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1279, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn901525r>
- [20] H. Tsuchiya, A. Ghicov, and J. M. Macak, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 429, nos. 4–6, pp. 606–610, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.014>
- [21] H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, “Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 6, pp. 851–853, 1999. <https://doi.org/10.1063/1.123507>
- [22] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, “High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 14, pp. 2100–2102, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200462132>
- [23] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and A. Ghicov, “Self-organized titanium oxide nanotube arrays as highly efficient photocatalysts,” *Small*, vol. 1, no. 8–9, pp. 1088–1092, 2005. <https://doi.org/10.1002/sml.200500100>
- [24] Z. Zhang, W. Shen, and W. Chu, “Photocatalytic activity and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 9, pp. 5443–5450, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp211344k>
- [25] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, “TiO₂ nanotubes: synthesis and applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>

- [26] K. C. Popat, M. L. Eltgroth, T. J. LaTempa, et al., "Titania nanotubes: A novel platform for drug-eluting coatings for medical implants?," *Small*, vol. 3, no. 11, pp. 1878–1881, 2007. <https://doi.org/10.1002/sml.200700261>
- [27] C. M. Taylor, D. Mattia, and J. Wenk, "Photocatalytic immobilised TiO₂ nanostructures via fluoride-free anodization," *Environmental Chemistry Engineering*, vol. 8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103876>
- [28] M. Sarraf, E. Rezvani Ghomi, S. Alipour, et al., "A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications," *Bio-Design and Manufacturing*, vol. 5, pp. 1–23, 2022. <https://doi.org/10.1007/s42242-021-00170-2>
- [29] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, and R. Stevens, "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 74, pp. 377–406, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
- [30] X. Zhou, N. T. Nguyen, S. Özkan, and P. Schmuki, "Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur—A mini review," *Electrochemistry Communications*, vol. 46, pp. 157–161, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.003>
- [31] C. Adán, J. Marugán, and E. Sánchez, "Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube array electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 546–553, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.092>
- [32] P. Nakpan and A. Aeimbhu, "Fabrication of titanium dioxide nanotubes by difference the anodization voltage and time," *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, pp. 1834–1838, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.682>
- [33] V. Sivaprakash and R. Narayanan, "Synthesis of TiO₂ nanotubes via electrochemical anodization with different water content," *Materials Today: Proceedings*, vol. 33, pp. 3206–3210, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.514>
- [34] V. Galstyan, A. Vomiero, and E. Comini, "TiO₂ nanotubular and nanoporous arrays by electrochemical anodization on different substrates," *RSC Advances*, vol. 1, pp. 1038–1046, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1ra00413a>
- [35] S. Berger, J. Kunze, and P. Schmuki, "Influence of water content on the growth of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. E18–E23, 2010. <https://doi.org/10.1149/1.3254167>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Effect of Annealing Temperature and Time on the Magnetic Behavior of Nd-Fe-B Alloy Ribbons Produced by Melt Spinning Method

Research Article

Ghader Ahmadpour¹ , Farzad Nasirpour²

 10.22067/jmme.2026.97524.1242

Abstract: This study investigates the effect of annealing temperature and time on the structural and magnetic properties of melt-spun Nd-Fe-B alloy ribbons. Annealing was carried out at 550 °C for 30 min, while heat treatments at 650 °C and 700 °C were performed for 30, 60, and 90 min. Phase evolution, microstructure, and magnetic behavior were characterized using XRD, FE-SEM, EDS, DSC, and VSM analyses. The as-spun ribbons exhibited an amorphous structure with weak magnetic properties. Annealing at 650 °C led to the formation of the hard magnetic Nd₂Fe₁₄B phase and promoted the development of a uniform nanocrystalline structure. The best magnetic performance was obtained at 650 °C for 90 minutes, where the coercivity reached 8710 Oe, and the squareness ratio was 0.781. In contrast, annealing at 700 °C resulted in the formation of soft magnetic phases and significant grain coarsening, which reduced the magnetic performance. These results indicate that annealing at 650 °C for 90 minutes provides the most suitable condition for obtaining a stable nanocrystalline structure and improved magnetic properties in Nd-Fe-B alloy ribbons.

Keywords: Annealing treatment, Magnetic properties, Melt-spun ribbons, Microstructure, Nd₂Fe₁₄B phase, Nd-Fe-B alloy

1- Introduction

Nd-Fe-B permanent magnets owe their strong performance to the tetragonal Nd₂Fe₁₄B phase, whose magnetic behavior is highly sensitive to microstructure [1], [2], [3]. Melt spinning is an effective technique for producing amorphous ribbons that can transform into fine nanocrystalline structures through controlled annealing. When grain sizes remain in the nanoscale range, coercivity and remanence improve due to restricted domain wall motion and strong grain boundary pinning [4].

Heat treatment, therefore, plays a central role in optimizing these magnets. Proper annealing stabilizes the Nd rich boundary phase and promotes full formation of Nd₂Fe₁₄B [6], while excessive temperatures can cause

grain coarsening and create soft magnetic phases such as α Fe, which degrade performance [5], [6], [7]. Despite previous research, a clear understanding of how both annealing temperature and time jointly affect crystallization and magnetic behavior is still incomplete.

In this study, melt spun Nd₁₅Fe₇₇B₈ ribbons were annealed at 550, 650, and 700 °C for 30, 60, and 90 min. Using DSC, XRD, FE SEM, EDS, mapping, and VSM analyses, we identify how microstructure evolves at each condition and determine the heat treatment window that preserves the nanocrystalline structure and maximizes magnetic performance.

2- Method

An Nd-Fe-B alloy with the nominal composition Nd₁₅Fe₇₇B₈ (99.5% purity) was prepared and melt spun to produce amorphous ribbons. The alloy was melted in an induction furnace under high purity argon and rapidly quenched onto a 25 cm copper wheel rotating at 25 m/s. The melt spinning chamber operated at 5–10 mbar, and the ejection pressure was 450 mbar. This rapid solidification ($\sim 10^6$ K/s) produced uniform amorphous ribbons.

To avoid oxidation, all heat treatments were carried out in a quartz tube furnace under 99.999% pure argon. The ribbons were annealed at 550, 650, and 700 °C for 30, 60, and 90 minutes, using a heating rate of 10 °C/min, followed by furnace cooling.

3- Results and Discussion

The phase evolution of melt-spun Nd-Fe-B ribbons was investigated by X-ray diffraction after annealing at 650 °C and 700 °C for different durations, as shown in Fig. 1 and Fig. 2.

* Manuscript received February 15, 2026, Revised March 08, 2026, Accepted May 09, 2026.

¹ Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.
Email: ghader.ahmadpour@birjandut.ac.ir

² Professor, Department of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

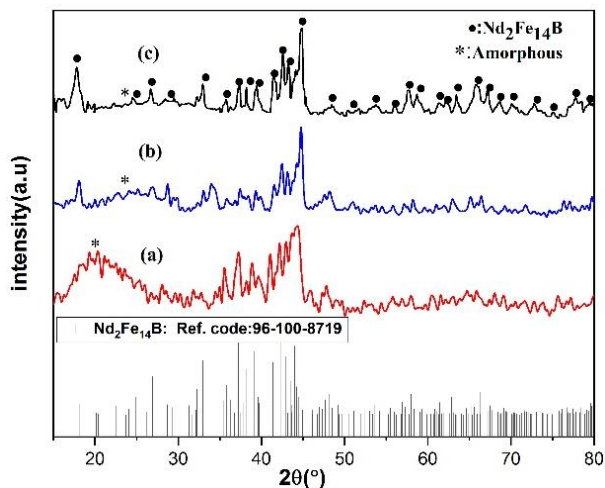


Fig 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the Nd–Fe–B melt-spun ribbons annealed at 650 °C for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min

At 650 °C, the XRD patterns in Fig. 1(a–c) clearly demonstrate the progressive crystallization of the hard magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase from the initially amorphous structure [6], [8], [9]. After 30 minutes of annealing (Fig. 1a), weak diffraction peaks corresponding to tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($P4_2/mnm$) appear,

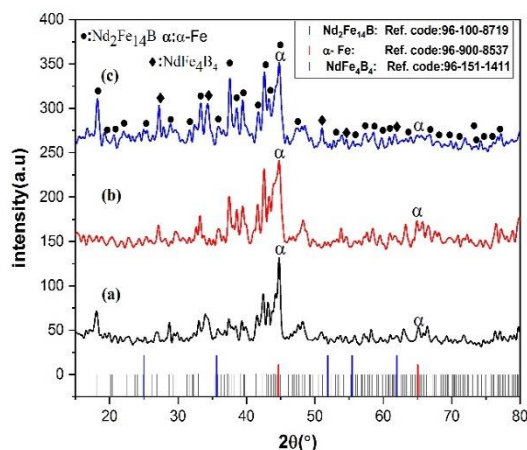


Fig 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the Nd–Fe–B melt-spun ribbons annealed at 700 °C for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min

indicating the onset of crystallization within a partially amorphous matrix [2]. Increasing the annealing time to 60 and 90 minutes (Fig. 1b, c) leads to a significant increase in peak intensity and a reduction in peak broadening, confirming improved crystallinity and grain growth [5], [4]. Importantly, no secondary phases such as $\alpha\text{-Fe}$ are detected even after 90 minutes, indicating that annealing at 650 °C results in the formation of a nearly single-phase nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ structure. These observations are consistent with the DSC results, where exothermic peaks at ~ 535 °C and ~ 640 °C correspond to $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ formation and its transformation to $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, respectively [8], [9].

In contrast, annealing at 700 °C induces significant structural changes. Even after 30 min, diffraction peaks of soft magnetic $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{Im}3m$) appear alongside $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [6], [7]. With longer times, $\alpha\text{-Fe}$ intensities increase, peaks sharpen, and secondary NdFe_4B_4 appears after 90 min, indicating phase decomposition at elevated temperatures [8].

Thus, 650 °C is identified as the optimal temperature for producing single-phase nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ without phase degradation.

The microstructural evolution of the Nd–Fe–B ribbons after annealing at different temperatures was examined using FE-SEM, as shown in Figures 3 and 4. At 650 °C (Figure 3), the fractured cross-section images reveal the gradual development of a uniform nanocrystalline structure. After 30 minutes (Figures 3(a,b)), the microstructure still contains a partially amorphous matrix with the initial formation of nanosized $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains, having an average size of about 90 nm. With increasing annealing time to 60 minutes (Figure 3c), grain growth becomes more evident and the grain boundaries appear clearer, while the average grain size increases to approximately 104 nm [2], [4].

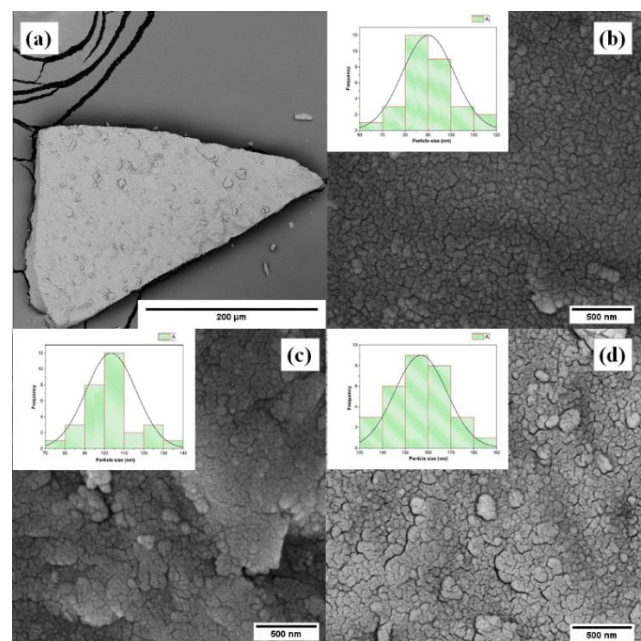


Fig 3. FE- SEM fracture- surface micrographs of the Nd–Fe–B melt- spun ribbons annealed at 650 °C for (a and b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 90 min

After 90 minutes (Figure 3(d)), a relatively homogeneous nanocrystalline structure is formed with an average grain size of about 156 nm. No abnormal grain growth or phase segregation is observed, indicating a stable nanostructure consistent with the single-phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ formation confirmed by XRD.

In contrast, the FE-SEM images of samples annealed at 700 °C (Figure 4) show significant grain coarsening and microstructural instability. After 30 minutes (Figure 4(b)), the average grain size increases to about 175 nm, and the presence of brighter regions suggests the

onset of phase segregation and possible formation of α -Fe, which is consistent with the XRD results (Figure 2(a)). With further annealing for 60 minutes (Figure 4c), abnormal grain growth becomes more pronounced, with some grains exceeding 250 nm. After 90 minutes (Figure 4(d)), several grains grew beyond 300 nm, resulting in a heterogeneous microstructure with coarse grains and bright regions associated with phase separation [8]. These features are consistent with the formation of α -Fe and NdFe_4B_4 phases detected in the corresponding XRD patterns (Figure 2c). The magnetic behavior of the melt-spun Nd-Fe-B ribbons after annealing at different temperatures and durations was analyzed using VSM measurements, as shown in Figures 5 and 6. At 650 °C (Figure 5), the hysteresis loops exhibit a steady improvement in magnetic hardness with increasing annealing time from 30 to 90 minutes.

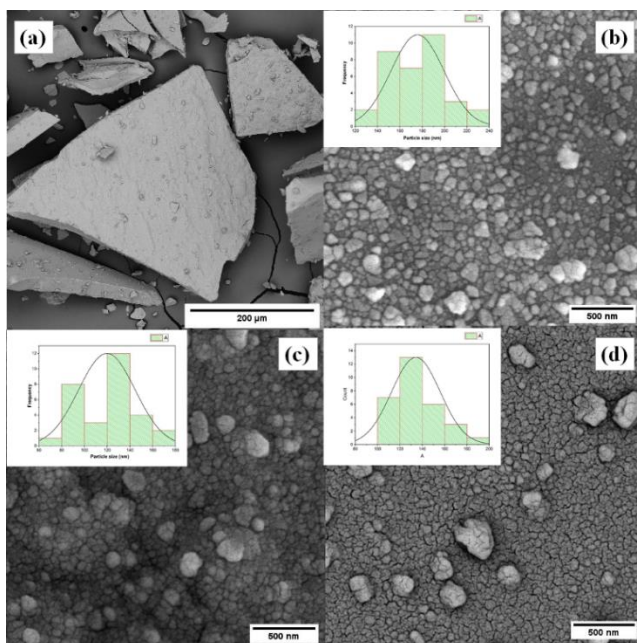


Fig 4. FE- SEM fracture- surface micrographs of the Nd-Fe-B melt- spun ribbons annealed at 700 °C for (a and b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 90 min

After 30 minutes (Figure 5(a)), the sample showed a coercivity (H_c) of about 8150 Oe, saturation magnetization (M_s) $\approx$ 108.8 emu/g, and squareness ratio (M_r/M_s) $\approx$ 0.76, indicating the emergence of nanosized hard-magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains. With longer annealing times (Figures 5(b,c)), the values of H_c and M_r/M_s continued to increase, reaching 8710 Oe and 0.78, respectively, after 90 minutes. The corresponding increase in anisotropy energy ($K \approx 3.67 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ for 90 min) reflects enhanced crystal orientation and magnetic alignment within the nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase [2], [10]. The steady rise in coercivity and squareness ratio confirmed that prolonged annealing at 650 °C promotes optimum grain coupling, single-domain behavior, and magnetic stability [4].

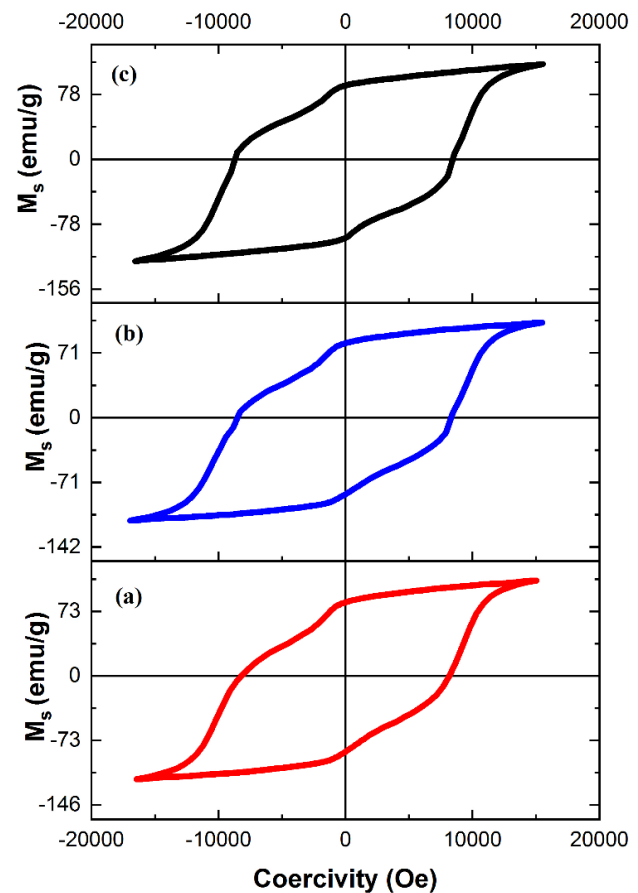


Fig 5. Magnetic hysteresis loops of the Nd-Fe-B melt- spun ribbon annealed at 650 °C for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min

By contrast, samples annealed at 700 °C (Figure 6) exhibit significant variations in magnetic performance due to phase decomposition and grain growth. After 30 minutes (Figure 6(a)), the sample demonstrated high M_s ($\approx$ 126 emu/g) but reduced M_r/M_s ($\approx$ 0.60) and H_c ($\approx$ 6307 Oe), attributed to the presence of soft magnetic α -Fe, as confirmed by XRD (Figure 2(a)). After 60 minutes, coercivity rose moderately ($\approx$ 6529 Oe) and squareness improves ($M_r/M_s \approx$ 0.71), suggesting partial reorganization toward the hard $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase [6], [7]. However, after 90 minutes (Figure 6c), excessive grain growth and the appearance of secondary NdFe_4B_4 phase (see Figure 2c) lead to a sharp decrease in H_c ($\approx$ 4213 Oe) and M_r/M_s ($\approx$ 0.56). These changes indicated structural heterogeneity and weakened exchange coupling between magnetic grains, consistent with the FE-SEM observations [11].

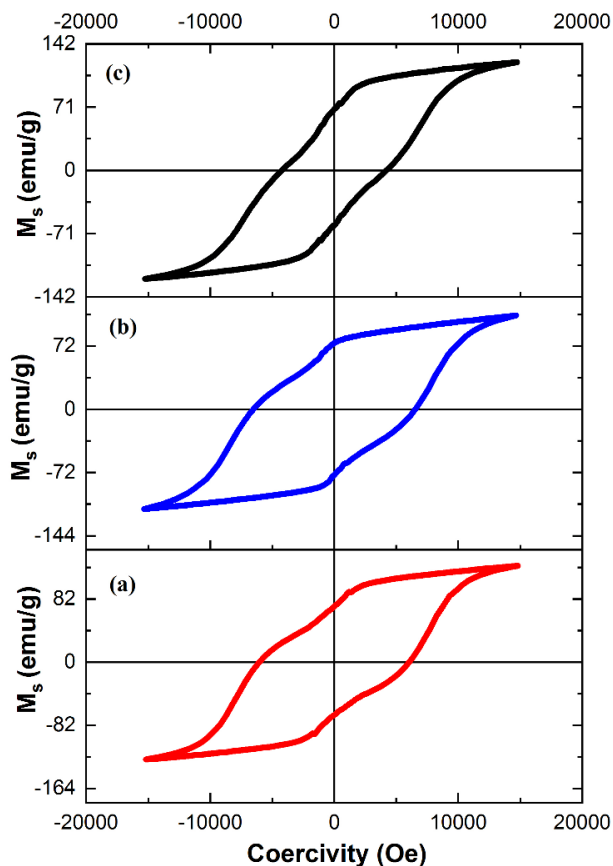


Fig 6. Magnetic hysteresis loops of the Nd-Fe-B melt-spun ribbon annealed at 700 °C for (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 90 min

4- Conclusions

The results of this study demonstrate that the annealing process plays a decisive role in developing the hard-magnetic properties of melt-spun Nd-Fe-B ribbons. Annealing at 650 °C enabled the controlled formation of a uniform nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase, resulting in progressive improvement of coercivity and magnetic squareness with increasing time. The highest performance was achieved after 90 minutes, where optimized grain size and strong exchange coupling produced stable and enhanced magnetic behavior. In contrast, annealing at 700 °C led to excessive grain growth and the emergence of soft magnetic phases such as $\alpha\text{-Fe}$ and NdFe_4B_4 , which substantially reduced coercivity and magnetic stability. Overall, the findings confirm that 650 °C represents the optimal annealing temperature for preserving nanocrystallinity, maximizing coercivity, and ensuring desirable hard-magnetic performance in Nd-Fe-B melt-spun ribbons.

Reference

[1] R. W. McCallum, L. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, and I. E. Anderson, "Practical aspects of modern and future permanent magnets," *Annual Review of Materials Research*, vol. 44, pp. 451–477, 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113457>

[2] L. Liu, Y. Li, J. Wang, L. Liu, M. Bian, H. Zhang, and M. Yue, "Short-time annealing enhancing the magnetic properties and microstructure uniformity of melt-spun (Nd,Pr)-Fe-B ribbons," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 61, pp. 1–4, 2024. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2024.3401002>

[3] A. Shchetinin, P. Aggrey, I. Bordyuzhin, A. Savchenko, M. Gorshenkov, M. Zhelezniy, V. Menushenkov, and P. Mogil'nikov, "Phase formation and magnetic properties of melt spun and annealed Nd-Fe-B based alloys with Ga additions," *Metals*, vol. 9, no. 5, p. 497, 2019. <https://doi.org/10.3390/met9050497>

[4] M. Lostun, M. Grigoraş, L. C. Budeanu, T. Roman, G. Buema, G. Ababei, G. Stoian, and N. Lupu, "Effect of nonmagnetic Hf addition on magnetic properties of melt-spun Misch Metal-Fe-B ribbons," *Crystals*, vol. 14, p. 517, 2024. <https://doi.org/10.3390/cryst14060517>

[5] I. Ahmad, H. A. Davies, and M. Kanwal, "Magnetic properties of (Nd,Pr)-Fe-B nanocomposite over quenched and annealed ribbons," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 3971–3974, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.04.022>

[6] Z. H. Cheng, M. X. Mao, C. L. Yang, Y. D. Zhang, F. S. Li, B. G. Shen, J. X. Zhang, and J. J. Sun, "Effect of heat treatment on the phases of melt-spun NdFeB alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 2981–2985, 1994. <https://doi.org/10.1063/1.357540>

[7] W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, "Effect of post-sinter annealing on coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 1337–1346, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.019>

[8] H. Mayot, O. Isnard, and J.-L. Soubeyroux, "Magnetic properties and synthesis conditions of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ melt-spun alloy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, pp. e477–e480, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.189>

[9] J. Yang, J. Han, H. Tian, L. Zha, X. Zhang, C. S. Kim, D. Liang, W. Yang, S. Liu, and C. Wang, "Structural and magnetic properties of nanocomposite Nd-Fe-B prepared by rapid thermal processing," *Engineering*, vol. 6, pp. 132–140, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.12.008>

[10] S.V. Andreev, M.I. Bartashevich, V.I. Pushkarsky, V.N. Maltsev, L.A. Pamyatnykh, E.N. Tarasov, N.V. Kudrevatykh and T. Goto, "Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets Application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 260, no. 1-2, pp. 196–200, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00127-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00127-8)

[11] S. Singh, A.B. Diraviam, R. Sarkar, A. Haldar and M.R. Muthuvel, "Effect of quenching rate on the structural and hard magnetic properties of Nd-Fe-B melt-spun ribbons," *AIP Advances*, vol. 13, no. 2, p. 025301, 2023. <https://doi.org/10.1063/9.0000524>



اثر دما و زمان عملیات آنیل بر رفتار مغناطیسی نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B تولید شده به روش ذوب‌ریسی*

مقاله پژوهشی

قادر احمدپور^(۱) فرزاد نصیرپوری^(۲)

10.22067/jmme.2026.97524.1242

چکیده در این پژوهش، تأثیر دما و زمان آنیل بر خواص مغناطیسی، ریزساختار و ترکیب فازی نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B تولید شده به روش ذوب‌ریسی بررسی شد. نمونه‌ها در دماهای ۵۵۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آنیل شدند. از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS)، نقشه‌برداری عنصری و مغناطومتر نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد. آنیل در ۶۵۰ درجه با افزایش زمان به ۹۰ دقیقه، منجر به تبلور کامل فاز سخت $Nd_2Fe_{14}B$ با ساختار نانوبلوری گردید. در ۷۰۰ درجه، علاوه بر فاز $Nd_2Fe_{14}B$ فازهای نرم α -Fe و ثانویه $NdFe_4B_4$ نیز ظاهر شدند. تصاویر FE-SEM رشد تدریجی دانه‌ها را با افزایش دما و زمان تأیید کرد. نقشه‌برداری عنصری و EDS توزیع یکنواخت عناصر را در نمونه‌های آنیل شده نشان داد. بیشترین نیروی وادارندگی (۸۷۱۰ Oe) و نسبت مربعی (۰/۷۸۱) در نمونه آنیل شده در ۶۵۰ درجه به مدت ۹۰ دقیقه حاصل شد که ناشی از ساختار نانوبلوری پایدار و قفل‌شدگی مؤثر دیواره‌های حوزه است. در مقابل، آنیل در ۷۰۰ درجه به دلیل رشد بیش از حد دانه‌ها و تشکیل فازهای نرم، موجب کاهش وادارندگی و نسبت مربعی شد. دمای ۶۵۰ درجه و زمان ۹۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه آنیل برای دستیابی به خواص مغناطیسی مطلوب و حفظ ساختار نانوبلوری تعیین شد.

واژه‌های کلیدی آلیاژ Nd-Fe-B، نوارهای ذوب‌ریسی شده، عملیات آنیل، فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، ریزساختار، خواص مغناطیسی.

Effect of Annealing Temperature and Time on The Magnetic Behavior of Nd-Fe-B Alloy Ribbons Produced by Melt Spinning Method

Ghader Ahmadpour

Farzad Nasirpour

Abstract In this study, the effects of annealing temperature and time on the magnetic properties, microstructure, and phase composition of Nd-Fe-B alloy ribbons produced by melt-spinning were investigated. The samples were annealed at temperatures of 550, 650, and 700 °C for durations of 30, 60, and 90 minutes. Characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), elemental mapping, and vibrating sample magnetometry (VSM). Annealing at 650 °C for 90 minutes led to the complete crystallization of the hard magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ phase with a nanocrystalline structure. At 700 °C, in addition to the $Nd_2Fe_{14}B$ phase, soft α -Fe and secondary $NdFe_4B_4$ phases also appeared. FE-SEM images confirmed the gradual grain growth with increasing temperature and time. Elemental mapping and EDS analysis showed a uniform distribution of elements in the annealed samples. The maximum coercivity (8710 Oe) and squareness ratio (0.781) were achieved for the sample annealed at 650 °C for 90 minutes, which is attributed to the stable nanocrystalline structure and effective pinning of domain walls. In contrast, annealing at 700 °C led to a reduction in coercivity and squareness ratio due to excessive grain growth and the formation of soft phases. The annealing condition of 650 °C for 90 minutes was determined as the optimal condition for achieving desirable magnetic properties while preserving the nanocrystalline structure.

