



مواد و فناوری‌های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

شاپا چاپی: ۲۷۸۳-۰۸۱۰
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۰۸۲۹

دوره ۹، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

- ۱-۹ بررسی خواص پوشش دولایه TiO_2/MgO روی آلیاژ منیزیم تشکیل شده با کندوپاش مغناطیسی
محسن سمیعی، زهرا سادات سیدرثوفی، محمد جواد اشراقی
- ۱۱-۱۸ تأثیر جریان الکتریکی AC با شدت جریان ثابت بر رفتار پیرسازی دوفلزی Al/Cu
اعظم باجقلی، مهدی میرزایی، محمدرضا جهانگیری
- ۱۹-۲۵ بررسی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و مغناطیسی الیاف اکسید کبالت الکترورسی شده
حسین محمودی چناری، فاطمه متقیان
- ۲۷-۳۵ تأثیر کاتد اصلاح شده با نانوکاتالیزور کربن/ CuFe_2O_4 و الکترولیت ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید ($[\text{Hmim}][\text{Cl}]$) بر عملکرد و طول عمر باتری لیتیوم-هوا
مهدی حسینی
- ۳۷-۴۹ مطالعات فازی، ریزساختاری و رفتار شکست اتصال فاز مایع گذرا در آلیاژ نایمونیک ۷۵ در دماهای مختلف
حسین مستعان، امیرحسین محبوبی، بهمن میرزاخانی، فردین نعمت‌زاده
- ۵۱-۶۱ ارزیابی ریزساختاری و خواص ضدباکتری گرافن اکسید سنتز شده به روش سبز مرده عزیزی، مهدی کلاتر
- ۶۳-۷۸ تهیه و مشخصه‌یابی ریزکرات ژلاتین- سدیم آلزینات- جنبین به روش تشکیل کمپلکس پلی‌الکترولیت
مجید رستگار رامشه، علی اصغر بهنام‌قادر، علی خاتلرخانی

فهرست

- ۱-۹ بررسی خواص پوشش دولایه TiO_2/MgO روی آلیاژ منیزیم تشکیل شده با کندوپاش
مغناطیسی
محسن سمیعی، زهرا سادات سیدرثوفی، محمد جواد اشراقی
- ۱۱-۱۸ تأثیر جریان الکتریکی AC با شدت جریان ثابت بر رفتار پیرسازی دوفلزی Al/Cu
اعظم باجقلى، مهدى میرزایی، محمدرضا جهانگیری
- ۱۹-۲۵ بررسی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و مغناطیسی الیاف اکسید کبالت
الکتروریسی شده
حسین محمودی چناری، فاطمه متقیان
- ۲۷-۳۵ تأثیر کاتد اصلاح‌شده با نانوکاتالیزور کربن/ CuFe_2O_4 و الکترولیت ۱-هگزیل-۳-متیل
ایمیدازولیوم کلراید ($[\text{Hmim}][\text{Cl}]$) بر عملکرد و طول عمر باتری لیتیم-هوا
مهدی حسینی
- ۳۷-۴۹ مطالعات فازی، ریزساختاری و رفتار شکست اتصال فاز مایع گذرا در آلیاژ نایمونیک
۷۵ در دماهای مختلف
حسین مستعان، امیرحسن محبوبی، بهمن میرزاخانی، فردین نعمت‌زاده
- ۵۱-۶۱ ارزیابی ریزساختاری و خواص ضدباکتری گرافن اکسید سنتز شده به‌روش سبز
مژده عزیزی، مهدی کلانتر
- ۶۳-۷۸ تهیه و مشخصه‌یابی ریزکرات ژلاتین- سدیم آلزینات- جنیپین به روش تشکیل
کمپلکس پلی‌الکترولیت
مجید رستگار رامشه، علی‌اصغر بهنام‌قادر، علی خاتلرخانی



بررسی خواص پوشش دولایه TiO_2/MgO روی آلیاژ منیزیم تشکیل شده با کندوپاش مغناطیسی

محسن سمیعی^۱، زهرا سادات سیدراوفی^۱، محمد جواد اشراقی^{۲*}

^۱گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، البرز، ایران

^۲پژوهشکده نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۹/۲۵

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۰۱

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۱۴

کلیدواژه ها:

آلیاژ منیزیم،

پوشش TiO_2/MgO ،

کندوپاش مغناطیسی،

خوردگی،

زیست سازگاری

چکیده امروزه آلیاژهای منیزیم به عنوان مواد زیست تخریب پذیر نسل جدید، توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده اند. در این پژوهش، جهت بهبود زیست سازگاری آلیاژهای منیزیم، پوشش دولایه TiO_2/MgO به روش کندوپاش مغناطیسی روی آلیاژ منیزیم AZ91 تشکیل شد و ریز ساختار، رفتار خوردگی و خواص زیست سازگاری پوشش تحت بررسی قرار گرفت. ریز ساختار پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تحت مطالعه قرار گرفت و ترکیب فازهای موجود به کمک پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شدند. رفتار خوردگی آلیاژها نیز به کمک آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) مورد سنجش قرار گرفت. به منظور بررسی زیست سازگاری نمونه ها با محیط بدن از آزمون ارزیابی کمی سمیت (MTT) و چسبندگی سلولی استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که پتانسیل خوردگی پس از پوشش دهی سطح با TiO_2/MgO مثبت تر شده به گونه ای که از $1/532 \text{ V}$ برای نمونه بدون پوشش، به $1/436 \text{ V}$ برای نمونه با پوشش تغییر یافته است. مورفولوژی پوشش تشکیل شده شبه کروی بوده و مطابق نتایج آنالیز XRD، ترکیبات MgTiO_3 و MgTi_2O_5 تشکیل گردید. نتایج آزمون زیست سازگاری نیز نشان داد که درصد زنده ماندن سلول ها روی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش افزایش پیدا کرده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.211991.1063>

URL: http://www.jamt.ir/article_118817.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 1-9

Investigation of Properties of TiO_2/MgO Dual Layer Thin Film Formed by Magnetron Sputtering on Mg Alloy

Mohsen Samiee¹, Zahra Sadat Seyedraoufi¹, Mohammad Javad Eshraghi^{2*}

¹Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Alborz, Iran

²Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2019-12-16

Revised in revised form: 2020-09-22

Accepted: 2020-11-04

Abstract Nowadays, magnesium alloys such as a new generation of biodegradable materials have been noticed by researchers. In this study, to the sanitation of biodegradability and biocompatibility of magnesium alloys, TiO_2/MgO dual layer coating was formed by magnetron sputtering on AZ91 and the microstructure, corrosion behavior and biocompatibility properties of coating were investigated. The coating microstructure

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی ها، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار:-

پیام نگار: m.eshraghi@merc.ac.ir

Please cite this article as: Samiee, M., Seyedraoufi, Z. S., Eshraghi, M. J., "Investigation of properties of TiO_2/MgO dual layer thin film formed by magnetron sputtering on Mg alloy", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 1-9. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.211991.1063>).



Keywords:
Mg Alloy,
TiO₂/MgO Coating,
Magnetron Sputtering Corrosion,
Biocompatibility

was studied via field emission scanning electron microscopy (FESEM) X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance of the substrate and coated sample was evaluated by electrochemical polarization test in simulated body solution (SBF). To evaluate biocompatibility MTT and cell viability tests were used. The results showed that the corrosion potential after the surface coating with TiO₂/ MgO was more positive, changing from 1.532 V for the uncoated sample to 1.436 V for the coated sample. The coating was observed in quasi-spherical morphology with MgTi₂O₅ and MgTiO₃ phases in interface of coating and substrate and two layers of coating too according to XRD analysis results. The results of the biocompatibility tests also showed that the viability of the osteoblastic cells on the coated sample increased compared to substrate.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.211991.1063>

URL: http://www.jamt.ir/article_118817.html

۱- مقدمه

آلیاژ AZ91، یکی از پرمصرفترین آلیاژها در بین آلیاژهای تجاری منیزیم است که شامل ۹٪ آلومینیوم، ۱٪ روی و مقدار کمی منگنز است. با این وجود کاربرد آلیاژ منیزیم AZ91 به دلیل استحکام و خواص مکانیکی محدود آن کم است [۱]. در شرایط انجماد تعادلی، ریزساختار آلیاژ AZ91 شامل فاز محلول جامد α -Mg همراه با رسوبات فاز β است؛ اما در شرایط انجماد غیرتعادلی، آلیاژ دارای ریزساختار دندردیتی است که در آن فاز ترد β بین بازوهای دندردیتی قرار دارد [۲]. متأسفانه، مقاومت به خوردگی پایین منیزیم و آلیاژهای آن استفاده‌ی گسترده از آنها را در بسیاری از کاربردها محدود کرده است. مؤثرترین راه برای بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن، پوشاندن سطح آنها به وسیله‌ی یک پوشش جداکننده است که فلز پایه را از محیط خورنده جدا می‌کند [۳ و ۴]. از جمله کاربردهای منیزیم در صنایع پزشکی، استفاده به عنوان کاشتنی-های ارتوپدی می‌باشد. منیزیم و آلیاژهای آن پتانسیل بالایی از قبیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و مدول الاستیسیته نزدیک به استخوان را دارند. منیزیم و آلیاژهای آن، مستعد به خوردگی گالوانیک هستند [۵].

در این شرایط، یک حفاظت مناسب در برابر خوردگی توسط پوشش‌های فلزی یکنواخت، بدون تخلخل و با چسبندگی مناسب، قابل دسترس خواهد بود. تشکیل یک لایه از اکسید یا هیدروکسید بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن که در تماس با هوا یا آب هستند، تأثیر بسیار مخربی بر چسبندگی و یکنواختی پوشش‌های اعمالی دارد [۶-۹]. پوشش‌دهی سطح یکی از بهترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها جهت افزایش مقاومت خوردگی سازه‌های فلزی در برابر محیط‌های خورنده است [۱۰].

در لایه‌نشانی بیوسرامیک‌ها روش‌های متعددی مانند پلاسما اسپری^۱، اسپری الکترواستاتیک^۲، لیزر پالسی،

اکسیداسیون میکرووقوسی، لایه‌نشانی سل-ژل و نیز کندوپاش^۳ مغناطیسی وجود دارد [۱۱-۱۴]. از آنجایی که پوشش‌دهی یک کاشتنی فلزی با سرامیک‌ها، کاهش آزادسازی یون از آلیاژ فلزی به بدن و به نوعی مقاومت به خوردگی بالاتر را به همراه دارد که خود یک مزیت است، استفاده از کندوپاش مغناطیسی در پوشش‌دهی فلزات، یک روش ایده‌آل برای ایجاد لایه سرامیکی زیست‌سازگار بر روی کاشتنی‌های فلزی می‌باشد. با انتخاب پارامترهای لایه‌نشانی مناسب امکان ایجاد یک پوشش مطلوب و حتی پوشش‌های کامپوزیتی وجود دارد. بنابراین، کاشتنی‌هایی با پوشش‌های سرامیکی مطلوب برای کاربردهای دائمی دندانی و ارتوپدی در دسترس خواهد بود [۱۱-۱۴]. روش کندوپاش مغناطیسی یکی از روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD) است که در دهه گذشته توسعه زیادی جهت تولید پوشش‌های سخت مقاوم در برابر خوردگی داشته است [۱۵-۱۸]. کندوپاش مغناطیسی، روشی مقرون به صرفه است که می‌تواند پوشش‌های لایه نازک را با خلوصی بالا و چسبندگی عالی روی سطح‌های بزرگ لایه‌نشانی کند [۱۹ و ۲۰].

در سیستم کندوپاش مغناطیسی، یک میدان مغناطیسی قوی در نزدیکی سطح تارگت ایجاد می‌شود که باعث انتقال الکترون‌ها به سمت شارهای مغناطیسی مارپیچ‌گونه می‌شود. این شرایط، ایجاد پلاسما در نزدیکی سطح تارگت را در پی دارد بدون این که به لایه تشکیل شده بر روی سطح زیرلایه آسیب رسانده و تغییری در شرایط استوکیومتری و یکنواختی ضخامت لایه نازک نشانداده شده ایجاد کند. از طرفی در یک سیستم کندوپاش مغناطیسی، الکترون‌های تولید شده مسافتی را طی می‌کنند. بنابراین احتمال یونیزاسیون بیشتر اتم‌های گاز خشتی (معمولاً Ar⁺) و تولید یک پلاسمای با تراکم بالای پایدار افزایش می‌یابد. به‌طور خلاصه، اتم‌های آرگون یونیزه شده سطح تارگت را بمباران کرده و آزادسازی مولکول‌ها / اتم‌ها و تشکیل لایه نازک بر روی زیرلایه را موجب می‌گردند [۲۱-۲۳].

² Electrostatic Spray

³ Sputtering

¹ Plasma Spray

طیف‌سنجی نشری اتمی (AES)^۵ به‌دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

قبل از اعمال پوشش، ابتدا نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده از شماره ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده‌زنی و بعد از آن به مدت ۱۰ دقیقه با نم‌شش میکرون پولیش شدند و براساس استاندارد ASTM D2651 تحت عملیات چربی‌گیری و اکسیدزدایی قرار گرفتند [۲۷]. سپس نمونه‌ها با استفاده از روش کندوپاش با دستگاه کندوپاش مغناطیسی رادیوفرکانس RF، که فشار پایه در محفظه لایه‌نشانی حدود 10^{-4} میلی‌بار بود، پوشش‌دهی شدند. لایه‌نشانی پوشش‌ها در فشار کاری حدود $10^{-3} \times 2/5$ میلی‌بار با شار ۲۵ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه تحت گاز آرگون به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در این تحقیق دو مرحله پوشش‌دهی مد نظر بوده است. ابتدا نمونه‌های AZ91D به همراه تارگت TiO_2 درون دستگاه کندوپاش قرار داده شد. سپس در مرحله بعد نمونه‌های پوشش داده شده به همراه تارگت MgO درون محفظه دستگاه قرار گرفتند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91D مورد استفاده بر حسب

درصد وزنی

باقیه	منگنز	روی	نیکل	آهن	مس	آلومینیوم	منیزیم
۰/۰۲	۰/۳۵	۰/۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۵	۰/۰۳	۹/۶	Bal

از آنجا که توپوگرافی و مورفولوژی سطحی روی مقاومت به خوردگی و نیز چسبندگی سلولی بسیار تأثیرگذار است، به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)^۶ مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN استفاده شد. جهت شناسایی فازها و ترکیب شیمیایی، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)^۷ مدل PW1800، ساخت شرکت PHILIPS با فیلتمان نیکل، پرتو $Cu\ K\alpha$ و حداکثر ولتاژ کاری ۳۰ kV استفاده گردید.

جهت انجام فرآیند آزمون سمیت سلولی و تعیین تکثیر سلولی، از رده سلولی MG67 تهیه شده از انستیتو پاستور ایران استفاده شد. با توجه به ابعاد نمونه از ظرف کشت سلول که

پوشش‌های سرامیکی از جمله TiO_2 و MgO به دلیل مقاومت به اکسیداسیون، خوردگی و سایش، یک پوشش سرامیکی خوب برای فلزات است و برای بهبود زیست‌سازگاری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

گپی^۱ و همکاران [۲۴] در پژوهشی به بررسی پوشش‌های دوتایی هیدروکسی آپاتیت/اکسید سریم بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 پرداختند. نتایج نشان داد که پوشش دوتایی نقش مؤثری در کاهش خوردگی از خود نشان می‌دهند. در پژوهشی دیگر لی^۲ و همکاران [۲۵] پوشش اصلاح شده سرامیکی بر روی آلیاژ منیزیم را مورد بررسی قرار دادند که نتایج حاصل، افزایش زیست‌سازگاری و خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. زیشان^۳ و همکاران [۲۶] در پژوهشی دیگر، خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی مبتنی بر نانوذرات CeO_2 بر روی آلیاژ AZ91 را مورد بررسی قرار دادند که نتایج، نشان از افزایش مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده به دلیل تجمع سریم در قسمت‌های منافع پوشش و ترک‌ها می‌باشد.

بررسی تحقیقات نشان داده است که تاکنون پژوهشی در خصوص زیست‌سازگاری و خواص الکتروشیمیایی پوشش TiO_2/MgO بر روی آلیاژ AZ91D با روش کندوپاش مغناطیسی صورت نگرفته است. هدف از این پژوهش، ایجاد پوشش TiO_2/MgO روی آلیاژ منیزیم AZ91D با روش کندوپاش مغناطیسی و بررسی خواص ریزساختاری، مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری جهت کاربرد در مهندسی پزشکی می‌باشد.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، هدف، بررسی خواص ریزساختاری، مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری پوشش‌های TiO_2/MgO ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی بر زیرلایه AZ91D است. بدین منظور زیرلایه‌هایی از جنس آلیاژ مورد نظر به اندازه $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ با استفاده از میکروکاتر^۴ برش داده شد. ترکیب شیمیایی این آلیاژ به وسیله

^۱ Gopi

^۲ Lee

^۳ Zeeshan

^۴ Wire Cut

^۵ Auger Electron Spectroscopy

^۶ Field Emission Scanning Electron Microscopy

^۷ X-Ray Diffraction

دارای ۲۴ چاهک بود، استفاده گردید. محیط کشت سلول مورد استفاده DMEM بود که ۱۰ درصد سرم جنین گاوی به آن اضافه شد. ابتدا ۱ میلی لیتر کشت حاوی سرم درون چاههای مورد نظر ریخته شد و سپس نمونه پوشش داده شده با TiO_2/MgO و نمونه بدون پوشش که از قبل استریل شده، درون این چاهک ها قرار داده شدند. پس از اطمینان از غوطه وری کامل آنها درون محیط کشت و قرار گرفتن صحیح نمونه ها به نحوی که حداکثر فضای ممکن از کف چاهک را بپوشانند، تعداد ۳۰۰۰۰ سلول به همراه ۱ میلی لیتر محیط کشت حاوی سرم به چاهک ها اضافه گردید. یک چاهک بدون نمونه و حاوی همین تعداد سلول به عنوان کنترل منفی نیز در نظر گرفته شد. نمونه ها به همراه سلول ها به مدت ۷۲ ساعت درون انکوباتور CO_2 ۵٪ با رطوبت نسبی ۹۸٪ و دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. پس از سه روز کشت با استفاده از میکروسکوپ فلورسانس با لنز DAPI، مورفولوژی سلول ها روی سطح نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این آزمون، پس از طی زمان ۷۲ ساعت از تماس نمونه ها و سلول ها، محیط کشت خالی شده و نمونه ها تحت شرایط استریل از درون ظرف کشت خارج گردید و به ظرف دیگری جهت انجام فرآیند تثبیت سلول ها منتقل گردید. جهت تثبیت سلول ها از محلول گلو تار آلدهید ۲/۵٪ استفاده شد. ابتدا نمونه ها با بافر فسفات استریل دو مرتبه شستشو داده شدند. سپس هر نمونه درون دو میلی لیتر محلول گلو تار آلدهید به مدت ۱/۵ ساعت قرار داده شد. پس از خروج نمونه از گلو تار آلدهید، مجدداً با بافر فسفات مورد شستشو قرار گرفت و در ادامه فرآیند آبگیری از نمونه ها با استفاده از محلول الکل اتانول با غلظت به ترتیب ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درصد انجام شد. نمونه ها به ترتیب در دو میلی لیتر از محلول های الکل به مدت پنج دقیقه قرار گرفته و در نهایت در الکل ۱۰۰٪ به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از آبگیری، رطوبت سطحی نمونه ها در هوای محیط گرفته شد و نمونه ها در دمای چهار درجه سانتیگراد تا زمان آزمون نگهداری شدند [۲۸].