Keywords: Nd-Fe-B alloy, Melt-spun ribbons, Annealing treatment, $Nd_2Fe_{14}B$ phase, Microstructure, Magnetic properties

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱۱/۲۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۵/۲/۱۹ می‌باشد.

Email: ghader.ahmadpor@birjandut.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول و استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی بیرجند

(۲) استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی سهند تبریز

مقدمه

آهنربای دائمی Nd-Fe-B، به عنوان نسل سوم آهنرباهای مبتنی بر عناصر خاکی کمیاب، از زمان کشف آن در دهه ۱۹۸۰ به طور گسترده در جامعه مدرن مورد استفاده قرار گرفته است [1]. این ماده به دلیل وادارندگی بالا (Hc)، مغناطش باقی مانده زیاد (Mr)، مغناطش اشباع (Ms) مطلوب و همچنین بالاترین مقدار حاصل ضرب بیشینه انرژی مغناطیسی ((BH)max) در میان تمام آهنرباهای دائمی، به گزینه‌ای ایدئال برای کاربردهای متنوع از جمله وسایل نقلیه الکتریکی، توربین‌های بادی، تجهیزات پزشکی، حسگرها و دستگاه‌های الکترونیکی پیشرفته تبدیل شده است [2,3]. عملکرد برتر این آهنرباها عمدتاً به حضور فاز بلوری تراگونال $B_{2Fe_{14}}$ نسبت داده می‌شود که دارای خواص مغناطیسی ذاتی منحصربه‌فردی همچون مغناطش اشباع بالا، دمای کوری مناسب و میدان ناهمسانگردی مغناطیسی قوی است. هربرست در یک مطالعه مروری تأکید کرده است که خواص مغناطیسی این فاز به شدت به ریزساختار وابسته است. از این رو، روش‌های تولید مانند ذوب‌ریسی و به دنبال آن عملیات حرارتی دقیق، با هدف ایجاد ساختار نانوبلوری، می‌توانند نقش مؤثری در بهبود نیروی وادارندگی و عملکرد نهایی آهنربا ایفا کنند [4,5].

در تولید آهنرباهای Nd-Fe-B، روش‌های مختلفی برای تهیه پیش‌ماده‌های مغناطیسی وجود دارد که مستقیماً بر ریزساختار و عملکرد نهایی این مواد تأثیر می‌گذارند [5,6]. دو روش اصلی شامل ذوب‌ریسی و آسیاکاری مکانیکی هستند. در روش آسیاکاری مکانیکی، شمش‌های Nd-Fe-B از طریق ریخته‌گری تهیه و سپس تحت فرایند خردایش مکانیکی به پودرهای میکرومتری تبدیل می‌شوند که معمولاً برای تولید آهنرباهای تفجوشی شده به کار می‌روند [5]. با وجود بازدهی بالای این روش در تولید آهنرباهای ناهمسانگرد، چالش‌هایی نظیر اکسیداسیون پودرها و دشواری در کنترل یکنواختی اندازه دانه‌ها از محدودیت‌های آن محسوب می‌شود. اندازه دانه‌های فاز مغناطیسی در این روش معمولاً در محدوده چند میکرون قرار دارد که به دلیل کاهش تراکم مرزهای دانه و در نتیجه تضعیف پدیده قفل‌شدگی دیواره‌های حوزه، موجب افت نیروی وادارندگی می‌گردد [5-7].

در مقابل، ذوب‌ریسی (Melt-Spinning) به عنوان یک روش

پیشرفته برای تولید پیش‌ماده‌های نانوبلوری شناخته می‌شود که با ایجاد نرخ سردسازی بسیار بالا (در حدود 10^6 K/s)، امکان تشکیل ساختار بی‌شکل یا نانوبلوری را فراهم می‌آورد [5-7]. نوارهای تولیدی این روش، در صورت بهینه‌سازی شرایط آنیل، دارای اندازه دانه‌های فاز مغناطیسی در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر هستند. این ریزساختار نانومتری با افزایش چگالی مرزهای دانه، موجب محدود شدن حرکت دیواره‌های حوزه و در نتیجه تقویت پدیده قفل‌شدگی مرزدانه‌ای می‌شود که به افزایش چشمگیر نیروی وادارندگی می‌انجامد [7,8]. افزون بر این، کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش نسبت سطح به حجم، برهم‌کنش تبادلی میان دانه‌های مجاور را تقویت می‌کند و بهبود مغناطش باقی مانده را در پی دارد [9]. به دلیل این مزایا، ذوب‌ریسی روشی ایدئال برای تولید آهنرباهای چسبی (Bonded Magnets) و همچنین پیش‌ماده‌های مناسب برای تغییر شکل گرم محسوب می‌شود و به عنوان جایگزینی کارآمد برای آسیاکاری مکانیکی در تولید آهنرباهای نانوبلوری Nd-Fe-B مطرح است [7,8].

برای دستیابی به خواص مغناطیسی بهینه، کنترل دقیق ریزساختار نوارهای Nd-Fe-B ذوب‌ریسی شده ضروری است. تحقیقات پیشین نشان داده‌اند که عملیات آنیل کوتاه‌مدت پس از ذوب‌ریسی می‌تواند با بهبود یکنواختی اندازه دانه‌ها و افزایش پایداری مغناطیسی، نقش کلیدی ایفا کند [8,9]. این فرایند ضمن اصلاح توزیع فازهای مغناطیسی و بهینه‌سازی ضخامت فاز مرزدانه‌ای غنی از Nd، از رشد بی‌رویه برخی دانه‌ها جلوگیری می‌کند. در نتیجه، اعمال یک چرخه حرارتی کنترل شده می‌تواند نیروی وادارندگی و مغناطش باقی مانده را بهبود بخشد و عملکرد نهایی آهنرباهای حاصل از نوارهای ذوب‌ریسی شده را ارتقا دهد [8,10].

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که خواص مغناطیسی نوارهای ذوب‌ریسی شده Nd-Fe-B به شدت تحت تأثیر ترکیب شیمیایی و شرایط عملیات حرارتی قرار دارد [11]. به ویژه، حضور مقدار کافی عنصر Nd در ترکیب اولیه و انجام آنیل در شرایط بهینه، منجر به تبلور کامل فاز مغناطیسی سخت $B_{2Fe_{14}}$ با اندازه دانه کوچک‌تر از قطر بحرانی تک‌دامنه می‌شود که این امر افزایش مغناطش باقی مانده و نیروی وادارندگی را به همراه دارد. در مقابل، کاهش Nd یا افزایش دمای آنیل تا محدوده‌ای که موجب رشد بیش از حد دانه‌ها یا تشکیل فازهای نرمی همچون α -Fe و

شرکت Shenyang Xinchuang Resin Magnetic Materials Co., Ltd. (چین) تهیه شد. ناخالصی‌های موجود در پودر شامل کربن، نیتروژن، اکسیژن و سیلیسیم با مجموع زیر ۰/۳٪ است. ساختار بلوری پودرهای تهیه شده شامل فاز تتراگونال $Nd_2 Fe_{14} B$ است. این پودرها همسانگرد است و برای تولید آهنرباهای چسبیده شده استفاده می‌شوند و نیازی به اعمال میدان مغناطیسی برای جهت‌دهی ذرات ندارند و بنابراین فرایند تولید ساده‌تر و ارزان‌تر است.

این آلیاژ ابتدا در کوره القایی تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد ذوب شد و سپس با استفاده از دستگاه ذوب‌ریسی تحت گاز محافظ (Protective Gas Melt Spinner) مستقر در سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، به نوارهای آلیاژی تبدیل گردید. در این فرایند، مذاب با فشار ۴۵۰ میلی بار از نازل کوارتزی (با زاویه قابل تنظیم بین ۰ تا ۲۰ درجه) بر روی دیسک مسی به قطر ۲۵ سانتی‌متر در حال چرخش با سرعت ۲۵ متر بر ثانیه ریخته شد. دستگاه مذکور مجهز به سیستم خلأ با فشار نهایی ۵ تا ۱۰ میلی‌بار، کویل القایی با قطرهای ۴ و ۷ سانتی‌متر، و منبع تغذیه RF با توان ۱۵ کیلووات و فرکانس ۴۵۰ کیلوهرتز می‌باشد. این شرایط منجر به سرد شدن سریع مذاب و تشکیل نوارهای آلیاژی با ساختار بی‌شکل گردید.

به دلیل واکنش‌پذیری بالای آلیاژ Nd-Fe-B با اکسیژن و تأثیر نامطلوب فازهای اکسیدی بر خواص مغناطیسی، تمامی عملیات‌های حرارتی در کوره تیوبی با محفظه کوارتزی تحت اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد انجام شد. نمونه‌ها در سه دمای ۵۵۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و سه زمان نگهداری ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تحت عملیات آنیل قرار گرفتند. دقت دمایی کوره تیوبی ± 1 بود. برای دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تنها زمان ۳۰ دقیقه بررسی شد. نرخ گرمایش برای تمام نمونه‌ها ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود و نمونه‌ها پس از پایان زمان نگهداری، همراه با کوره تا دمای اتاق سرد شدند (سردسازی در کوره). شکل (۱) دیاگرام دما - زمان مربوط به فرایند عملیات حرارتی نمونه‌ها را برای دماهای ۵۵۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

برای تعیین محدوده دمایی آغاز و پایان بلوری شدن فازهای مغناطیسی، آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه DSC 3 STAR System ساخت شرکت Mettler

$Fe_3 B$ شود، افت چشمگیر نسبت مربعی (Mr/Ms) و پایداری مغناطیسی را در پی خواهد داشت [11-13].

سپهری‌امین و همکاران در یک مطالعه مروری جامع تأکید کرده‌اند که شرایط عملیات حرارتی از طریق کنترل اندازه دانه، ترکیب شیمیایی مرزدهانه‌ها و نوع فازهای تشکیل شده، نقش تعیین‌کننده‌ای در برقراری تعادل میان نیروی وادارندگی و مغناطش باقی مانده ایفا می‌کند [7]. به طور خاص، حضور فاز مرزدهانه‌ای غیر فرومغناطیس غنی از Nd با ایجاد جداسازی مغناطیسی میان دانه‌های سخت، سبب افزایش وادارندگی می‌شود؛ در حالی که تماس مستقیم دانه‌ها و برقراری جفت‌شدگی تبادل در مرزها، بهبود مغناطش باقی مانده را به دنبال دارد [7].

با وجود مطالعات گسترده در زمینه تأثیر عملیات حرارتی بر خواص مغناطیسی نوارهای ذوب‌ریسی شده Nd-Fe-B، بررسی همزمان و نظام‌مند اثر دما و زمان آنیل بر ریزساختار، توالی تبلور فازها و ارتباط آن با خواص مغناطیسی در یک بازه زمانی و دمایی مشخص، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. به ویژه، مطالعه تطبیقی رفتار تبلور در دماهای میانی (۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) و دماهای بالاتر (۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و نیز شناسایی آستانه تشکیل فازهای نرم مغناطیسی در آلیاژ با ترکیب تجاری $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ ، از جمله مواردی است که در پژوهش‌های پیشین به طور جامع به آن پرداخته نشده است.

در این پژوهش، تأثیر دما (۵۵۰، ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) عملیات آنیل بر ریزساختار، تحولات فازی و خواص مغناطیسی نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B تولید شده به روش ذوب‌ریسی مورد بررسی نظاممند قرار گرفته است. برای این منظور از آنالیزهای DSC، XRD، FE-SEM، EDS، نقشه‌برداری عنصری و VSM استفاده شد. هدف اصلی این مطالعه، تعیین شرایط بهینه عملیات حرارتی به منظور دستیابی به بیشینه نیروی وادارندگی و نسبت مربعی، همراه با حفظ ساختار نانوبلوری پایدار و جلوگیری از تشکیل فازهای نرم مغناطیسی است. نتایج این پژوهش می‌تواند در بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی تولید آهنرباهای چسبی و پیش‌ماده‌های نانوبلوری Nd-Fe-B مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش

در این پژوهش، آلیاژ مغناطیسی Nd-Fe-B با ترکیب شیمیایی اسمی $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ با خلوص بالای ۹۹/۵٪ از

دمای اتاق با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت کویر صنعت کاشان (مستقر در آزمایشگاه نیمه‌رسانا پژوهشگاه مواد و انرژی کرج) اندازه‌گیری شد. حداکثر میدان مغناطیسی اعمالی ۱۵ کیلو ارستد بود. پارامترهای مغناطش (M_s)، مغناطش باقی‌مانده (M_r)، نیروی وادارندگی (H_c) و نسبت مربعی (M_r/M_s) از حلقه‌های هیستریزاس استخراج شدند.

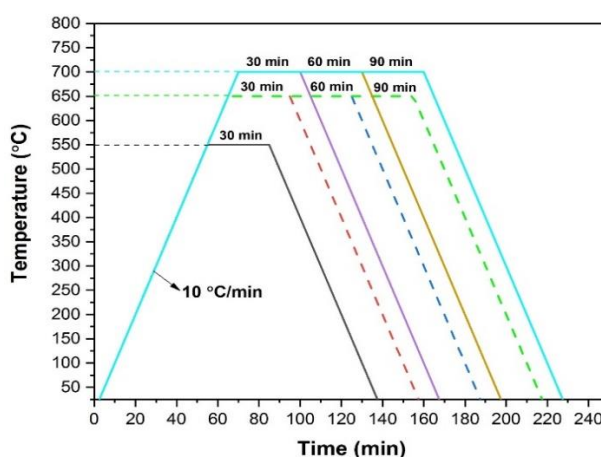
نتایج و بحث

برای تعیین دماهای مناسب عملیات آنیل و بررسی رفتار تبلور نمونه‌های بی‌شکل Nd-Fe-B، آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) انجام شد. شکل (۲) نمودار DSC نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B تولید شده به روش ذوب‌ریسی را با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه نشان می‌دهد. این آنالیز دو پیک گرمازا را در دماهای حدود ۵۳۵ و ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. پیک اول به تبلور فاز واسط $Nd_2 Fe_2 B_3$ از زمینه بی‌شکل نسبت داده می‌شود و پیک دوم مربوط به تبدیل این فاز به فاز مغناطیسی سخت $Nd_2 Fe_{14} B$ است [14-16]. بر این اساس، دمای ۵۳۵ درجه سانتی‌گراد برای بررسی مراحل اولیه تبلور و دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد (نزدیک به پیک دوم) برای دستیابی به تبلور کامل فاز سخت انتخاب شد.

در شکل (۳ - الف) الگوی XRD نمونه بدون عملیات حرارتی (As-spun) نشان داده شده است. عدم حضور پیک‌های پراش مشخص و وجود یک برآمدگی پهن در بازه زاویه‌ای ۲۰ تا ۴۵ درجه، تأیید کننده ساختار کاملاً بی‌شکل نوارهای تولیدی است. این ساختار بی‌شکل ناشی از نرخ سرمایش بسیار بالای فرایند ذوب‌ریسی (حدود 10^6 کلوین بر ثانیه)، است که از تشکیل نظم بلوری جلوگیری می‌کند. این نتیجه با آنالیز DSC (شکل ۲) که فاقد هرگونه پیک تبلور در دمای اتاق است، همخوانی کامل دارد.

الگوی XRD نمونه آنیل شده در دمای ۵۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در شکل (۳ - ب) ارائه شده است. یک پیک تیز در زاویه ۴۵ درجه ظاهر شده است که با صفحه (۱۴۵) فاز $Nd_2 Fe_2 B_3$ مطابقت دارد (کارت مرجع ۹۶-۰۹۱۱) [14]. با این حال، زمینه همچنان ساختاری عمدتاً بی‌شکل دارد و سایر پیک‌های بلوری مشاهده نمی‌شود. این امر نشان می‌دهد که در این دما، تنها تبلور موضعی و ناقص رخ داده و فاز $Nd_2 Fe_{14} B$ هنوز تشکیل نشده است. این رفتار با

Toledo در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج انجام شد. آزمون تحت اتمسفر گاز آرگون با دبی ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه روی نمونه‌ای به جرم ۱۵/۶ میلی‌گرم صورت گرفت. نتایج این آنالیز، مبنای انتخاب دماهای عملیات آنیل قرار گرفت. دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای دستیابی به تبلور کامل فاز $Nd_2 Fe_{14} B$ و دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برای بررسی تأثیر دمای بالاتر بر تشکیل فازهای ثانویه و رشد دانه‌ها انتخاب شدند. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی ترکیب فازی و ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج D8 ADVANCE powder diffractometer انجام شد. پرتو مورد استفاده از نوع $Cu K\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم بود. الگوهای پراش در بازه زاویه‌ای $2\theta = 20^\circ$ تا 80° با سرعت پیمایش ۱ درجه بر دقیقه و گام ۰/۰۵ درجه ثبت شدند.

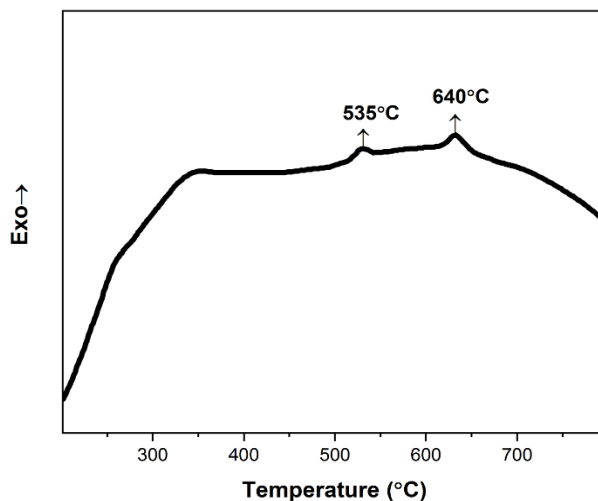


شکل ۱ دیاگرام دما - زمان عملیات آنیل نمونه‌های آلیاژی بی‌شکل Nd-Fe-B

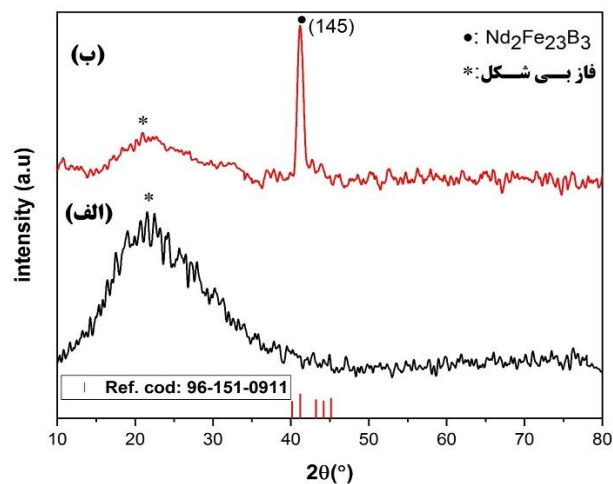
ریزساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت جمهوری چک در ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ کیلوولت مورد بررسی قرار گرفت. این دستگاه به طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) مجهز بود و برای آنالیز نقطه‌ای، خطی و نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) عناصر آهن، نئودیمیم و بور به کار گرفته شد. نمونه‌ها با استفاده از نوار چسب کربنی رسانا بر روی پایه آلومینیومی نصب و تصویربرداری شد. برای تعیین اندازه ذرات از نرم‌افزار ImageJ استفاده شد. خواص مغناطیسی نوارها در

مشخص فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (مطابق کارت مرجع: ۸۷۱۹-۱۰۰-۹۶) با ساختار بلوری تتراگونال و گروه فضایی $P4_2/mnm$ به صورت ضعیف و محدود ظاهر شده‌اند، که نشان دهنده آغاز تبلور از زمینه بی‌شکل است. زمینه همچنان فاز نیمه‌بی‌شکل با پیک‌های پهن و دامنه نسبتاً کم، حاکی از تشکیل اولیه نانوکریستال‌ها در بستر فاز بی‌شکل است [15]. با افزایش زمان آنیل به ۶۰ دقیقه (شکل ۴ - ب)، شدت پیک‌های $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ افزایش چشم‌گیری یافته و پهنای آن‌ها کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که رشد بلورها ادامه یافته و اندازه دانه‌ها افزایش یافته‌اند، در حالی که هنوز اثری از فازهای ثانویه نظیر $\alpha\text{-Fe}$ مشاهده نمی‌شود. این ساختار را می‌توان به یک فاز نانوبلوری نسبت داد که از لحاظ مغناطیسی بسیار مطلوب است. در نمونه آنیل شده به مدت ۹۰ دقیقه (شکل ۴ - ج)، شدت پیک‌های بلوری بیشتر شده ولی تنها پیک‌های $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ قابل مشاهده‌اند و فازهای ثانویه در نمودار حضور ندارند. این موضوع بیانگر آن است که آنیل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد حتی در زمان طولانی (تا ۹۰ دقیقه) منجر به تبلور کامل $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ نمی‌شود، بدون آنکه فاز نرم مغناطیسی $\alpha\text{-Fe}$ تشکیل شود. چنین رفتاری نشان دهنده پایداری دامنه نانوبلوری در این دما است و با بالاترین مقدار نیروی وادارندگی و مربعی بودن مغناطیسی همراه است. این مشاهدات کاملاً با نتایج آنالیز DSC هماهنگ هستند که در آن، پیک اول مربوط به آغاز تبلور در حدود ۵۳۵ - ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و پیک دوم در نزدیکی ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان پایان تبلور و شروع تشکیل احتمالی فازهای ثانویه ظاهر شده است. با توجه به اینکه در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد پیک دوم آنالیز DSC در حال تکمیل است، انتظار می‌رود که تبلور کامل فاز $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ بدون تشکیل فاز نرم $\alpha\text{-Fe}$ صورت گیرد؛ موضوعی که به وضوح در داده‌های XRD نیز تأیید می‌شود [16].

گزارش‌های پیشین از جمله مطالعه شچتینین و همکاران [9] مطابقت دارد که تشکیل تدریجی فازهای بلوری را در نوارهای ذوب‌ریسی شده Nd-Fe-B گزارش کرده‌اند.

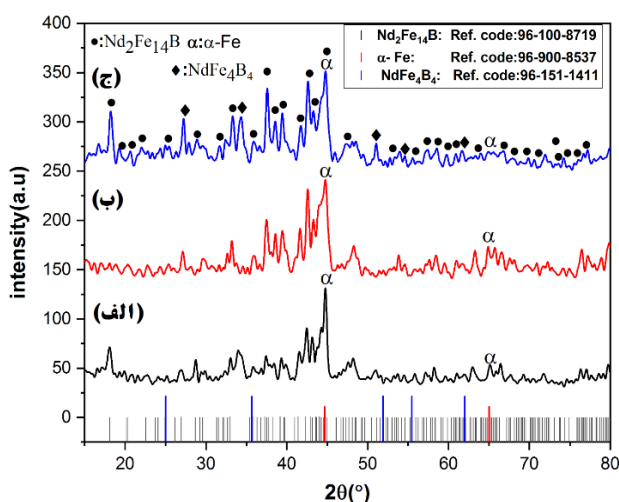


شکل ۲ نمودار DSC نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B تولید شده به روش ذوب‌ریسی



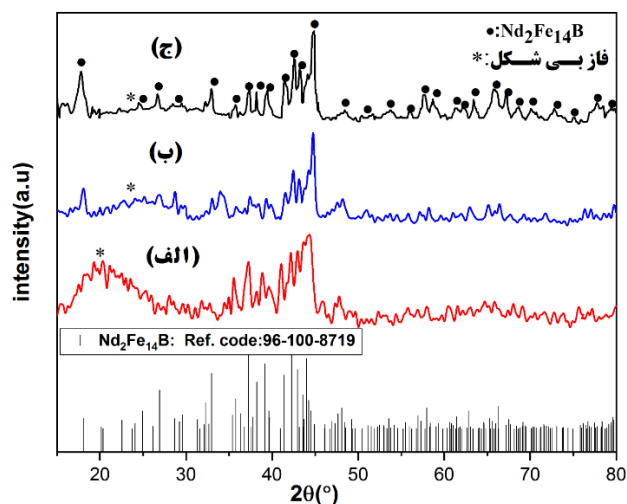
شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B : (الف) بی‌شکل، (ب) آنیل شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در شکل (۴) سه الگوی پراش مربوط به نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه نمایش داده شده‌اند. با مقایسه این الگوها با نتایج مربوط به دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد (که در آن تنها یک پیک بلوری ضعیف در زمینه‌ای عمدتاً بی‌شکل مشاهده شد)، می‌توان روند تدریجی تبلور و رشد ساختار بلوری را در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به وضوح مشاهده کرد. در الگوی XRD شکل (۴ - الف) (آنیل ۳۰ دقیقه)، پیک‌های

مقایسه الگوهای XRD در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد با نتایج دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد (شکل ۴) نشان می دهد که افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتی گراد موجب تخریب ساختار نانوبلوری، رشد چشم گیر دانه ها و تشکیل فازهای نرم و ثانویه می شود. این تغییرات ریزساختاری افت شدید نیروی وادارندگی و نسبت مربعی را در پی خواهد داشت [18].



شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آلیاژی بی شکل Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت: (الف) ۳۰ دقیقه، (ب) ۶۰ دقیقه و (ج) ۹۰ دقیقه

بر اساس نتایج آزمون DSC و تحلیل های XRD، مسیر تبلور نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B شامل یک روند چندمرحله ای است که از فاز آمورف و فاز واسط $Nd_2Fe_{14}B$ آغاز شده و به تشکیل فاز مغناطیسی سخت $Nd_2Fe_{14}B$ منتهی می شود. در آنالیز DSC، دو پیک گرمازا به ترتیب در دماهای ۵۳۵ و ۶۴۰ درجه سانتی گراد مشاهده شد. پیک اول مربوط به تبلور فاز واسط $Nd_2Fe_{14}B$ از زمینه بی شکل و پیک دوم مربوط به تبدیل این فاز به $Nd_2Fe_{14}B$ است [12,19]. آنیل در دمای ۵۳۵ درجه منجر به تشکیل اولیه فاز $Nd_2Fe_{14}B$ شد، در حالی که آنیل در دمای ۶۵۰ درجه سبب تجزیه کامل این فاز و تشکیل $Nd_2Fe_{14}B$ گردید. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه، علاوه بر فاز سخت، فاز نرم α -Fe نیز ظاهر شد که تأثیر منفی بر خواص مغناطیسی دارد. این روند با گزارش های چنگ و همکاران [12] و مایو و همکاران [19] مطابقت دارد. بر این اساس، مسیر تبلور وابسته به دما به صورت زیر قابل بیان است:



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آلیاژی بی شکل Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد به مدت: (الف) ۳۰ دقیقه، (ب) ۶۰ دقیقه و (ج) ۹۰ دقیقه

شکل (۵) الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد را به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه نشان می دهد. در نمونه آنیل شده به مدت ۳۰ دقیقه (شکل ۵ - الف)، علاوه بر پیک های فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، پیک های نسبتاً قوی از فاز نرم α -Fe (کارت مرجع ۹۶-۹۰۰-۸۵۳۷، ساختار مکعبی مرکزپر، گروه فضایی Im-3m) در زوایای حدود ۴۵ و ۶۵ درجه ظاهر شده اند. حضور α -Fe در این زمان کوتاه نشان می دهد که دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد حتی در مراحل اولیه آنیل نیز موجب آزاد شدن آهن و تشکیل فاز نرم مغناطیسی می شود. کاهش پهنای پیک های $Nd_2Fe_{14}B$ نیز بیانگر رشد قابل توجه دانه ها و فاصله گرفتن از ساختار نانوبلوری مطلوب است.

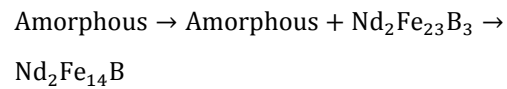
با افزایش زمان به ۶۰ دقیقه (شکل ۵ - ب)، شدت پیک های α -Fe افزایش یافته و پیک های $Nd_2Fe_{14}B$ نیز باریک تر و بلندتر می شوند. این روند نشان دهنده تبلور بیشتر و ادامه رشد دانه هاست. هر چند فاز سخت همچنان حضور غالب دارد، اما حضور چشم گیر α -Fe اثر مخربی بر نیروی وادارندگی خواهد داشت [17].

در نمونه آنیل شده به مدت ۹۰ دقیقه (شکل ۵ - ج)، پیک های α -Fe و $Nd_2Fe_{14}B$ با شدت و باریکی بیشتر ظاهر شده اند. همچنین پیک های ضعیفی از فاز ثانویه $NdFe_4B_4$ (کارت مرجع ۹۶-۱۵۱-۱۴۱۱) در زوایای مشخصی قابل مشاهده است که حاصل واکنش های بین فازی در دما و زمان بالا است.

درجه سانتی گراد (شکل ۷) و نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد (شکل ۸) به ترتیب برای زمان‌های نگهداری ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه ارائه شده‌اند. در هر تصویر، نمای کلی سطح شکست نوارها در مقیاس میکرومتری (تصویر الف) و نمای بزرگ‌نمایی شده از سطح نمونه در مقیاس نانومتری (تصاویر ب تا ج) ارائه شده است. همچنین برای بررسی توزیع اندازه ذرات و تعیین میانگین اندازه ذرات، هیستوگرام نمونه‌های آنیل شده در دماهای ۶۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد داخل تصاویر FE-SEM وارد شده است.

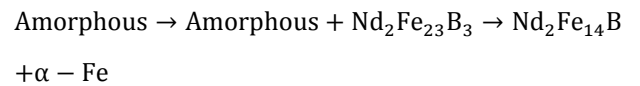
شکل (۶) تصاویر FE-SEM از سطح مقطع شکست نوار آلیاژی Nd-Fe-B در حالت بدون آنیل را نشان می‌دهد. تصویر (الف) نمای کلی از سطح مقطع شکست را در مقیاس میکرومتری ارائه می‌دهد. سطح شکست صاف و فاقد ترک‌های میانه‌ای است و هیچ نشانه‌ای از دانه‌بندی بلوری مشاهده نمی‌شود. تصویر (ب) با بزرگ‌نمایی بالاتر، عدم وجود مرز دانه‌های مشخص و ساختاری کاملاً همگن را نشان می‌دهد که تأیید کننده ماهیت آمورف نوارهای تولیدی است. با این حال نمودار هیستوگرام وارد شده در تصویر با بزرگ‌نمایی بالاتر نشان می‌دهد که میانگین اندازه زیردانه‌ها تقریباً در محدوده ۷۳ نانومتر قرار دارد. این مشاهده با الگوی XRD نمونه بدون آنیل (شکل ۳-الف) که تنها یک برآمدگی پهن در بازه ۲۰ تا ۴۵ درجه نشان می‌دهد، کاملاً همخوانی دارد. ساختار بی‌شکل اولیه ناشی از نرخ سردسازی بسیار بالا (در حدود ۱۰^۶ K/s) در فرایند ذوب‌ریسی است که از تبلور فازهای مغناطیسی جلوگیری می‌کند [7].

دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد:



(۱)

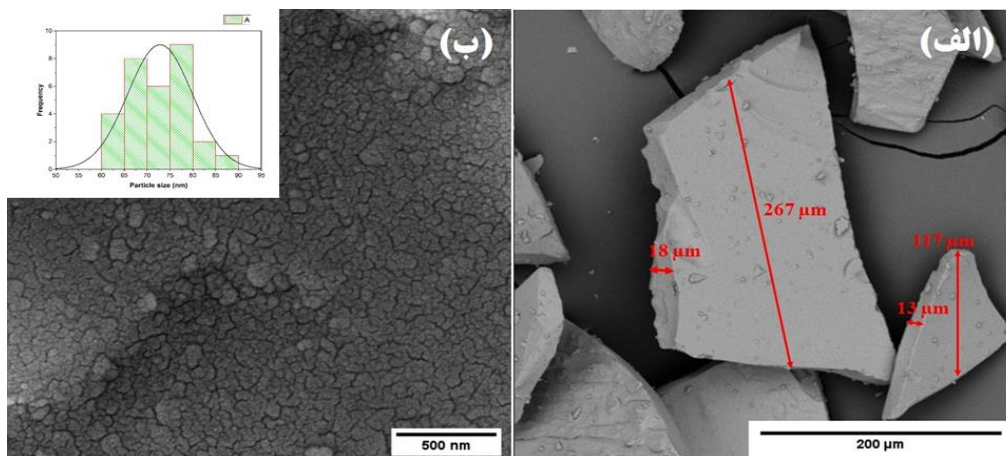
دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد:



(۲)

در این فرآیند، کنترل دقیق دمای آنیل و زمان نگهداری برای جلوگیری از رشد بیش از حد دانه‌ها و تشکیل فاز نرم α -Fe اهمیت زیادی دارد. رشد کنترل نشده دانه‌ها و حضور فازهای نرم مغناطیسی موجب کاهش نیروی وادارندگی و افت نسبت مربعی می‌شود. مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که در نوارهای ذوب‌ریسی شده Nd-Fe-B، عملیات حرارتی در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، اتم‌ها انرژی حرارتی کافی برای جابه‌جایی و بازآرایی ساختاری پیدا می‌کنند. این جابه‌جایی‌ها منجر به جوانه‌زنی و رشد بلورهای Nd₂Fe₁₄B می‌شود [7]، اما انتخاب دمای بهینه برای دستیابی به ساختار نانوبلوری تک‌فاز ضروری است.

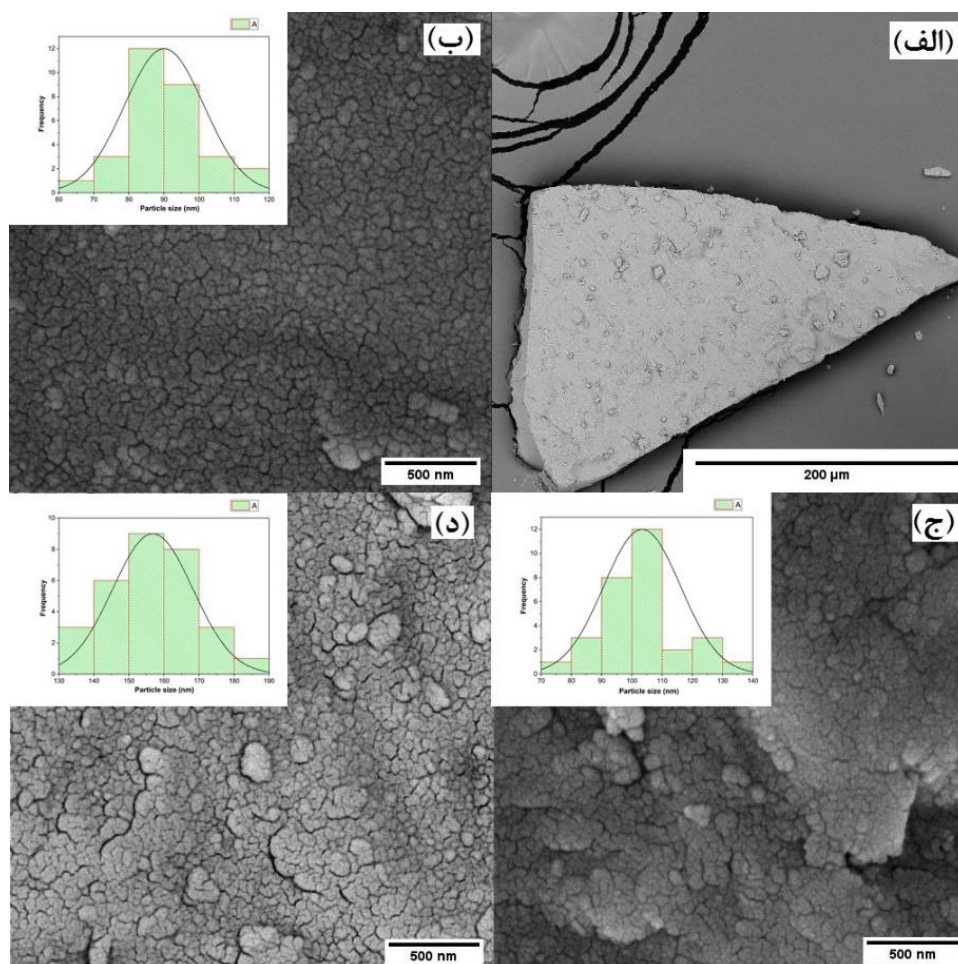
در شکل‌های (۶) تا (۸) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B در سه حالت مختلف شامل نمونه بدون آنیل (شکل ۶)، نمونه آنیل شده در دمای ۶۵۰



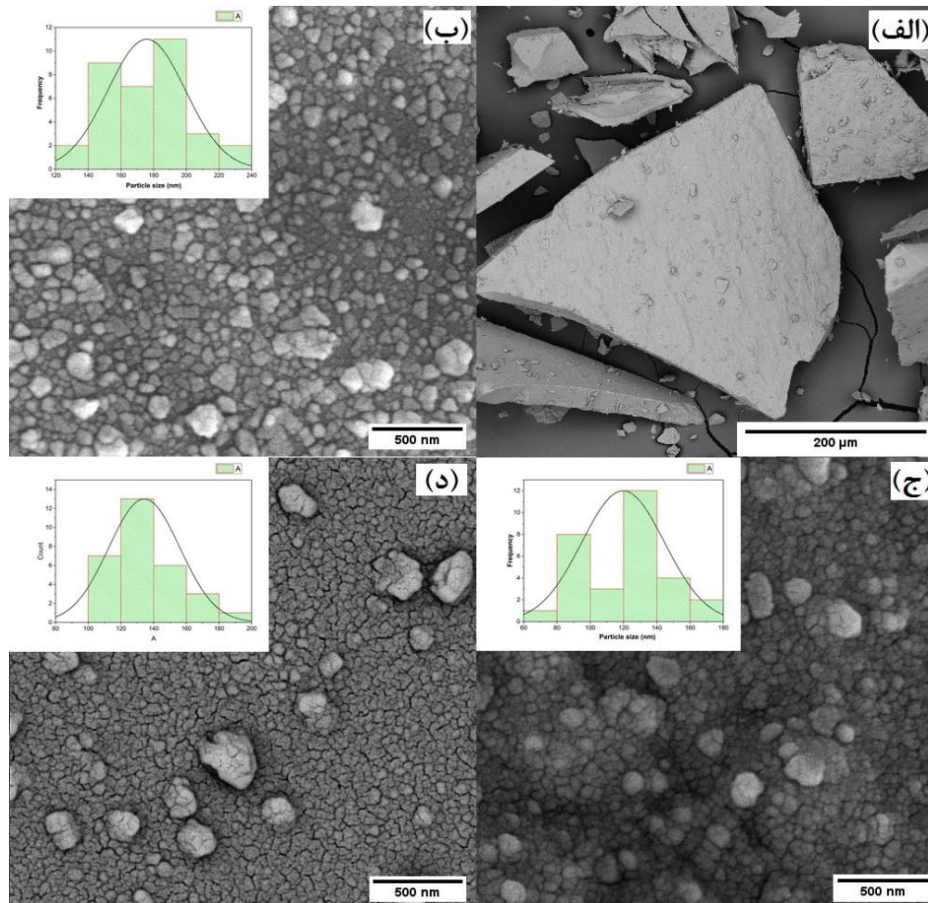
شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B در حالت بدون آنیل: (الف) نمای کلی از سطح نمونه در مقیاس میکرومتری و (ب) نمای بزرگ‌نمایی شده از سطح نمونه در مقیاس نانومتری

واضح تر شده اند. میانگین اندازه دانه ها در محدوده ۱۰۴ نانومتر قرار دارد. در این مرحله، بخش عمده ای از فاز سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ بلوری شده و الگوی XRD (شکل ۴ - ب) افزایش شدت و کاهش پهنای پیک های این فاز را تأیید می کند. هیچ نشانه ای از تشکیل فاز نرم $\alpha\text{-Fe}$ در این نمونه مشاهده نمی شود. شکل (۷ - د) تصاویر مربوط به نمونه آنیل شده به مدت ۹۰ دقیقه را نشان می دهد. میانگین اندازه دانه ها تقریباً در محدوده ۱۵۶ نانومتر قرار دارد و ساختار نانوبلوری یکنواختی شکل گرفته است. عدم مشاهده دانه های درشت یا نواحی جدایش یافته، بیانگر پایداری ساختار نانوبلوری در این شرایط است. این وضعیت مطلوب ترین ریزساختار برای دستیابی به خواص مغناطیسی بهینه محسوب می شود.

شکل (۷ - الف و ب) تصاویر FE-SEM از سطح مقطع شکست نمونه آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه را نشان می دهد. تصویر (الف) نمای کلی قطعات نوار را با سطحی نسبتاً صاف و ترک های میان دانه ای محدود نشان می دهد. در تصویر بزرگ نمایی شده (ب)، آغاز تشکیل دانه های نانومتری فاز $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ از زمینه بی شکل مشاهده می شود. میانگین اندازه دانه ها و ریزدانه ها به دست آمده از هیستوگرام تقریباً محدوده ۹۰ نانومتر را نشان می دهد و بخش قابل توجهی از زمینه همچنان بی شکل باقی مانده است. الگوی XRD این نمونه (شکل ۴ - الف) نیز پیک های ضعیف فاز $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ را نشان می دهد که مؤید شروع تبلور است. با افزایش زمان آنیل به ۶۰ دقیقه (شکل ۷ - ج)، رشد دانه ها ادامه یافته و مرز دانه ها



شکل ۷ تصاویر FE-SEM از سطح مقطع شکست نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد: (الف و ب) ۳۰ دقیقه، (ج) ۶۰ دقیقه و (د) ۹۰ دقیقه

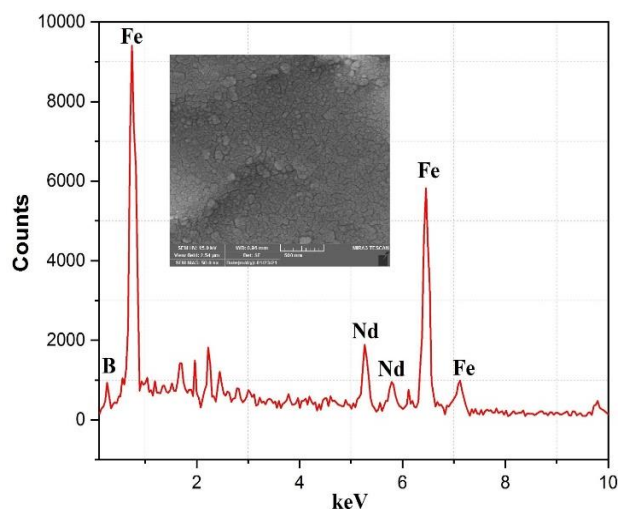


شکل ۸ تصاویر FE-SEM از سطح مقطع شکست نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد: (الف) نمای کلی، (ب) ۳۰ دقیقه، (ج) ۶۰ دقیقه و (د) ۹۰ دقیقه

است. این مشاهده با نتایج XRD (شکل ۵ - الف) تطابق دارد، چرا که در آن، پیک‌های اولیه‌ای از فاز α -Fe ظاهر شده‌اند که احتمال تشکیل جزئی این فاز در مراحل ابتدایی آنیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد را تقویت می‌کند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که گرچه در این مرحله هنوز رشد غیر عادی برخی دانه‌ها به مقیاس بالا نرسیده است، اما تغییرات اولیه در ساختار و ترکیب فازی آغاز شده است [15]. در نمونه آنیل شده به مدت ۶۰ دقیقه (شکل ۸ - ج)، اندازه برخی دانه‌ها بیش از ۲۵۰ نانومتر افزایش یافته است که نشان دهنده رشد غیر عادی دانه‌ها هست و مرزدانه‌ها نسبت به نمونه‌های ۶۵۰ درجه واضح‌تر هستند. اما میانگین اندازه دانه‌های به دست آمده از هیستوگرام تقریباً در محدوده ۱۲۰ نانومتر قرار دارد. افزایش اندازه و کثرت ذرات در تصویر SEM بیانگر رشد دانه‌های $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ و شروع تفکیک فاز به نواحی غنی از آهن است. این شرایط، احتمال حضور فاز نرم α -Fe را افزایش می‌دهد که می‌تواند باعث افت

تصاویر FE-SEM نمونه‌های آنیل شده در ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه (شکل ۸)، شروع رشد سریع دانه‌ها را نسبت به دمای پایین‌تر (۶۵۰ درجه سانتی گراد) نشان می‌دهند. در تصویر کلی سطح نمونه (الف)، تکه‌های شکسته با لبه‌های خشن‌تر و ترک‌های میان‌دانه‌ای بیشتر نسبت به دمای ۶۵۰ درجه ظاهر شده‌اند. در تصویر بزرگ‌نمایی شده (ب)، ساختار سطحی شامل دانه‌هایی با اندازه متوسط تقریباً ۱۷۵ نانومتر مشاهده می‌شود. اندازه‌گیری به دست آمده از نمودار هیستوگرام نشان می‌دهد میانگین اندازه دانه‌ها نسبت به نمونه‌های آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی گراد بزرگ‌تر است، همچنین ویژگی‌های کیفی تصویر از جمله ظاهر نسبتاً درشت‌تر دانه‌ها و کثرت روشن‌تر برخی نواحی می‌تواند نشان‌دهنده آغاز فرایند رشد دانه‌ها و احتمالاً شروع تفکیک فاز یا جوانه‌زنی فاز نرم α -Fe در مراحل اولیه باشد. این پدیده به ویژه در نواحی روشن‌تر تصویر که مرزدانه‌ها کم‌رنگ‌تر و مشخصه‌های سطح کمتر واضحند، مشهود

در روش EDS، انتظار می‌رود شدت آن پایین‌تر باشد.



شکل ۹ طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) از نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B در حالت بدون آنیل. تصویر SEM درج شده نشان دهنده ناحیه مورد بررسی در آنالیز EDS است

طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) برای بررسی ترکیب عنصری نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد و نتایج آن در شکل (۱۰) نمایش داده شده است. همچنین آنالیز کیفی از ناحیه مشخص شده با حرف A در شکل (۱۰) وارد شده است. این تحلیل نشان داد که عناصر اصلی شامل آهن (Fe)، نئودیمیوم (Nd) و بور (B) به صورت یکنواخت در نمونه توزیع شده‌اند. طیف EDS از ناحیه مشخص شده ترکیب شیمیایی این منطقه را نشان می‌دهد. حضور پیک‌های قوی Fe در انرژی‌های ۰/۷ keV، ۶/۴ keV و ۷/۱ keV تأیید کننده غلظت بالای این عنصر و تشکیل فاز اصلی $B Nd_2 Fe_{14}$ است. همچنین، پیک‌های مربوط به Nd در انرژی‌های ۵/۲ keV و ۵/۷ keV نشان دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز فاز سخت مغناطیسی $B Nd_2 Fe_{14}$ است. شدت کمتر پیک B (۰/۱۸ keV) به دلیل سطح مقطع پراکندگی کم این عنصر در EDS است، اما حضور آن در ساختار، حفظ ترکیب شیمیایی مورد نظر را تأیید می‌کند. علاوه بر این، عدم مشاهده عناصر ناخالصی یا اکسیژن در طیف‌های آنالیز عنصری نشان می‌دهد که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، اکسیداسیون ناچیزی رخ داده و شرایط آنیل به خوبی کنترل شده است [19]. همچنین آنالیز کمی EDS نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی نمونه به

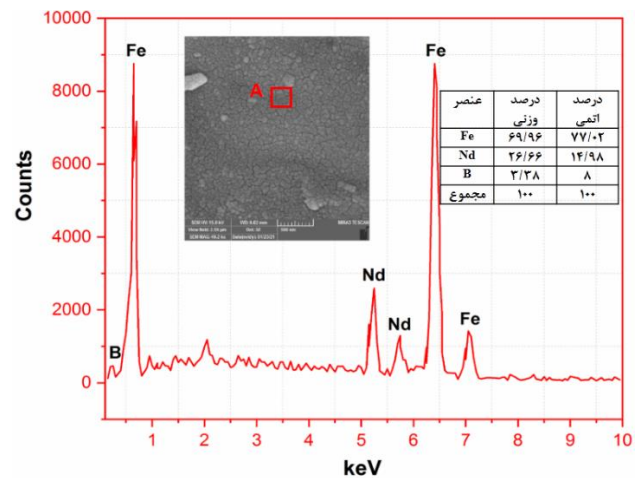
نیروی وادارندگی شود. در تصویر مربوط به آنیل ۹۰ دقیقه در ۷۰۰ درجه (شکل ۳ - د)، برخی دانه‌ها رشد چشم‌گیری یافته‌اند (بیش از ۳۰۰ نانومتر) که علت آن افزایش زمان و دمای آنیل است که برخی دانه و ریزدانه‌ها برای کاهش انرژی سطحی خود به ذرات درشت‌تر متصل شده و باعث رشد غیر عادی برخی دانه‌ها شده است. این امر باعث غیر یکنواختی ریزساختار می‌شود و به شدت باعث افت خواص مغناطیسی می‌شود. در برخی نواحی، دانه‌هایی با ظاهر برجسته‌تر و کتراست روشن‌تر به چشم می‌خورند. این ویژگی‌ها می‌تواند نشان‌دهنده تفکیک ساختاری و تشکیل فازهای ثانویه در اثر رشد بیش از حد دانه‌ها و ناپایداری حرارتی باشد. به طور خاص، نواحی کروی شکل و روشن‌تر در تصویر که مرزدانه‌ها در آن‌ها کمتر قابل تشخیص هستند، احتمال حضور فاز نرم α -Fe را مطرح می‌کنند. علاوه بر این، بر اساس الگوی XRD مربوط به همین نمونه (شکل ۵ - ج)، پیک‌های مشخصی از فاز ثانویه $NdFe_4 B_4$ نیز مشاهده شده‌اند. حضور این فاز، که معمولاً در شرایط دما و زمان بالا و در اثر برهم‌کنش بین نواحی غنی از Nd و آهن آزاد تشکیل می‌شود، بیانگر آغاز تفکیک فازی پیشرفته در ساختار نانوبلوری اولیه است. این تغییرات فازی و رشد دانه‌ها با کاهش اثرات قفل‌شدگی مرزدانه‌ای همراه خواهد بود و می‌تواند منجر به افت خواص مغناطیسی مانند نیروی وادارندگی شود. بنابراین، تصویر SEM این نمونه نه تنها نشانه‌هایی از رشد غیرعادی اندازه دانه‌ها را نشان می‌دهد، بلکه می‌تواند به عنوان مؤید تشکیل فازهای α -Fe و $NdFe_4 B_4$ که در الگوی XRD نیز ثبت شده‌اند، در نظر گرفته شود. در این مرحله، ساختار نمونه از حالت نانوبلوری یکنواخت فاصله گرفته و به سمت ساختار چندفازی و ناهمگن با دانه‌های درشت و فازهای نرم پیش رفته است.

شکل (۹) طیف EDS مربوط به نمونه نوار آلیاژی Nd-Fe-B در حالت بدون آنیل همراه با تصویر SEM ناحیه تحلیل شده را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخص عناصر Fe، Nd و B در طیف ظاهر شده‌اند. پیک Fe با شدت بالا در انرژی‌های حدود ۰/۷ keV، ۶/۴ keV و ۷/۱ keV قابل مشاهده است، در حالی که پیک‌های عنصر Nd در انرژی‌های حدود ۵/۲ keV و ۵/۷ keV ظاهر شده‌اند. حضور عنصر B نیز با پیک ضعیف در حدود ۰/۱۸ keV قابل شناسایی است که به دلیل سطح مقطع پایین پراکندگی این عنصر

با نقشه‌برداری عنصری دارد. علاوه بر این، این توزیع یکنواخت با تصاویر FE-SEM نیز مطابقت دارد، زیرا هیچ تجمع موضعی عناصر که ممکن است منجر به رشد بیش از حد دانه‌ها شود، مشاهده نشد. در مجموع، نتایج نقشه‌برداری عنصری تأیید می‌کند که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، ترکیب عنصری یکنواخت حفظ شده، از تشکیل فازهای نامطلوب جلوگیری شده و ساختار بهینه‌ای برای دستیابی به خواص مغناطیسی مطلوب ایجاد شده است [15].

شکل (۱۲) طیف EDS مربوط به نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه را همراه با تصویر SEM ناحیه برداشت طیف نشان می‌دهد. همچنین آنالیز کیفی از ناحیه مشخص شده با حرف A در شکل (۱۰) وارد شده است. در این تصویر، ناحیه‌ای با دانه‌های نسبتاً درشت و کتراست روشن‌تر برای آنالیز انتخاب شده است. در طیف به دست آمده، پیک‌های اصلی عناصر Fe، Nd و B قابل مشاهده هستند. نسبت شدت پیک $K\alpha$ عنصر Fe (در انرژی حدود ۶/۴ keV) به پیک $L\alpha$ عنصر Nd (در انرژی حدود ۵/۲ keV) رسیده است، در حالی که این نسبت در نمونه‌های آمورف و آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب حدود ۳ و ۳/۳ بود. این امر افزایش بیش از ۴۳ درصد نسبت به نمونه آمورف و بیش از ۳۰ درصد نسبت به نمونه آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. این تغییر، همراه با نتایج الگوی XRD نمونه آنیل شده در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد که در آن پیک‌های مشخصی از فاز نرم α -Fe ظاهر شده‌اند، می‌تواند نشان دهنده آغاز جدایش فازی و تشکیل موضعی فاز آهن آلفا باشد. این نتایج تأیید می‌کند که در این دمای بالاتر، ساختار در حال گذار به حالت چندفازی است [۱۵]. همچنین نتایج به دست آمده از آنالیز کمی نشان می‌دهد که درصد وزنی و اتمی عنصر آهن بیش از مقدار ترکیب آلیاژ $Nd_{1.5}Fe_{7.7}B_8$ است که مؤید حضور آهن آزاد به صورت فاز نرم α -Fe در نمونه مورد نظر است. در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه آنیل شده در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵) پیک‌های مربوط به فاز آهن آلفا به علت همپوشانی با پیک‌های فاز $Nd_2Fe_{14}B$ به خوبی مشخص نیست؛ برای تأیید وجود فاز آهن آلفا تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا (HRTEM) برای نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در شکل (۱۳) نمایش داده شده است. تصویر

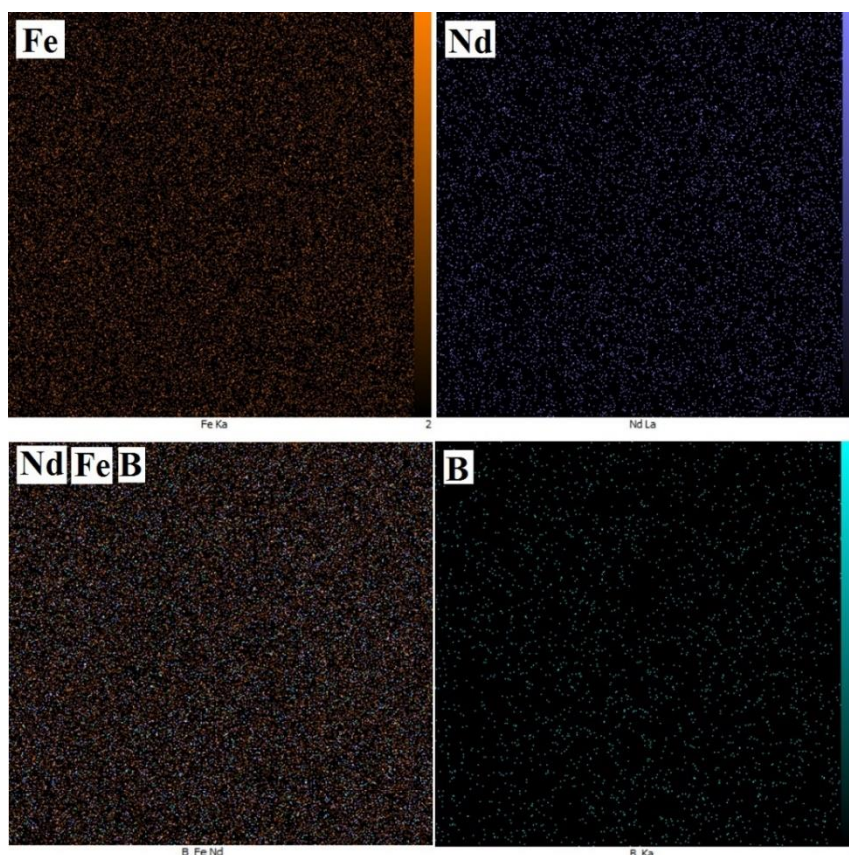
ترکیب $Nd_{1.5}Fe_{7.7}B_8$ که دارای فاز $Nd_2Fe_{14}B$ است نزدیک است.