میزان تکثیر و زنده ماندن سلولی MG67 روی سطح نمونه ها توسط آزمون MTT مورد ارزیابی قرار گرفت. به همین منظور ۲۰ میکرو لیتر محلول MTT با غلظت پنج میلی گرم در میلی لیتر به چاهک های حاوی نمونه ها و کنترل منفی

اضافه شد. پس از طی چهار ساعت زمان انکوباتور، محیط کشت تخلیه شده و ۲۰۰ میکرو لیتر DMSO جایگزین گردید. ۱۰ دقیقه زمان جهت حل شدن بلورهای رنگ تشکیل شده کافی است و پس از گذشت ۱۰ دقیقه، از هر چاهک ۲۰۰ میکرو لیتر محلول برداشته شده و درون ظرف کشت سلولی ۹۶ چاهکی قرار گرفته و جذب نوری چاهک ها توسط دستگاه الیزاریدر (Bio Tek, Elx808, USA) در طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانده شد [۲۵].

نمونه های مورد نظر درون یک بشر حاوی محلول شبیه سازی بدن انسان (SBF)^۱ با مشخصات جدول ۲ قرار داده شدند. با قرار دادن یک الکترود مرجع کالومل (SCE) برای تعیین ولتاژ نسبت به آن، یک کاتر الکترود در محلول (پلاتین) و الکترود کاری (زیر لایه) و وصل نمودن همه آنها به دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G در دمای ۳۷ °C بعد از ۹۰ دقیقه غوطه وری در محدوده ۲۰۰۰-۲۵۰ mv و با سرعت روبش ۱ mv/s آزمون الکتروشیمیایی انجام شد. پس از انجام آزمون الکتروشیمیایی نمودارهای پتانسیل خوردگی (E_{corr}) بر حسب چگالی جریان (i_{corr}) خوردگی رسم و پارامترهای خوردگی گزارش شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش TiO_2/MgO اعمال شده بر روی زیر لایه منیزیمی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، در زوایای کمتر از ۳۳ درجه، پیک نسبتاً واضحی دیده نمی شود. این امر می تواند به دلیل تشکیل فاز آمورف در پوشش و یا ناشی از انجام آزمون اشعه ایکس grazing باشد. همان طور که مشاهده می شود طی فرآیند لایه نشانی TiO_2/MgO روی زیر لایه منیزیمی فازهای MgTi_2O_5 و MgTiO_3 نیز علاوه بر TiO_2 و MgO تشکیل شدند. محل تشکیل این ترکیبات و فاز های میانی در فصل مشترک پوشش و زیر لایه است.

شکل ۲ (الف) تصویر FESEM مورفولوژی پوشش، در تأیید نتایج XRD که تشکیل و وجود لایه TiO_2/MgO بر روی زیر لایه منیزیمی می باشد را نشان می دهد. تصویر شکل ۲ (ب)

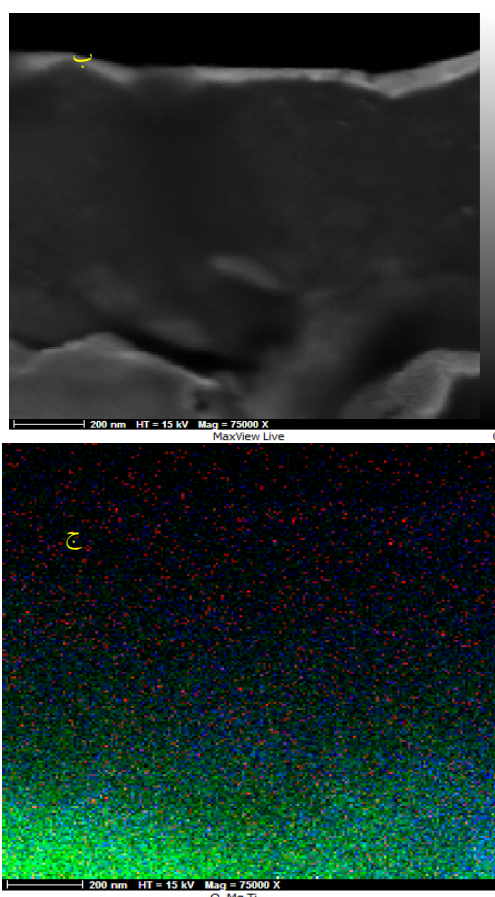
¹ Simulated Body Fluid

پوشش‌دهی طی فرآیند کندوپاش RF می‌باشد. همچنین از تصویر آنالیز صفحه‌ای (MAP) شکل ۲ (ج) می‌توان بیان نمود که لایه TiO_2/MgO به صورت نسبتاً یکنواخت و متراکم بر روی زیرلایه تشکیل شده است.

حکایت از تشکیل لایه TiO_2/MgO دارد اما در برخی قسمت‌ها فواصلی میان دانه‌ها دیده می‌شود که این امر می‌تواند ناشی از رفتار ذاتی TiO_2 باشد که در هنگام پوشش‌دهی به روش کندوپاش به صورت جزیره‌ای بر روی زیرلایه می‌نشیند. دلیل محتمل دیگری که می‌توان در نظر گرفت، تنش به‌وجود آمده در

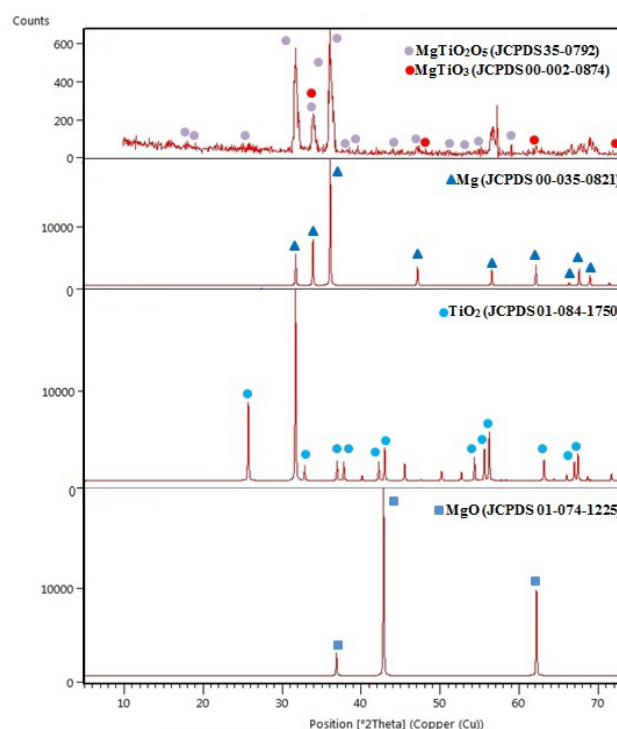
جدول ۲. مشخصات محلول SBF مورد استفاده و مقایسه آن با پلاسمای خون انسان

Ion	Cl^-	HCO_3^-	Mg^{2+}	K^+	HPO_4^{2-}	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}
SBF	۱۴۷٫۸	۴٫۲	۱٫۵	۵	۱	۲٫۵	۱۴۲	۰٫۵
پلاسمای خون انسان	۱۰۳	۲۷	۱٫۵	۵	۱	۲٫۵	۱۴۲	۰٫۵

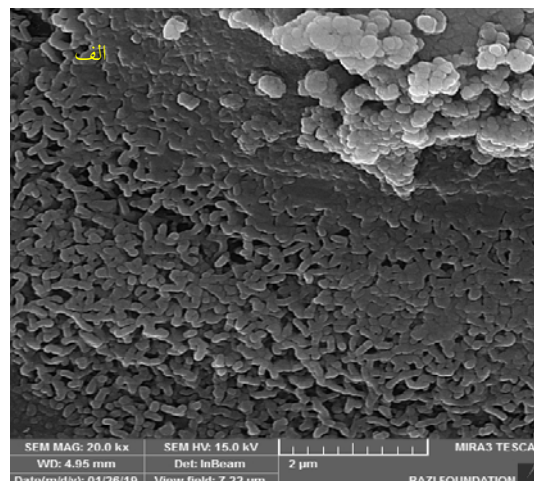


شکل ۲. (الف) تصویر FESEM از مورفولوژی پوشش، (ب) تصویر FESEM از سطح مقطع، (ج) آنالیز MAP از سطح مقطع

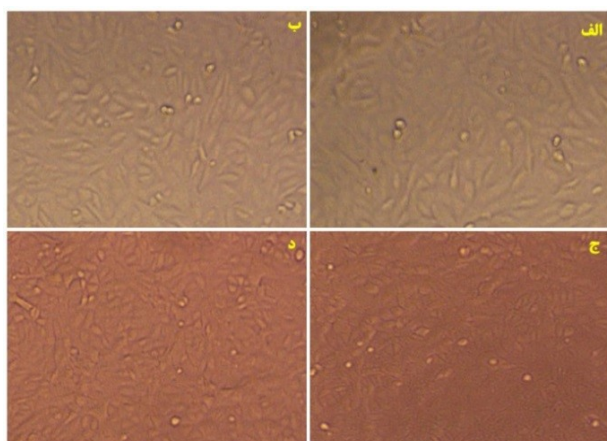
شکل ۳ چسبندگی و گسترده‌ی سلول‌های MG67 روی نمونه‌ها بعد از یک و هشت روز کشت را نشان می‌دهد. همانگونه که از تصاویر مشخص است سلول‌ها به‌خوبی بر روی سطح هر دو نمونه گسترش یافتند و سلول‌ها از طریق ترشحات ریزسولی مثل فلوپدیا به یکدیگر و به ماده زمینه چسبیده‌اند، با



شکل ۱. الگوی XRD نمونه پوشش داده شده

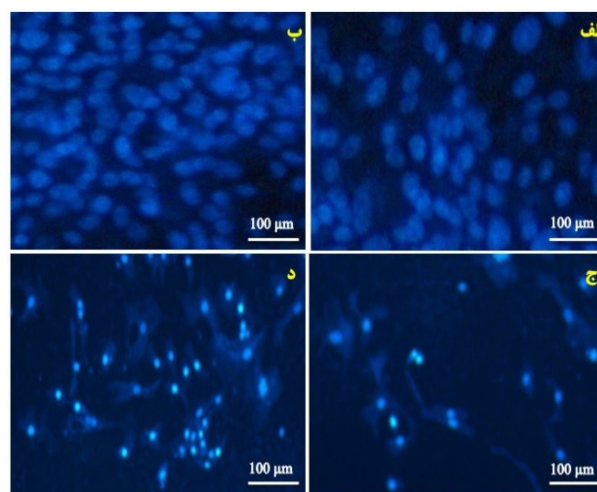


سطح نمونه‌ها، علاوه بر آن که پوشش TiO_2/MgO اثر منفی بر رشد سلول‌ها نداشته است تراکم سلول‌ها بر روی سطح نمونه پوشش داده شده به مراتب بیشتر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. با توجه به کیفی بودن آزمایش حداقل نتیجه قطعی این می‌باشد که پوشش TiO_2/MgO نه تنها مانعی برای تکثیر سلولی و پهن شدن آن‌ها ایجاد نکرده است بلکه تا اندازه قابل ملاحظه‌ای نسبت به نمونه بدون پوشش، وضعیت بهتری به دست آمده است. نتایج پژوهش لی و همکاران نیز حاکی از افزایش زیست‌سازگاری آلیاژ منیزیم با اعمال پوشش سرامیکی می‌باشد [24]. در صورت استفاده از این پوشش در مهندسی بافت می‌توان انتظار داشت که محیط خارج سلول، ترکیب شیمیایی بسیار نزدیک به استخوان را دارا می‌باشد. مولکول‌های بیولوژیکی مانند پروتئین‌های محلول، امکان برقراری اتصال شیمیایی با یون‌های کلسیم و منیزیم را ایجاد کرده و واکنش‌های منجر به ساخته شدن بافت جدید در بدن با سازوکارهای سیستماتیک و موضعی، تشویق می‌گردند. باید به این نکته نیز اشاره نمود که حضور فاز $\beta\text{-TCP}$ حتی در ترکیبات استوکیومتری دارای منیزیم از دیدگاه مهندسی بافت قابل قبول و حتی مطلوب نیز می‌باشد. زیرا این ترکیب به جذب بیومواد پایه کلسیم فسفاتی کمک می‌نماید. فاز $\beta\text{-TCP}$ ترکیبی از کلسیم و فسفر است که برای تقویت استخوان‌ها در بدن استفاده می‌شود.



شکل 4. تصاویر میکروسکوپ اینورت سلول‌های زنده، (الف) نمونه بدون پوشش بعد از یک روز، (ب) نمونه پوشش‌دهی شده با TiO_2/MgO بعد از یک روز، (ج) نمونه بدون پوشش بعد از هشت روز، (د) نمونه پوشش‌دهی شده با TiO_2/MgO بعد از هشت روز

این تفاوت که درصد تکثیر و چسبندگی سلول‌ها بر روی سطح نمونه پوشش داده شده با TiO_2/MgO بسیار بیشتر از تکثیر و چسبندگی سلول‌ها در نمونه بدون پوشش می‌باشد. از آنجا که یک روز زمان نسبتاً کمی برای تکثیر سلولی است، این مقدار بیشتر نشان‌دهنده میزان چسبندگی تا رشد سلولی می‌باشد. در ضمن سلول‌ها روی نمونه پوشش داده شده، گسترده‌تر شده و دارای زوائیدی شبیه به پاهای کاذب می‌باشند. همانگونه که در شکل دیده می‌شود اندازه سلولی در سلول‌های رشد یافته بر روی نمونه پوشش داده شده بیش از نمونه بدون پوشش است، بگونه‌ای که روی نمونه بدون پوشش سلول‌ها اغلب به شکل گرد و مدور دیده می‌شوند.



شکل 3. تصاویر میکروسکوپ فلورسانس نمونه‌های کشت داده شده، (الف) نمونه بدون پوشش بعد از یک روز، (ب) نمونه پوشش‌دهی شده با TiO_2/MgO بعد از یک روز، (ج) نمونه بدون پوشش بعد از هشت روز، (د) نمونه پوشش‌دهی شده با TiO_2/MgO بعد از هشت روز

شکل 4 بررسی تعداد سلول‌های زنده و مرده در نمونه-ی پوشش داده شده با TiO_2/MgO در مقایسه با نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد که اعمال پوشش سبب افزایش تعداد سلول‌های زنده شده است. شکل‌های 4 (الف) و (ب) تراکم سلول‌های موجود بر سطح نمونه پس از یک روز را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است پس از یک روز تراکم سلول‌های موجود بر روی نمونه پوشش داده شده بیشتر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. همچنین مقایسه شکل‌های 4 (ج) و (د) نشان می‌دهد که پس از هشت روز از قرارگیری سلول‌ها بر

¹ Tri- Calcium Phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

بنابراین پوشش TiO_2/MgO از لحاظ ترمودینامیکی در معرض خوردگی کمتری نسبت به زیرلایه قرار دارد و به صورت کاتدی از زیرلایه محافظت می‌کند. نتایج گپی و همکاران نیز تأییدکننده‌ی این موضوع می‌باشد [۲۴]. در این شرایط، در زوج پوشش-زیرلایه که در محل حفرات راه‌باز و یا در صورت آسیب دیدن و جدا شدن موضعی پوشش تشکیل می‌شود، پوشش TiO_2/MgO نقش کاتد و زیرلایه نقش آند را بازی می‌کند. زیرلایه در پوشش‌های کاتدی به شدت نسبت به وجود حفرات راه‌باز و آسیب دیدگی موضعی پوشش آسیب‌پذیر است، زیرا در این حفرات سطح کمی از زیرلایه (آند) باید الکترون مورد نیاز برای واکنش کاتدی بر روی سطح وسیع پوشش مجاور (کاتد) را تأمین کند، که این امر خوردگی شدید زیرلایه را به همراه دارد. مقاومت بالای پلاریزاسیون پوشش TiO_2/MgO به لایه رویین اکسید که روی سطح آن وجود دارد، نسبت داده می‌شود. این لایه رویین (غیرفعال) بدون عیب بوده و به علت ضخامت بسیار کم، تنش پسماند ناچیزی دارد. بنابراین این لایه رویین (غیرفعال) می‌تواند مقاومت خوردگی بالای پوشش TiO_2/MgO در محیط‌های خورنده را فراهم آورد. وجود این لایه رویین سبب می‌شود تا پوشش TiO_2/MgO به صورت یک سد فیزیکی عمل کرده و به‌طور موثری از نفوذ محلول خورنده به زیرلایه جلوگیری کند [۲۹]. با این وجود هرگز امکان حفاظت ۱۰۰٪ برای پوشش‌ها وجود نداشته و همواره مقداری از محلول خورنده از طریق عیوب موجود در پوشش به زیرلایه نفوذ پیدا می‌کند. در این ارتباط حفرات راه‌باز، یکی از عیوب متداول در پوشش‌ها هستند که محلول خورنده می‌تواند از طریق آنها به زیرلایه PVD دسترسی پیدا کند. در انتها نتایج حاصل از آزمایش خوردگی نشان می‌دهد که آلیاژ AZ91D پوشش داده شده با TiO_2/MgO با توجه به مقاومت به خوردگی و خواص عالی، می‌تواند به صورت پوشش بر روی کاشتنی‌های پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد [۲۳ و ۲۹].

۴- نتیجه‌گیری

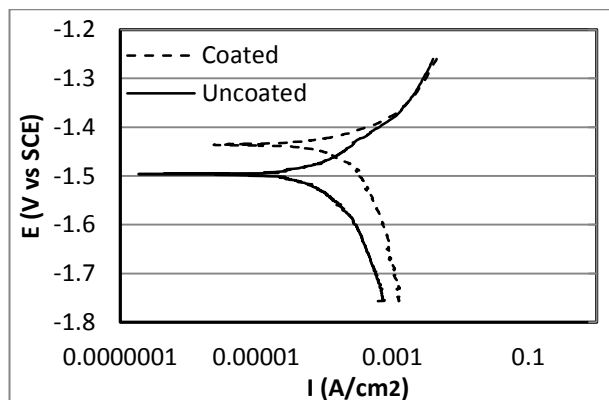
۱. نتایج حاصل نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز پوشش TiO_2/MgO با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی بر روی آلیاژ AZ91D می‌باشد.

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه پوشش داده شده با TiO_2/MgO و نمونه بدون پوشش در محلول SBF در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی خوردگی نمونه پوشش داده شده مقداری به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر نزدیک‌تر شده است که در نتیجه، چگالی جریان خوردگی در مقادیر کمتری قرار گرفته است. چگالی جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده نیز نسبت به نمونه بدون پوشش از $6.351 \times 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $4.765 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش یافته است. نتیجه ذکر شده بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی کاشتنی در اثر اعمال پوشش TiO_2/MgO می‌باشد که این افزایش مقاومت، شرایطی را برای کاهش آزاد شدن یون‌های فلزی مضر از زیرلایه فراهم می‌کند. البته باید توجه داشت که پتانسیل خوردگی پس از پوشش‌دهی سطح با TiO_2/MgO مثبت‌تر شده به‌گونه‌ای که از -1.532 V برای نمونه بدون پوشش، به -1.436 V برای نمونه با پوشش تغییر یافته است (جدول ۳).

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از منحنی‌های

پلاریزاسیون

نمونه	سرعت خوردگی CR (mm/y)	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) I_{corr}	پتانسیل جریانی خوردگی E_{corr} (V)
نمونه بدون پوشش	۰/۳۴۸	4.765×10^{-3}	-۱/۵۳۲
نمونه پوشش داده شده	۰/۱۳۷	5.604×10^{-5}	-۱/۴۹۱



شکل ۵. منحنی پلاریزاسیون نمونه‌ها در محلول SBF در دمای

۳۷ °C

- conversion coatings", *Electrochemical Society*, Vol. 156, (2009), 70-77. <https://doi.org/10.1149/1.3040243>
5. Zhang, W. X., Jiang, Z. H., Li, G. Y., Jiang, Q., Lian, J. S., "Electroless Ni-Sn-P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, (2008), 2570-2576. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.023>
 6. Gu, C., Lian, J., He, J., Jiang, Z., Jiang, Q., "High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, (2006), 5413-5418. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.001>
 7. Ambat, R., Zhou, W., "Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: Effect of substrate microstructure and plating parameters", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 179, (2004), 124-134. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00866-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00866-1)
 8. Huang, C. A., Wang, T. H., Weirich, T., Neubert, V., "A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, (2008), 7235-7241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.074>
 9. Li, G. Y., Lian, J. S., Niu, L. Y., Jiang, Z. H., Jiang, Q., "Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, (2006), 1814-1820. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.006>
 10. Kelly, P. J., Arnell, R. D., "Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications", *Vacuum*, Vol. 56, (2000), 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
 11. Zhao, Q., Guo, X., Dang, X., Hao, J., Lai, J., Wang, K., "Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy", *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, Vol. 102, (2013), 321-326. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.040>
 12. Lo, W. J., Grant, D. M., Ball, M. D., Welsh, B. S., Howdle, S. M., Antonov, E. N., Popov, V. K., "Physical, chemical, and biological characterization of pulsed laser deposited and plasma sputtered hydroxyapatite thin films on titanium alloy", *Biomedical Materials Research*, Vol. 50, (2000), 536-545. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(20000615\)50:4<536::AID-JBM9>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(20000615)50:4<536::AID-JBM9>3.0.CO;2-U)
 13. Ding, S. J., "Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multilayered hydroxyapatite/titanium composite coatings", *Biomaterials*, Vol. 24, (2003), 4233-4238. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00315-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00315-6)
 14. Lundin, D., Sarakinos, K., "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering", *Materials Research*, Vol. 27, (2012), 780-792. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.8>
 15. Petrogalli, C., Montesano, L., Gelfi, M., La Vecchia, G. M., Solazzi, L., "Tribological and corrosion behavior of CrN coatings: Roles of substrate and deposition defects", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 258, (2014), 878-885. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.063>
 16. Firouzabadi, S. S., Dehghani, K., Naderi, M., Mahboubi, F., "Numerical investigation of sputtering power effect on nano-tribological properties of tantalum-nitride film using molecular dynamics simulation", *Applied Surface Science*, Vol. 367, (2016), 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.075>
 17. Gago, R., Vinnichenko, M., Hübner, R., Redondo Cubero, A., "Bonding structure and morphology of chromium oxide films grown by pulsed-DC reactive magnetron sputter deposition", *Alloys and Compounds*, Vol. 672, (2016), 529-535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.194>
 18. Gao, H., Li, Y., Li, C., Ma, F., Song, Z., Xu, K., "Tuning the electronic properties in TaNx/Ag nanocomposite thin films", *RSC Advances*, Vol. 6, (2016), 30998-31004. <https://doi.org/10.1039/C6RA02998A>
 19. Srinatha, N., No, Y. S., Kamble, V. B., Chakravarty, S., Suriyamurthy, N., Angadi, B., Umarji, A. M., Choi, W. K., "Effect of RF power on the structural optical and gas sensing properties of RF-sputtered Al doped ZnO thin films", *RSC Advances*, Vol. 6, (2016), 9779-9788. <https://doi.org/10.1039/C5RA22795J>
 20. Zheng, D., Xiong, J., Guo, P., Wang, S., Gu, H., "AlN-based film buck acoustic resonator operated in shear mode for detection of

۲. پتانسیل خوردگی پس از پوشش‌دهی سطح با

TiO₂/MgO مثبت‌تر شده به‌گونه‌ای که از ۱/۵۳۲ V-

برای نمونه بدون پوشش، به ۱/۴۳۶ V- برای نمونه با

پوشش تغییر یافته است و دانسیته جریان خوردگی نمونه

پوشش داده شده نیز نسبت به نمونه بدون پوشش از

۶/۳۵۱×۱۰^{-۵} μA/cm² به ۶/۷۶۵×۱۰^{-۳} μA/cm² کاهش

یافته است.

۳. با توجه به خواص زیست‌سازگاری مناسب منیزیم برای

استخوان، با اعمال پوشش TiO₂/MgO امکان بهبود

کارایی کاشت‌های ارتوپدی در بدن توسط این روش

پیشنهاد می‌شود.

۴. نتایج آزمون برون‌تنی نشان داد که سلول‌ها بر روی سطح

نمونه پوشش‌دهی شده بعد از هشت روز بطور عالی پهن

شده‌اند. بنابراین، بهبود زیست‌سازگاری، چسبندگی، رشد

و تکثیر سلول‌های استخوانی روی سطح نمونه پوشش-

دهی شده نشان داد که آلیاژ منیزیم با این ترکیب پوشش

می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربرد کاشتنی‌های استخوانی

باشد.

۵. نتایج حاصل از آنالیز XRD بعد از پوشش دهی نشان

داد که علاوه بر فازهای اصلی TiO₂ و MgO در ساختار

پوشش، ترکیبات MgTiO₃، MgTi₂O₅ و نیز در فصل-

مشترک پوشش و زیرلایه تشکیل شدند.

۵- سپاسگزاری

تأمین مالی این مقاله از محل اعتبارات پژوهشی

پژوهشگاه مواد و انرژی به شماره ۳۰۰۶۸۰ انجام شده است.

مراجع

1. Zhao, M., Liu, M., Song, G., Atrens, A., "Influence of the β-phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91", *Corrosion Science*, Vol. 50, (2008), 1939-1953. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.010>
2. Cerri, E., Leo, P., Marco P., "Hot compression behavior of the AZ91 magnesium alloy produced by high pressure die casting", *Materials Processing Technology*, Vol. 189, (2007), 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.010>
3. Iranipour, N., Azari Khosroshahi, R., Parvini Ahmadi, N., "Study on the electroless Ni-P deposition on WE43 magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, (2010), 2281-2286. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.006>
4. Elsentriecy, H. H., Azumi, K., "Electroless Ni-P deposition on AZ91 D magnesium alloy prepared by molybdate chemical

25. Lee, H. P., Lin, D. J., Yeh, M. L., "Phenolic modified ceramic coating on biodegradable Mg alloy: The improved corrosion resistance and osteoblast-like cell activity", *Materials*, Vol. 10, (2017), 696-710. <https://doi.org/10.3390/ma10070696>
26. Zeeshan, U. R., Uzair, M., Lim, H. T., Koo, B. H., "Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO₂ nanoparticles-based ceramic coatings on AZ91 Mg alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 17, (2017), 284-294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.301>
27. "Standard guide for preparation of metal surfaces for adhesive bonding", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, D2651-01, (2001).
28. Freshney, R. I., *Culture of animal cells: A manual of basic technique*, John Wiley & Sons Inc., (2005).
29. Alishahi, M., Mahboubi, F., Mousavi, S. M., "Corrosion behavior of magnetron sputtered tantalum coating", *New Process in Material Engineering*, Vol. 12, (2018), 139-151.
- carcinoembryonic antigens", *RSC Advances*, Vol. 6, (2016), 4908-4913. <https://doi.org/10.1039/C5RA21900K>
21. Maurya, D. K., Sardarinejad, A., Alameh, K., "Recent developments in RF magnetron sputtered thin films for pH sensing applications an overview", *Coatings*, Vol. 4, (2014), 756-771. <https://doi.org/10.3390/coatings4040756>
22. Surmenev, R. A., "A review of plasmaassisted methods for calcium phosphatebased coatings fabrication", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, (2012), 2035-2056. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.002>
23. Sarakinos, K., Alami, J., Konstantinidis, S., "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, (2010), 1661-1684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>
24. Gopi, D., Murugan, N., Ramya, S., Shinyjoy, E., Kavitha, L., "Ball flower like manganese, strontium substituted hydroxyapatite/cerium oxide dual coatings on AZ91 Mg alloy with improved bioactive and corrosion resistance properties for implant applications", *RSC Advances*, Vol. 5, (2015), 27402-27411. <https://doi.org/10.1039/C5RA03432A>



تأثیر جریان الکتریکی AC با شدت جریان ثابت بر رفتار پیرسازی دوفلزی Al/Cu

اعظم باجقلى، مهدى ميرزاى، محمدرضا جهانگيرى *

گروه پژوهشى متالورژى، پژوهشگاه نیرو، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله: ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۴/۱۲
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۸/۰۴
پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۰/۰۳

چکیده: دوفلزی‌های آلومینیوم-مس، کاربرد فراوانی در خطوط انتقال و توزیع نیرو و دیگر ادوات الکتریکی و الکترونیکی یافته‌اند. در حین کار و در اثر عبور جریان الکتریکی، این دوفلزی‌ها گرم شده و افزایش دما، منجر به تغییرات ریزساختاری و خواص در فصل مشترک آنها می‌شود. هدف از انجام این پژوهش، بررسی رفتار پیرسازی دوفلزی مس-آلومینیوم ساخته شده به روش جوش اصطکاکی، تحت تأثیر متغیرهای جریان و زمان بود. پیرسازی دوفلزی‌ها، تحت جریان الکتریکی ۲۵۰ A و ۵۰۰ A، سبب گرم شدن قطعات، به ترتیب، تا دمای اولیه ۱۵۰ °C و ۲۵۰ °C شد. نتایج نشان داد که افزایش جریان الکتریکی از ۲۵۰ A تا ۵۰۰ A، منجر به افزایش نرخ رشد فازهای بین فلزی و افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود. همچنین، فازهای پایدار محتمل در فصل مشترک، CuAl_2 ، CuAl ، Cu_4Al_3 و Cu_3Al_2 هستند.

کلیدواژه‌ها: اتصال دوفلزی، جوش اصطکاکی، پیرسازی آلومینیوم-مس، پیرسازی الکتریکی، فازهای بین فلزی

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.183656.1021>

URL: http://www.jamt.ir/article_120883.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 11-18

Influence of the AC Electrical Constant Current on the Aging Behavior of Al/Cu Bimetal

Azam Bajgholi, Mahdi Mirzaei, Mohammad Reza Jahangiri *

Metallurgy Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Tehran, Iran

Paper History:

Received: 2019-07-03

Revised in revised form: 2020-10-25

Accepted: 2020-12-23

Keywords:

Bimetal Clamp,
Friction Welding,
Aluminum-Copper Aging,
Electrical Aging,
Intermetallic Phases

Abstract Al/Cu bimetals have many applications in power lines. During operation and due to the crossing electrical current, bimetals are heated and the temperature increases, resulting in microstructural changes and properties alternation in the interface areas. The aim of this article is to study aging treatment of friction welded Cu/Al bimetallic joint, in the presence of electrical current. Aging of bimetals was carried out under electric currents of 250 A and 500 A, which caused the components to warm up to initial temperatures of 150 °C and 250 °C, respectively. The results show that electrical current increase from 250 A to 500 A leads to increase intermetallic grows rate and increase electrical resistance. Also, the possible stable phases at the interface are CuAl_2 , CuAl , Cu_4Al_3 , and Cu_3Al_2 .

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.183656.1021>

URL: http://www.jamt.ir/article_120883.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۸۸۳۶۳۳۶۸، دورنگار: -

پیام نگار: mjahangiri@nri.ac.ir

Please cite this article as: Bajgholi, A., Mirzaei, M., Jahangiri, M. R., "Influence of the AC electrical constant current on the aging behavior of Al/Cu bimetal", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 11-18. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.183656.1021>).



۱- مقدمه

امروزه، فلزات مس و آلومینیوم، کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف، به خصوص در صنعت برق، یافته‌اند. در راستای افزایش بازده و عمر مفید قطعات، پیچیده‌تر شدن طراحی‌ها، منجر به کاربرد چشمگیر دوفلزی مس-آلومینیوم شده است. کاربردهای این دوفلزی‌ها، بیشتر در مواردی است که نیاز به برقراری اتصال الکتریکی بین مس و آلومینیوم باشد. در فرایند اتصال آلومینیوم و مس در دمای بالای 120°C ، تمایل بسیار زیادی به تشکیل ترکیبات بین‌فلزی ترد، با استحکام پایین و مقاومت الکتریکی بالا (به دلیل پیوند کووالانسی غیرفلزی) در فصل مشترک، وجود دارد. به همین دلیل، روش‌های معمول جوشکاری ذوبی، برای اتصال این دو، مناسب نیست و از روش‌های جوشکاری در حالت جامد، مانند جوش اصطکاکی، انفجاری، جوش فلش، نفوذی و جوش با نورد سرد استفاده می‌شود [۶-۱]. در بسیاری از تحقیقات، به منظور بررسی فازهای بین‌فلزی تشکیل شده در شرایط پیرسازی تسریع شده، از گرم کردن قطعات دوفلزی در کوره استفاده شده است. در این روش، قطعات، در کوره، طی فرایند بازپخت هم‌دم، در دما و زمان‌های مختلف قرار گرفته و سپس، فصل مشترک آن‌ها، بررسی می‌شود. مطالعات انجام شده توسط برخی محققین، نشان داده است که طی واکنش مس و آلومینیوم، نخستین ترکیبات بین‌فلزی تشکیل شده، فاز Al_2Cu غنی از آلومینیوم، در سمت آلومینیوم و فاز Al_4Cu_9 غنی از مس، در سمت مس هستند [۲ و ۵]. در تحقیق کوبرنا^۱ و همکاران [۴]، درباره دو فلزی Al/Cu ، مشخص شد که محدوده دمایی تشکیل این ترکیبات، 200°C است و حتی پس از گذشت ۱۰۰۰ ساعت در پایین‌تر از این دما نیز، فازهای شکننده، تشکیل نمی‌شوند. در تحقیق دیگری که توسط عباسی و همکاران [۱] انجام شد، اتصال Al/Cu تولید شده به روش نورد سرد در دمای 250°C ، مورد آزمایش قرار گرفت و در فصل مشترک، فازهای بین‌فلزی Cu_3Al ، Cu_9Al_4 ، CuAl_2 و یک محلول جامد، مشاهده شد. در خصوص فازهای تشکیل شده در اثر پیرسازی به روش بازپخت، تحقیقات زیادی انجام شده و انواع فازهای بین‌فلزی تشکیل شده، گزارش شده است

[۷-۱۳]. در عمده تحقیقات موجود در این زمینه، به بررسی تأثیر متغیر دما، پرداخته شده است. تحقیقات لو^۲ و همکارانش، نشان داد که نرخ رشد فازهای بین‌فلزی، به دما، بسیار حساس است و در دماهای پایین‌تر از 150°C ، نرخ رشد فازهای بین‌فلزی، بسیار آهسته است و ضخامت این فازها، پس از گذشت ۲۰۰۰ ساعت، حداکثر به حدود $1\text{ }\mu\text{m}$ می‌رسد که فازهای غالب، Al_2Cu و AlCu هستند [۱۴]. تان^۳ و همکارانش نیز، نشان دادند که در فصل مشترک مس-آلومینیوم، علاوه بر فازهای Cu_3Al ، Cu_4Al_3 ، Cu_3Al_2 و Cu_9Al_4 که تقریباً در همه تحقیقات انجام شده، ذکر شده است، فاز Cu_3Al نیز، در دماهای کمتر از 200°C ، تشکیل می‌شود [۱۵].