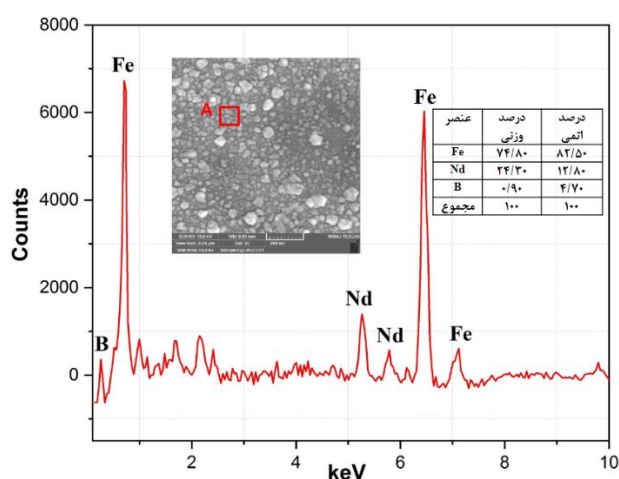
شکل ۱۰ طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) از نوارهای آلیاژ Nd-Fe-B آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد. تصویر SEM درج شده نشان دهنده ناحیه مورد بررسی در آنالیز EDS است. ناحیه A نشان دهنده مقادیر کمی عناصر

نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) نمونه آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، نمایش داده شده در شکل (۱۱)، برای بررسی توزیع عناصر آهن (Fe)، نئودیمیوم (Nd) و بور (B) انجام شد. نتایج نشان داد که این عناصر به طور یکنواخت در سراسر نمونه توزیع شده‌اند، که نشان دهنده همگنی ترکیب و عدم وقوع جدایش فازی قابل توجه در این دما است. توزیع Fe گسترده و یکنواخت است که تأیید کننده تشکیل موفقیت‌آمیز فاز مغناطیسی سخت $Nd_2Fe_{14}B$ است، در حالی که عدم مشاهده نواحی غنی از Fe نشان می‌دهد که فاز نرم α -Fe به میزان قابل توجهی تشکیل نشده است. نقشه‌برداری Nd نیز نشان داد که این عنصر به خوبی در ساختار پراکنده شده و هیچ نشانه‌ای از جدایش موضعی در آن مشاهده نمی‌شود. در نقشه‌برداری B، با وجود شدت سیگنال کمتر نسبت به Fe و Nd، توزیع یکنواخت این عنصر نشان دهنده حفظ ترکیب شیمیایی فاز مغناطیسی سخت $Nd_2Fe_{14}B$ بدون کمبود عنصر بور است. نقشه ترکیبی عناصر Fe، Nd و B نیز تأیید کرد که نمونه فاقد تفکیک فازی است و ساختار مطلوبی دارد. مقایسه این نتایج با XRD نشان داد که در این دما، شدت پیک‌های فاز $Nd_2Fe_{14}B$ افزایش یافته و پیک‌های مرتبط با فاز نرم α -Fe ناچیز هستند، که همخوانی خوبی

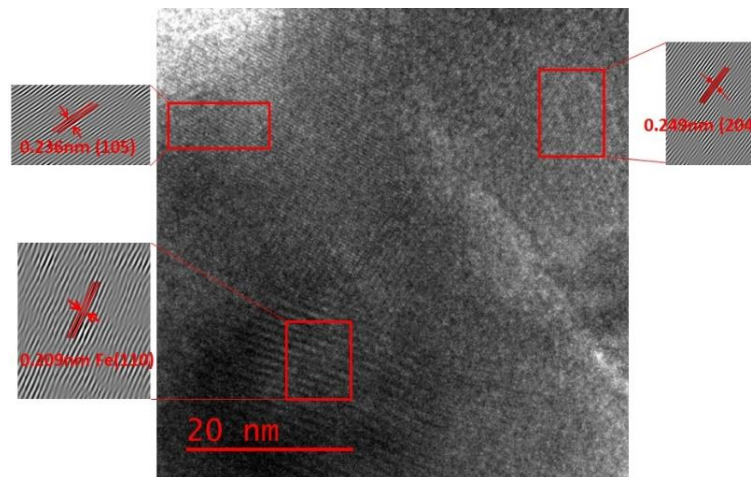
HRTEM به وضوح صفحات بلوری فازهای تشکیل دهنده را نشان می‌دهند. در شکل (۱۳) صفحه بلوری (۱۱۰) مربوط فاز آهن آلفا است. همچنین صفحات بلوری (۱۰۵) و (۲۰۴) مربوط به فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ است.



شکل ۱۱ نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) از نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای عناصر آهن (Fe)، نئودیمیم (Nd) و بور (B) به صورت جداگانه و نقشه ترکیبی آن‌ها در تصویر پایین سمت چپ.



شکل ۱۲ طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) از نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد. تصویر SEM درج‌شده نشان دهنده ناحیه مورد بررسی در آنالیز EDS است. ناحیه A نشان دهنده مقادیر کمی عناصر است.



شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه

ندارد، اما با ایفای نقش واسطه در تسهیل تبلور و افزایش نظم موضعی ساختار، می‌تواند زمینه را برای تشکیل فازهای سخت‌تر $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ و بهبود خواص مغناطیسی فراهم آورد [21,23]. از منظر میکروساختاری، ساختار بی‌شکل فاقد نواحی مغناطیسی به مشخص و منظم است و در آن، دیواره‌های حوزه مغناطیسی به راحتی جابه‌جا می‌شوند، که این ویژگی منجر به H_c پایین و مغناطش باقی مانده اندک می‌گردد. اما پس از ایجاد نانوبلورها در اثر آنیل، دیواره‌ها در مرز دانه‌ها قفل شده و مقاومت بیشتری در برابر حرکت از خود نشان می‌دهند. در این شرایط، رفتار نمونه به مواد مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ نزدیک‌تر می‌شود و افزایش H_c قابل توجهی مشاهده می‌گردد [23].

برای تحلیل کیفی ناهمسانگردی مغناطیسی، از نسبت مربعی M_r/M_s استفاده شد. افزایش این نسبت از ۰/۴۷ به ۰/۵۴۵ در اثر آنیل، حاکی از جهت‌گیری بهتر ممان‌های مغناطیسی و افزایش نظم بلوری است. برای تحلیل کمی این بهبود، پارامتر انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی مؤثر (K_{eff}) معرفی می‌شود. این کمیت، که معیاری از مقاومت ماده در برابر وارونگی مغناطش است، از رابطه تجربی زیر تخمین زده می‌شود.

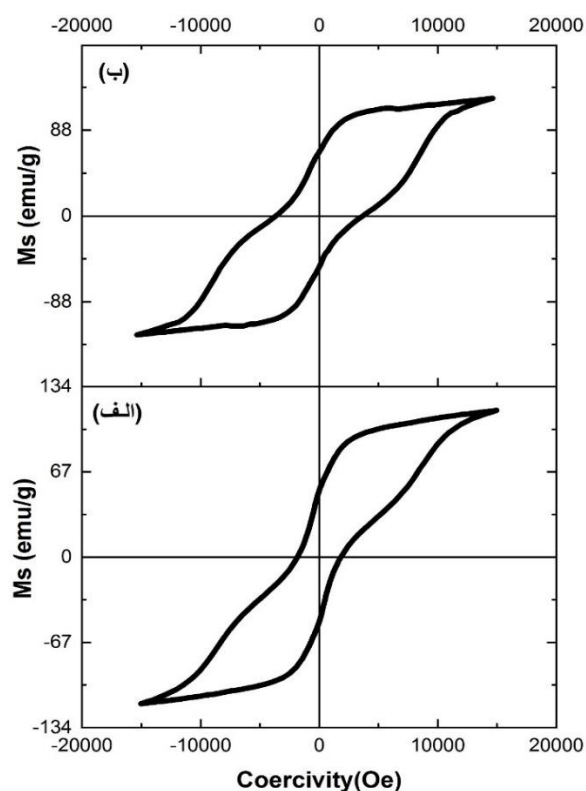
$$K_{\text{eff}} \approx \frac{1}{2} \mu_0 M_s H_c \quad (3)$$

که در آن، $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ تراوایی مغناطیسی خلأ، H_c نیروی وادارندگی بر حسب A/m و M_s مغناطش اشباع بر حسب A/m است. این پارامتر علی‌رغم عدم دقت تئوری برای محاسبه ثابت ذاتی ناهمسانگردی بلور (K_1)، به عنوان یک معیار تجربی معتبر برای مقایسه نسبی سختی مغناطیسی مواد، به ویژه در نوارهای ذوب‌ریسی شده Nd-Fe-B ، به طور گسترده در پژوهش‌های معتبر مورد استفاده قرار گرفته است [24-26].

در شکل (۱۴) و جدول (۱) خواص مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B در دو حالت بدون عملیات حرارتی (بی‌شکل) و پس از آنیل در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. در نمونه بی‌شکل (شکل ۱۴ - الف)، رفتار مغناطیسی بسیار ضعیف و منحنی هیستریزس باریکی مشاهده می‌شود. مقدار مغناطش اشباع (M_s) و مغناطش باقی مانده (M_r) به ترتیب برابر با $115/14 \text{ emu/g}$ و $54/26 \text{ emu/g}$ و نیروی وادارندگی (H_c) برابر با 1877 Oe است. این مقادیر بیانگر غالب بودن ساختار بی‌شکل و فقدان فازهای مغناطیسی سخت مانند $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ هستند. نسبت مربعی M_r/M_s نیز در حدود ۰/۴۷ اندازه‌گیری شده که دلالت بر رفتار نرم مغناطیسی و آزاد بودن حرکت دیواره‌های حوزه‌های مغناطیسی دارد. در مقابل، پس از آنیل در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۱۴ - ب)، مقادیر M_s ، M_r و H_c به ترتیب به $120/69 \text{ emu/g}$ ، 3679 Oe و $65/83 \text{ emu/g}$ افزایش یافته‌اند. همچنین نسبت M_r/M_s از ۰/۴۷ به ۰/۵۴۵ افزایش یافته است که نشان دهنده بهبود جهت‌گیری مغناطیسی و افزایش ماندگاری مغناطش در ماده است. این بهبود خواص مغناطیسی ناشی از آغاز تبلور فازهای مغناطیسی سخت در بستر فاز آمورف است. شواهد حاصل از آنالیز DSC این نتیجه را تقویت می‌کند؛ به طوری که یک پیک گرمای ضعیف در حدود دمای ۵۳۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که نشانه‌ای از شروع تبلور فازهای مغناطیسی است. در الگوی XRD (شکل ۳)، نمونه آمورف دارای پیک پراش پهن است که مؤید ساختار بی‌شکل است. در مقابل، پس از عملیات آنیل، پیک‌هایی با شدت متوسط مربوط به فاز $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ نمایان شده‌اند. اگر چه این فاز خاصیت مغناطیسی سخت بالایی

جهت‌دار است، تأیید کمی بر آغاز شکل‌گیری ساختار نانوبلوری و افزایش مقاومت ماده در برابر چرخش مغناطش است. در شکل (۱۵) و جدول (۲) خواص مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B پس از عملیات آنیل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه نتایج این نمونه‌ها با نمونه آمورف و نمونه آنیل شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده افزایش پیوسته و معنادار در عملکرد مغناطیسی و ناهمسانگردی مغناطیسی مواد است.

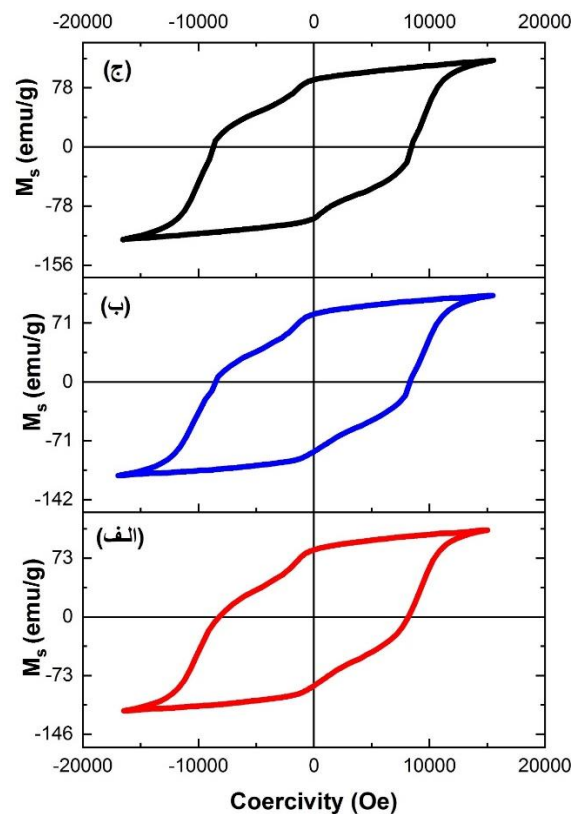
این تخمین مشروط به تک‌دامنه‌ای بودن دانه‌ها است. در مواد مغناطیسی سخت مانند $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ، این شرط معمولاً برای دانه‌هایی با اندازه کمتر از ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر برقرار است. با توجه به تصاویر SEM و اندازه دانه‌های مشاهده شده در این پژوهش، فرض تک‌دامنه‌ای بودن در این نمونه قابل پذیرش است و استفاده از این رابطه برای تخمین انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی مؤثر از مبنای علمی برخوردار است. بر این اساس، مقدار K_{eff} برای نمونه آنیل شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برابر $1.05 \times 10^5 \text{ J/m}$ محاسبه شد (جدول ۲). این افزایش چشم‌گیر نسبت به نمونه آمورف که عملاً فاقد ناهمسانگردی



شکل ۱۴ منحنی‌های هیستریزس مغناطیسی نمونه نوار آلیاژی Nd-Fe-B در دو حالت: (الف) بدون عملیات حرارتی (بی‌شکل) و (ب) آنیل شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه

جدول ۱ پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B در حالت بی‌شکل و پس از آنیل در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه

دمای آنیل نمونه‌ها	خواص مغناطیسی نمونه‌های آلیاژی Nd-Fe-B ذوب ریسی شده				
	M_s (emu/gr)	M_r (emu/gr)	H_c (Oe)	M_r / M_s	$K (10^5 \text{ J/m}^3)$
بدون آنیل	۱۱۵/۱۴	۵۴/۷۶	۱۸۷۷	۰/۴۷۵	—
۵۵۰ درجه سانتی‌گراد	۱۲۰/۶۹	۶۵/۸۳	۳۶۷۹	۰/۵۴۵	۱/۶۹



شکل ۱۵ منحنی‌های هیستریزس مغناطیسی نمونه نوار آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مدت زمان (الف) ۳۰ دقیقه (ب) ۶۰ دقیقه (ج) ۹۰ دقیقه

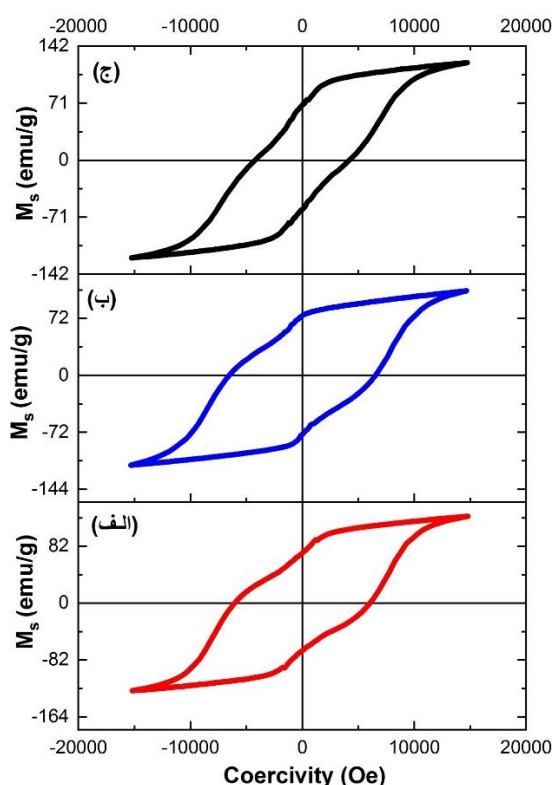
جدول ۲ مقادیر پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه

مدت زمان آنیل نمونه‌ها در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد (دقیقه)	خواص مغناطیسی نمونه‌های آلیاژی Nd-Fe-B ذوب ریسی شده				
	M_s (emu/gr)	M_r (emu/gr)	H_c (Oe)	M_r / M_s	K (10^5 J/m ³)
۳۰	۱۰۸/۸۲	۸۳/۳	۸۱۵۰	۰/۷۶۵	۳/۳۳
۶۰	۱۰۵/۸۲	۸۱/۷۸	۸۵۲۷/۲۵	۰/۷۷۱	۳/۳۸
۹۰	۱۱۳/۴	۸۸/۶۱	۸۷۱۰/۳۸	۰/۷۸۱	۳/۶۷

و - ج)، روند بهبود پارامترهای مغناطیسی ادامه می‌یابد. در زمان ۶۰ دقیقه، مقدار H_c به ۸۵۲۷ Oe و نسبت M_r/M_s به ۰/۷۷۱ رسیده و در زمان ۹۰ دقیقه، H_c به ۸۷۱۰ Oe و نسبت M_r/M_s به ۰/۷۸۱ افزایش یافته است. این روند صعودی نشان می‌دهد که با افزایش زمان آنیل، نه تنها اندازه و حجم نانوبلورها افزایش یافته، بلکه جهت‌گیری بلوری و نظم مغناطیسی در ماده نیز بهبود یافته است. بنابراین، نسبت مربعی بالا در این نمونه‌ها، به ویژه نمونه ۹۰ دقیقه‌ای، بیانگر شکل‌گیری ساختار نانوبلوری پایدار و قفل‌شدگی قوی‌تر دیواره‌های حوزه مغناطیسی است [23]. از منظر میکروساختاری، این تغییرات را می‌توان به گذار ساختار از

در نمونه آنیل شده به مدت ۳۰ دقیقه (شکل ۱۵ - الف)، مقدار مغناطش اشباع (M_s) برابر با ۱۰۸/۸۲ emu/g، مغناطش باقی مانده (M_r) برابر با ۸۳/۳ emu/g و نیروی وادارندگی (H_c) برابر با ۸۱۵۰ Oe به دست آمد. نسبت مربعی M_r/M_s در این نمونه برابر با ۰/۷۶۵ است که نسبت به مقدار ۰/۵۴۵ نمونه آنیل شده در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۰/۴۷۵ در نمونه آمورف، افزایش چشم‌گیری دارد. این مقدار حاکی از تقویت جهت‌گیری ممان‌های مغناطیسی و کاهش قابلیت چرخش مغناطش در اثر افزایش نظم ساختاری است [27]. با افزایش زمان آنیل به ۶۰ و ۹۰ دقیقه (شکل‌های ۱۵ - ب

باشد. تصاویر XRD (شکل ۵ - الف) و تصویر HRTEM (شکل ۱۳) نیز حضور α -Fe را تأیید می‌کنند [24-28]. با افزایش زمان آنیل به ۶۰ دقیقه (شکل ۱۶ - ب)، مقادیر M_s و H_c نسبت به زمان آنیل ۳۰ دقیقه، به ترتیب کاهش M_s (emu/g) ۱۰۵/۲۷ و افزایش (۶۵۹۴Oe) یافته است. کاهش M_s ممکن است ناشی از افزایش نسبی فازهای نرم مغناطیسی (α -Fe) باشد. از سوی دیگر، افزایش H_c و نسبت مربعی M_r/M_s (به ۰/۶۰۱) بیانگر جهت‌گیری بهتر مغناطیسی و افزایش پایداری مغناطش است. به نظر می‌رسد ساختار در حال حرکت به سمت فازهای مغناطیسی سخت‌تر نظیر $Nd_2 Fe_{14} B$ باشد [29]. در زمان آنیل ۹۰ دقیقه (شکل ۱۶ - ج)، مجدداً M_s افزایش یافته و به ۱۲۳/۲۳ emu/g رسیده است، در حالی که H_c به ۴۲۱۳/۳۳Oe کاهش یافته است. این رفتار نشان دهنده افزایش سهم فازهای نرم مغناطیسی و رشد غیرعادی برخی دانه‌ها و کاهش یکنواختی ریزساختار است که در تصاویر SEM نیز به وضوح قابل مشاهده است.



شکل ۱۶ منحنی‌های هیستریزس مغناطیسی نمونه نوار آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مدت زمان (الف) ۳۰ دقیقه (ب) ۶۰ دقیقه و (ج) ۹۰ دقیقه

نانوبلوری پراکنده به نانوبلوری پیوسته‌تر نسبت داد. در تصاویر SEM مشاهده می‌شود که اندازه دانه‌ها عمدتاً در محدوده تک‌دامنه‌ای (زیر ۳۰۰ نانومتر) قرار دارند. حضور این دانه‌های ریز و منظم موجب افزایش مقاومت در برابر جابه‌جایی دیواره‌های مغناطیسی شده و خاصیت مغناطیسی سخت‌تر در ماده تقویت می‌شود.

برای تحلیل کمی انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی مؤثر (K_{eff})، از رابطه (۳) استفاده شد. مقادیر انرژی ناهمسانگردی برای نمونه‌های آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در جدول (۲) بیان شده است که نشان دهنده روند افزایشی انرژی ناهمسانگردی دارد. این روند افزایشی در انرژی ناهمسانگردی نمونه‌های آنیل شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان آنیل را می‌توان به رشد تدریجی نانوبلورها، افزایش حجم فازهای مغناطیسی سخت، و بهبود پیوستگی و نظم بلوری نسبت داد. در واقع، با افزایش زمان آنیل، توزیع جهت‌دار و همراستا در دانه‌ها به وجود آمده و این امر باعث افزایش مقاومت ماده در برابر چرخش مغناطش می‌شود. به طور خلاصه، عملیات آنیل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت‌های طولانی‌تر تنها موجب افزایش مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی و نسبت مربعی شده است، بلکه از طریق بهبود ریزساختار نانوبلوری و ناهمسانگردی مغناطیسی، باعث شکل‌گیری خواص مغناطیسی سخت‌تر و پایداری در نمونه‌ها گردیده است. این بهبود پیوسته، اهمیت انتخاب زمان مناسب آنیل را در دستیابی به خواص مغناطیسی مطلوب در نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B به خوبی نشان می‌دهد [24-28].

در شکل (۱۶) و جدول (۳)، خواص مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B که تحت عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه قرار گرفته‌اند، مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که از منحنی‌های هیستریزس (شکل ۱۶) مشاهده می‌شود، خواص مغناطیسی این نمونه‌ها تحت تأثیر زمان آنیل دست‌خوش تغییرات قابل‌توجهی شده است. در نمونه آنیل شده به مدت ۳۰ دقیقه (شکل ۱۶ - الف)، مقدار مغناطش اشباع (M_s) برابر با ۱۲۶/۰۲ emu/g و نیروی وادارندگی (H_c) برابر با ۶۳۰۷ Oe اندازه‌گیری شد. نسبت مربعی M_r/M_s در این نمونه ۰/۶۰۱ است که نسبت به نمونه آنیل شده در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش قابل‌ملاحظه‌ای دارد. این کاهش می‌تواند نشان دهنده افزایش ناهمسانگردی تصادفی یا شکل‌گیری فازهای نرم مغناطیسی نظیر α -Fe در کنار فاز سخت

جدول ۳ مقادیر پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه

مدت زمان آنیل نمونه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (دقیقه)	خواص مغناطیسی نمونه‌های آلیاژی Nd-Fe-B ذوب ریسی شده				
	M_s (emu/gr)	M_r (emu/gr)	H_c (Oe)	M_r / M_s	$K (10^5 \text{ J/m}^3)$
۳۰	۱۲۶/۰۲	۷۵/۸۱	۶۳۰۷	۰/۶۰۱	۳/۰۱
۶۰	۱۰۵/۷۷	۷۵/۵۳	۶۵۲۹/۴۱	۰/۷۱۴	۲/۶
۹۰	۱۲۱/۳۲	۶۹/۰۹	۴۲۱۳/۳۳	۰/۵۶۹	۲/۸۷

۹۰ دقیقه، نسبت مربعی به ۵۵۹/۰ کاهش می‌یابد، با وجود اینکه مقدار مغناطش اشباع همچنان بالا است. کاهش نسبت M_r/M_s به احتمال زیاد ناشی از افزایش بی‌نظمی ساختاری و ناهمسانگردی مغناطیسی ناهمسو است که در اثر تشکیل فازهای ثانویه مانند NdFe_4B_4 یا رشد زیاد فاز نرم $\alpha\text{-Fe}$ ایجاد می‌شود. این تغییرات باعث می‌شوند ممان‌های مغناطیسی در جهت‌های متفاوتی قرار بگیرند و بخشی از مغناطش با حذف میدان خارجی از بین برود. بنابراین، کاهش نسبت M_r/M_s در مرحله پایانی آنیل، علی‌رغم افزایش M_s ، نشان‌دهنده کاهش پایداری مغناطش باقی مانده (M_r) و اختلال در همراستایی ممان‌های مغناطیسی کلی نمونه است که یکی از نشانه‌های نامطلوب در عملکرد مغناطیسی محسوب می‌شود [33]. در مقایسه با نمونه‌های آمورف و آنیل شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، خواص مغناطیسی نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور چشم‌گیری بالا است. افزایش خواص مغناطیسی در این دما می‌تواند به تشکیل مقدار قابل توجه فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ، بهبود نظم و جهت‌گیری بلوری ذرات مغناطیسی و همچنین افزایش انرژی ناهمسانگردی مربوط باشد.