همان‌گونه که ذکر شد، عمده تحقیقات انجام شده در پیرسازی دوفلزی مس-آلومینیوم، به روش گرم کردن در کوره انجام شده است و تنها عده کمی از محققین، از جریان الکتریکی برای پیرسازی استفاده کرده‌اند. برونویک^۴ و همکارانش، از جمله محققینی هستند که از این روش، استفاده کرده‌اند و نشان دادند که در تمامی محدوده‌های دمایی، لایه نفوذی، شامل ۵ لایه اصلی است که ضخامت آن‌ها، با زمان، رابطه سهموی دارد. همچنین، نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که حضور جریان الکتریکی، در سطح اتصال، فرایندهای ساختاری پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که مدل و سینتیک جوانه‌زنی و رشد فازهای بین‌فلزی را به‌صورت چشمگیری، تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۷ و ۱۸]. در آزمایش‌های انجام شده به وسیله این محققین نیز، همانند آزمایش‌های انجام شده در کوره، دما در حین پیرسازی، ثابت نگهداشته شده است. اگرچه از دیدگاه نظری، فرایند پیرسازی با این شرایط آزمایش، به لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی، رشد لایه‌های بین‌فلزی را هموار می‌کند، اما از شرایط عملی و واقعی کارکرد قطعات در حین کار، دور است. در عمل، این قطعات، همیشه تحت جریان الکتریکی ثابت (و نه دمای ثابت) کار می‌کنند و چه بسا، ممکن است که با تشکیل و رشد فازهای بین‌فلزی در فصل مشترک آن‌ها، دمای کارکرد آن‌ها نیز، تغییر نماید.

^۲ Lu^۳ Tan^۴ Braunovic^۱ Koberna

و خمیر الماس، عملیات پولیش نهایی سطح نمونه، انجام شد. در ادامه، فصل مشترک نمونه‌ها، با میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، جهت تعیین ترکیب شیمیایی و نوع فازهای تشکیل شده در فصل مشترک، از آنالیزگر EDX نصب شده روی SEM، استفاده شد. نمونه‌های آزمایش، قبل و بعد از فرایند پیرسازی، تحت آزمایش اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

نتایج اندازه‌گیری تغییرات مقاومت، در جدول ۱، ارائه شده است.

جدول ۱. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب میکرواوم

زمان (h)					جریان الکتریکی (A)
۵۰۰	۲۵۰	۱۰۰	۲۵	۱	
۲/۵	۲	۱/۸	۱/۷	۰/۴	۲۵۰
۳/۴	۲/۹	۱/۲	۱/۴	۰/۴	۵۰۰

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، در تمامی نمونه‌های A ۲۵۰، با افزایش زمان پیرسازی، مقاومت الکتریکی افزایش یافته است. همچنین، در نمونه‌های A ۵۰۰، افزایش زمان پیرسازی نمونه‌ها، سبب افزایش مقاومت الکتریکی شده است. نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی با زمان پیرسازی، در شکل ۱ ارائه شده است. با عبور جریان الکتریکی از اتصال، دمای فصل مشترک، بالا رفته و ترکیبات بین فلزی، شروع به جوانه‌زنی و رشد می‌کنند. با افزایش زمان پیرسازی، بر ضخامت این لایه‌های بین‌فلزی، افزوده می‌شود و با توجه به آنکه این ترکیبات بین‌فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتری نسبت به آلومینیوم و مس دارند، این امر، سبب افزایش مقاومت الکتریکی می‌گردد. براساس نتایج تحقیقات منتشرشده، رابطه‌ی ضخامت لایه بین‌فلزی با زمان، در دمای ثابت پیرسازی، به صورت سهموی است و رابطه مقاومت الکتریکی و ضخامت لایه بین‌فلزی، خطی است [۱۷-۱]. در نتیجه، رابطه تغییرات مقاومت الکتریکی با جذر زمان، در شرایط پیرسازی هم‌دما، به صورت خطی است. در آزمایش‌های انجام شده در تحقیق حاضر، همان‌گونه که پیشتر ذکر شد، جریان گذرنده از

هدف از تحقیق حاضر، بررسی تأثیر متغیرهای دما (ایجاد شده از طریق اعمال جریان AC با شدت جریان ثابت) و زمان، بر پیرسازی دوفلزی مس-آلومینیوم تولید شده به روش جوش اصطکاکی چرخشی و بررسی اثر این پیرسازی، بر خواص الکتریکی و ریزساختاری فصل مشترک دوفلزی‌ها است. تا آنجایی که نویسندگان مقاله حاضر می‌دانند، تاکنون نتایج چنین طراحی آزمایشی، در هیچ مرجع منتشر شده‌ای، گزارش نشده است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، برای انجام آزمایش‌ها، از نمونه‌های اولیه تولید شده به روش جوش اصطکاکی به طول ۱۰ cm و قطر ۱۴ mm، استفاده شد. فشار اصطکاک، جهت اتصال نمونه‌ها، ۵۰ MPa، زمان اصطکاک، ۱ s و فشار ثانویه، ۱۲۰ MPa بود و از دستگاهی با سرعت چرخش ۱۵۰۰ rpm استفاده شد. آلومینیوم مورد استفاده، از آلیاژ AA۱۰۵۰ و مس، از نوع خالص رایج بود. هم‌اکنون، قطعات تولید شده به این صورت، به وفور در خطوط توزیع نیروی برق کشور، به کار می‌روند. جهت گرم کردن قطعات، از دو جریان AC، به بزرگی A ۲۵۰ و A ۵۰۰ و با ولتاژ ۵ V استفاده شد که سبب گرم شدن اولیه قطعات، به ترتیب تا محدوده دمایی ۱۵۰ °C و ۲۵۰ °C می‌شود. زمان نگهداری قطعات تحت این جریان‌ها نیز از ۱ ساعت تا ۵۰۰ ساعت در نظر گرفته شد.

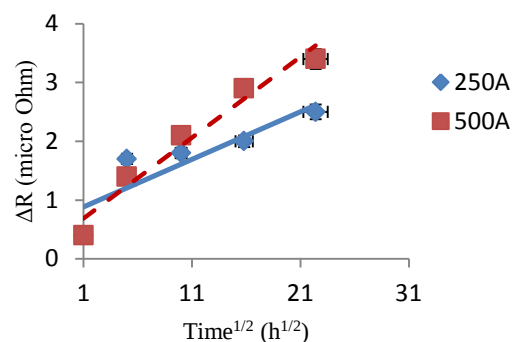
برای بررسی مقاومت الکتریکی، از میکرواوم‌تر METREL مدل MI3252، با جریان A ۵۰ و با دقت $0.1 \mu\Omega$ استفاده شد. اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌ها، در طول ۳۰ mm از هر نمونه که فصل مشترک در وسط آن قرار داشت، انجام شد. جهت اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی، از جریان الکتریکی A ۵۰ و مدت زمان اعمالی ۱۰ s، استفاده شد. در این نتایج، از سه اندازه‌گیری متوالی، استفاده و سپس، متوسط مقدار اندازه‌گیری شده، ثبت شد.

برای بررسی فصل مشترک نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌های برش زده از مقطع عرضی، مانت شدند؛ سپس، به ترتیب، با سنباده‌های ۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و در نهایت ۲۰۰۰، آماده‌سازی اولیه انجام شد و در آخر، با استفاده از پودر آلومینا

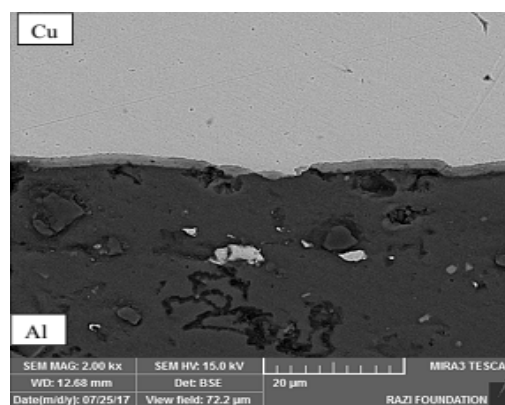
این نمونه، در مقایسه با نمونه‌های پیرشده در زمان‌های کمتر، دارای فصل مشترکی با لایه‌های بین-فلزی ضخیم‌تر و پیوسته‌تر است. به عبارت دیگر، گذشت زمان، علاوه بر افزایش ضخامت، موجب اتصال جوانه‌های ایجاد شده در فصل مشترک نیز شده است. به نظر می‌رسد که در ابتدا، جوانه‌هایی در نقاط مختلف فصل مشترک ایجاد می‌شود. با گذشت زمان، این جوانه‌ها به هم متصل شده و یک لایه پیوسته ایجاد می‌شود. طبق نتایج بررسی‌های متالوگرافی، پس از گذشت مدت زمان معین (برحسب دمای پیرسازی)، چهار لایه بین-فلزی در فصل مشترک ایجاد شده و پس از آن، تعداد لایه‌ها، تغییر نکرده و تنها ضخامت آنها تغییر می‌کند (شکل ۴). برخی لایه‌ها، فصل مشترک مبهمی با لایه جانبی داشته و در برخی مواقع، تشخیص مرز بین آنها مشکل است. در شکل ۵، نتایج بررسی با میکروسکوپ الکترونی نمونه شکل ۴، ارائه شده است. همچنین در شکل ۶، نتایج آنالیز شیمیایی فازهای مختلف تشکیل شده در فصل مشترک این نمونه، آمده است. در فصل مشترک این نمونه، لایه‌ها از سمت آلومینیوم، به ترتیب فازهای Cu_3Al ، Cu_4Al_3 ، CuAl ، CuAl_2 و محلول جامد مس است (جدول ۲). فازهای تشکیل شده در حین فرایند پیرسازی، وابستگی به متغیرهای دما و زمان پیرسازی نمونه دارد و با توجه به شرایط نمونه و مقدار انرژی اعمال شده بر آن، فازهای مختلفی تشکیل می‌شود. برخی از فازها، پایداری کمی دارند و در نتیجه، تشکیل آنها، به صورت موقتی است و با گذشت زمان، به فازهای دیگر تبدیل می‌شوند. تشکیل برخی فازهای دیگر نیز، به انرژی بالاتری نیاز دارد که به علت تأمین نشدن آن در برخی شرایط آزمایش، تشکیل نمی‌شود. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که صرف نظر از مقدار جریان اعمالی به نمونه‌ها (250 A یا 500 A)، پس از پایداری شدن نمونه‌ها و تشکیل فازهای نهایی، ۴ نوع فاز بین-فلزی، در فصل مشترک، تشکیل می‌شود که از سمت Al ، به طرف Cu ، به ترتیب، شامل فازهای CuAl_2 ، CuAl ، Cu_4Al_3 ، Cu_3Al_2 هستند و فاز Cu_9Al_4 که در بسیاری از مراجع [۱-۱۰]، از آن به عنوان فازی پایدار در مجاور مس نام برده می‌شود، در نمونه‌های آزمایش شده در این تحقیق، مشاهده نشد.

قطعات، ثابت در نظر گرفته شد؛ بنابراین، احتمال دارد که دمای قطعات، به خصوص در ناحیه فصل مشترک، در حین آزمایش، ثابت باقی نماند. بنابراین نمی‌توان رابطه دقیق تغییرات مقاومت و زمان را پیش‌بینی نمود. با این حال، تنها جهت مقایسه، رابطه تغییرات مقاومت الکتریکی با جذر زمان، به صورت خطی در نظر گرفته شد (شکل ۱). طبق نتایج حاصل از آزمایش‌ها، تا زمان پیرسازی در حدود $50-100$ ساعت، مقاومت الکتریکی نمونه‌های پیرسازی شده تحت جریان‌های 250 A و 500 A ، تفاوت معناداری با هم ندارد، اما با گذشت زمان‌های بیشتر پیرسازی، مقاومت الکتریکی نمونه‌های 500 A ، تا حد زیادی بالاتر از نمونه‌های 250 A می‌گردد.

نمونه‌های با جریان 500 A و زمان پیرسازی 25 ساعت، دارای پیوند بین-فلزی، با ضخامت تقریبی $2/9\text{ }\mu\text{m}$ ، در فصل مشترک خود هستند (شکل ۲). فازهای تشکیل شده، به صورت منقطع و غیرپیوسته است، اما با گذشت زمان و افزایش زمان پیرسازی، پیوستگی بین فازها، ایجاد می‌شود (شکل ۳).

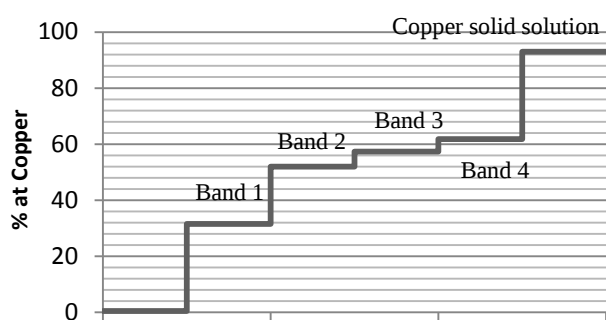


شکل ۱. نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی با زمان پیرسازی در 250 A و 500 A



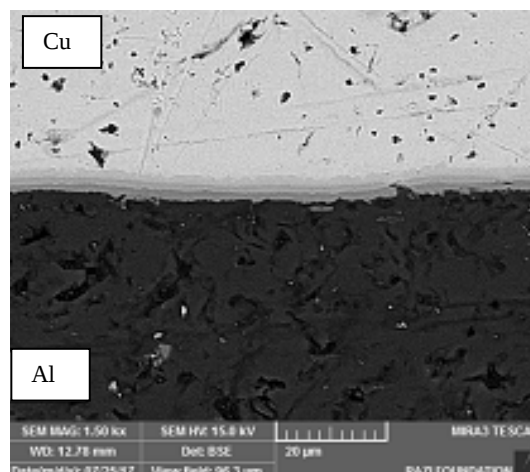
شکل ۲. ریزساختار فصل مشترک نمونه پیرسازی شده تحت جریان الکتریکی 500 A و زمان 25 ساعت زیر میکروسکوپ نوری

تاکنون، در تمامی پژوهش‌های منتشرشده [۱۰-۱]، دمای آزمون، در طول پیرسازی، ثابت بوده است، اما در آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق، شدت جریان اعمالی که سبب گرم شدن قطعه می‌شود، ثابت نگه‌داشته شد که برای نزدیک شدن شرایط آزمایش، به عملکرد واقعی قطعات در حین کارکرد است. تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از جریان الکتریکی، باعث افزایش سرعت رشد لایه‌های بین‌فلزی، در مقایسه با استفاده از کوره می‌شود، حتی اگر دمای بازپخت، در حین پیرسازی، در هر دو شرایط، یکسان باشد [۱۶ و ۱۷]. تاکنون، اطلاعاتی در خصوص نحوه رشد فازهای بین‌فلزی، در حین گرم شدن با جریان الکتریکی تحت شدت جریان ثابت (بدون کنترل دما)، گزارش نشده است. اما به عقیده پژوهشگران این تحقیق، استفاده از جریان الکتریکی با شدت جریان ثابت، می‌تواند منجر به افزایش دمای موضعی فصل مشترک دو فلزی در حین آزمون و به هنگام تشکیل و رشد لایه‌های بین‌فلزی گردد و لذا به‌صورت غیرمستقیم، منجر به تسريع فرایند پیرسازی دوفلزی شود. البته به نظر می‌رسد که این تسريع فرایند رشد لایه‌های بین‌فلزی، بایستی در شرایطی بیشتر نمایان گردد که لایه‌های بین‌فلزی تشکیل شده در فصل مشترک، به‌صورت یکنواخت و پیوسته، ایجاد شده باشد و هر چه مقاومت الکتریکی این لایه‌ها بیشتر گردد، متناسب با رابطه RI^2 ، دمای فصل مشترک، افزایش یافته و متعاقباً، سرعت رشد لایه‌ها، فزونی می‌یابد.



شکل ۶. آنالیز شیمیایی فازهای مختلف تشکیل شده در فصل مشترک نمونه ۵۰۰ A با زمان پیرسازی ۲۵۰ ساعت

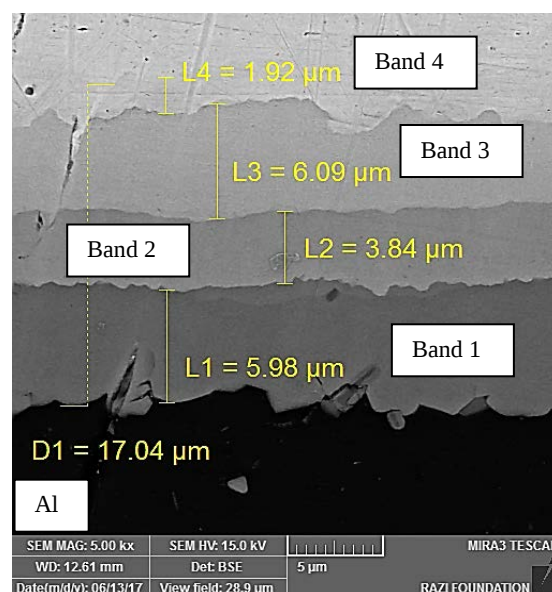
در بسیاری از پژوهش‌ها که در دمای ثابت انجام شده اند، رابطه تغییرات ضخامت فازهای بین‌فلزی، با زمان، مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸ و ۱۹].



شکل ۳. ریزساختار فصل مشترک نمونه پیرسازی شده با جریان الکتریکی ۵۰۰ A، زمان ۱۰۰ ساعت زیر میکروسکوپ نوری

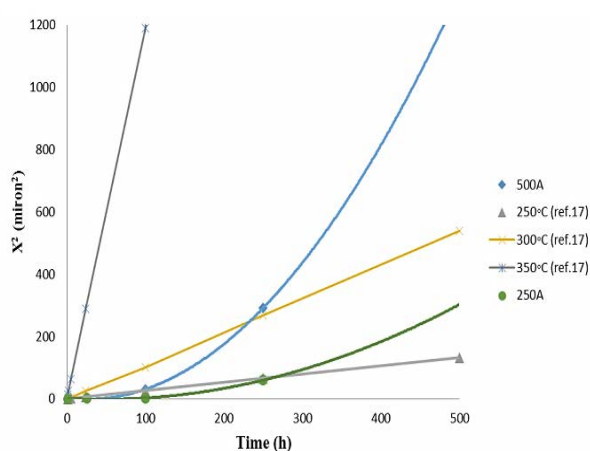


شکل ۴. فصل مشترک نمونه با جریان ۵۰۰ A و زمان پیرسازی ۲۵۰ ساعت



شکل ۵. فصل مشترک نمونه با جریان ۵۰۰ A با زمان پیرسازی ۲۵۰ ساعت

[۱۷]. شکل ۸، نمودار تغییرات X^2 بر حسب زمان را که در حین پیرسازی دوفلزی مس-آلومینیوم، به کمک جریان الکتریکی در دمای ثابت 250°C ، 300°C و 350°C بدست آمده است، نشان می‌دهد (منحنی های Δ ، $\times$ و $*$). این منحنی‌ها، براساس نتایج مرجع [۱۷] رسم شده‌اند، جهت مقایسه، نتایج بدست آمده در تحقیق حاضر، مربوط به پیرسازی نمونه‌های دوفلزی تحت جریان الکتریکی 500 A (دمای اولیه نمونه‌ها معادل 250°C) و 250 A (دمای اولیه نمونه‌ها معادل 150°C) نیز رسم شده‌است.



شکل ۷. مقایسه نتایج حاصل از پیرسازی نمونه‌های دوفلزی به کمک جریان الکتریکی در دماهای ثابت [۱۷] با پیرسازی تحت جریان ثابت (دمای متغیر)

همان‌گونه که از شکل ۷ می‌توان درک کرد اگر چه در مورد آزمایش‌های پیرسازی تحت دمای ثابت، رابطه C بر حسب t ، به صورت خط مستقیم بدست می‌آید، اما در مورد نتایج حاصل از تحقیق حاضر که مطابق با شرایط واقعی عملکرد قطعات دوفلزی در صنایع برق و عبورجریان ثابت از قطعات است، رابطه X^2 بر حسب t ، به صورت خط مستقیم بدست نمی‌آید. این شرایط، به دلیل ثابت نبودن دمای فصل مشترک دوفلزی، در حین پیرسازی است. تفاوت نتایج حاصل از پیرسازی در شکل ۷ در زمان‌های اولیه پیرسازی نمونه‌ها، مربوط به نمونه‌های پیرشده در دمای ثابت 250°C و نتایج تحقیق حاضر پیرسازی تحت جریان الکتریکی 500 A (دمای اولیه نمونه‌ها معادل 250°C) و 250 A (دمای اولیه نمونه‌ها معادل 150°C)، اندک و قابل صرف نظر کردن است، در حالی- که پس از گذشت زمان‌هایی در حدود ۱۰۰ ساعت، این تفاوت

جدول ۲. ترکیب شیمیایی فازهای مختلف تشکیل شده در نمونه پیرسازی شده تحت جریان الکتریکی 500 A و زمان پیرسازی 250 ساعت

محدوده	درصد اتمی مس	درصد اتمی آلومینیوم	نزدیک‌ترین ترکیب بین فلزی
آلومینیوم	۰/۶۴	۹۹/۳۶	Al
لایه اول	۳۰/۹۶	۶۹/۰۴	$\text{CuAl}_2 (\theta)$
لایه دوم	۵۱/۱۴	۴۸/۸۶	$\text{CuAl} (\eta_2)$
لایه سوم	۵۷/۳۴	۴۲/۶۶	$\text{Cu}_4\text{Al}_3 (\zeta_2)$
لایه چهارم	۶۱/۸۱	۳۸/۱۹	$\text{Cu}_3\text{Al}_2 (\delta)$
مس	۹۲/۵۷	۷/۴۳	محلول جامد Cu

به طور کلی، رابطه ضخامت لایه بین-فلزی با زمان پیرسازی در یک دمای ثابت، با معادله زیر تعریف می‌شود:

$$X = kt^n \quad (1)$$

در این رابطه، X ، ضخامت، t ، زمان و k ، ثابت نرخ رشد است. اگر نرخ رشد، با نرخ واکنش شیمیایی در فصل مشترک محدود شود، مقدار n برابر یا بزرگتر از ۱ می‌شود، اما اگر نرخ رشد، با نفوذ حجمی عناصر در فصل مشترک کنترل شود، مقدار n برابر یا بزرگتر از ۰/۵ می‌شود. علاوه بر این، در مواردی که نفوذ به صورت مرزدانه‌ای است، مقدار n کمتر از ۰/۵ خواهد شد. در صورتی که از طرفین معادله (۱) لگاریتم گرفته شود، معادله به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\ln(X) = n \cdot \ln(t) + \ln(k) \quad (2)$$

با توجه به رابطه‌ی (۲)، می‌توان به محاسبه مقدار n برای حالت‌های مختلف آزمایش پرداخت. نتایج بسیاری از تحقیقات نشان داده است که در گرم کردن کوره‌ای یا گرم کردن از طریق جریان‌های الکتریکی، به شرط ثابت ماندن دما در حین آزمایش، مقدار پارامتر n در حین پیرسازی دوفلزی‌های مس-آلومینیوم، در حدود ۰/۵ بدست می‌آید [۱، ۳، ۱۱، ۱۶ و

پیوستگی کامل در لایه‌های بین-فلزی در فصل مشترک نمونه-های A ۵۰۰ صورت می‌گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

الف- با عبور جریان الکتریکی از اتصال، دمای فصل مشترک، بالا می‌رود و ترکیبات بین‌فلزی، شروع به جوانه‌زنی و رشد می‌کنند. با افزایش زمان پیرسازی، بر پیوستگی و ضخامت این لایه‌های بین-فلزی، افزوده می‌شود. با توجه به آن‌که این ترکیبات بین‌فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتری نسبت به آلومینیوم و مس دارند، این امر، سبب افزایش مقاومت الکتریکی و دمای موضعی فصل مشترک می‌گردد. در صورتی- که جریان الکتریکی گذرنده از دوفلزی، ثابت باشد، دمای موضعی، به‌طور مرتب، افزایش می‌یابد و نرخ نفوذ و رشد فازهای بین-فلزی، تشدید می‌گردد.

ب- در تمامی نمونه‌های A ۲۵۰، با افزایش زمان پیرسازی، مقاومت الکتریکی، افزایش می‌یابد. در نمونه‌های A ۵۰۰ نیز، افزایش زمان پیرسازی نمونه‌ها، سبب افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود که نشان دهنده تغییرات در فصل مشترک اتصال است.

ج- پس از گذشت مدت زمان معین، چهار لایه بین-فلزی، در فصل مشترک، ایجاد می‌شود و پس از آن، تعداد لایه‌ها، تغییر نکرده و تنها ضخامت آنها، تغییر می‌کند. مدت زمان لازم برای رسیدن به شرایط پایدار، به جریان پیرسازی بستگی دارد. در فصل مشترک نمونه‌ای که به حالت پایداری می‌رسد، لایه‌ها از سمت آلومینیوم، به ترتیب، حاوی فازهای Cu_3Al_2 ، Cu_4Al_3 ، CuAl ، CuAl_2 و محلول جامد مس است.

د- پس از ۲۵ ساعت پیرسازی، فازهای بین-فلزی در فصل مشترک نمونه‌های پیرسازی شده تحت جریان الکتریکی A ۵۰۰، به-صورت منقطع تشکیل می‌شوند و پس از ۱۰۰ ساعت پیرسازی، این فازها پیوسته می‌شوند. با پیوسته شدن فازهای بین-فلزی، دمای فصل مشترک، نسبت به دمای اولیه نمونه (250°C)، افزایش می‌یابد و این، باعث افزایش قابل ملاحظه سرعت رشد فازهای بین-فلزی، نسبت به نمونه‌های پیرشده در دمای ثابت 250°C می‌گردد (۲۳ برابر در زمان پیرسازی ۵۰۰ ساعت).

بیشتر شده و با گذشت زمان، بر میزان این تفاوت افزوده می‌شود. به نظر می‌رسد در زمان‌های اولیه پیرسازی که هنوز فازهای بین-فلزی، دارای ضخامت کمی بوده و به‌خصوص، پیوستگی کاملی در فصل مشترک ایجاد نکرده‌اند (شکل ۲)، دمای فصل مشترک، تغییر چندانی نسبت به شرایط اولیه نکرده باشد. لیکن، پس از پیوسته شدن فازهای بین-فلزی در فصل مشترک (شکل ۳)، با توجه به مقاومت الکتریکی بالای این فازها و ثابت ماندن جریان الکتریکی، متناسب با رابطه RI^2 ، دمای فصل مشترک نسبت به شرایط اولیه (یعنی 150°C و 250°C) افزایش می‌یابد. از آنجا که افزایش دما، خود باعث تسریع فرایند نفوذ و رشد لایه‌های بین-فلزی می‌گردد، با گذشت زمان، انحراف منحنی نتایج مربوط به پیرسازی در دمای ثابت، از منحنی نتایج مربوط به پیرسازی در جریان ثابت، بیشتر می‌شود.

پس از گذشت ۲۵ ساعت از پیرسازی در نمونه‌های پیرسازی شده تحت جریان الکتریکی A ۵۰۰ و A ۲۵۰، فازهای بین-فلزی، به‌صورت منقطع، در فصل مشترک نمونه، تشکیل می‌شوند؛ در حالی‌که پس از گذشت ۱۰۰ ساعت از زمان پیرسازی، فازهای بین-فلزی، به-صورت یکنواخت و پیوسته، در فصل مشترک، تشکیل می‌شوند. با مقایسه این نتایج و شکل‌های ۲ و ۳، می‌توان مشاهده کرد که تفاوت اصلی در نتایج حاصل از پیرسازی نمونه‌ها در جریان ثابت یا دمای ثابت، در حوالی ۱۰۰ ساعت، به‌وقوع می‌پیوندد. وقتی فازهای بین-فلزی، لایه پیوسته‌ای را در فصل مشترک تشکیل می‌دهند، تشکیل فازهای پیوسته با مقاومت الکتریکی بالا، منجر به افزایش موضعی دمای فصل مشترک می‌شود. مسئله دیگر، تفاوت معنادار ضخامت فازها در حالت A ۲۵۰ و A ۵۰۰ است که پس از گذشت زمان ۲۵۰ ساعت، دارای تفاوتی در حدود ۳ برابر می‌شود.

در شکل‌های ۱ و ۷، رابطه معنادار و خوبی بین تغییرات ریزساختاری در فصل مشترک نمونه‌های پیرسازی شده تحت جریان‌های الکتریکی ثابت و تغییرات مقاومت الکتریکی آنها، نمایان است. این شکل‌ها، نشان می‌دهد که بعد از حدود ۵۰ تا ۱۰۰ ساعت، تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین نمونه‌های A ۲۵۰ و A ۵۰۰ به وقوع می‌پیوندد و این، همان زمانی است که

۵- سپاسگزاری

از تمامی پرسنل آزمایشگاه یراق آلات پژوهشگاه نیرو،

که ما را در انجام آزمایش‌ها یاری کردند، تشکر می‌نمائیم.

مراجع

- Innovations*, Vol. 2, No. 3, 150-163.
<https://doi.org/10.1007/s100190050078>
10. Abdollah-Zadeh, A., Saeid, T., Sazgari, B., "Microstructural and mechanical properties of friction stir welded aluminum/copper lap joints", *Journal of alloys and Compounds*, Vol. 460, No. 1-2, (2008), 535-538. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.009>
11. Chih-Yuan, C. H. E. N., Weng-Sing, H., "Effect of annealing on the interfacial structure of aluminum-copper joints", *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 7, (2007), 1938-1947. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2006371>
12. Xu, H., Liu, C., Silberschmidt, V., "Effect of thermal aging on interfacial behaviour of copper ball bonds", *Proceedings of 2nd Electronics System-Integration Technology Conference*, IEEE, (2008), 891-896. <https://doi.org/10.1109/ESTC.200804684470>
13. Ming, X., Zhang, Y., "Temperature effect on IMC growth behavior of thin film copper-aluminum system in electronic packaging", *Proceedings of 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, IEEE, (2010), 371-375. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2010.5582355>
14. Lu, Y. H., Wang, Y. W., Appelt, B. K., Lai, Y. S., Kao, C. R., "Growth of CuAl intermetallic compounds in Cu and Cu (Pd) wire bonding", *Proceedings of 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, IEEE, (2011), 1481-1488. <https://doi.org/10.1109/ECTC.2011.5898706>
15. Tan, Y. Y., Yong, F. K., "Cu-Al IMC micro structure study in Cu wire bonding with TEM", *Proceedings of 17th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits*, IEEE, (2010), 1-4. <https://doi.org/10.1109/IPFA.2010.5532226>
16. Braunovic, M. Aleksandrov, N., "Intermetallic compounds at aluminum-to-copper and copper-to-tin electrical interfaces", *Proceedings of the Thirty-Eighth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, (1992), 25-34. <https://doi.org/10.1109/HOLM.1992.246938>
17. Braunovic, M., Alexandrov, N., "Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces: effect of temperature and electric current", *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, Vol. 17, No. 1, (1994), 78-85. <https://doi.org/10.1109/95.296372>
18. Kim, D. G., Jung, S. B., "Intermetallic compound formation and growth kinetics in flip chip joints using Sn-3.0 Ag-0.5 Cu solder and Ni-P under bump metallurgy", *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 6, (2005), 1295-1300. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1295>
19. Yoon, J. W., Kim, S. W., Jung, S. B., "Interfacial reaction and mechanical properties of eutectic Sn-0.7 Cu/Ni BGA solder joints during isothermal long-term aging", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 391, No. 1-2, 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.001>
1. Abbasi, M., Taheri, A. K., Salehi, M. T., "Growth rate of intermetallic compounds in Al/Cu bimetal produced by cold roll welding process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 319, No. 1-2, (2001), 233-241. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00872-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00872-6)
2. Berski, S., Stradomski, Z., Dyja, H., "Quality of bimetal Al-Cu joint after explosive cladding", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 22, No. 1, (2007), 73-76. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.527.8310&rep=rep1&type=pdf>
3. Lee, W. B., Bang, K. S., Jung, S. B., "Effects of intermetallic compound on the electrical and mechanical properties of friction welded Cu/Al bimetallic joints during annealing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 390, No. 1-2, (2005), 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.057>
4. Koberna, M., Fiala, J., "Intermetallic phases in cold-welded Al-Cu joints", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 159, No. 2, (1992), 231-236. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(92\)90293-A](https://doi.org/10.1016/0921-5093(92)90293-A)
5. Xue, P., Xiao, B. L., Ni, D. R., Ma, Z. Y., "Enhanced mechanical properties of friction stir welded dissimilar Al-Cu joint by intermetallic compounds", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No. 21-22, (2010), 5723-5727. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.061>
6. Cheng, X., Gao, Y., Fu, H., Xing, J., Bai, B., "Microstructural characterization and properties of Al/Cu/steel diffusion bonded joints", *Metals and Materials International*, Vol. 16, No. 4, (2010), 649-655. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0092-5>
7. Ouyang, J., Yarrapareddy, E., Kovacevic, R., "Microstructural evolution in the friction stir welded 6061 aluminum alloy (T6-temper condition) to copper", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 172, No. 1, (2006), 110-122. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.09.013>
8. Liu, P., Shi, Q., Wang, W., Wang, X., Zhang, Z., "Microstructure and XRD analysis of FSW joints for copper T2/aluminium 5A06 dissimilar materials", *Materials letters*, Vol. 62, No. 25, (2008), 4106-4108. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.004>
9. Murr, L. E., Li, Y., Flores, R. D., Trillo, E. A., McClure, J. C., "Intercalation vortices and related microstructural features in the friction-stir welding of dissimilar metals", *Materials Research*



بررسی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و مغناطیسی الیاف اکسید کبالت الکترورسی

شده

حسین محمودی چناری^{*}، فاطمه متقیان

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۰۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۲۶

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۰/۰۶

کلیدواژه‌ها:

اکسید کبالت،

پراش پرتو ایکس،

میکروسکوپ الکترونی روبشی،

طیف‌سنجی بازتابشی پخشی،

مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی

چکیده هدف از این پژوهش، مشخصه‌یابی الیاف اکسید کبالت تهیه شده به روش الکترورسی است. بررسی ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و مغناطیسی الیاف، به‌ترتیب، با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی بازتابشی پخشی (DRS) و آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، در دو دمای تکلیس متفاوت، صورت گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس، فاز مکعبی را برای الیاف اکسید کبالت تکلیس شده نشان می‌دهد. متغیرهای ریزساختاری، از قبیل اندازه و تابع توزیع بلورکها، با استفاده از آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس و روش برازش کل نقش پراش (WPPM) تعیین شد. نتایج بدست آمده از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس و توزیع اندازه بلورکها، افزایش اندازه بلورکها را با افزایش دمای تکلیس، نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، تولید الیافی با قطر متوسط ۲۰۰-۲۵۰ نانومتر و با جهت‌گیری تصادفی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی بازتابشی پخشی، کاهش انرژی گاف نواری الیاف را با افزایش دمای تکلیس، نشان می‌دهد. آنالیز مغناطیسی انجام گرفته با استفاده از VSM، فاز پارامغناطیسی الیاف را با افزایش دمای تکلیس، تأیید می‌کند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232114.1090>URL: http://www.jamt.ir/article_121011.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 19-25

An Investigation of the Structural, Morphological, Optical, and Magnetic Properties of Electrospun Co₃O₄ FibresHossein Mahmoudi Chenari^{*}, Fatemeh Mottaghian

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Guilan, Iran

Paper History:

Received: 2020-05-27

Revised in revised form: 2020-06-15

Accepted: 2020-12-26

Keywords:

Cobalt (II,III) Oxide (Co₃O₄),
X-Ray Diffraction (XRD),
Scanning Electron Microscopy (SEM),
Diffuse Reflectance Spectra (DRS),
Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Abstract The aim of this work is the characterization of the Co₃O₄ fibres, prepared by the electrospinning method. The investigation of the structural, morphological, optical, and magnetic properties of electrospun fibres at two different calcination temperatures was conducted by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Diffuse Reflectance Spectra (DRS), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). XRD indicates the cubic phase of the calcined Co₃O₄ fibres. The microstructural parameters such as crystallite size and its distribution are determined from the X-ray diffraction pattern analysis using the whole powder pattern modeling (WPPM) approach. The results obtained from the X-ray diffraction pattern analysis and crystallite size distribution shows an increase in the crystallite size with calcination temperature. The SEM images show the formation of randomly oriented fibres with diameters in the range of 200-250 nm after calcination. The DRS results show a decrease in the band gap energy with increasing calcination temperature. The magnetic analysis performed by VSM, confirms a paramagnetic phase of fibres at elevated calcination temperature.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232114.1090>URL: http://www.jamt.ir/article_121011.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، گیلان، رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، تلفن: -، دورنگار: -

پیام نگار: mahmoudi_hossein@guilan.ac.ir

Please cite this article as: Mahmoudi Chenari, H., Mottaghian, F., "An Investigation of the Structural, Morphological, Optical, and Magnetic Properties of Electrospun Co₃O₄ Fibres", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 19-25. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232114.1090>).