تغییرات خواص مغناطیسی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که افزایش بیش از حد زمان آنیل منجر به رقابت بین تشکیل فاز سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ و رشد فاز نرم $\alpha\text{-Fe}$ شده و خواص مغناطیسی نهایی به ترکیب این دو فاز و ریزساختار بستگی دارد. زمان آنیل ۶۰ دقیقه، به نظر می‌رسد تعادلی نسبی میان جهت‌گیری مغناطیسی و اندازه دانه ایجاد کرده است که در آن بیشترین نسبت M_r/M_s مشاهده شده است [34].

نتایج بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های نوار آلیاژی Nd-Fe-B نشان داد که عملیات حرارتی نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود ویژگی‌های مغناطیسی دارد. نمونه آمورف به دلیل ساختار بی‌شکل، رفتار مغناطیسی ضعیفی از خود نشان داد، اما با آنیل در

همچنین در الگوی XRD مربوط به این نمونه آنیل شده به مدت ۹۰ دقیقه (شکل ۵ - ج)، حضور پیک‌های فاز NdFe_4B_4 نقش مهمی در کاهش شدید نیروی وادارندگی ایفا کرده است. این فاز از نظر مغناطیسی رفتاری نسبتاً نرم دارد و در صورتی که در مرزهای دانه‌ای یا به صورت ناحیه‌های جداگانه رشد یابد، می‌تواند موجب تسهیل حرکت دیواره‌های حوزه مغناطیسی شود. بنابراین، کاهش H_c در این نمونه نه تنها ناشی از رشد غیرعادی دانه‌ها و غیر یکنواختی ریزساختار (مطابق تصاویر SEM) است، بلکه تا حدی به دلیل وجود فاز NdFe_4B_4 نیز می‌باشد [30,31]. مقدار انرژی ناهمسانگردی مؤثر برای نمونه‌های آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در جدول (۳) برای زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه گزارش شده است. بیشترین مقدار K_{eff} در زمان ۳۰ دقیقه مشاهده می‌شود، که احتمالاً به دلیل شکل‌گیری اولیه نانوبلورهای ریز از فاز $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ در زمینه آمورف و حفظ رفتار تک‌دامنه‌ای در اغلب دانه‌هاست. با افزایش زمان به ۶۰ دقیقه، رشد دانه‌ها و افزایش احتمال ورود برخی از آن‌ها به ناحیه چنددامنه‌ای، موجب کاهش K_{eff} می‌شود. اما در زمان ۹۰ دقیقه، اگر چه اندازه برخی دانه‌ها افزایش یافته است، اما احتمالاً به دلیل افزایش قابل توجه فاز سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ و کاهش نسبی فاز نرم $\alpha\text{-Fe}$ ، مجدداً مقدار K_{eff} افزایش می‌یابد [32].

از طرفی، نسبت مربعی M_r/M_s که معیاری برای سنجش میزان پایداری و جهت‌گیری مغناطشی در ماده است، در نمونه‌های آنیل شده در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد روند یکنواختی ندارد. در زمان آنیل ۳۰ دقیقه، این نسبت برابر با ۰/۶۰۱ است که بیانگر جهت‌گیری نسبتاً تصادفی ممان‌های مغناطیسی است. با افزایش زمان آنیل به ۶۰ دقیقه، این نسبت به ۰/۷۱۴ افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش نظم و همراستایی ممان‌های مغناطیسی است و می‌تواند ناشی از رشد مطلوب فاز سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ و توزیع یکنواخت‌تر آن در زمینه باشد. اما در زمان

نتیجه گیری

۱. ساختار نمونه بدون آنیل به صورت کاملاً بی‌شکل بود و خواص مغناطیسی بسیار ضعیفی از خود نشان داد، به طوری که نیروی وادارندگی پایین و نسبت مربعی حدود ۰/۴۷ به دست آمد.

۲. آنیل در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه، موجب آغاز تبلور فاز B_3 $Nd_2 Fe_{14}$ گردید. این عملیات باعث افزایش نیروی وادارندگی به حدود ۳۶۷۹ Oe و نسبت مربعی به حدود ۰/۵۴۵ شد که نشان‌دهنده بهبود خواص مغناطیسی اولیه است.

۳. در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، تشکیل کامل فاز مغناطیسی سخت B_3 $Nd_2 Fe_{14}$ مشاهده شد. با افزایش زمان آنیل از ۳۰ تا ۹۰ دقیقه، رشد یکنواخت دانه‌ها و تثبیت ساختار نانوبلوری اتفاق افتاد. در زمان ۹۰ دقیقه، بیشینه نیروی وادارندگی (۸۷۱۰ Oe)، مغناطش باقی مانده بالا، و نسبت مربعی (۰/۷۸۱) حاصل شد. این شرایط بهترین خواص مغناطیسی را فراهم کرد.

۴. آنیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث تشکیل فازهای ثانویه نرم α -Fe و B_4 $NdFe_{14}$ شد که با افزایش زمان شدت گرفتند. این پدیده موجب کاهش نیروی وادارندگی، افت نسبت مربعی، و تخریب تدریجی ساختار نانوبلوری شد.

۵. تصاویر FE-SEM و آنالیزهای EDS و نقشه‌برداری عنصری، یکنواختی ساختار و عدم جدایش فازی را در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تأیید کردند، در حالی که در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نشانه‌هایی از جدایش فازی و رشد دانه‌ها مشاهده شد.

۶. نتایج مغناطیسی و ساختاری در کنار یکدیگر نشان دادند که دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان آنیل ۹۰ دقیقه، شرایط بهینه برای دستیابی به ساختار نانوبلوری پایدار و خواص مغناطیسی مطلوب در نوارهای آلیاژی Nd-Fe-B محسوب می‌شوند.

تقدیر و تشکر

دمای ۵۵۰ درجه، خواص به طور محسوسی بهبود یافت که ناشی از آغاز تبلور فازهای مغناطیسی سخت بود. در دمای ۶۵۰ درجه، افزایش زمان آنیل تا ۶۰ دقیقه موجب بیشینه شدن مغناطش باقی مانده، نیروی وادارندگی و ناهمسانگردی مغناطیسی شد و نشان داد که این شرایط برای تشکیل بهینه فاز B_3 $Nd_2 Fe_{14}$ و دستیابی به ساختار نانوبلوری مناسب است. در مقابل، با آنیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، اگر چه تبلور بیشتر شد، اما تشکیل فازهای ثانویه مانند B_4 $NdFe_{14}$ و رشد بیش از حد دانه‌ها موجب افت نسبی در برخی پارامترهای مغناطیسی و کاهش نظم جهت‌گیری مغناطش گردید. بنابراین، دمای ۶۵۰ درجه و زمان ۶۰ دقیقه، شرایط بهینه برای به دست آوردن بهترین خواص مغناطیسی در این آلیاژ محسوب می‌شود.

در نمونه‌های تولید شده به روش ذوب‌ریسی، وجود فرورفتگی در حلقه‌های هیستریزس را می‌توان به ناهمگنی مغناطیسی و ساختاری ناشی از ماهیت چندفازی آلیاژ نسبت داد. در مراحل ابتدایی آنیل، به ویژه در نمونه‌های عمدتاً آمورف یا دارای مقدار محدودی از فازهای میانی مانند B_3 $Nd_2 Fe_{14}$ ، وارون‌سازی مغناطیسی ابتدا در نواحی نرم‌تر یا ضعیف‌تر آغاز می‌شود و موجب ایجاد یک فرورفتگی (kink) مشخص در منحنی می‌گردد. با افزایش دمای آنیل تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، رشد تدریجی و یکنواخت‌تر فاز سخت B_3 $Nd_2 Fe_{14}$ باعث تقویت جفت‌شدگی تبادلی (exchange coupling) میان دانه‌ها و کاهش تدریجی شدت فرورفتگی می‌شود، اما همچنان به دلیل حضور همزمان فازهای نرم و باقی‌مانده‌های آمورف، رفتار دوفازی قابل مشاهده است. در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، تشکیل فازهای نرم مانند α -Fe و B_4 $NdFe_{14}$ و رشد غیر یکنواخت دانه‌ها موجب تضعیف جفت‌شدگی تبادلی و تشدید جدایش مغناطیسی می‌شود، به طوری که گروه‌های مختلف دانه‌ها در میدان‌های مغناطیسی متفاوت وارونه می‌شوند و این ناهمزمانی وارون‌سازی به صورت فرورفتگی برجسته در حلقه‌های هیستریزس ظاهر می‌گردد. در نتیجه، حضور این فرورفتگی‌ها بازتاب مستقیم ساختار چندفازی، نواحی با نیروی وادارندگی متفاوت، و تغییرات ریزساختاری ناشی از شرایط مختلف آنیل است که با افزایش بیش از حد دما شدت بیشتری می‌یابد و تضعیف خواص مغناطیسی را به دنبال دارد.

مراجع

- [1] R.W. McCallum, L. Lewis, R. Skomski, M.J. Kramer and I.E. Anderson, "Practical aspects of modern and future permanent magnets," *Annual Review of Materials Research*, vol. 44, pp. 451–477, 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113457>
- [2] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat and W. Davenport, "Rare Earth-Based Permanent Magnets: Preparation and Uses," *Rare Earths*, pp. 231–249, 2015. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62735-3.00019-x>
- [3] H. Nakamura, "The current and future status of rare earth permanent magnets," *Scripta Materialia*, vol. 154, pp. 273–276, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.010>
- [4] G. Ahmadpour, A.Yu. Samardak, V.V. Korochentsev, I.S. Osmushko, V.Yu. Samardak, A.A. Komissarov, D.S. Shtarev, A.S. Samardak, A.V. Ognev and F. Nasirpouri, "Microstructure, composition and magnetic properties of Nd-(Fe_{1-x}Cox)-B oxide magnetic particles synthesized by Pechini-type chemical method," *Advanced Powder Technology*, vol. 32, pp. 3964–3979, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.08.040>
- [5] R. Islam, K. Vero and J.P. Borah, "Historical overview and recent advances in permanent magnet materials," *Materials Today Communications*, vol. 41, p. 110538, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110538>
- [6] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian and D. Sellmyer, "Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets," *Acta Materialia*, vol. 158, pp. 118–137, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.049>
- [7] H. Sepehri-Amin, S. Hirosawa, and K. Hono, "Advances in Nd-Fe-B Based Permanent Magnets," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 54, 1st ed. Elsevier B.V., 2018, pp. 1–67. <https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2018.08.003>
- [8] L. Liu, Y. Li, J. Wang, L. Liu, M. Bian, H. Zhang and M. Yue, "Short-time annealing enhancing the magnetic properties and microstructure uniformity of melt-spun (Nd,Pr)-Fe-B ribbons," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 61, pp. 1–4, 2024. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2024.3401002>
- [9] Shchetinin, P. Aggrey, I. Bordyuzhin, A. Savchenko, M. Gorshenkov, M. Zhelezniy, V. Menushenkov and P. Mogil'nikov, "Phase formation and magnetic properties of melt spun and annealed Nd–Fe–B based alloys with Ga additions," *Metals*, vol. 9, no. 5, pp. 497, 2019. <https://doi.org/10.3390/met9050497>
- [10] M. Lostun, M. Grigoraş, L.C. Budeanu, T. Roman, G. Buema, G. Ababei, G. Stoian and N. Lupu, "Effect of nonmagnetic Hf addition on magnetic properties of melt-spun Misch Metal–Fe–B ribbons," *Crystals*, vol. 14, p. 517, 2024. <https://doi.org/10.3390/cryst14060517>
- [11] I. Ahmad, H.A. Davies and M. Kanwal, "Magnetic properties of (Nd,Pr)-Fe-B nanocomposite over quenched and annealed ribbons," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, pp. 3971–3974, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.04.022>
- [12] Z.H. Cheng, M.X. Mao, C.L. Yang, Y.D. Zhang, F.S. Li, B.G. Shen, J.X. Zhang and J.J. Sun, "Effect of heat treatment on the phases of melt-spun NdFeB alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 2981–2985, 1994. <https://doi.org/10.1063/1.357540>

- [13] M. Zhang, W. Zhang, F. Chen, Y. Guo, F. Li and W. Liu, "Effect of Heat Treatment on Microstructure and Magnetic Properties of Ce-Doped NdFeB Ribbons," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 2811–2816, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s10948-017-4553-z>
- [14] R. Skomski, P. Manchanda, P. Kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap and D.J. Sellmyer, "Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 7, pp. 3215–3220, 2013.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2248137>
- [15] J. Wu, N.T. Aboulkhair, S. Robertson, Z. Zhou, P.A.J. Bagot, M.P. Moody, M. Degano, I. Ashcroft and R.J.M. Hague, "Amorphous-crystalline nanostructured Nd–Fe–B permanent magnets using laser powder bed fusion: Metallurgy and magnetic properties," *Acta Materialia*, vol. 259, p. 119239, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119239>
- [16] G. Le Dong, F. Yang, F.H. Chen, Z.X. Li, Y.L. Sui, P. Ji and Z.M. Guo, "Influence of Cu content on crystallization kinetics and microstructure of Nd–Fe–B thick ribbons," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, pp. 3231–3239, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4064-y>
- [17] X. Tan, S. Zhang and H. Xu, "The coercivity-remanence synergy in bulk Nd₂ Fe₁₄ B/ α -Fe nanocomposite magnet by crystallizing amorphous precursor and annealing with a magnetic field," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 36, pp. 9298–9307, 2025.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.05.177>
- [18] W.F. Li, T. Ohkubo and K. Hono, "Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd–Fe–B permanent magnets," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 1337–1346, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.019>
- [19] H. Mayot, O. Isnard and J.-L. Soubeyroux, "Magnetic properties and synthesis conditions of Nd₂ Fe₂₃ B₃ melt-spun alloy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, pp. e477–e480, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.189>
- [20] P.C. Karmaker, M.O. Rahman, N.H. Dan, S.I. Liba, P. Nordblad, D.K. Saha and S.M. Hoque, "Thermal Behavior and Magnetic Properties of Nd–Fe–B Based Exchange Spring Nanocomposites Nd_{4-x} Tb_x Fe_{83.5} Co₅ Cu_{0.5} Nb₁ B₆ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1) Melt-Spun Ribbons," *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 7, pp. 223–241, 2017.
<https://doi.org/10.4236/ampc.2017.76018>
- [21] J. Yang, J. Han, H. Tian, L. Zha, X. Zhang, C. S. Kim, D. Liang, W. Yang, S. Liu, and C. Wang, "Structural and magnetic properties of nanocomposite Nd-Fe-B prepared by rapid thermal processing," *Engineering*, vol. 6, pp. 132–140, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.12.008>
- [22] X. Liu, B. Zhou, B. Yuan and Z. Liu, "Dependencies of Magnetic Properties on the Grain Size and Hard/Soft Magnetic Phase Volume Ratio for Ce₂ Fe₁₄ B/ α -Fe and Nd₂ Fe₁₄ B/ α -Fe Nanocomposites," *Materials*, vol. 16, no. 15, p. 5260, 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16155260>

- [23] V. Pop, S. Gutoiu, E. Dorolti, O. Isnard and I. Chicinas, "The influence of short time heat treatment on the structural and magnetic behaviour of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite obtained by mechanical milling," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 41, pp. 9964-9969, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.007>
- [24] H. Ding, C. Cui, W. Yang and J. Sun, "The effect of Tb doping on the magnetic properties and microstructure of a $\text{TbNdFeCoB/Fe}_7\text{Co}_3$ nanocomposite permanent magnet," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 1, p. 016112, 2020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6376>
- [25] Q. Gong, M. Yi, R.F.L. Evans, B. Xu and O. Gutfleisch, "Calculating temperature-dependent properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ permanent magnets by atomistic spin model simulations," *Physical Review B*, vol. 99, no. 21, p. 214409, 2019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.214409>
- [26] S.V. Andreev, M.I. Bartashevich, V.I. Pushkarsky, V.N. Maltsev, L.A. Pamyatnykh, E.N. Tarasov, N.V. Kudrevatykh and T. Goto, "Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets Application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 260, no. 1-2, pp. 196-200, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00127-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00127-8)
- [27] J. Kou, P. Chen, L. Lou, W. Qin, Y. Wan, L. Yang, Y. Hua, P. Song, D. Guo, W. Li, M. Li, X. Li and X. Zhang, "Pre-deformation assisted fabrication of bulk $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites with high energy density," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 32, pp. 9298-9307, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.08.145>
- [28] Y. Wu, X. Liao, W. Zeng, K. Skokov, O. Gutfleisch, H. Wu, Y. Xiao, Y. Xu, X. Wang, K. Yan, Y. Li, H. Zhang, Q. Zhou, Y. Dong, D. Kang and C. Jiang, "Non-equilibrium nanostructured permanent magnets with excellent magnetic properties over an exceptionally wide temperature range," *Acta Materialia*, p. 121029, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.120932>
- [29] S. Singh, A.B. Diraviam, R. Sarkar, A. Haldar and M.R. Muthuvel, "Effect of quenching rate on the structural and hard magnetic properties of Nd-Fe-B melt-spun ribbons," *AIP Advances*, vol. 13, no. 2, p. 025301, 2023. <https://doi.org/10.1063/9.0000524>
- [30] Q. Ke, F. Dai, S. Li, M. Rong, Q. Yao, and J. Wang, "Phase Formation, Microstructure, and Magnetic Properties of $\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{6.2}$ Melt-Spun Ribbons with Different Ce and Y Substitutions," *Materials*, vol. 14, no. 14, p. 3992, Jul. 2021. doi: 10.3390/ma14143992
- [31] H. Li, Y. Liang, X. Tan, H. Xu, P. Hu and K. Ren, "Coercivity Mechanism of $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_2\text{Fe}_{12}\text{Co}_2\text{B}$ Ribbons with Ferromagnetic Grain Boundary Phase," *Materials*, vol. 10, no. 9, p. 1062, 2017. <https://doi.org/10.3390/ma10091062>
- [32] K. Men, K. Li, Y. Luo, D. Yu, K. Zhang, J. Jin and Y. Mao, "The crystallization behavior of as-quenched $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 635, pp. 61-65, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.046>
- [33] X. Tan, X. Shi, S. Zhang and H. Xu, "The Effect of Annealing in a Magnetic Field on the Microstructures and Magnetic Properties of $(\text{Nd}_{0.8}\text{RE}_{0.2})_2\text{Fe}_{12}\text{Co}_2\text{B}$ (RE = La, Ce) Alloys," *Metals*, vol. 15, no. 1, p. 5, 2025. <https://doi.org/10.3390/met15010005>
- [34] K. Pei, M. Lin, A. Yan and X. Zhang, "Effects of annealing process on magnetic properties and structures of Nd-Pr-

Ce-Fe-B melt-spun powders," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 406, pp. 239-243, 2016.<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.027>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Investigation of the Effect of Annealing Temperature on the Optical Properties and Microstructure of Nickel-Zinc Ferrite Thin Films Grown by Magnetron Sputtering*

Research Article

Mohsen Abdollahi¹, Mohammad Hossein Shams² , Mohammad Hossein Hosseini³

 10.22067/jmme.2026.97057.1230

Abstract: Nickel-zinc ferrite (NZF) thin films grown on single-crystal silicon and glass substrates were produced using RF magnetron sputtering. XRD, FE-SEM, AFM, UV-vis, and VSM tests were performed to determine the phase composition and surface topography, along with the optical and magnetic properties of the NZF ferrite thin films. All samples had a spinel structure. Optical investigations using UV-visible spectroscopy showed that light transmittance in the visible range increased with increasing annealing temperature. Also, FE-SEM images showed an increasing trend in grain size (from 32 to 42 nm) with increasing annealing temperature and a decrease in surface roughness, both of which can affect the optical properties of the films. These structural changes were consistent with the optical behavior of the films and were effective in reducing light scattering and improving transparency. Magnetic evaluation of the NZF/Si thin films showed an increase in M_s values from 42 to 59 emu/g with increasing annealing temperature, from 700 to 900 °C. These results indicate that by optimizing the annealing temperature, NZF films not only improve their soft magnetic properties but also develop suitable optical characteristics, facilitating their application in magneto-optical devices and high-frequency technologies.

Keywords: Nickel-zinc ferrite, Magnetron sputtering, Microstructure, Optical properties, Thin film

1- Introduction

Nickel-zinc ferrite (NZF) has long attracted significant research interest as a soft magnetic material characterized by high electrical resistivity, suitable saturation magnetization, low coercivity, and excellent chemical stability. Particularly in thin film form, NZF enables the integration of magnetic and optical functionalities into microelectronic chips [1]. In recent years, the growing trend toward miniaturization and integration of electronic devices has intensified efforts to develop ferrite thin films, as they not only exhibit process compatibility with the

semiconductor industry but also demonstrate promising optical properties in the ultraviolet and visible spectral ranges [2]. RF magnetron sputtering stands out as an ideal method for fabricating high-quality ferrite thin films with uniformity, density, and controlled stoichiometry, attributes essential for achieving desirable optical performance [3]. The optimal selection of post-deposition annealing temperature and atmosphere critically influences not only the crystalline phase and grain size but also directly affects key optical parameters such as direct/indirect bandgap energy, light absorption, and transmittance spectra. Despite recent advancements, a comprehensive and systematic understanding of the interrelationship among thermal processing conditions, resultant microstructural evolution (including grain size, crystallographic orientation, and defect density), and the consequent modifications in the optical response of nickel-zinc ferrite thin films remain incomplete [4]. This research gap underscores the necessity for concurrent investigations of structural, magnetic, and particularly optical properties of these films under varying annealing conditions. In the present study, in addition to extending the annealing temperature range for NZF films deposited on Si substrates, the optical properties of NZF films on glass substrates annealed at 200 and 250 °C are also investigated [5]. The findings of this work are expected to provide deeper insights into the structure property relationships in ferrite thin films and facilitate the optimized design of high-frequency and photonic devices based on these materials.

2- Materials and Methods

The sputtering target used in the magnetron sputtering process was fabricated via a standard ceramic processing route from iron, nickel, and zinc oxide precursors [6].

* Manuscript received December 23, 2025, Revised January 07, 2026, Accepted February 03, 2026.

¹ PhD Student, Faculty of Electromagnetics, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Faculty of Electromagnetics, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

Email: shams@mut-es.ac.ir

³ Assistant Professor, Faculty of Electromagnetics, Malek Ashtar University of Technology, Iran.

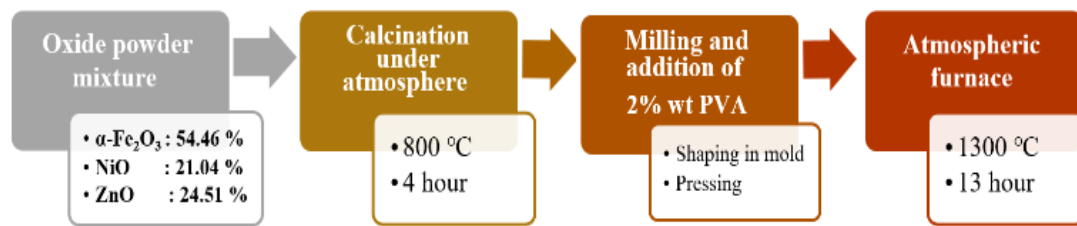


Fig 1. Sequence of fabrication steps, including raw materials, shaping, and sintering of the NZF ferrite target employed

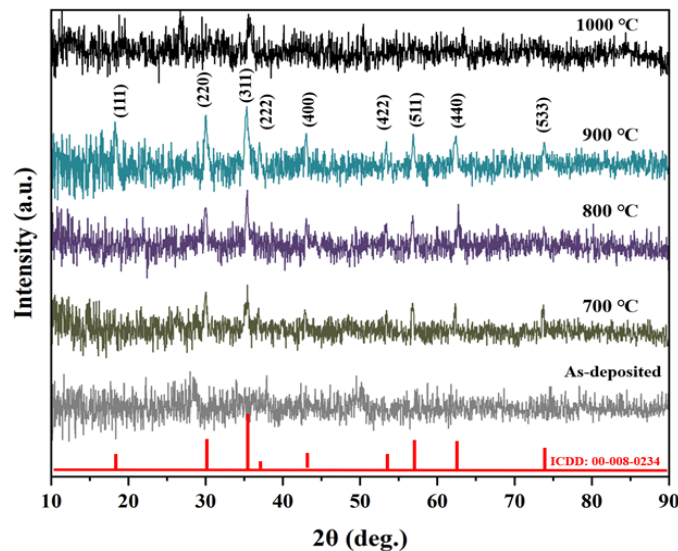


Fig 2. XRD of NZF/Si thin films after annealing at 700 to 1000 °C

The composition ratios and fabrication steps are illustrated in Fig. 1. Thin films of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were deposited under identical deposition conditions onto two types of substrates: single-crystal silicon wafers with (111) orientation, and glass slides measuring $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$, to investigate their optical properties. Deposition was carried out using radio-frequency magnetron sputtering in a gaseous atmosphere composed of argon and oxygen.

3- Results and Discussion

Fig. 2 presents the XRD patterns of NZF thin films annealed at temperatures ranging from 700 to 1000 °C. All annealed samples exhibit a crystalline spinel structure. This structural consistency confirms the formation of a uniform crystalline phase, which is a prerequisite for predictable and reproducible optical behavior. Notably, none of the samples exhibit any preferred crystallographic orientation. This structural feature holds particular significance from an optical standpoint.

Fig. 3 shows a cross-sectional FE-SEM image of the NZF/Si thin films. The cross-sectional view reveals a film thickness of approximately 195 nm, which is further corroborated by profilometry measurements. This accuracy in thickness determination is crucial for the quantitative analysis of optical data, such as the calculation of the absorption coefficient and optical bandgap. The NZF thin films exhibit a dense, crack-free microstructure composed

of spherical grains with a relatively uniform distribution. This morphological homogeneity plays a key role in minimizing light scattering at grain boundaries, thereby enhancing spectral transparency and enabling a more predictable optical response. EDS spectra acquired from representative regions, including both central and peripheral areas of the NZF/Si thin film surface, are presented in Fig. 3.

Fig. 4, shows the plot of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$) for the sample annealed at 250 °C [7]. The observed reduction in optical bandgap with increasing annealing temperature can be attributed to grain growth and the consequent weakening of surface-related quantum confinement effects. As the annealing temperature rises, grain size increases, thereby diminishing quantum confinement effects at grain boundaries a phenomenon typically associated with a narrowing of the bandgap. Increasing the annealing temperature from 700 °C to 900 °C led to a significant enhancement in M_s and a concurrent reduction in H_c for the NZF/Si (111) thin film samples. This behavior is attributed to improved crystallinity combined with grain growth. These factors enhance the net magnetic spin moment, thereby increasing M_s .