۱- مقدمه

(PVA^۱, MW^۲ = 72000) به ۴/۵۳ ml آب مقطر، اضافه شده و روی همزن مغناطیسی با دمای ۵۰ °C به مدت یک ساعت، قرار می‌گیرد تا همزده شود. در بشر دیگری، مقدار ۰/۳۳۳ g استات کبالت (II) ۴ آبه با فرمول شیمیایی Co(CH₃COO)₂.4H₂O، به ۴/۶۷ ml آب مقطر اضافه شده و ده دقیقه همزده می‌شود؛ سپس، دو محلول تهیه شده را با هم ترکیب کرده تا به صورت محلولی شفاف با ویسکوزیته مطلوب درآید و محلول به دستگاه الکترورسی، انتقال داده می‌شود. تنظیمات انجام گرفته در دستگاه، به این شرح است: سرعت دورانی، ۵۰۰ rpm، نرخ تغذیه، ۰/۵ ml/h، فاصله نوک سوزن تا صفحه‌ی جمع‌کننده، ۱۵۰ mm و ولتاژ اعمال شده، ۱۸ kV. پس از اتمام کار الکترورسی، دستگاه را خاموش کرده و صفحه جمع‌کننده از دستگاه، جدا و ورقه‌ی آلومینیومی، باز می‌شود و الیاف تشکیل شده روی آن، به ظرف مناسبی، انتقال داده می‌شود. سپس، الیاف جدا شده، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ °C درون آون به منظور خشک شدن، قرار داده می‌شود. پس از آن، به منظور تشکیل الیاف اکسید کبالت و مطالعه تأثیر دما بر ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها، عمل تکلیس، روی الیاف پلیمری اکسید کبالت، در دماهای ۵۵۰ °C و ۷۰۰ °C، با نرخ دمایی ۲ درجه سلسیوس بر دقیقه، انجام می‌شود [۷]. پس از انجام این مرحله، الیاف برای انجام آنالیزهای مختلف، آماده می‌شوند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس

مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD^۳) الیاف اکسید کبالت تکلیس‌شده در دو دمای ۵۵۰ °C و ۷۰۰ °C، در شکل ۱ نشان داده شده است که توسط طیف‌سنج XPERT-PRO با تابش CuK α با طول موج ۱/۵۴۰۶۰ Å، به روش روبش گام به گام، تهیه شده است. با مشاهده قله‌های پراش نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با کارت استاندارد (JCPDS #۰۱-۰۷۶-۱۸۰۲)، تشکیل ساختار مکعبی مرکز سطحی اکسید کبالت، نتیجه‌گیری می‌شود. با افزایش دما، قله‌های پراش، تیزتر و شدت آن‌ها،

اکسید کبالت، ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی Co₃O₄، دارای ویژگی نیمه‌رسانای نوع p، ساختار مکعبی و جرم مولی ۲۴۰/۸۰ گرم بر مول است. ساختار این ترکیب، به صورت اسپینل نرمال با فرمول AB₂O₄ است که کاتیون A، مربوط به Co²⁺ و کاتیون B، مربوط به Co³⁺ است و مکان‌های چهار وجهی A، توسط یون‌های (S = 3/2) Co²⁺ و مکان‌های هشت وجهی B، توسط یون‌های (S=0) Co³⁺ اشغال شده‌اند. گاف نواری نوری مستقیم گزارش شده برای اکسید کبالت، در حالت کپه‌ای، در بازه ۲/۱۹-۱/۴۸ eV است [۱]. نانو اکسیدهای فلزی مثل اکسید کبالت، دارای کاربردهای بسیاری در پیل‌های سوختی، حسگرها، کاتالیست‌ها، لیزرها و... هستند [۴-۲]. همواره تولید و مشخصه‌یابی ساختارهای یک بعدی در مقیاس نانو و اشکال متنوع، از قبیل نانومیل، نانوسیم، نانوتیوب و... توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. در این میان، روش الکترورسی، به دلیل سادگی و هزینه کم، فرایندی کارآمد و به صرفه، برای تولید الیاف است. در این روش، از یک میدان الکتریکی با ولتاژ بالا، برای کشیدن الیاف از یک محلول پلیمری، استفاده می‌شود [۵ و ۶]. در این پژوهش، به تولید الیاف اکسید کبالت، با استفاده از روش الکترورسی پرداخته شده است. از کاربردهای مختلف الیاف اکسید کبالت، می‌توان به حسگرهای گازی حالت جامد، کاتالیست‌های ناهمگن، ذخیره‌سازی انرژی، دستگاه‌های الکتروکرومیک، ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیوم یونی [۷] اشاره کرد. برخلاف محدود گزارش‌های قبلی در مورد سنتز الیاف اکسید کبالت [۸ و ۹]، پژوهش حاضر، متمرکز بر مشخصه‌یابی دقیق ساختاری و ریزساختاری الیاف اکسید کبالت با استفاده از نرم‌افزار پیشرفته آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس است. در ادامه، به مقایسه ویژگی‌های ریخت‌شناسی، نوری، شیمیایی و مغناطیسی در دو دمای تکلیس، پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

به منظور تهیه الیاف اکسید کبالت، ابتدا محلول پلیمری آن، به شرح زیر، آماده می‌شود:

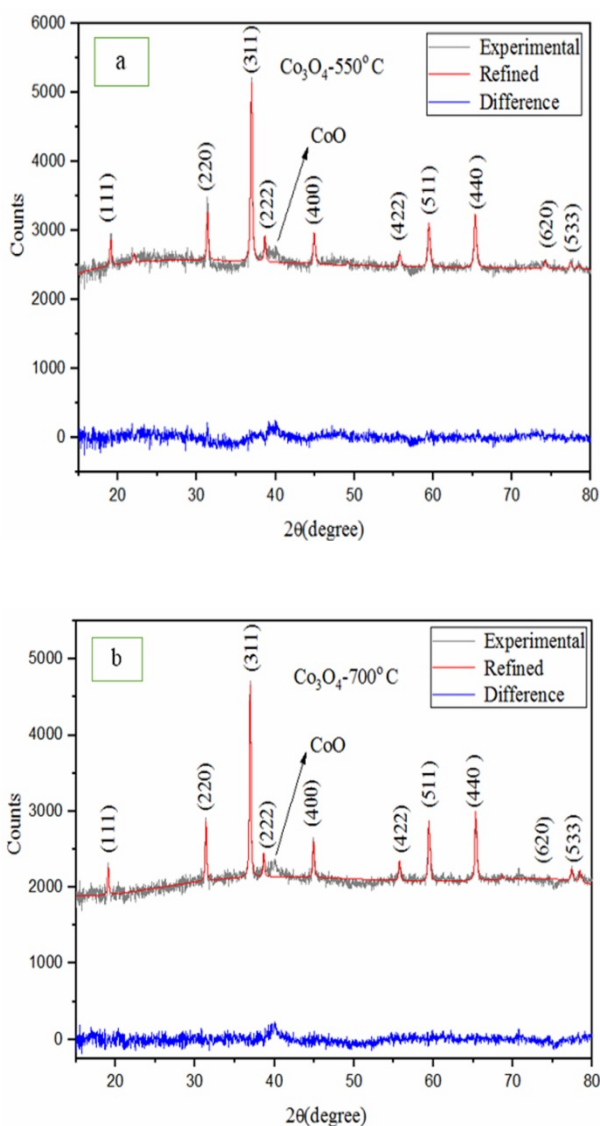
در یک بشر، مقدار ۰/۴۷۵ g پلی وینیل الکل

¹ Polyvinyl Alcohol

² Molecular Weight

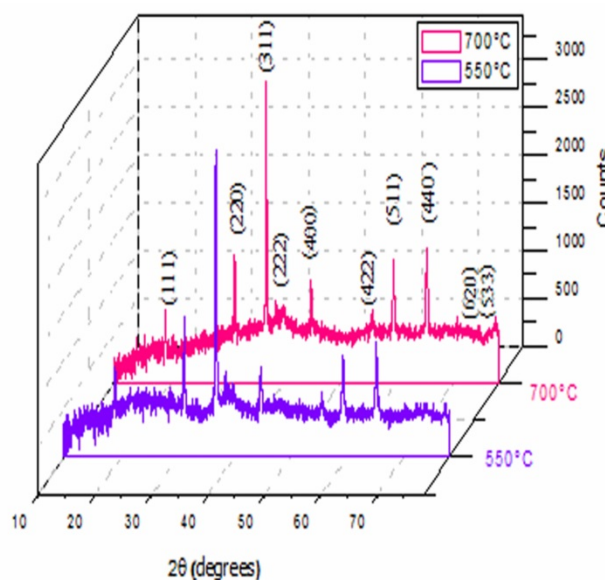
³ X-Ray Diffraction Pattern (XRD)

با استفاده از برنامه PM2K، اطلاعات بدست آمده از تابع توزیع لوگ نرمال و متوسط اندازه D_s و D_v ، در جدول ۱، آورده شده است. نتایج بدست آمده از شکل ۳، مربوط به تابع توزیع اندازه بلورکها است و تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس، افزایش اندازه بلورکهای سطحی و حجمی را با افزایش دمای تکلیس، نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از حذف مرز دانه‌ها و به دنبال آن، ادغام و رشد بلورکها، با افزایش دما باشد. نتایج بدست آمده از شکل (۳) مربوط به تابع توزیع اندازه بلورکها می‌باشد و تحلیل الگوی پراش اشعه ایکس، افزایش اندازه بلورکهای سطحی و حجمی را با افزایش دمای کلسینه نشان می‌دهد.



شکل ۲. الگوی تصحیح شده پراش پرتو ایکس الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای ۵۵۰ °C و ۷۰۰ °C

افزایش یافته است و نتایج، حاکی از آن است که دانه‌های مرتبط با فاز Co_3O_4 ، رشد پیدا کرده و کیفیت بلوری، بهتر شده است. همچنین، فاز مربوط به اکسید کبالت (CoO) نیز، در هر دو دمای تکلیس، در $2\theta = 42.28^\circ$ ، ظاهر شده است.



شکل ۱. طیف پراش پرتو ایکس الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای ۵۵۰ °C و ۷۰۰ °C

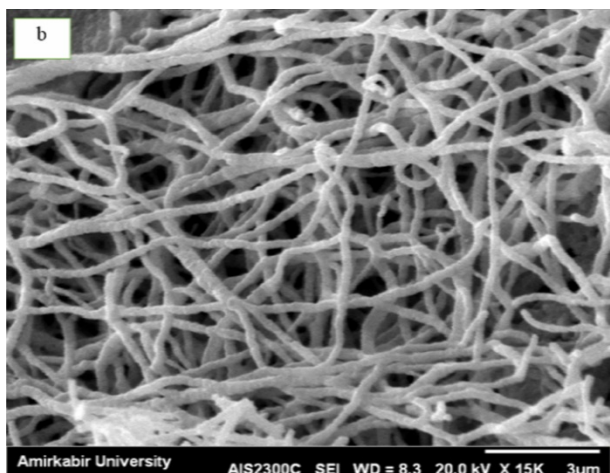
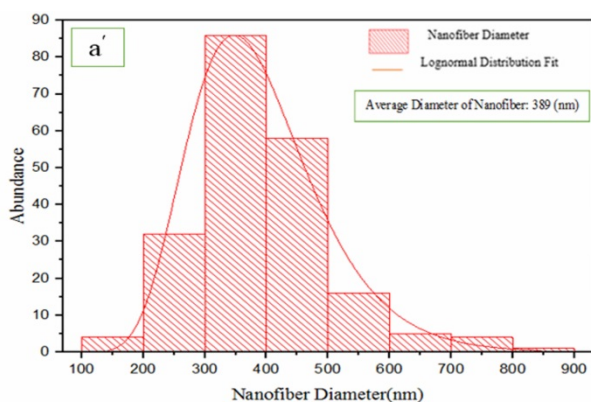
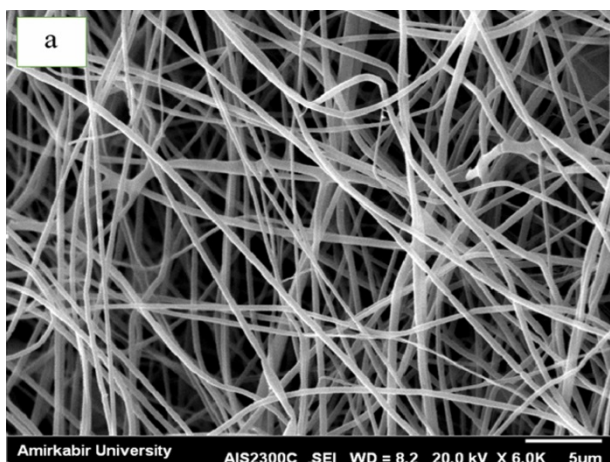
در شکل ۲، الگوهای تصحیح شده پراش پرتو ایکس الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای ۵۵۰ °C و ۷۰۰ °C نشان داده شده که با بهره‌گیری از روش برازش کل نقش پراش ($WPPM^1$) پرتوهای X، انجام گرفته است. محاسبه اندازه بلورکهای سطحی و حجمی، با فرض کروی بودن بلورکها و تابع توزیع اندازه دانه‌ها، با تبعیت از تابع توزیع لوگ نرمال و با استفاده از برنامه PM2K انجام شده است. ضرایب فوریه μ و σ ، به ترتیب، میانگین و واریانس تابع توزیع لوگ نرمال است. اندازه بلورک حجمی، D_v و سطحی، D_s را می‌توان به وسیله μ و σ ، مطابق با معادلات زیر، تعیین کرد [۱۰ و ۱۱].

$$D_s = \frac{2}{3} \exp(\mu + 2.5 \sigma^2) \quad (1)$$

$$D_v = \frac{3}{4} \exp(\mu + 3.5 \sigma^2) \quad (2)$$

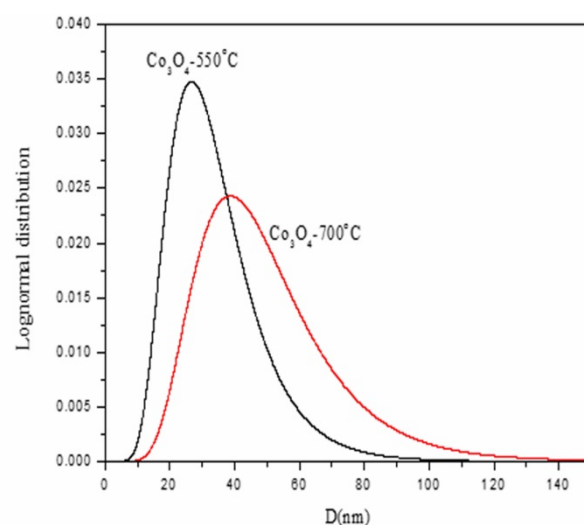
¹ Whole Powder Pattern Fitting

الیاف پلیمری اکسید کبالت را در حدود ۳۸۹ نانومتر نشان می-دهد. در شکل ۴، تصاویر b و c، به ترتیب، ریخت‌شناسی الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای ۵۵۰ °C و ۷۰۰ °C را نشان می‌دهد و توزیع فراوانی قطر الیاف، به ترتیب، با b' و c' ، نمایش داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش دمای تکلیس تا ۷۰۰ °C، منجر به ادغام الیاف نازک، در نتیجه، تشکیل الیافی با قطر بزرگ‌تر می‌گردد. همچنین، با افزایش دما، شکستگی و تخریب در الیاف نیز، افزایش یافته است.



جدول ۱. اطلاعات مربوط به ثابت شبکه (a)، میانگین (μ)، واریانس (σ) تابع توزیع نرمال، متوسط اندازه بلورک حجمی (D_v)، متوسط اندازه بلورک سطحی (D_s) و ضریب اطمینان (GOF) در نمونه‌های اکسید کبالت تکلیس شده

نمونه	اکسید کبالت تکلیس شده در دما ۵۵۰ °C	اکسید کبالت تکلیس شده در دما ۷۰۰ °C
ثابت شبکه (آنگستروم)	۸/۰۸۶۳۰۸	۸/۰۸۶۲۶۸
میانگین	۳/۴۴۶۱۹۵	۳/۸۲۱۱۸۶
واریانس	۰/۴۰۱۶۸۹۸	۰/۴۰۷۱۸۸۰
اندازه بلورک سطحی (نانومتر)	۳۱/۳۲	۴۶/۰۷
اندازه بلورک حجمی (نانومتر)	۴۱/۴۰	۶۱/۱۸
ضریب اطمینان	۱/۱۸۰۴۱	۱/۱۳۶۹



شکل ۳. مقایسه تابع توزیع اندازه بلورک‌ها برای الیاف اکسید کبالت تکلیس شده

۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

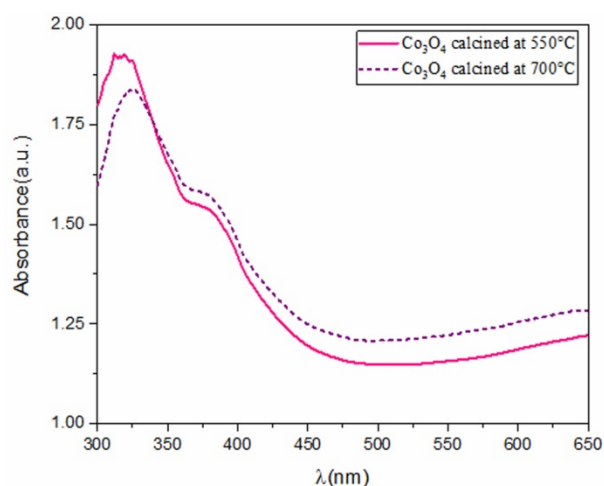
برای مطالعه و مقایسه دقیق شکل ظاهری الیاف، از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، استفاده شد. این تصاویر، با دستگاه SEM^۱ شرکت Seron Technology کره جنوبی (مدل دستگاه AIS2100)، تهیه شد. شکل ۴a، تصویر SEM الیاف پلیمری اکسید کبالت را نشان می‌دهد. نمودار فراوانی اندازه قطر الیاف در قسمت a'، میانگین اندازه قطر

^۱ Scanning Electron Microscope

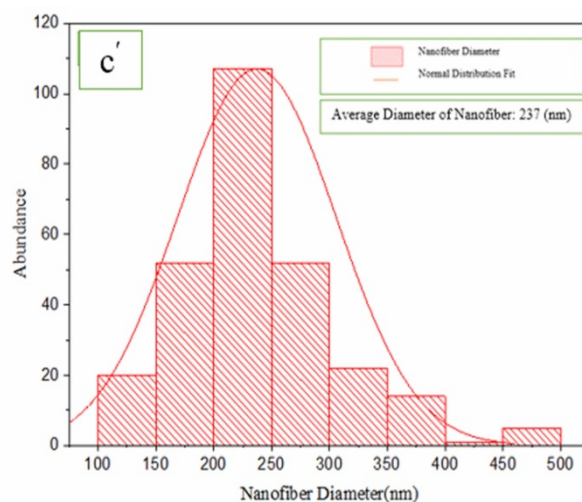
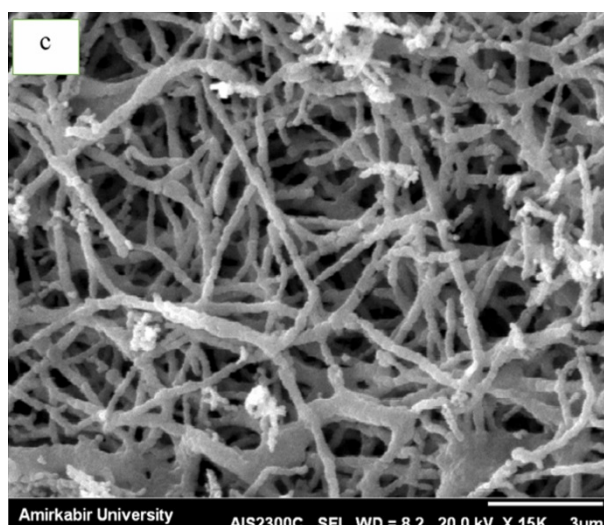
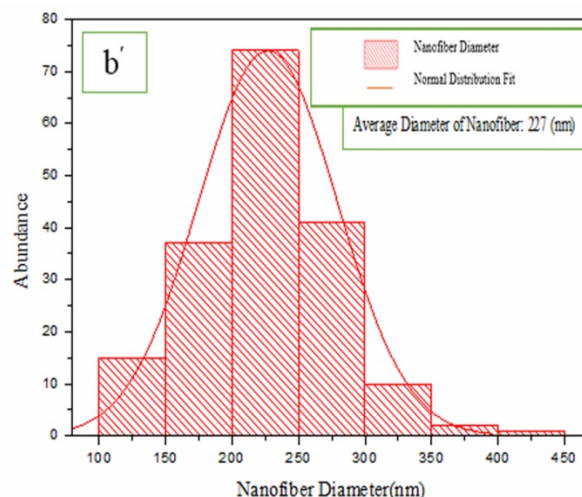
۳-۳- طیف سنج بازتابشی انتشاری (DRS^۱)

مطالعات نوری نانوالیاف سرامیکی اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای 550°C و 700°C ، به کمک آزمون DRS انجام شد. این آزمون، به وسیله دستگاه UV-DRS شرکت SCINCO کره جنوبی (مدل S-4100) انجام شده است. نانوالیاف اکسید کبالت، نوارهای جذبی قوی، در زیر 450 nm و در ناحیه UV، از خود نشان می دهند (شکل ۵). محدوده انرژی گاف بدست آمده برای الیاف تکلیس شده در دماهای 550°C و 700°C ، با استفاده از مشتق گیری از طیف جذبی، به ترتیب، $3.67\text{ eV} - 3.1\text{ eV}$ و $3.63\text{ eV} - 3.1\text{ eV}$ است.

دو گاف نواری اکسید کبالت، در محدوده $3.63\text{ eV} - 3.1\text{ eV}$ و $3.67\text{ eV} - 3.1\text{ eV}$ ، مربوط به انتقال بار $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ است که همان گذار نوار ظرفیت به رسانش است، ولی گاف (3.1 eV) مربوط به فرآیند انتقال بار $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ، در زیر نوار رسانش است [۱۲]. نتایج بدست آمده از مطالعات نوری، کاهش گاف انرژی برای الیاف را با افزایش دمای تکلیس، نشان می دهد. گاف نوری، به طور شدید، متأثر از اندازه بلورک-های داخل الیاف است. اثر اندازه ذرات بر گاف نواری، ناشی از اثر اندازه کوانتومی (Quantum size effect) و تأثیرهای سطحی است [۱۳]. به دلیل افزایش اندازه بلورک های موجود در الیاف بر اثر افزایش دما (جدول ۱)، کاهش گاف نواری دیده می شود. علاوه بر اثر قابل ملاحظه اندازه ذرات بر رفتار گاف انرژی، تأثیرهای سطحی و کرنش وارد بر شبکه، اثر به سزایی بر رفتار نوری نانو مواد دارند.



شکل ۵. مقایسه طیف جذبی الیاف اکسید کبالت

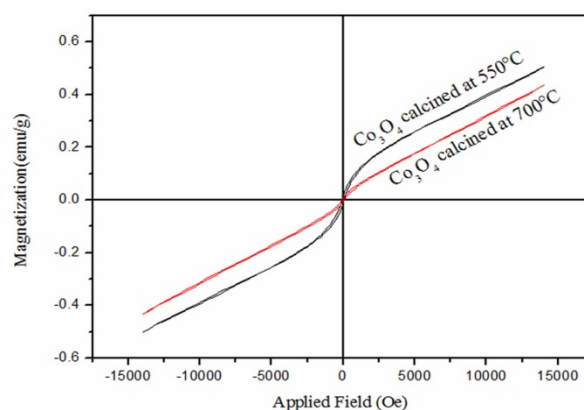


شکل ۴. (a) تصویر SEM الیاف اکسید کبالت پلیمری و (a') نمودار فراوانی اندازه قطر الیاف آن، (b) تصویر SEM الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دمای 550°C و (b') نمودار فراوانی اندازه قطر الیاف آن، (c) تصویر SEM الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دمای 700°C و (c') نمودار فراوانی اندازه قطر الیاف آن

¹ Diffuse Reflectance Spectroscopy

۳-۴- مطالعه ی رفتار مغناطیسی الیاف اکسید کبالت

مطالعات مغناطیسی الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای 550°C و 700°C ، به کمک آزمون^۱ VSM انجام شد. این آزمون، به وسیله ی دستگاه مغناطومتر نمونه مرتعش، ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان (مدل دستگاه MDKF)، انجام شده است. در شکل ۶، منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دماهای 550°C و 700°C ، نشان داده شده است. نمونه ها با افزایش دمای تکلیس، بر اساس نتایج مغناطیسی، رفتاری شبیه به گذار از فرومغناطیس ضعیف به پارامغناطیس، از خود نشان می دهند. رفتار فرومغناطیس ضعیف، می تواند ناشی از اسپین های جبران نشده سطحی، تأثیرهای ناهمگن ساختاری، نقص ها و تأثیرهای اندازه و غیره باشد. اخیراً، رفتار مغناطیسی نانوساختارهای اکسید کبالت، در اشکال نانوسیم ها و نانوذره [۱۴]، به صورت ترکیبی از رفتار ابرپارامغناطیس و فرومغناطیس گزارش شده است که به عواملی، از قبیل نسبت سطح به حجم بالا، شکست پیوندهای اتم های سطحی و اسپین های جبران نشده در سطح، نسبت داده شده است. در شکل ۶، در نمونه الیاف اکسید کبالت تکلیس شده در دمای 550°C ، به دلیل اندازه کوچک بلورک های داخل الیاف و در نتیجه، افزایش نسبت سطح به حجم در مقایسه با الیاف تکلیس شده در دمای 700°C ، اسپین های مغناطیسی، راحت تر در جهت میدان خارجی اعمال شده قرار می گیرند و مغناطش موجود، افزایش می یابد. لازم به ذکر است که ویژگی های مغناطیسی الیاف، به طور شدید، متأثر از شکل و اندازه ذرات، بلورینگی، جهت مغناطش و غیره است.



شکل ۶. منحنی مغناطش الیاف اکسید کبالت

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، مشخصه یابی الیاف اکسید کبالت تهیه شده با استفاده از روش الکتروریسی، مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه ساختاری الیاف، به وسیله آنالیز پراش پرتوهای X، انجام شد که نتایج، حضور تک فاز مکعبی الیاف اکسید کبالت را بدون حضور قله ای مرتبط به فاز ناخالصی در دو دمای تکلیس تأیید کرد. محاسبات مربوط به متغیرهای ریزساختاری، با بهره گیری از روش برازش کل نقش پراش و آنالیز نقش پراش پرتوهای X، انجام گرفت. مطالعات رفتار نوری با استفاده از آنالیز طیفسنجی بازتابشی پخششی، کاهش گاف انرژی الیاف را با افزایش دمای تکلیس، نشان داد. نتایج مغناطیسی، گذار از فرومغناطیس ضعیف به پارامغناطیس را برای الیاف اکسید کبالت با افزایش دمای تکلیس، نشان داد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه گیلان به دلیل حمایت در فراهم کردن روش ساخت و تهیه نمونه های آزمایشگاهی قدردانی مینمایند.

مراجع

1. Makhlof, S. A., Bak, Z. H., Aly, K. I., Moustafa, M. S., "Structural, electrical and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 64, (2013), 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.023>
2. Chou, S. -L., Wang, J. -Z., Liu, H. -K., Dou, S. -X., "Electrochemical deposition of porous Co_3O_4 nanostructured thin film for lithium-ion battery", *Journal of Power Source*, Vol. 182, No. 1, (2008), 359-364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.083>
3. Li, Y., Tan, B., Wu, Y., "Mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capacity", *Nano Letters*, Vol. 8, No. 1, (2008), 265-270. <https://doi.org/10.1021/nl0725906>
4. Gunnewiek, R. F. K., Mendes, C. F. M., Kiminami, R. H. G. A., "Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 27, No. 4, (2016), 1056-1061. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.013>
5. Mahmoudi Chenari, H., Kangarlou, H., "Electrospun tungsten oxide NPs/PVA nanofibers: A study on the morphology and Kramers-Kronig analysis of infrared reflectance spectra", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 499, (2016), 38-43. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.004>
6. Rezaee, O., Mahmoudi Chenari, H., Ghodsi, F. E., Ziyadi, H., "Preparation of PVA nanofibers containing tungsten oxide nanoparticle by electrospinning and consideration of their structural properties and photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 690, (2017), 864-872. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.212>
7. Choi, S. W., Park, J. Y., Kim, S. S., "Growth kinetics of nanograins in Co_3O_4 fibers", *Ceramics International*, Vol. 37,

¹ Vibrating Sample Magnetometer

- pattern fitting", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 33, (2000), 964-974. <https://doi.org/10.1107/S002188980000460X>
12. Barakat, N. A. M., Khil, M. S., Sheikh, F. A., Kim, H. Y., "Synthesis and optical properties of two cobalt oxides (CoO and Co₃O₄) nanofibers produced by electrospinning process", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 112, No. 32, (2008), 12225-12233. <https://doi.org/10.1021/jp8027353>
13. Ghiasi, M., Malekzadeh, A., Mardani, H., "Synthesis and optical properties of cubic Co₃O₄ nanoparticles via thermal treatment of a trinuclear cobalt complex", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 42, No. 3, (2016), 311-318. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.019>
14. Ichiyanagi, Y., Yamada, S., "The size-dependent magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles", *Polyhedron*, Vol. 24, No. 16-17, (2005), 2813-2816. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.158>
- No. 1, (2011), 427-430. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.002>
8. Kumar, M., Subramania, A., Balakrishnan, A., "Preparation of electrospun Co₃O₄ nanofibers as electrode material for high performance asymmetric supercapacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 149, (2014), 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.02>
9. Gu, Y., Jian, F., Wang, X., "Synthesis and characterization of nanostructured Co₃O₄ fibers used as anode materials for lithium ion batteries", *Thin Solid Films*, Vol. 517, (2008), 652-655. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.026>
10. Krill, C. E., Birringer, R., "Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis", *Journal Philosophical Magazine A*, Vol. 77, No. 3, (1998), 621-640. <https://doi.org/10.1080/01418619808224072>
11. Langford, J. I., Louer, D., Scardi, P., "Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-

تأثیر کاتد اصلاح شده با نانوکاتالیزور کربن/CuFe₂O₄ و الکترولیت ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید ([Hmim][Cl]) بر عملکرد و طول عمر باتری لیتیم-هوا

مهدی حسینی *

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، لرستان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۱۰

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۱۲

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۰/۱۳

کلیدواژه‌ها:

باتری لیتیم-هوا،

نانوکاتالیزور کربن/CuFe₂O₄،

الکترولیت مایع یونی [Hmim][Cl]

چکیده هدف این کار، ساخت باتری لیتیم-هوا با کارایی بالا، طراحی ساده و ارزان قیمت است. در این طراحی، از نانوکاتالیزور بر پایه کربن/CuFe₂O₄ با اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر، به منظور اصلاح کاتد باتری، استفاده شد. به منظور افزایش ایمنی، طول عمر و ظرفیت دشارژ باتری، از مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید [Hmim][Cl]، به عنوان الکترولیت با رسانایی و پایداری حرارتی بالا، استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور، به کمک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تعیین شد. ظرفیت دشارژ باتری در دانسیته جریان ۰/۱ mA/cm² برای باتری بدون و با کاتالیزور، به ترتیب، ۵۲۸ mAh/g و ۶۷۷ mAh/g، بدست آمد. تعداد چرخه‌های شارژ/دشارژ باتری دارای نانوکاتالیزور، نسبت به باتری بدون آن، به‌طور قابل ملاحظه‌ای (تا ۱۰۰۰ چرخه)، افزایش یافت. پایین بودن فشار بخار (نقطه جوش < ۳۵۰ °C) و بالا بودن میزان پایداری گرمایی (پایداری در برابر تجزیه شدن) الکترولیت، سبب افزایش طول عمر باتری می‌شود. پایین بودن میزان اضافه پتانسیل نیز از دیگر مزایای باتری طراحی شده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.207196.1054>URL: http://www.jamt.ir/article_121859.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 27-35

The Effect of Modified Cathode with Carbon/CuFe₂O₄ Nanocatalyst and Electrolyte of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Hmim][Cl]) on the Performance and Lifetime of Lithium-Air Battery

Mehdi Hosseini *

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Lorestan, Iran

Paper History:

Received: 2019-11-01

Revised in revised form: 2020-07-02

Accepted: 2021-01-02

Keywords:

Li-Air Battery,

Carbon/CuFe₂O₄ Nanocatalyst,

[Hmim][Cl] Ionic Liquid Electrolyte

Abstract The purpose of this work is to make lithium-air battery with a high performance, simple design, and inexpensive. In this design, a carbon/CuFe₂O₄ based nanocatalyst with a particle size of ≈ 30 nm was used to modify the battery cathode. The ionic liquid of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride [Hmim][Cl] was used as an electrolyte with high conductivity and thermal stability to increase the safety, lifetime, and discharge capacity of the battery. Physicochemical properties of the nanocatalyst were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The battery discharge capacity at a current density of 0.1 mA/cm² for a battery without and with nanocatalyst was obtained 528 mAh/g and 677 mAh/g, as respectively. The charge-discharge cycles of battery containing nanocatalyst were significantly increased (up to 1000 cycles) compared to the sole battery. Low vapor pressure (boiling point > 350 °C) and high thermal stability (stability against decomposition) of the electrolyte increase battery lifetime. One of the advantages of the designed battery is low overpotential amount.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.207196.1054>URL: http://www.jamt.ir/article_121859.html

*عهد دار مکاتبات

نشانی: ایران، لرستان، بروجرد، دانشگاه آیت الله بروجردی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن: ۹۸-۹۱۸۳۳۸۳۱۹۶، دورنگار:-

پیام نگار: Hosseini.mehdi@abru.ac.ir و Hosseini.mih@gmail.com

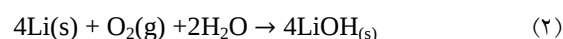
Please cite this article as: Hosseini, M., "The effect of modified cathode with carbon-CuFe₂O₄ nanocatalyst and electrolyte of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Hmim][Cl]) on the performance and lifetime of Lithium-air battery", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 27-35. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.207196.1054>).