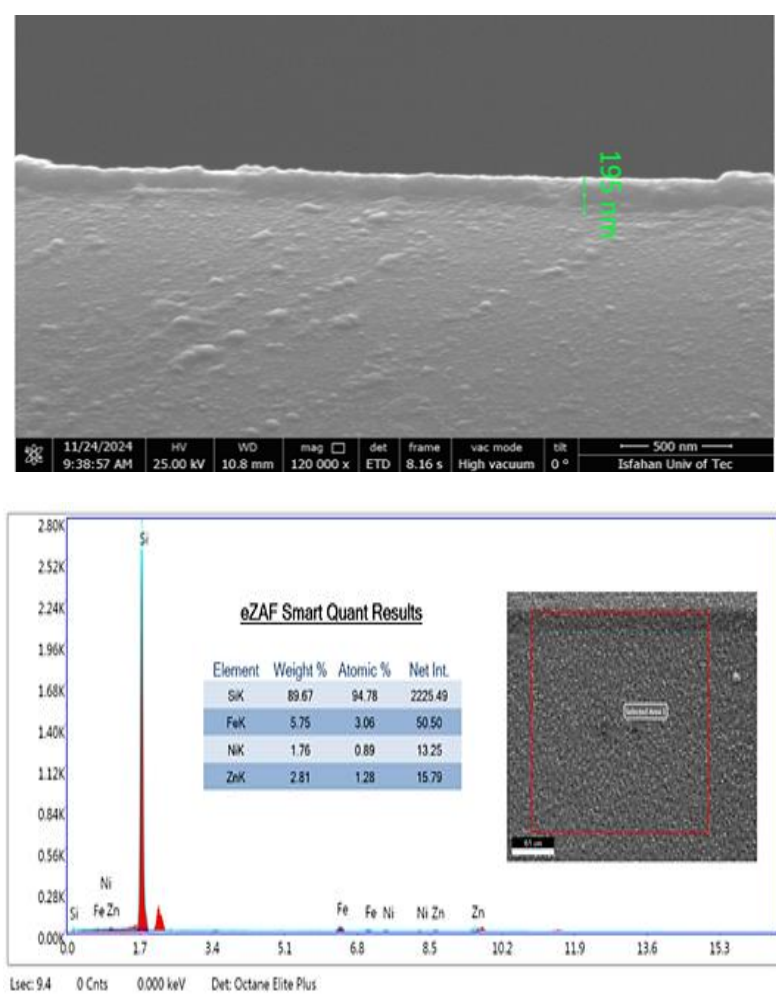


Fig 3. Cross-sectional FE-SEM image and EDS of the NZF/Si film

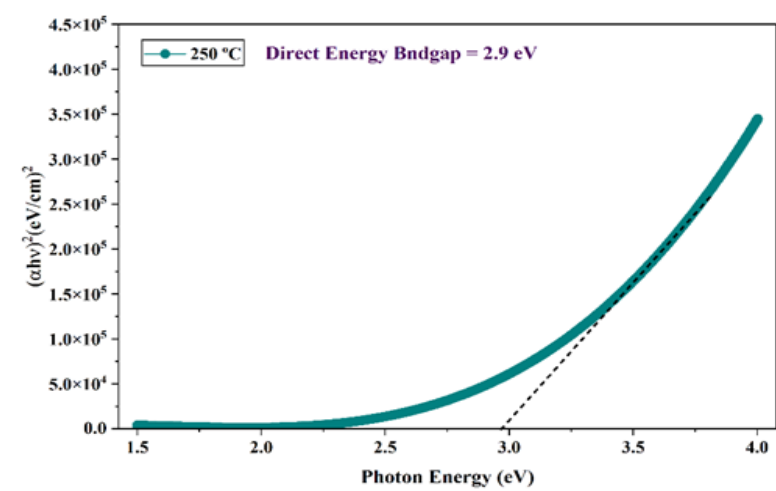


Fig 4. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ for the NZF/glass thin film annealed at 250 °C

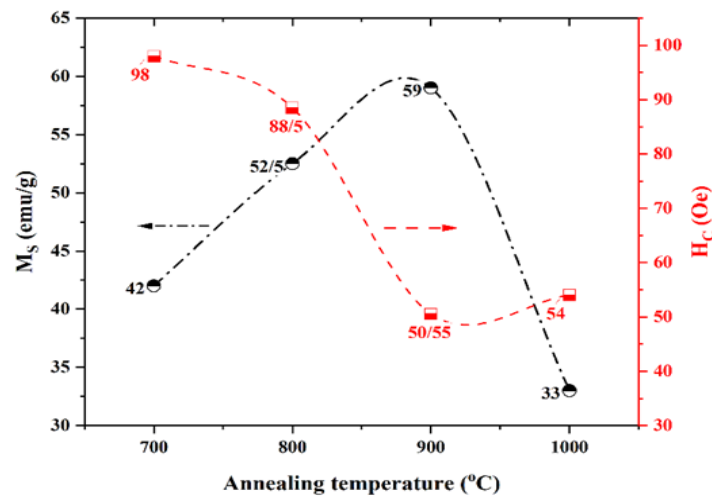


Fig 5. Variation of M_S and H_C of NZF/Si thin films

4- Conclusion

NZF thin films were successfully deposited via RF magnetron sputtering without substrate heating onto single-crystal Si and glass substrates. Post-deposition annealing was carried out in an oxygen atmosphere: NZF/Si films were annealed at 700 to 1000 °C, while NZF/glass films were annealed at 200 and 250 °C. XRD results confirmed the formation of a pure spinel phase. The film thickness was determined to be approximately 195 nm using cross-sectional imaging by FE-SEM. UV-Vis spectroscopy analysis revealed that light absorption in the visible and ultraviolet regions significantly increased with higher annealing temperatures. This behavior is accompanied by a reduction in the optical bandgap (E_g) from 1.3 eV for the sample annealed at 200 °C to 0.9 eV for the sample annealed at 250 °C. Although magnetic properties also exhibited a favorable trend namely, increased M_S and reduced H_C field with improved microstructure, the optical findings of this study clearly highlight that the annealing temperature is a key parameter governing both structural and optical characteristics of NZF thin films simultaneously. These results pave the way for the rational design of ferrite based thin films with tunable optical properties, enabling their potential application in future magneto-optical devices, high-frequency optical filters, and integrated photonic systems.

5- Reference

- [1] Kumar, R., et al., Application of Nanomaterials for Smart Devices, in *Nanotechnology: A Quick Guide to Materials and Technologies*. 2024, Bentham Science Publishers. p. 1-25. <https://doi.org/10.2174/97898152567721240101>
- [2] Guzman, L., et al., Growth, magnetic, and electronic properties of Ni-Zn ferrites thin films. *Materials Research Express*, . 11(9): p. 096403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad78ae>
- [3] Zhou, Z. and J. He. Study on Crystallinity and Magnetic Properties of NiCuZn Ferrite Films Deposited by RF Sputtering. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. IOP Publishing.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2706/1/012070>

- [4] Yusuf, Y., et al., Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrite thin film synthesized using sol-gel and spin-coating technique. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2017. 53: p. 767-774. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0090-2>
- [5] Abdollahi, M., M.H. Shams, and M.H. Hosseini, Enhanced magnetic properties of Ni-Zn ferrite thin films grown on single-crystal silicon substrate using magnetron sputtering. *Indian Journal of Physics*, 2025: p. 1-10. <https://doi.org/10.1007/s12648-025-03774-y>
- [6] Thakur, P., et al., Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021. 530: p. 167925. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167925>
- [7] Pawar, C., M. Gujar, and V. Mathe, Optical properties of spin-deposited nanocrystalline Ni-Zn ferrite thin films processed by sol-gel. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017. 30(3): p. 615-625. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3720-y>



بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی و ریزساختار لایه‌های نازک فریت نیکل - روی رشد یافته با روش کندوپاش مگنترونی*

مقاله پژوهشی

محمد حسین حسینی^(۳)

محمد حسین شمس^(۲)

محسن عبداللهی^(۱)

doi 10.22067/jmme.2026.97057.1230

چکیده لایه نازک‌های فریت نیکل - روی (NZF) رشد یافته بر روی زیرلایه تک بلور سیلیکون و شیشه با استفاده از کندوپاش مگنترون RF تولید شدند. آزمون‌های XRD، FE-SEM، AFM، UV-vis و VSM برای تعیین ترکیب فازی و توپوگرافی سطح به همراه خواص اپتیکی و مغناطیسی لایه‌های نازک فریت NZF انجام شد. تمامی نمونه‌ها دارای ساختار اسپینل هستند و میانگین ابعاد بلورک‌ها که با افزایش دمای بازپخت، رشد نشان داده‌اند در محدوده ۱۹-۳۱ نانومتر است. بررسی‌های اپتیکی با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، عبور نور در محدوده مرئی افزایش یافته است. همچنین، تصاویر FE-SEM و AFM نشان دهنده روند افزایشی در اندازه دانه‌ها (از ۳۲ تا ۴۲ نانومتر) با افزایش دمای بازپخت و کاهش زبری سطح بودند که هر دو می‌توانند بر ویژگی‌های نوری لایه‌ها تأثیرگذار باشند. این تغییرات ساختاری همراستا با رفتار اپتیکی لایه‌هاست و در کاهش پراکندگی نور و بهبود شفافیت مؤثر است. ارزیابی میکروسکوپ نیروی اتمی لایه‌های نازک بازپخت شده طبق آزمایش‌های پروفیلومتری، ارتفاع رسوب‌گذاری را ۱۹۸ نانومتر نشان می‌دهد و مؤید داده‌های FE-SEM است. ارزیابی مغناطیسی لایه‌های نازک NZF/Si نشان از افزایش مقادیر M_s از ۴۲ به ۵۹ emu/g و کاهش مقادیر H_c از ۹۸ به ۵۰ Oe با افزایش دمای بازپخت، از ۷۰۰ به ۹۰۰ °C است. این نتایج حاکی از آن است که با بهینه‌سازی دمای بازپخت، لایه‌های NZF علاوه بر بهبود خواص مغناطیسی نرم، ویژگی‌های اپتیکی مناسبی پیدا می‌کنند که کاربرد آن‌ها را در افزاره‌های مغناطیسی - اپتیکی و فناوری‌های بسامد بالا تسهیل می‌سازد.

واژه‌های کلیدی فریت نیکل - روی، لایه نازک، کندوپاش مگنترونی، ریز ساختار، خواص اپتیکی.

Investigation of the Effect of Annealing Temperature on the Optical Properties and Microstructure of Nickel-Zinc Ferrite Thin Films Grown by Magnetron Sputtering

Mohsen Abdollahi

Mohammad Hossein Shams

Mohammad Hossein Hosseini

Abstract Nickel-zinc ferrite (NZF) thin films grown on single-crystal silicon and glass substrates were produced using RF magnetron sputtering. XRD, FE-SEM, AFM, UV-vis, and VSM tests were performed to determine the phase composition and surface topography, along with the optical and magnetic properties of the NZF ferrite thin films. All samples had a spinel structure, and the average crystallite sizes, which showed growth with increasing annealing temperature, ranged from 19-31 nm. Optical investigations using UV-visible spectroscopy showed that light transmittance in the visible range increased with increasing annealing temperature. Also, FE-SEM and AFM images showed an increasing trend in grain size (from 32 to 42 nm) with increasing annealing temperature and a decrease in surface roughness, both of which can affect the optical properties of the films. These structural changes were consistent with the optical behavior of the films and were effective in reducing light scattering and improving transparency. Atomic force microscopy evaluation of the annealed thin films, according to profilometry tests, showed a deposition height of 198 nm, confirming the FE-SEM data. Magnetic evaluation of the NZF/Si thin films showed an increase in M_s values from 42 to 59 emu/g and a decrease in H_c values from 98 to 50 Oe with increasing annealing temperature, from 700 to 900 °C. These results indicate that by optimizing the annealing temperature, NZF films not only improve their soft magnetic properties but also acquire suitable optical characteristics, facilitating their application in magneto-optical devices and high-frequency technologies.

Keywords Nickel-zinc ferrite, Thin film, Magnetron sputtering, Microstructure, Optical properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱۰/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۱۴ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری علوم و فناوری نانو، مجتمع دانشگاهی الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، مجتمع دانشگاهی الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۳) استادیار، مجتمع دانشگاهی الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

مقدمه

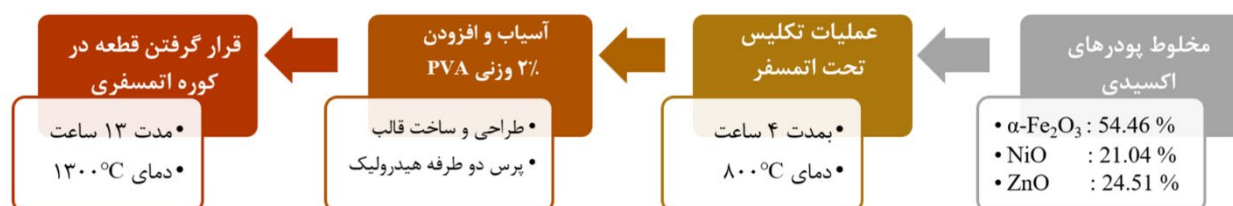
فریت نیکل - روی (NZF: $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) به عنوان یک ماده مغناطیسی نرم با مقاومت الکتریکی بالا، مغناطش اشباع مناسب، پسماند کم و پایداری شیمیایی عالی، همواره مورد توجه پژوهشگران در حوزه‌های الکترونیک فرکانس بالا بوده است. کاربردهای گسترده آن را از جمله در سیم‌پیچ‌ها، ترانسفورماتورها، فیلترهای جذب تداخل الکترومغناطیسی (EMI) و اجزای مایکروویو می‌توان نام برد به ویژه در قالب لایه‌های نازک که امکان ادغام عملکردهای مغناطیسی و اپتیکی را در تراشه‌های میکروالکترونیک فراهم می‌کنند [1-3]. در سال‌های اخیر، روند فزاینده به سوی کوچک‌سازی و یکپارچه‌سازی افزارها، توسعه لایه‌های نازک فریت را تقویت کرده است، چرا که این لایه‌ها نه تنها سازگاری فرایندی با صنعت نیمه‌هادی دارند، بلکه از نظر رفتار اپتیکی نیز پتانسیل کاربرد در محدوده‌های فرابنفش و مرئی را از خود نشان می‌دهند [4-7]. از میان روش‌های لایه‌نشانی، کندوپاش مگنترونی فرکانس رادیویی (Radio Frequency Magnetron Sputtering) به دلیل توانایی تولید پوشش‌های یکنواخت، متراکم و با ترکیب استوکیومتری کنترل شده، گزینه‌ای ایده‌آل برای ساخت لایه‌های نازک فریت با کیفیت اپتیکی مناسب محسوب می‌شود [5] و [7-10]. با این حال، لایه‌های رسوب شده در دمای پایین معمولاً ساختار آمورف یا با بلورینگی ضعیف دارند که علاوه بر تأثیر منفی بر خواص مغناطیسی، منجر به پراکندگی بالای نور و کاهش عبور اپتیکی نیز می‌شود. عملیات حرارتی پس از لایه‌نشانی (بازپخت (Annealing)) نقشی کلیدی در بهبود خصوصیات اپتیکی ایفا می‌کند، زیرا افزایش دمای بازپخت، با تسهیل بازبلورش (Recrystallization) و رشد دانه، نقص‌های ساختاری به ویژه مرزدانه‌ها و تخلخل‌های سطحی را کاهش می‌دهد و در نتیجه شفافیت نوری و یکنواختی ضریب شکست را ارتقا می‌بخشد. انتخاب بهینه دمای بازپخت و اتمسفر آن، علاوه بر کنترل فاز بلوری و اندازه دانه، تأثیر مستقیمی بر پارامترهای اپتیکی مانند

گاف انرژی مستقیم/غیرمستقیم، جذب نور، و طیف عبور دارد. دماهای مناسب بازپخت با افزایش انتشار اتمی (Atomic diffusion) و بهبود چینش بلوری، سبب کاهش عیوب نقطه‌ای و تنش‌های ناشی از لایه‌نشانی می‌شوند که این عوامل به طور مستقیم بر پهنای نوار گاف و رفتار جذبی لایه تأثیر می‌گذارند [11-15]. در مقابل، دماهای بیش از حد بالا ممکن است منجر به تشکیل فازهای ثانویه یا ناهمواری سطح شوند که علاوه بر افزایش پراکندگی نور، می‌توانند طیف عبور را به طور نامطلوبی محدود کنند.

با وجود پیشرفت‌های اخیر، ارتباط ساختار یافته بین شرایط عملیات حرارتی، تحولات ریزساختاری (مانند اندازه دانه، جهت‌گیری بلوری و چگالی عیوب) و تغییرات ناشی از آن در پاسخ اپتیکی لایه‌های نازک فریت نیکل - روی هنوز به صورت جامع و یکپارچه مورد بررسی قرار نگرفته است. این شکاف پژوهشی، لزوم مطالعه همزمان ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و به ویژه اپتیکی این سیستم‌ها را در شرایط مختلف بازپخت آشکار می‌سازد. نویسندگان در [16] خواص مغناطیسی NZF/Si را با دمای بازپخت تا 900°C بررسی کردند و در پژوهش حاضر علاوه بر افزایش گستره دمای بازپخت برای زیرلایه Si، خواص اپتیکی لایه نازک NZF بر روی زیرلایه شیشه در دو دمای بازپخت 200°C و 250°C نیز مورد بررسی قرار گرفته است. یافته‌های این مطالعه می‌تواند راهگشای درک عمیق‌تری از رابطه ساختار - خواص در لایه‌های نازک فریتی و همچنین طراحی بهینه‌تر افزارهای مبتنی بر این مواد برای کاربردهای فرکانس بالا و فوتونیک باشد.

روش ساخت

تارگت یا هدف مورد استفاده در کندوپاش مگنترونی، توسط روش استاندارد ساخت، از مواد اکسیدی آهن، نیکل و روی تولید شد [17]. نسبت مواد و همچنین مراحل تولید تارگت با قطر پنجاه و پنج و ضخامت پنج میلی‌متر در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱ نمایی از ترتیب و مراحل تولید، مواد اولیه، شکل‌دهی و تفجوشی تارگت فریت $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ مورد استفاده در این پژوهش

نیکل - روی بازپخت شده در دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد. همان گونه که در بخش (الف) این شکل مشاهده می‌شود، الگوی پراش تارگت تنها شامل قله‌های متناظر با فاز اسپینل و با تطابق کامل با کارت استاندارد (ICDD) شماره ۰۰۸-۰۰۳۳۴ است. این یافته نه تنها تشکیل کامل و خالص فاز اسپینل در تارگت را تأیید می‌کند، بلکه عدم حضور هرگونه فاز ناخالصی را نیز اثبات می‌کند، عاملی که در کاهش پراکندگی نور و بهبود پاسخ اپتیکی لایه‌های رشد یافته از این تارگت نقش اساسی دارد.

بخش (ب) شکل (۲)، الگوهای XRD لایه‌های نازک NZF بخش (ب) در حالت تازه رشد یافته و هم پس از بازپخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همه نمونه‌های بازپخت شده دارای ساختار بلوری اسپینل بوده و قله -۳۱۱- در آن‌ها برجسته است.

این تطابق ساختاری نشان دهنده تشکیل فاز بلوری یکنواخت است که شرط لازم برای رفتار اپتیکی قابل پیش‌بینی و تکرارپذیر محسوب می‌گردد. جالب توجه است که به جز نمونه بازپخت شده در دمای ۱۰۰۰°C، سایر نمونه‌ها هیچ گونه جهت‌گیری ترجیحی نشان نمی‌دهند. این رفتار ساختاری با یافته‌های گزارش شده در مطالعات پیشین [18-22] همخوانی دارد و از نظر اپتیکی دارای اهمیت ویژه است. توزیع همسانگرد فاز بلوری منجر به پاسخ اپتیکی یکنواخت در سطح لایه و کاهش وابستگی جهتی خواص نوری (مانند ضریب شکست و جذب) می‌شود. بنابراین، تأیید خلوص فازی و یکنواختی ساختار بلوری در سراسر محدوده دمایی بازپخت، پیش‌زمینه‌ای قوی برای تفسیر اصولی رفتار اپتیکی لایه‌های NZF، از جمله تغییرات گاف انرژی، شفافیت طیفی و پاسخ جذبی، فراهم می‌کند. ثابت‌های شبکه از صفحات پراش با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آیند:

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

که در آن a ثابت شبکه، d فاصله بین صفحه‌ای و h ، k و l شاخص‌های میلر صفحات بلوری هستند [23]. چگالی نابه‌جایی که به صورت طول خطوط نابه‌جایی در واحد حجم بلور محاسبه می‌شود، بر اساس رابطه معکوس مجذور اندازه بلورک، توسط رابطه زیر اندازه‌گیری شد [23]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

در اینجا، δ برای نشان دادن چگالی نابه‌جایی استفاده می‌شود، در حالی که D نشان دهنده میانگین اندازه بلورک است. کمیت

لایه‌های نازک فریت نیکل - روی ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) به منظور بررسی خواص اپتیکی، بر روی دو نوع زیرلایه سیلیکون تک‌بلور با جهت‌گیری (۱۱۱) با قطر ۲/۵۴ cm و شیشه با ابعاد ۰/۵ cm × ۰/۵ cm در شرایط یکسان لایه نشانی، رشد داده شدند. فرایند لایه‌نشانی با استفاده از روش کندوپاش مگنترونی فرکانس رادیویی در اتمسفر گازی متشکل از آرگون و اکسیژن انجام گرفت. فشار پایه قبل از کندوپاش کمتر از 10^{-5} × ۱ تور حفظ شد، در حالی که فشار کاری در طول فرایند لایه‌نشانی برابر با ۱/۱ تور بود. فشار جزئی اکسیژن ($P(\text{O}_2) / P(\text{Ar} + \text{O}_2)$) شش درصد، سرعت لایه نشانی (۳/۲ نانومتر در دقیقه) و توان منبع RF، ۱۶۰ وات تنظیم شد. پس از رشد، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن به مدت دو ساعت قرار گرفتند: نمونه‌های روی سیلیکون در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C و نمونه‌های روی شیشه در دماهای ۲۰۰ و ۲۵۰°C. این عملیات حرارتی علاوه بر بهبود ساختار بلوری، نقش کلیدی را در بهینه‌سازی ویژگی‌های اپتیکی از جمله گاف انرژی، ضریب جذب و شفافیت طیفی لایه‌ها ایفا می‌کند.

ارزیابی دقیق خواص اپتیکی با استفاده از طیف‌سنج V-Vis (AVANTES AvaSpec-2048) در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر انجام شد. داده‌های طیفی عبور و بازتاب به منظور استخراج پارامترهای اپتیکی کلیدی از جمله ضریب جذب (α) و گاف انرژی (E_g) مورد تحلیل قرار گرفتند. برای تعیین دقیق ضخامت لایه‌ها به عنوان پارامتری حیاتی در تحلیل کمی داده‌های اپتیکی، از دستگاه پروفایلمتر شرکت راگا استفاده شد.

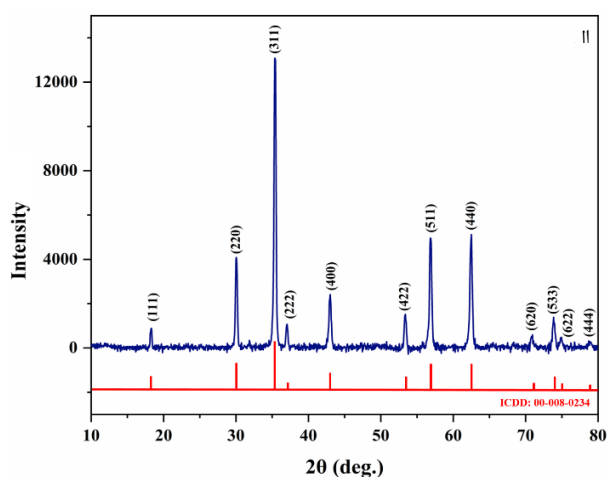
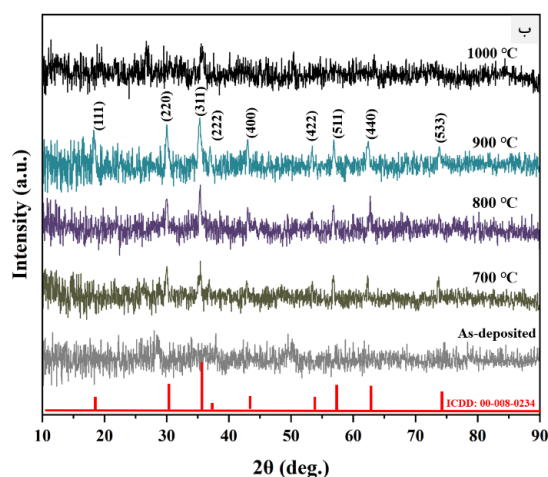
برای درک جامع‌تر رابطه بین ساختار و خواص اپتیکی، مشخصه‌یابی تکمیلی ساختاری و سطحی نیز با استفاده از پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD: Tongda TD-3700)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM: FEI QUANTA) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM: OPTO-EDU) انجام گرفت. همچنین، برای اطمینان از وجود ویژگی‌های مغناطیسی مطلوب که در کاربردهای اپتو-مغناطیسی اهمیت دارد، رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه‌های ارتعاشی (VSM) بررسی شد.

نتایج و بحث

سنجش‌های ساختاری و تصویربرداری

شکل (۲) طیف پراش پرتو ایکس نرمال (Normal) و گریزینگ (Grazing) مربوط به تارگت ساخته شده و لایه‌های نازک فریت

بهتری نسبت به فیلم‌هایی که در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰°C عملیات حرارتی شدند، نشان دادند، پدیده‌ای که به تجمع بلورها ناشی از دمای عملیات حرارتی بالاتر نسبت داده می‌شود. کاهش ثابت شبکه و چگالی نابه‌جایی‌ها را می‌توان به کاهش عیوب شبکه و بهبود بلورینگی ناشی از افزایش دمای عملیات حرارتی نسبت داد. افزایش دمای عملیات حرارتی به ۱۰۰۰°C همان گونه که از طیف پراش پرتو ایکس مشخص است سبب افت کیفیت لایه نازک شده است که احتمالاً ناشی از تشکیل تنش‌های داخلی می‌باشد. متغیرهای ساختاری تارگت NZF و لایه‌های NZF/Si مستخرج از XRD و FE-SEM که در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰°C عملیات حرارتی شده‌اند، در جدول (۱) فهرست شده‌اند.

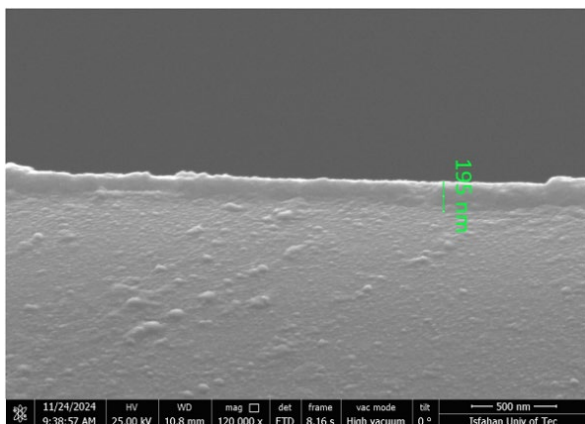


شکل ۲ طیف پراش پرتو ایکس: (الف) نرمال از تارگت فریت $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ و (ب) گریزینگ از لایه‌های نازک NZF/Si پس از لایه‌نشانی و بازپخت شده در دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C

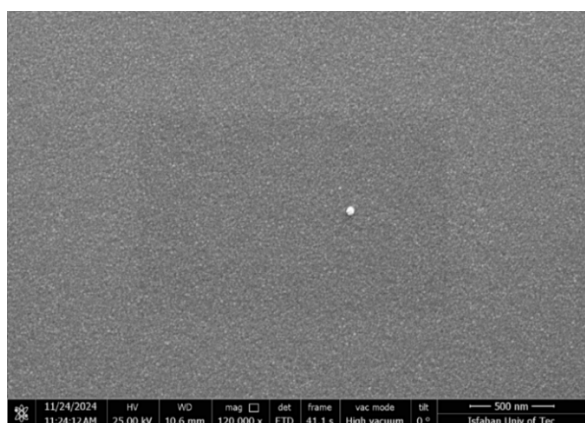
جدول ۱ ویژگی‌های ساختاری تارگت و لایه‌های نازک NZF در دماهای بازپخت ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C حاصل از طیف پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی

نمونه	دمای بازپخت (°C)	پارامتر شبکه (Å)	میانگین ابعاد بلورک‌ها از (nm)XRD	میانگین ابعاد دانه از (nm)SEM	چگالی نابه‌جایی (10^{15} lines/m ²)
تارگت	تفجوشی در ۱۳۰۰°C	۸/۴۰۸	۲۹/۸۹۸۵		
NZF	۷۰۰	۸/۴۲۰	۱۹/۳۶۰۸	۳۲/۵۷	۴/۲۴
NZF	۸۰۰	۸/۴۱۹	۲۱/۸۲۲۱	۳۵/۹۲	۲/۹۹
NZF	۹۰۰	۸/۴۱۸	۲۷/۶۵۵۵	۴۰/۴۶	۱/۳۱
NZF	۱۰۰۰	۸/۴۱۶	۲۷/۸۸۲۴	۴۳/۵۲	۱/۳۲

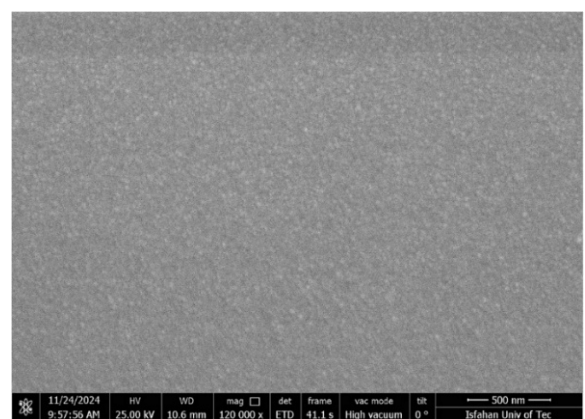
مجموع، پایه‌های فیزیکی رفتار اپتیکی در ساختار را تشکیل می‌دهند.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳ تصاویر FE-SEM: (الف) مقطع عرضی لایه نازک NZF/Si با ضخامت لایه ۱۹۵ nm، (ب) و (ج) سطح لایه‌های نازک پس از بازپخت در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰°C

در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) لایه‌های نازک NZF/Si به صورت مقطع عرضی از نمونه قبل از عملیات حرارتی و بازپخت شده در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰°C آمده است. تصویر مقطع عرضی نمونه نشان از ضخامتی در حدود ۱۹۵ نانومتر برای لایه نازک دارد و روش ضخامت‌سنجی پروفایلمتری نیز داده‌های میکروسکوپی را تأیید می‌کند. این دقت در تعیین ضخامت، اهمیت ویژه‌ای برای تحلیل کمی داده‌های اپتیکی (مانند محاسبه ضریب جذب و گاف انرژی) دارد. لایه‌های نازک NZF ساختاری متراکم و بدون ترک با دانه‌های کروی و توزیع نسبتاً یکنواخت از خود نشان می‌دهند (شکل‌های ۳-ب و ۳-ج). این همگنی ریخت‌شناختی نقش کلیدی در کاهش پراکندگی نور در مرز دانه‌ها ایفا می‌کند و در نتیجه به بهبود شفافیت طیفی و پاسخ اپتیکی قابل پیش‌بینی لایه کمک می‌کند. میانگین اندازه دانه‌ها (بر اساس FE-SEM) با افزایش دمای بازپخت روند صعودی نشان می‌دهد: از ۳۲/۵۷ نانومتر در ۷۰۰°C به ترتیب به ۳۵/۹۲ نانومتر در ۸۰۰°C، ۴۰/۴۶ نانومتر در ۹۰۰°C و ۴۲/۵۲ نانومتر در ۱۰۰۰°C می‌رسد. این روند به خوبی با نتایج به دست آمده از پراش اشعه ایکس (XRD) همخوانی دارد، گرچه که مقادیر XRD (بر اساس رابطه شرر) اندازه‌های کوچک‌تری را گزارش می‌کنند. این تفاوت قابل انتظار است، زیرا XRD میانگین ابعاد بلورک‌ها را اندازه‌گیری می‌کند، در حالی که FE-SEM کل دانه (شامل اکسیدهای سطحی و دامنه‌های پراش همدوس چندگانه درون نانودانه‌ها) را مشاهده می‌کند [15].

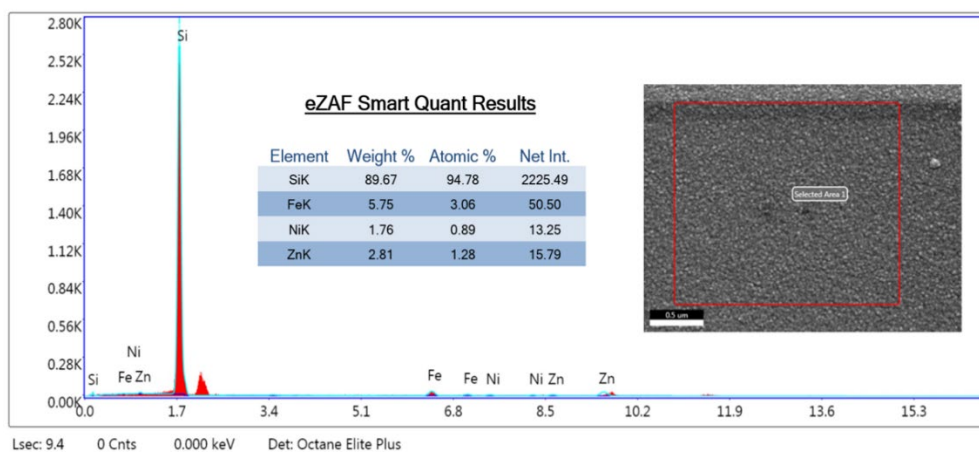
همگنی ساختاری و شکل کروی دانه‌ها می‌تواند ناشی از تعادل انرژی سطحی و نیروهای جاذبه مغناطیسی در طول رشد و بازپخت باشد. این ساختار متراکم نه تنها برای کاربردهای مغناطیسی نرم در فرکانس‌های بالا مطلوب است، بلکه از نظر اپتیکی نیز مزیت‌هایی چشم‌گیر دارد: کاهش حجم مرزهای دانه منجر به کاهش پراکندگی نور و افزایش یکنواختی شاخص شکست در سراسر لایه می‌شود. این ویژگی‌ها به ویژه در طراحی لایه‌های نازک برای دستگاه‌های اپتوالکترونیکی و فوتونیکی اهمیت حیاتی دارند [24]. داده‌های کمی مربوط به میانگین اندازه دانه، ثابت شبکه و چگالی ناهم‌جایی در جدول (۱) جمع‌بندی شده‌اند و به خوبی رابطه بین پارامترهای فرایندی، ریخت‌شناسی و کیفیت ساختاری لایه‌ها را نشان می‌دهند، عواملی که در

و می‌توانند منجر به کاهش شدت عبور/بازتاب و ایجاد نوفه به ویژه در محدوده مرئی و فرابنفش در طیف‌های اپتیکی شوند. از سوی دیگر، در حوزه مغناطیسی، چنین ناهمواری‌هایی ممکن است به عنوان موانعی برای حرکت دیواره‌های مغناطیسی عمل کنند و منجر به افزایش جزئی وادارندگی شوند. با این حال، تأثیر آن‌ها بر مغناطش اشباع ناچیز گزارش شده است و عمدتاً ناشی از نوسانات موضعی در توپوگرافی سطح است [8,25,26]. بررسی یکنواختی ضخامت با وجود انحرافات جزئی (که ممکن است به شرایط رسوب یا خواص زیرلایه مربوط باشد) با انحراف معیار $\pm 2/3\%$ به دست آمد. این میزان ناهمگنی، که احتمالاً ریشه در تغییرات جزئی شرایط رسوب یا ناهمگنی خواص زیرلایه دارد، می‌تواند بر خواص مغناطیسی حساس به ضخامت (مانند وادارندگی) تأثیر بگذارد. از منظر اپتیکی، چنین تغییراتی در ضخامت ممکن است منجر به نوسانات فضایی در الگوی تداخل نوری و در نتیجه، ناپایداری در پاسخ طیفی لایه شود [26]. بنابراین، بهینه‌سازی پارامترهای لایه‌نشانی برای دستیابی به یکنواختی بیشتر ضخامت، نه تنها برای بهبود عملکرد مغناطیسی، بلکه برای دستیابی به رفتار اپتیکی قابل اطمینان و تکرارپذیر در کاربردهای فوتونیک ضروری است.

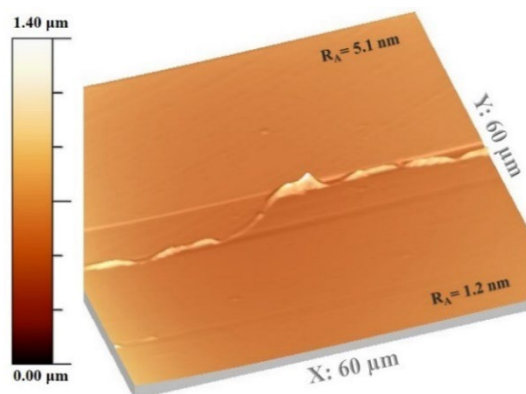
تصاویر AFM از سطوح لایه نازک فریت بر روی زیر لایه Si در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت و دماهای بازپخت از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C در شکل (۶) قابل مشاهده است. پس از عملیات حرارتی، لایه‌های نازک نمونه‌ها به ریزساختارهای متراکم، یکنواخت و عاری از ترک یا شکستگی در سطوح آن‌ها تبدیل شدند که گواهی بر یکپارچگی مکانیکی و همگنی ساختاری در سطح لایه است. این ریزساختار یکنواخت که در مطالعات مشابه به گروه‌بندی خودبه‌خودی نانوذرات کروی نسبت داده شده است، از نظر اپتیکی اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا کاهش ناپیوستگی‌های سطحی و ساختاری منجر به کاهش پراکندگی غیر ارادی نور و بهبود پاسخ طیفی لایه می‌شود [27]. ریزساختار سطحی لایه‌ها دارای ویژگی دانه‌ای است که همسو با یافته‌های XRD، تأیید کننده ماهیت بلوری فاز NZF است.

خروجی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) برای لایه نازک NZF/Si اخذ شده از ناحیه مشخص سطح اعم از نواحی مرکزی و پیرامونی در شکل (۴) ارائه شده است. این تحلیل به منظور ارزیابی همگنی ترکیبی و وفاداری فرایند لایه‌نشانی به ترکیب اسمی هدف انجام شد. طیف EDS حضور پیک‌های مشخص عناصر Ni، Zn و Fe را تأیید می‌کند که همراه با پیک قوی سیلیسیم (Si) مربوط به زیرلایه ظاهر می‌شوند. نسبت‌های اتمی عناصر فلزی در لایه نازک با مقایسه مستقیم با ترکیب اسمی هدف مورد استفاده در فرایند کندوپاش تعیین گردید. یافته‌ها نشان می‌دهند که ترکیب شیمیایی اندازه‌گیری شده در لایه نازک تطابق بسیار نزدیکی با ترکیب هدف دارد. این وفاداری ترکیبی نشان دهنده کنترل دقیق فرایند لایه‌نشانی و توزیع یکنواخت عناصر در سطح لایه است و این عاملی حیاتی است که مستقیماً بر خواص اپتیکی تأثیر می‌گذارد. در واقع، ناهمگنی ترکیبی می‌تواند منجر به نوسانات محلی در گاف انرژی، افزایش جذب غیر یکنواخت و کاهش شفافیت طیفی شود. نسبت اتمی مشاهده شده برای Ni:Zn:Fe در لایه نازک با مقادیر گزارش شده در منابع معتبر [7] نیز سازگار است و تأیید می‌کند که ساختار اسپینل NZF با ترکیب شیمیایی مورد انتظار تشکیل شده است. این همگنی ترکیبی، در کنار یکنواختی ساختاری و ریزساختارشناسی گزارش شده در بخش‌های پیشین، زمینه لازم برای رفتار اپتیکی پایدار و قابل تکرار در این لایه‌های نازک فراهم می‌آورد.

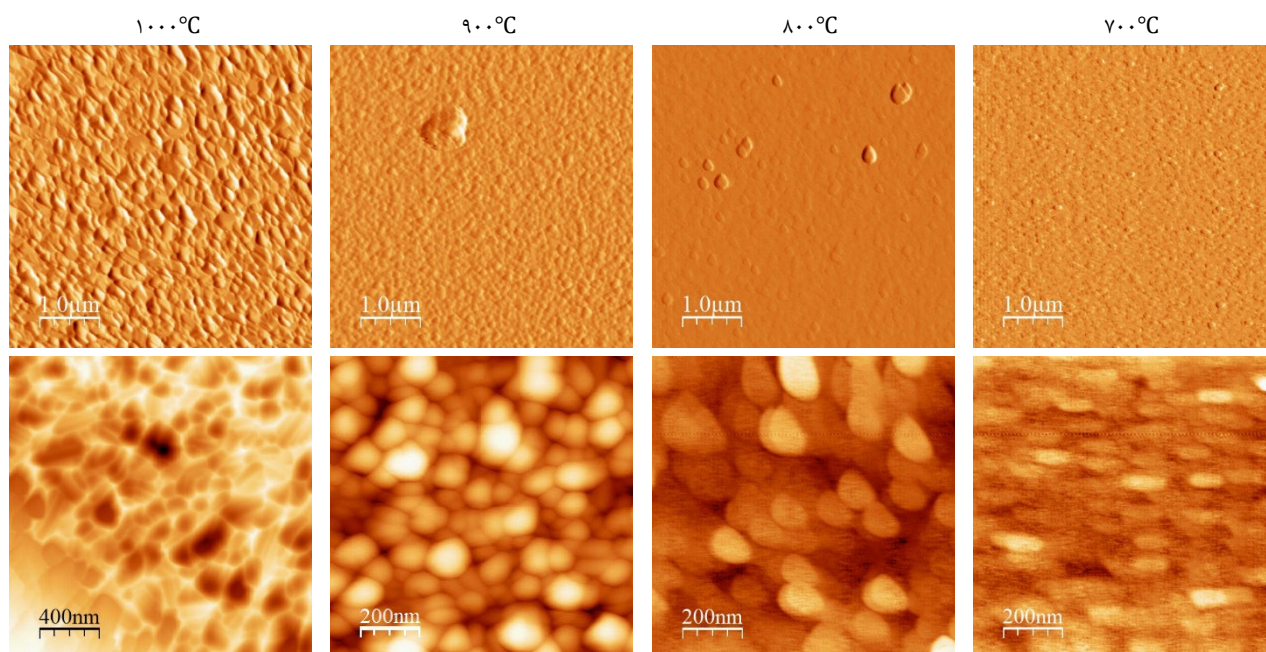
شکل (۵) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مربوط به لایه نازک NZF/Si را پس از لایه‌نشانی (بدون عملیات حرارتی) نشان می‌دهد که با ایجاد یک لبه پله مانند (step edge) در حین فرایند رسوب، امکان بررسی مستقیم ضخامت لایه فراهم شده است. تحلیل ارتفاع لبه نشان می‌دهد که ضخامت لایه نازک حدود ۱۹۸ نانومتر است که با دقت خوبی با نتایج به دست آمده از تصاویر مقطع عرضی FE-SEM همخوانی دارد. این تطابق از اندازه‌گیری ضخامت، اطمینان لازم برای تحلیل کمی داده‌های اپتیکی، به ویژه در محاسبه ضریب جذب و گاف نواری را فراهم می‌آورد. همچنین میانگین زبری سطوح در بخش‌های لایه نازک و زیرلایه به ترتیب پنج نانومتر و یک نانومتر اندازه‌گیری شد. زبری سطح، حتی در مقیاس نانومتری، می‌تواند تأثیر غیر قابل چشم‌پوشی بر خواص فیزیکی لایه داشته باشد. از دیدگاه اپتیکی، ناهمواری‌های سطحی به عنوان منبع پراکندگی نور عمل می‌کنند



شکل ۴ خروجی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) به همراه نسبت‌های اتمی، مربوط به لایه نازک NZF/Si اخذ شده از ناحیه مشخص شده در تصویر

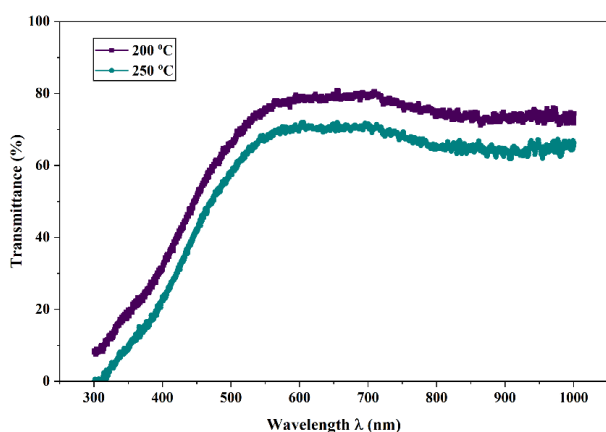


شکل ۵ تصویر سه‌بعدی AFM از لایه ایجاد شده در لایه نازک NZF/Si به منظور سنجش ضخامت لایه نازک (ابعاد $60 \times 60 \mu\text{m}^2$) و زبری سطح در نواحی لایه نازک و زیرلایه

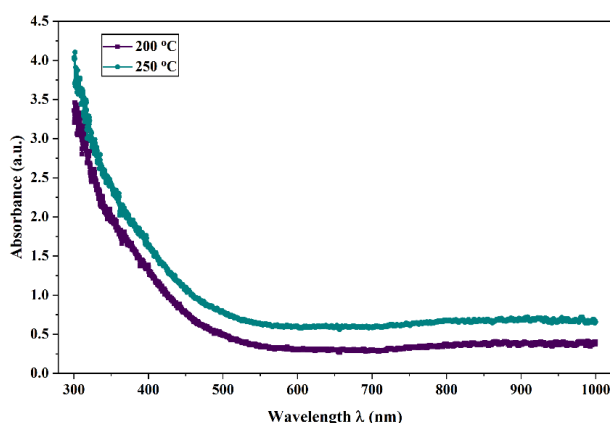


شکل ۶ تصاویر AFM دوبعدی از سطح لایه نازک NZF/Si پس از عملیات حرارتی در دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C در دو ابعاد متفاوت

و 250°C اخذ شده است. با افزایش دمای بازپخت، میزان عبور نور از لایه‌ها به طور قابل توجهی کاهش و در مقابل، جذب اپتیکی افزایش می‌یابد. این رفتار می‌تواند ناشی از بهبود پیوستگی لایه، افزایش چگالی، و ساختارمندتر شدن فاز بلوری باشد که منجر به کاهش پراکندگی نور و افزایش تعامل فوتون - الکترون در شبکه بلوری می‌گردد [29,30]. این یافته‌ها همسو با تحولات ریزساختاری گزارش شده در بخش‌های پیشین، از جمله رشد اندازه دانه و کاهش نقص‌های سطحی است و برجسته‌ساز نقش دمای بازپخت در هدایت همزمان خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک فریت است.



شکل ۷ طیف عبوری از لایه نازک NZF/glass در دماهای بازپخت 200°C و 250°C در طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر



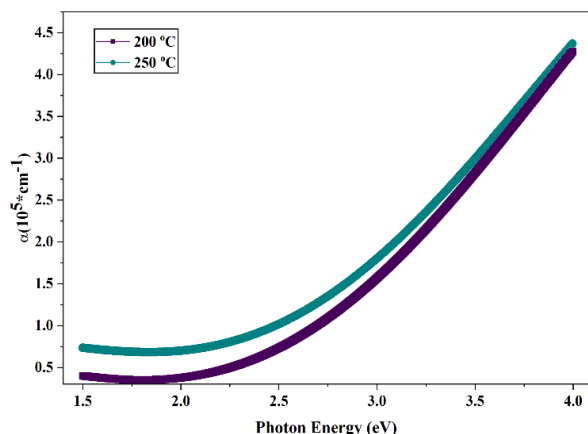
شکل ۸ طیف جذب از لایه نازک NZF/glass در دماهای بازپخت 200°C و 250°C در طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر

تعیین ضریب جذب از روی داده‌های طیف جذب نمونه‌ها و رابطه زیر قابل محاسبه است [28]:

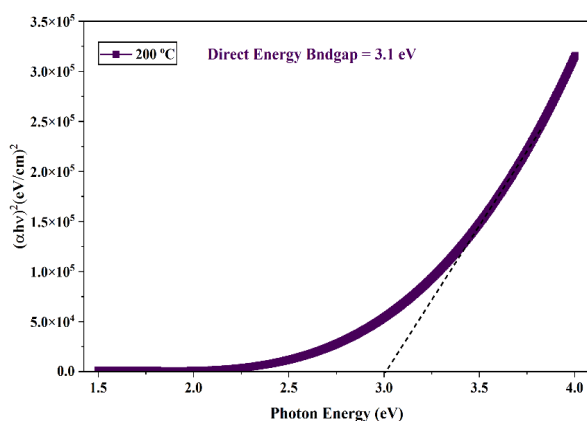
با افزایش دمای بازپخت، رشد قابل توجهی در اندازه دانه‌ها مشاهده می‌شود که نشان دهنده تداوم فرایند رشد دانه در دماهای بالا است. همزمان، زبری متوسط سطح نیز افزایش می‌یابد، (700°C : $5/9$ نانومتر، 800°C : $7/1$ نانومتر، 900°C : $8/5$ نانومتر و 1000°C : $9/8$ نانومتر). این افزایش زبری عمدتاً ناشی از رشد دانه‌های بزرگ‌تر و تشکیل مرزهای برجسته‌تر بین آن‌هاست. از دیدگاه اپتیکی، این افزایش تدریجی در زبری سطح می‌تواند تأثیر دوگانه‌ای داشته باشد. از یک سو، رشد دانه‌ها منجر به کاهش تعداد مرزهای دانه درون حجمی و در نتیجه کاهش پراکندگی نور در عمق لایه می‌شود. از سوی دیگر، افزایش ناهمواری سطح می‌تواند پراکندگی سطحی نور را تشدید کند و به ویژه در محدوده مرئی - فرابنفش، باعث کاهش شفافیت مؤثر و افزایش نوفه در طیف‌های عبور/بازتاب شود. بنابراین، وجود یک تعادل بهینه بین اندازه دانه و زبری سطح، می‌تواند کلید دستیابی به عملکرد اپتیکی بهینه در لایه‌های NZF باشد. این روند ساختاری، در کنار یافته‌های XRD و EDS، تصویر جامعی از تکامل فیزیکی - شیمیایی لایه‌ها در طول بازپخت ارائه می‌دهد و زمینه لازم برای تفسیر سیستماتیک خواص اپتیکی، از جمله گاف انرژی، ضریب جذب و پایداری طیفی را فراهم می‌کند [28].

سنجش‌های اپتیکی

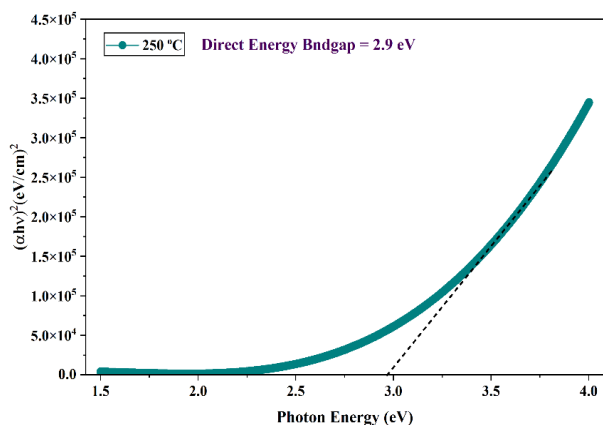
به منظور بررسی ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های نازک فریت نیکل - روی، از زیرلایه شیشه استفاده شد در حالی که تمام پارامترهای فرایند کندوپاش RF مانند توان، فشار گاز، زمان رسوب و فاصله تارگت - زیرلایه، کاملاً مشابه شرایط به کار رفته برای نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکون حفظ گردید. این رویکرد تضمین می‌کند که تفاوت‌های مشاهده شده در خواص اپتیکی، ناشی از تأثیر زیرلایه نیست و مقایسه ضخامت، ریخت‌شناسی و سایر ویژگی‌های لایه‌ها معتبر است. همچنین، نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مربوطه وجود فاز اسپینل خالص را تأیید کرد که برای اختصار در این بخش آورده نشده است. شکل‌های (۷) و (۸) نتایج طیف‌سنجی اپتیکی لایه‌های NZF را در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر نشان می‌دهند که شامل طیف‌های عبور (Transmittance) و جذب (Absorbance) است که پس از بازپخت در دماهای 200°C



شکل ۹ نمودار ضرایب جذب اپتیکی لایه نازک NZF/glass بر حسب انرژی فوتون در دماهای بازپخت ۲۰۰ °C و ۲۵۰ °C



شکل ۱۰ منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) لایه نازک NZF/glass در دمای آنیل ۲۰۰ °C



شکل ۱۱ منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) لایه نازک NZF/glass در دمای آنیل ۲۵۰ °C

سنجش‌های مغناطیسی

مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی مربوط به نمونه‌های لایه نازک NZF/Si پس از بازپخت تحت اتمسفر اکسیژن در دماهای ۷۰۰

$$\alpha = (2.303 \times A)/t \quad (۳)$$

که در آن A مقادیر به دست آمده از طیف جذب، t ضخامت لایه نازک و α ضریب جذب است. همان گونه که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، لایه‌های نازک فریت نیکل - روی در محدوده طیف مرئی دارای ضریب جذب بالایی هستند که با افزایش انرژی فوتون (hv) روند صعودی نشان می‌دهند. این افزایش جذب مستقیماً با کاهش طیف عبور همراه است و نشان دهنده قوی بودن تعامل نور با ساختار الکترونی لایه است. علاوه بر این، نمونه‌های تحت بازپخت در دمای بالاتر، ضریب جذب بیشتری را در کل محدوده طیفی مورد مطالعه از خود نشان می‌دهند، که می‌تواند ناشی از بهبود بلورینگی، افزایش اندازه دانه و کاهش تراکم نقص‌های ساختاری باشد. به منظور تعیین گاف انرژی نواری (E_g) در نمونه‌ها، از رابطه زیر و رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) و برون‌یابی بخش خطی نمودار به محور انرژی، گاف نواری نمونه‌ها قابل حصول است [28,31]:

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^r \quad (۴)$$

و در آن α ضریب جذب و (hv) انرژی فوتون است و r نمایی است که بسته به ماهیت انتقال الکترونی برای محاسبه گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب $(r=1/2)$ و $(r=2)$ تعیین می‌شود.

شکل‌های (۱۰) و (۱۱)، منحنی‌های $(\alpha hv)^2$ به عنوان تابعی از (hv) را برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۲۰۰ و ۲۵۰ °C درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند. مقادیر گاف انرژی به دست آمده به ترتیب برابر با ۳/۱ eV و ۲/۹ eV هستند. کاهش گاف انرژی با افزایش دمای بازپخت می‌تواند ناشی از رشد اندازه دانه‌ها و کاهش اثرات کوانتومی سطحی باشد، چرا که با افزایش دما، دانه‌ها رشد می‌کنند و تأثیرات محدودیت کوانتومی در مرز دانه‌ها کاهش می‌یابد، که معمولاً منجر به تنگ شدن گاف نواری می‌شود [28,32].

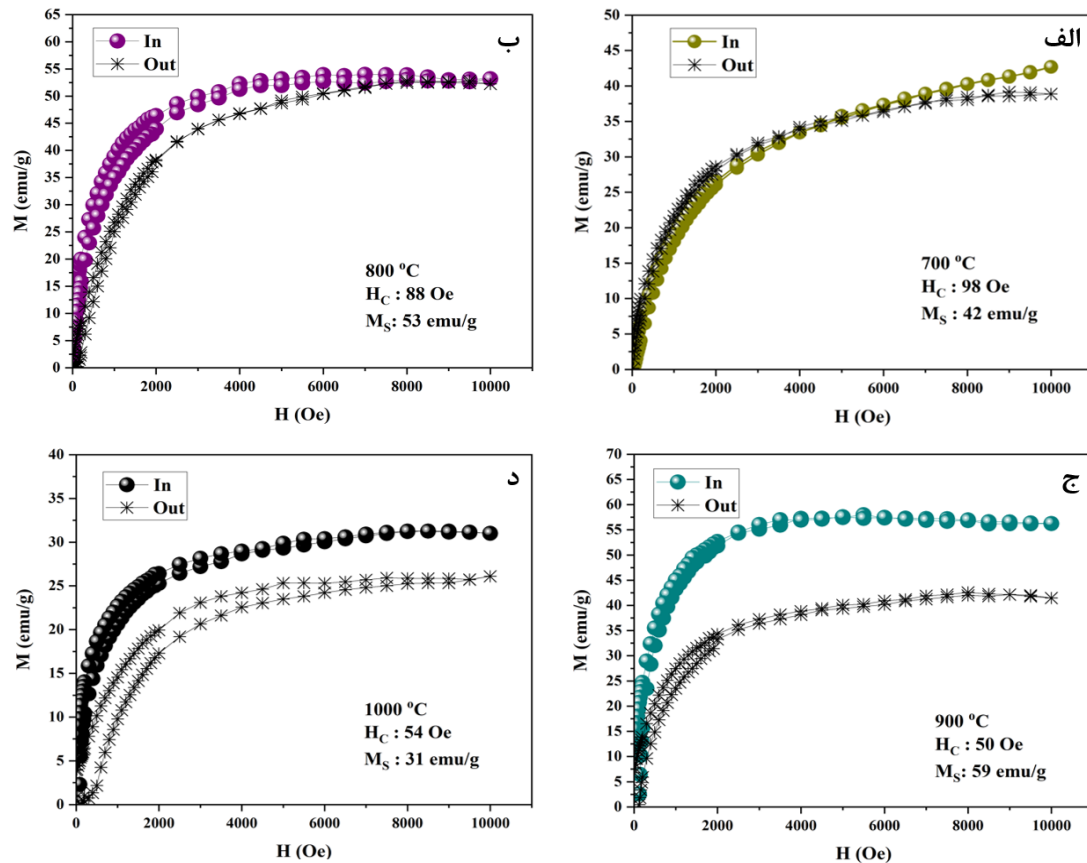
وادرندگی به این دلیل رخ می‌دهد که ماده از حالت تک‌دامنه‌ای (Single-domain) به حالت چنددامنه‌ای (Multidomain) تغییر می‌کند. وادرندگی زمانی به حداکثر مقدار خود می‌رسد که ماده دارای دانه‌هایی با قطر $32/57$ نانومتر باشد، اما وقتی اندازه دانه‌ها از این آستانه به $40/46$ نانومتر برسد، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. وقتی دانه‌ها اندازه‌های کوچک‌تری داشته باشند، انرژی حرارتی اثرات تصادفی ایجاد می‌کند که در درجه اول مقدار H_c را کاهش می‌دهد. انرژی حرارتی این ذرات مغناطیسی تک‌دامنه به عنوان یک عامل اساسی عمل می‌کند که بر ناپایداری مغناطیسی تأثیر می‌گذارد زیرا کاهش اندازه دانه‌ها تنها باعث تحریک ضعیف حرارتی می‌شود و نمی‌تواند نوسانات جهت‌گیری اسپینی را ایجاد کند در نتیجه منجر به آرایش نانوذر در جهت‌های تصادفی می‌شود. کاهش سطوح ثابت ناهمسانگردی احتمالاً باعث کاهش قابل توجه وادرندگی طبق اصول مدل ناهمسانگردی تصادفی می‌شود. تحقیقات آزمایشگاهی انجام شده توسط فرناندو و همکاران [37] نشان می‌دهد که H_c مستقیماً با افزایش اندازه دانه D کاهش می‌یابد، بنابراین برای نشان دادن رابطه معکوس خطی آن‌ها فرمول ریاضی $H_c \propto 1/D$ استفاده می‌شود [15,38,39] که در نمودار شکل (۱۳) این مطلب قابل مشاهده است.

روندهای متفاوت حلقه‌های پسماند در جهت‌های عمود و موازی نشان می‌دهند که لایه نازک فریت NZF دارای مقداری ناهمسانگردی است و صفحه لایه نازک، صفحه مغناطیسی آسان باقی می‌ماند. بر اساس مدل ناهمسانگردی دوطرفه (Bianisotropy model)، دو میدان ناهمسانگردی H_{a1} و H_{a2} برای مواد مغناطیسی وجود دارند که میدان‌های ناهمسانگردی مؤثر هنگام واگرا شدن مغناطش از محور آسان در صفحه سخت و آسان هستند [40]. برای فریت نیکل - روی در حالت توده‌ای، رابطه $H_{a1} = H_{a2} = H_k$ برقرار است و برابری با میدان ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری مکعبی وجود دارد. برای لایه‌های نازک فریت نیکل - روی، میدان مغناطیس‌زدایی خارج از صفحه تقریباً با مغناطش اشباع برابر است ($H_{a1} \approx M_s$)، به دلیل اینکه صفحه لایه نازک صفحه آسان مغناطیسی و محور مغناطیسی سخت، عمود بر صفحه لایه نازک است. در صفحه لایه نازک، جفت شدگی تبدیلی بین ذرات نانوبلوری رخ می‌دهد که دارای ناهمسانگردی مغناطیسی - بلوری هستند، بنابراین یک میدان ناهمسانگردی مؤثر نسبتاً کمتر از H_{a2} (در صفحه) ایجاد می‌شود [40-43]. مطابق با بررسی‌های جامع انجام شده، پژوهش فعلی با مطالعات قبلی مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که وقتی

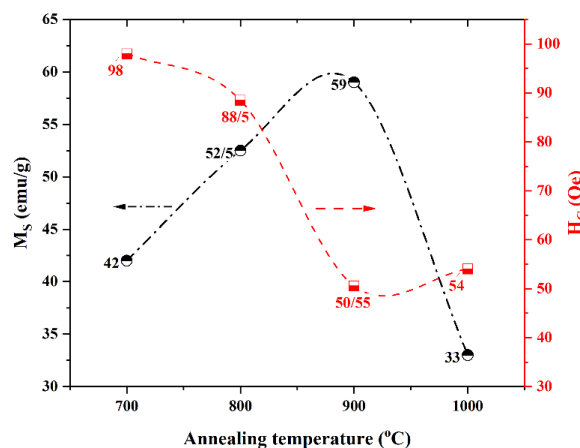
تا 1000°C توسط VSM انجام پذیرفت و حلقه‌های پسماند مغناطیسی (در داخل و خارج از صفحه) در شکل (۱۲) آمده است. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نشان از رفتار فرومغناطیسی برای تمامی نمونه‌های لایه نازک دارد. لایه نازک‌های فریت نیکل، نیکل - روی و نیکل - منگنز که در صفحه بلوری (۱۱۱) زیرلایه رشد کرده‌اند، کمترین تأثیر را بر بافت نهایی لایه خواهند داشت [33]. محققان ثابت کرده‌اند که NZF/Si(111) در مقایسه با NZF/Si(100) فازهای ناخالصی کمتر، مغناطش اشباع (M_s) بالاتر و میدان وادرندگی (H_c) پایین‌تری دارد [20,34]. در گزارش حاضر افزایش دمای بازپخت از 700°C تا 900°C منجر به افزایش محسوس مغناطش اشباع و کاهش همزمان مقادیر میدان وادرندگی در نمونه‌های لایه نازک NZF/Si(111) شده است که به دلیل افزایش بلورینگی نمونه در کنار انبساط اندازه دانه است. این عوامل منجر به افزایش تکانه اسپینی مغناطیسی می‌شود که بر مقادیر M_s تأثیر می‌گذارد. تشکیل دیواره دامنه پیش‌رونده فراتر از آستانه بحرانی دانه رخ می‌دهد و منجر به کاهش نیروی وادرندگی می‌شود. دانه‌های مغناطیسی با گذشت زمان بزرگ‌تر می‌شوند و منجر به بهبود مغناطش اشباع (M_s) و مغناطش پسماند (M_r) می‌شوند. نمونه بازپخت شده در دمای 1000°C با کاهش نسبی در مقدار M_s و افزایش در مقدار H_c همراه است که نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ‌های FE-SEM و AFM نیز افت کیفیت در این لایه را تأیید می‌کنند. نمونه لایه نازک NZF-900 بهترین ترکیب از نسبت مغناطش اشباع بالا با حلقه پسماند مغناطیسی باریک را نشان می‌دهد که برتری آن را برای کاربردهای مغناطیسی نرم با بسامد بالا تأیید می‌کند. می‌توان از این نتایج بهره برد و افزود که از منظر اپتو - مغناطیسی نیز، این نمونه به دلیل بلورینگی بالا، ترکیب شیمیایی و ساختار یکنواخت، پتانسیل مناسبی برای نمایش پاسخ‌های اپتیکی پایدار و قابل کنترل در حضور میدان مغناطیسی دارد [35]. نیروی وادرندگی درون صفحه‌ای H_c در نمونه‌های لایه نازک بازپخت شده نسبت به وادرندگی عمودی $H_c \perp$ دارای مقادیر بزرگ‌تری است. با توجه به نتایج حاصل از حلقه‌های پسماند، مقدار H_c با افزایش دمای بازپخت و افزایش ابعاد متوسط دانه‌ها، کاهش می‌یابد که نشان از رابطه قوی میان این عوامل دارد. حداکثر مقدار وادرندگی ۹۸ برای دانه‌هایی با اندازه $32/57$ نانومتر، اندازه‌گیری شد. مقدار وادرندگی اندازه‌گیری شده در این گزارش، تطابق نزدیکی با داده‌های ثبت شده توسط نی و همکارانش [36] دارد که محدوده H_c را بین ۲۰ تا ۲۱۰ Oe گزارش کردند. کاهش

تأیید می‌کند، بلکه پتانسیل آن‌ها را برای سامانه‌های اپتو - مغناطیسی نیز تقویت می‌کند، جایی که پاسخ نوری به طور حساسی به جهت‌گیری مغناطیسی وابسته است [4,7,36,38].

زیرلایه سیلیسم تک‌بلور Si(111) یا Si(100) است و ضخامت تا ۴۰۰ نانومتر است، M_s و H_c اندازه‌گیری شده در پژوهش حاضر، مناسب‌تر از موارد گزارش شده قبلی هستند. این نتایج بهترین ترکیب را با نسبت اشباع بالا با حلقه پسماند باریک نشان می‌دهد که برتری آن را برای کاربردهای مغناطیسی نرم با بسامدهای بالا



شکل ۱۲ حلقه‌های پسماند مغناطیسی داخل و خارج از صفحه، برای لایه نازک NZF/Si با ضخامت ۱۹۵ نانومتر، در دماهای بازپخت ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ به ترتیب در شکل (الف) تا (د)، در میدان اعمالی ۱۰ هزار اورستد



شکل ۱۳ تغییرات مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی لایه نازک NZF/Si در دماهای بازپخت متفاوت ۷۰۰ تا ۱۰۰۰

نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک فریت نیکل - روی ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) با استفاده از روش کندوپاش مگنترون RF و بدون گرمایش زیرلایه، بر روی بسترهای تک‌بلور Si و شیشه موفقیت‌آمیز رسوب داده شدند. به منظور بررسی تأثیر پارامترهای حرارتی بر ویژگی‌های لایه، بازپخت تحت اتمسفر اکسیژن برای لایه‌های NZF/Si در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰°C و همچنین برای لایه‌های NZF بر روی شیشه در دماهای ۲۰۰ و ۲۵۰°C انجام گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس، تشکیل فاز اسپینلی خالص را تأیید کرد و اندازه بلورک‌ها را در محدوده ۱۵ تا ۳۱ نانومتر گزارش کرد. ضخامت لایه‌ها با استفاده از تصویربرداری مقطع عرضی در FE-SEM و پروفیلومتری در AFM تقریباً ۱۹۵ نانومتر تعیین شد. اندازه‌گیری زبری سطح لایه نازک پس از پوشش‌دهی بر روی لایه نازک و زیرلایه به ترتیب یک و پنج نانومتر بود. سنجش ریخت‌شناسی سطح توسط AFM نشان دهنده بهبود اندازه دانه‌ها و پیوستگی آن‌ها است. آزمون توپوگرافی توسط FE-SEM با نتایج AFM و XRD مطابقت دارد و تأیید می‌کند که اندازه دانه‌ها با افزایش دمای بازپخت از ۷۰۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد از ۳۲ نانومتر به ۴۲ نانومتر افزایش یافته است. تحلیل طیف‌های UV-Vis نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، جذب نور در محدوده مرئی و

مراجع

فرابنفش به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. این رفتار همراه با کاهش گاف انرژی نواری (E_g) از ۳/۱eV در نمونه بازپخت شده در ۲۰۰°C به ۲/۹eV در نمونه ۲۵۰°C است. این کاهش گاف می‌تواند ناشی از رشد اندازه دانه‌ها، کاهش چگالی نقص‌های سطحی و تضعیف اثرات محدودیت کوانتومی در مرزدانه‌ها باشد. همچنین، بهبود بلورینگی و افزایش چگالی لایه با افزایش دما، منجر به کاهش پراکندگی نور و تقویت تعامل فوتون - الکترون در ساختار بلوری شده است. اگر چه خواص مغناطیسی نیز با بهبود ریز ساختار، روند مطلوبی از خود نشان دادند (افزایش مغناطش اشباع و کاهش میدان وادارندگی)، اما یافته‌های اپتیکی این پژوهش به وضوح برجسته می‌سازد که دمای بازپخت یک پارامتر کلیدی در هدایت همزمان خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک NZF است. این نتایج، امکان طراحی بهینه لایه‌های فریتی با ویژگی‌های اپتیکی قابل تنظیم را برای کاربردهای آینده در افزارهای مغناطیسی - اپتیکی، فیلترهای نوری فرکانس بالا و سیستم‌های یکپارچه فوتونیک فراهم می‌آورد.

تقدیر و تشکر

- [1] R. Kumar, M. Singh, D. Gupta, and S. Yadav, "Application of Nanomaterials for Smart Devices," in *Nanotechnology: A Quick Guide to Materials and Technologies*: Bentham Science Publishers, 2024, pp. 1-25. <https://doi.org/10.2174/97898152567721240101>
- [2] V. Veeraraghavan and A. Vickram, "Revolutionizing Material Science: Unravelling novel insights and innovations in nanomaterials," *International Journal of Mechanical Engineering*, vol. 10, no. 10, pp. 38-46, 2023. <https://doi.org/10.14445/23488360/IJME-V10I10P104>
- [3] T. Long, X. Song, B. Han, Y. Suo, and L. Jia, "In Situ Magnetic Field Compensation Method for Optically Pumped Magnetometers Under Three-Axis Nonorthogonality," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 73, pp. 1-12, 2023. <https://doi.org/10.1109/TIM.2023.3331425>
- [4] L. Guzman, L. Sánchez, J. G. Monsalve, C. Ostos, and O. Arnache, "Growth, magnetic, and electronic properties of Ni-Zn ferrites thin films," *Materials Research Express*, vol. 11, no. 9, p. 096403, 2024. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad78ae>

- [5] R. Paul, S. Kotru, and J. A. Abu Qahouq, "Structural and magnetic properties of NiCuZn ferrite films deposited using sputtering," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 5, p. 391, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09803-4>
- [6] V. Y. Popova, V. V. Petrov, A. P. Ivanishcheva, and E. M. Bayan, "Effect of Zn addition on electrophysical properties of nickel ferrite thin films," *Functional Materials Letters*, vol. 17, no. 02, p. 2440005, 2024. <https://doi.org/10.1142/S1793604724400058>
- [7] Z. Zhou and J. He, "Study on Crystallinity and Magnetic Properties of NiCuZn Ferrite Films Deposited by RF Sputtering," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2024, vol. 2706, no. 1: IOP Publishing, p. 012070. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2706/1/012070>
- [8] R. Basumatary, H. Basumatary, M. M. Raja, R. Brahma, and S. Srivastava, "Influence of surface roughness on magnetic property of magnetron sputter deposited FePtCo films," *Materials Research Innovations*, vol. 28, no. 6, pp. 421-432, 2024. <https://doi.org/10.1080/14328917.2024.2304944>
- [9] R. Garg *et al.*, "Sputtering thin films: Materials, applications, challenges and future directions," *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 103203, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103203>
- [10] A. Behera, S. Aich, and T. Theivasanthi, "Magnetron sputtering for development of nanostructured materials," in *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*: Elsevier, 2022, pp. 177-199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00002-9>
- [11] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159-172, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [12] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [13] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, and R. Bandorf, "Magnetron sputtering—Milestones of 30 years," *Vacuum*, vol. 84, no. 12, pp. 1354-1359, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.014>
- [14] M. Kumar, S. Nandy, S. Rani, and K. H. Chae, "Radio frequency sputtering of ferrite thin films," in *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials*: Elsevier, 2023, pp. 241-250. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823717-5.00053-X>
- [15] Y. Yusuf, R. a. S. Azis, S. Kanagesan, and G. Bahmanrokh, "Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrite thin film synthesized using sol-gel and spin-coating technique," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 53, pp. 767-774, 2017. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0090-2>
- [16] M. Abdollahi, M. H. Shams, and M. H. Hosseini, "Enhanced magnetic properties of Ni-Zn ferrite thin films grown on single-crystal silicon substrate using magnetron sputtering," *Indian Journal of Physics*, pp. 1-10, 2025. <https://doi.org/10.1007/s12648-025-03774-y>
- [17] P. Thakur, S. Taneja, D. Chahar, B. Ravelo, and A. Thakur, "Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 530, p. 167925, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167925>
- [18] H. Liu *et al.*, "Effects of Substrates on Thin-Film Growth of Nickel Zinc Ferrite by Spin-Spray Deposition," *Coatings*,

- vol. 13, no. 4, p. 690, 2023. <https://doi.org/10.3390/coatings13040690>
- [19] D. Peng, G. Yue, and L. Wang, "The Structure and Magnetic Properties of NiZn-Ferrite Films Deposited by Magnetron Sputtering at Room Temperature [J]," *Advanced Materials Research*, vol. 690, pp. 1702-1706, 2013. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1702>
- [20] R. Xu *et al.*, "Influence of substrate temperature on high-frequency soft magnetic properties of [Fe₈₀Ni₂₀-O/NiZn-ferrite] n multilayer thin films," *Journal of alloys and compounds*, vol. 604, pp. 43-49, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.099>
- [21] D. Guo *et al.*, "High-frequency magnetic properties of Zn ferrite films deposited by magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 4, p. 4, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3304837>
- [22] O. Caltun, "Pulsed laser deposition of Ni-Zn ferrite thin films," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 739-744, 2005.
- [23] S. Kothapally, S. Kotru, R. Paul, and J. A. Abu Qahouq, "Optical studies of pure and (Cu, Co) doped nickel zinc ferrite films deposited on quartz substrate ", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 41, no. 2, p. 10, 2023. <https://doi.org/10.1116/6.0002262>
- [24] F. Li *et al.*, "Fatigue fracture mechanism and life prediction of nickel-based single crystal superalloy with film cooling holes considering initial manufacturing damage," *International Journal of Fatigue*, vol. 197, p. 108902, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2025.108902>
- [25] A. Al-Qawasmeh, M. H. Badarneh, A. Obeidat, and S. Abedrabbo, "Surface roughness effects on magnetic properties of thin films: A computational Monte Carlo study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 562, p. 169734, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169734>
- [26] Y. Cao and C. Zhou, "Thickness dependence of surface roughness and magnetic properties of FeNiCr thin films," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 333, pp. 1-7, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.12.042>
- [27] B. Lim, J. Chen, and J. Wang, "Thickness dependence of structural and magnetic properties of FePt films," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 271, no. 2-3, pp. 159-164, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.023>
- [28] N. Bakr, S. Salman, and H. Khudhair, "Structural and optical properties of zinc doped nickel ferrite Ni (1-x) Zn (x) Fe₂O₄ thin films prepared by chemical spray pyrolysis method," *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, vol. 6, no. 1, pp. 280-293, 2016.
- [29] A. Sutka *et al.*, "Properties of Ni-Zn ferrite thin films deposited using spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 526, pp. 65-69, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.017>
- [30] A. Faramawy and H. El-Sayed, "Optimization of visible photoluminescence emission from Ni-Zn ferrite thin films," *Nano Express*, vol. 4, no. 4, p. 045007, 2023. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ad0ee9>
- [31] C. Pawar, M. Gujar, and V. Mathe, "Optical properties of spin-deposited nanocrystalline Ni-Zn ferrite thin films processed by sol-gel," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, no. 3, pp. 615-625, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3720-y>

- [32] S. Chavan, M. Babrekar, S. More, and K. Jadhav, "Structural and optical properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrite thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, no. 1, pp. 21-25, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.171>
- [33] H. S. Cho, M. H. Kim, and H. J. Kim, "Preferred orientation and microstructure of Ni-Zn-Cu ferrite thin films deposited by rf magnetron sputtering," *Journal of materials research*, vol. 9, no. 9, pp. 2425-2433, 1994. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2425>
- [34] R. Xu *et al.*, "Soft magnetic properties of [Fe₈₀Ni₂₀-O/NiZn-ferrite] n multilayer thin films for high frequency application," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 488, pp. 174-177, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.488-489.174>
- [35] Q. Yu, Y. Su, R. Tursun, and J. Zhang, "Synthesis and characterization of low density porous nickel zinc ferrites," *RSC advances*, vol. 9, no. 23, pp. 13173-13181, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9RA01076A>
- [36] S. J. Nie *et al.*, "The structure and magnetic properties of NiZn-ferrite films deposited by magnetron sputtering at room temperature," *Advanced Materials Research*, vol. 690, pp. 1702-1706, 2013. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1702>
- [37] F. J. G. Landgraf, J. R. F. Da Silveira, and D. Rodrigues-Jr, "Determining the effect of grain size and maximum induction upon coercive field of electrical steels," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 18-19, pp. 2335-2339, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.034>
- [38] T. Tanaka *et al.*, "Fabrication of ultrathin Ni-Zn ferrite films using electron cyclotron resonance sputtering method," *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 8, p. 3, 2006.
- [39] L. Wang *et al.*, "Effects of annealing temperature on structural and magnetic properties of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ thin films," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 10323-10327, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.004>
- [40] D. Guo *et al.*, "Ni-Zn ferrite films with high resonance frequency in the gigahertz range deposited by magnetron sputtering at room temperature," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 12, p. 125006, 2009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/12/125006>
- [41] Y. Liu, Y. Li, H. Zhang, D. Chen, and C. Mu, "Structural and magnetic properties of NiZn-ferrite thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 3, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3556775>
- [42] R. R. Kahmei, R. Sai, S. Arackal, S. Shivashankar, and N. Bhat, "Nanostructured Zn-substituted nickel ferrite thin films: CMOS-compatible deposition and excellent soft magnetic properties," *IEEE Magnetics Letters*, vol. 10, pp. 1-5, 2019. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2019.2941427>
- [43] N. Gupta, A. Verma, S. C. Kashyap, and D. Dube, "Microstructural, dielectric and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel-zinc ferrite thin films for microwave applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 308, no. 1, pp. 137-142, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.015>

CONTENTS

A Numerical Investigation on the Stability of Porous Steel Columns under Axial Loading Javad piri - Ali Mohammad Naserian-Nik - Hamid Sazegaran	1
Machine Learning-Based Modeling of Metal Additive Manufacturing Processes Using Data Augmentation and Ensemble Learning	13
A Brief Review of Mechanical Properties of Metal Sheets processed by Equal Channel Angular Rolling Process Asiyeh Habibi	35
Effect of Solidification Rate on Mechanical and Corrosion Behavior of Zn-xAl Biodegradable Alloys Zeynab Ahmadi - Reza Taghiabadi - Morteza Saghafi Yazdi	59
Synthesis of Graphene-based Photocatalyst Nanocomposites Combined with Nickel Ferrite and Nickel Oxide in order to Remove the Toxic Dyes of Acid Black and Acid Brown Kareem Khaleel Ibrahim Jburi - Amir Hoshang Ramezani	83
Effect of Polydimethylsiloxane (PDMS) on Silica Coating Produced by Sol-gel Method Najme lari - Shahrokh Ahangarani	97



JOURNAL OF METALLURGICAL 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:

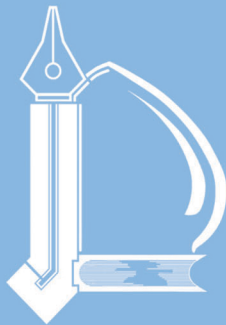
R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
G. R. Ebrahimi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
G. Barati Darband	Assistant Professor	Ferdowsi University 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
S. Sohrabi	Researcher	Shenzhen University, China.
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
M. Mirjalili	Associate 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
M. Sakaki	Postdoctoral Researcher	University of Duisburg-Essen, Germany
H. Shalchian	Postdoctoral Researcher	Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L'Aquila, Italy
F. 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 Metallurgical 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>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

Serial No. 42



Iron&Steel Society of Iran

- Nanopowder Produced from Machining Chips of Ti6Al4V: Effect of Ball-to-Powder Weight Ratio in the Mechanical Alloying Process** 1
Seyyed Amirreza Alavizadeh - Sevda Teimoorpour
Mehrdad Shahbaz - Majid Kavanlouei - Hossein Abdollahi
- An Overview of Lithium Batteries and Their Recycling by Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Methods** 17
Neda Emami - Davod Moradkhani - Milad Ghorbanzadeh
- Investigating the Effect of Red Mud Pretreatment by Water on Its Activity in Biodiesel Production** 51
Arash Badri - Hamed Nayeibzadeh - Behgam Rahmanivahid
- Surface Engineering of Titanium via a Two-Step Electrochemical Anodization Process: Mechanism of Nucleation and Growth of Titanium Oxide Nanotubes** 69
Faezeh Darvishian Haghighi - Nazanin Yazdanparast - Sahar Mollazadeh Beidokhti - Mohsen Haddad Sabzevar
- Effect of Annealing Temperature and Time on the Magnetic Behavior of Nd-Fe-B Alloy Ribbons Produced by Melt Spinning Method** 89
Ghader Ahmadpour - Farzad Nasirpour
- Investigation of the Effect of Annealing Temperature on the Optical Properties and Microstructure of Nickel-Zinc Ferrite Thin Films Grown by Magnetron Sputtering** 115
Mohsen Abdollahi - Mohammad Hossein Shams
Mohammad Hossein Hosseini

Vol. 37, No. 2
Summer, 2026