۱- مقدمه

طی سالهای اخیر، باتریهای فلز-هوا، به علت داشتن ظرفیت ذخیره بالای انرژی، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. این باتریها، معمولاً از فلزی یونش پذیر (تمایل زیاد به یونیده شدن)، در نقش آند، ماده‌ای با ساختار متخلخل و لایه‌دار (مانند کربن) که با جریانی از مولکولهای هوا احاطه شده، به عنوان کاتد و محلولی رسانا به منظور ایجاد ارتباط یونی بین آند و کاتد، در نقش الکترولیت، تشکیل شده است. از بین باتریهای فلز-هوا، باتریهای لیتیم-هوا، بیشتر مورد توجه قرار دارد. باتری لیتیم-هوا، گونه‌ای از باتریهای نسل جدید هستند که می‌توانند ولتاژ اسمی تا حدود ۲/۹۱ ولت را ایجاد کنند. همچنین، این باتریها، به دلیل داشتن چگالی انرژی بسیار بالا، به عنوان باتریهای نسل آینده، مطرح شده‌اند [۱].

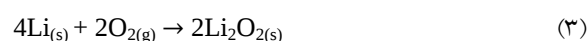
در این باتریها، طی فرایند دشارژ (واکنش ۱ در حضور الکترولیت‌های آلی و واکنش ۲ در حضور الکترولیت‌های آبی)، دی لیتیم اکسید، Li_2O و لیتیم هیدروکسید، LiOH ، به ترتیب، به عنوان محصولات دشارژ تولید می‌شود و از نظر تئوری، دارای ولتاژ ۳/۱۰ ولت، با انرژی ویژه 5200 WhKg است.



از نظر تئوری، انرژی ویژه این باتریها، بیشتر از 11140 WhKg بوده که این مقدار، بالاتر از ظرفیت هرگونه باتری پیشرفته و حتی پیل‌های سوختی است [۲].

از مشکلات جدی در باتریهای دارای الکترولیت‌های آبی، عدم تمایل یا تمایل کم به انجام واکنش برگشت (برگشت ناپذیری واکنش)، به دلیل تبدیل محصولات دشارژ، به یون لیتیم اولیه است؛ زیرا محصولات دشارژ، پایدار بوده و تمایلی به تفکیک ندارند.

علاوه بر واکنش (۱)، طی فرایند دشارژ در حضور الکترولیت‌های آلی، محصول دیگری به نام لیتیم اکسید، Li_2O_2 (واکنش ۳) نیز می‌تواند تشکیل شود.



آبراهام^۱ و همکار [۳]، در سال ۲۰۰۹، طی مطالعه‌ای، به امکان‌سنجی تهیه باتریهای لیتیم-هوا، در حضور الکترولیت‌های غیرآبی (آلی)، جهت برطرف ساختن مشکل برگشت‌ناپذیری واکنش‌ها در باتریهای لیتیم-هوا پرداختند. رید^۲ و همکارانش [۴] نیز در مطالعه جداگانه‌ای دریافتند که در اثر مصرف بیشتر اکسیژن در کاتد، Li_2O_2 می‌تواند به عنوان محصول دشارژ در کاتد، تشکیل شود. آنها همچنان دریافتند که الکترولیت‌های آلی، مشکلات الکترولیت-های آبی را ندارند؛ اما در این نوع حلال‌ها، مشکلات جدیدی، مانند پایین بودن حلالیت اکسیژن و محصولات دشارژ، باعث کاهش چگالی انرژی و توان، در باتریهای لیتیم-هوا می‌شود. استفاده از الکترولیت‌های آبی (غیر آلی)، به علت تبخیر حلال طی کارکرد زیاد باتری، گرم شدن محتوای الکترولیت و اکسایش لیتیم در آند به علت تماس با آب، محدود است. الکترولیت غیر آبی (آلی)، می‌تواند مشکل الکترولیت‌های آبی را برطرف کند؛ اما خود سبب ایجاد مشکلات جدیدی می‌شود. در سالهای اخیر، ترکیبات یونی، مانند مایعات یونی، در دمای اتاق^۳ (RTILs)، به علت کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف شیمی، از جمله باتریها، بسیار مورد توجه محققان قرار دارد. این ترکیبات، اغلب دارای چگالی و گرانیوی نزدیک به حلال‌های آلی بوده و در نقش الکترولیت، می‌توانند محصولات دشارژ و اکسیژن را به خوبی در خود، حل کنند. به علت بالا بودن دمای جوش اغلب آنها، میزان تبخیر، کم بوده و همچنین، تمایلی به انجام واکنش شیمیایی با فلز لیتیم را ندارند [۵]. مایعات یونی، به علت داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی، مانند فراریت کم (فشار بخار)، نقطه جوش بالا، گرانیوی بالا، رسانایی بسیار زیاد، غیرآتش‌گیر بودن، مقاومت حرارتی بالا (بالا بودن دمای تجزیه شدن)، می‌توانند به عنوان الکترولیت در باتریهای قابل شارژ، مورد استفاده قرار گیرند [۶ و ۷]. از دیگر مزیت‌های این نوع الکترولیت‌ها این است که با کارکرد زیاد باتری (بالا بودن دفعات چرخه‌های شارژ-دشارژ)، الکترولیت، تبخیر و یا از دست نمی‌رود و این امر، منجر به کاهش کارایی باتری نمی‌شود. همچنین، مایعات یونی، با

¹ Abraham

² Read

³ Room Temperature Ionic Liquids

های شارژ-دشارژ، افزایش تعداد دفعات چرخه شارژ/دشارژ و افزایش طول عمر باتری می‌شود [۱۰]. تاکنون، سازوکار عملکرد کاتالیزورها، به‌خوبی، درک نشده است؛ اما یافته‌ها نشان می‌دهد که کاتالیزورها می‌توانند به تجزیه محصولات دشارژ، به‌کمک نیروی محرکه اعمال شده طی فرایند شارژ، کمک کنند و همچنین، با اعمال خاصیت کاتالیزوری خود، سبب تسریع در واکنش‌های رفت و برگشت در واکنش‌های آندی و کاتدی می‌شوند [۱۱].

طی ۲۰۰ سال اخیر، بیشترین کاتالیزورهایی که به‌منظور ارتقاء عملکرد باتری‌ها استفاده شدند، شامل کاتالیزورهای Pt, Fe_3O_4 , NiO , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Carbon}$, Fe_2O_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, Co_3O_4 , CuO و CoFe_2O_4 هستند [۱ و ۱۲].

در کار حاضر، برای اولین بار، از نانوکاتالیزور بر پایه کربن/ CuFe_2O_4 ، در ساخت کاتد باتری لیتیم-هوا استفاده شده تا تاثیر آن بر کارایی باتری، بررسی گردد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور، با استفاده از روش‌های متداول ارزیابی مواد، نظیر FTIR, XRD, TGA/DTG و SEM، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به‌منظور بررسی طول عمر و ایمنی باتری، از الکترولیت یونی با رسانایی و پایداری گرمایی بالا، از خانواده مایعات یونی، به‌نام ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید، $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ ، استفاده شد. تعداد چرخه‌های شارژ-دشارژ و نیز ظرفیت و توان باتری ساخته شده، مورد بررسی و مقایسه، قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ ، به‌عنوان الکترولیت، بر اساس روش استفاده شده در مطالعات قبلی، سنتز شد [۱۳]. همچنین، اغلب مایعات یونی، از شرکت اطلس شیمی سبز (زنجان، ایران)، خریداری شد. فلز لیتیم، به‌صورت گرانول (دانه‌ای)، برای تهیه فیلم آندی، حلال ۲-پروپانول، به‌منظور انحلال کاتالیزور کربنی، نمک لیتیم کلراید، به‌عنوان یون رسانا در الکترولیت و پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، به‌عنوان چسب (Binder)، از نمایندگی‌های فروش محصولات شرکت‌های مرک (آلمان) و سگیم-آلد ریچ (آمریکا)، خریداری شدند. کربن Super P، به-

داشتن ساختار کاملاً یونی (از دو جزء آنیونی و کاتیونی تشکیل شده‌اند)، دارای هدایت الکتریکی بالایی بوده و رسانایی مطلوبی بین آند و کاتد، ایجاد می‌کنند [۸]. به علت بالا بودن نقطه جوش اغلب مایعات یونی (نقطه جوش یا دمای تجزیه-ایی شدن $< 350^\circ\text{C}$)، اگر بعد از استفاده وارد محیط زیست شوند، در دمای محیط تبخیر نشده آلودگی را گسترش نمی‌دهند.

از دیگر مشکلات جدی در این نوع باتری‌های دارای الکترولیت‌های آلی یا یونی، این است که با کارکرد مداوم باتری، محصولات دشارژ (اکسیدهای لیتیم، مانند Li_2O یا Li_2O_2)، روی بستر کاتدی، جمع شده (رسوب پیدا کرده) و این امر، سبب مسدود شدن حفرات کاتد و در نتیجه، عدم ورود هوای کافی به داخل باتری جهت تأمین اکسیژن مورد نیاز می‌شود. همچنین، قابلیت برگشت‌پذیری فرایندهای شارژ (واکنش‌های ۴ و ۵) نیز، به‌علت پایدار بودن محصولات دشارژ، کاهش می‌یابد [۹]. محصولات دشارژ، ترکیبات پایداری هستند؛ زیرا طی واکنش لیتیم با اکسیژن، گرمای زیادی، آزاد شده و طبق رابطه انرژی آزاد گیبس، این واکنش خودبخودی، سبب تولید محصولی با سطح انرژی کم (محصول پایدار) می‌شود.



طی فرایند شارژ، اکسیژن آزاد شده از طریق محفظه خروجی در کاتد، خارج می‌شود و یون لیتیم، با دریافت الکترون از منبع شارژ کننده، به فلز لیتیم تبدیل شده و به آند (محل اولیه خود)، بر می‌گردد. اگر طی فرایند شارژ، تمامی محصولات دشارژ، یعنی اکسیدهای لیتیم، با راندمان ۱۰۰٪، به لیتیم فلزی و اکسیژن تبدیل نشود، طی گذشت زمان، به‌علت تجمع آنها (اکسیدهای لیتیم) روی حفرات کاتد، مسیر ورود اکسیژن به داخل یا خارج باتری، مسدود شده و عمر باتری، پایان می‌یابد. یکی از راهکارهای افزایش طول عمر و کارایی چنین باتری‌هایی، استفاده از کاتالیزورها است. تحقیقات زیادی نشان داده است که کاربرد کاتالیزور، به‌منظور اصلاح کاتد در این نوع باتری‌های قابل شارژ، سبب افزایش سرعت واکنش-

FeCl_3 (۰/۷۵ مولار)، اضافه شد و محلول حاصل، هم زده شد. در ادامه، ۲۵۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید (۲ مولار)، به صورت قطره ای، به محلول حاوی آهن و مس، اضافه شد تا pH، به ۹ برسد [۱۴]. سوسپانسیون ایجاد شده، در آون، در دمای ۹۰ تا ۹۵ درجه سلسیوس، به مدت ۲ ساعت، حرارت داده شد. پس از سرد شدن سوسپانسیون، رسوب سیاه رنگ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ در ته ظرف، با استفاده از آهنربای معمولی، از محلول، جدا و چندین بار، با آب مقطر، شستشو داده شد تا سود اضافی، خنثی و مواد اولیه واکنش نکرده، خارج شوند. رسوب حاصله، به عنوان کاتالیزور مدنظر در این پژوهش، در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس، به مدت ۶ ساعت، خشک و به-کمک هاون چینی، همگن و پودر شد.

۲-۴- ساخت کاتد هوا

در این باتری، بستر کاتد هوا، از جنس صفحات کربنی بوده و مخلوطی سه جزئی، شامل کربن Super P، نانوکاتالیزور، PTFE، با نسبت وزنی ۱۲:۲۱:۶۷، روی آن قرار می گیرد. بعد از تمیز کاری و صاف کردن جزئی سطح کاغذ کربنی، ۲ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه و ۶ میلی لیتر حلال ۲-پروپانول، به مخلوط سه جزئی، اضافه شد و به مدت ۱ ساعت، اجازه داده شد تا در محلول آبی-الکلی، اختلاط کامل انجام شود. لجن حاصله، به کمک دستگاه مه پاش، در فاصله حدود نیم متری، روی صفحات کربنی، پاشیده شد. سپس، صفحات کربنی، به مدت حداقل ۴ ساعت، در دمای آزمایشگاه، خشک شدند و برای قرار گرفتن در کاتد باتری، مدنظر قرار گرفت.

۲-۵- ساخت آند باتری

از آلومینیوم که کاملاً با آب و استون شسته و خشک شده، صفحه ای به قطر ۲ تا ۳ میلی متر، تهیه شد و سپس، چند دانه از گرانول های لیتیم، روی آن قرار داده شد. سپس، یک کاغذ صافی (واتمن) آغشته به الکترولیت، روی گرانول ها قرار داده شد و به کمک دستگاه پرس، در فشار ۱۰ بار، پرس شد. فشار دستگاه پرس، نباید بیشتر از ۲۰ بار شود؛ زیرا سبب پاره شدن کاغذ صافی، خارج شدن الکترولیت محتوی، نازک شدن یا پاره شدن فیلم لیتیمی و اکسید شدن لیتیم به علت قرار گرفتن در معرض هوا می شود.

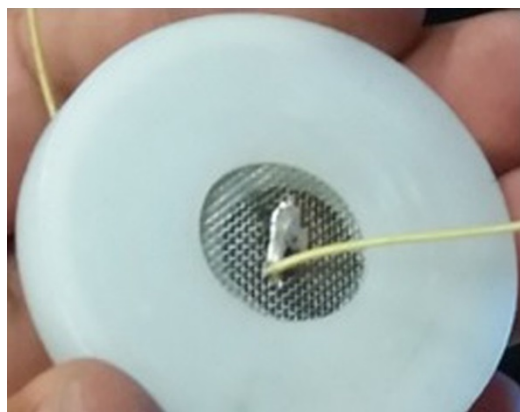
علت داشتن خاصیت کاتالیزوری و به منظور چسبندگی بیشتر و بهتر به کاتالیزور-بستر کربنی (کاغذ کربنی)، استفاده شد.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه های مورد استفاده

کاغذ کربنی متخلخل (Wet proofed, 090-Toray، ژاپن) به عنوان بستر اصلی کاتد باتری، به کمک گِردِر، در ابعاد مشخص (مساحت ۷/۱ سانتی متر مربع)، بریده و آماده شد. کاغذ صافی واتمن (125 mesh) به عنوان جداکننده آند و کاتد، استفاده شد. برای شناسایی کیفی گروه های عاملی نانوکاتالیزور، از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR مدل Thermo-Nicolet-is10)، استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل LEO 1430VP)، به منظور تصویربرداری از سطح و تعیین مورفولوژی نانوکاتالیزور، استفاده شد. برای آند باتری، به صورت لایه یکنواختی از فیلم لیتیم روی صفحه آلومینیومی (بستر آندی)، گرانول های لیتیمی، در فشار ۱۰ بار، به کمک دستگاه پرس (شرکت سنچس بسیار نوین اصفهان)، روی صفحه آلومینیومی، پرس شدند. تست های شارژ-دشارژ باتری و سنچس توان باتری، با استفاده از دستگاه آزمون باتری ۴ کاناله (مدل Kimia State 126)، انجام شد. شناسایی فازها و تعیین اندازه ذرات کاتالیزور، با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل PRO MPD PANalytical Company)، انجام شد.

۲-۳- تهیه نانوکاتالیزور CuFe_2O_4

ابتدا برگ درختان توت محلی، جمع آوری شد و سه بار، با آب مقطر، شستشو داده شد تا گرد و خاک و سایر ناخالصی های موجود روی سطح آن، حذف شوند. سپس، برگ ها، در آون، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت، قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. سپس، برگ ها، درون کوره الکتریکی، در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس، به مدت ۴ دقیقه، قرار گرفتند تا فرایند کربنی شدن آنها، انجام شود؛ بعد از سرد شدن تا دمای آزمایشگاه، کاملاً پودر شده و به کمک الک شماره ۱۰۰، دانه بندی شدند تا پودر سیاه رنگ همگنی، حاصل شود. سپس، ۱۰ گرم پودر کربنی، به ۵۰۰ میلی لیتر محلول حاوی مس کلراید دو آبه $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۰/۲۵ مولار) و آهن کلراید

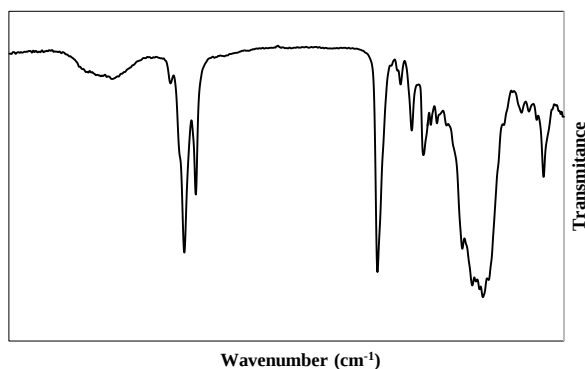


شکل ۲. تصویر واقعی باتری از طرف قطب کاتدی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور

در شکل ۳، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR نانوکاتالیزور CuFe_2O_4 نشان داده شده است.



شکل ۳. طیف FTIR نانوکاتالیزور کربن/ CuFe_2O_4

با توجه به شکل ۳، مشاهده می‌شود که نوارهای جذبی موجود در محدوده ۴۲۶ تا 666 cm^{-1} (ناحیه اثر انگشت نانوکاتالیزور)، نشان دهنده پیوندهای Cu-Fe ، Fe-Fe و یا Cu-Fe-Cu است. نوارهای جذبی موجود در محدوده ۶۱۲ تا 1026 cm^{-1} ، نشان دهنده ارتعاش‌های پیوند فلز-اکسیژن (M-O) (اتم M می‌تواند مس و یا آهن باشد) [۱۵] و همچنین نشان‌دهنده ساختار اسپینل فریت است. نوار جذبی پهن موجود در محدوده ۳۳۵۹ تا 3743 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش‌های گروه عاملی هیدروکسیل OH (رطوبت جذب شده) نانو کاتالیزور است.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA/DTG نانوکاتالیزور (شکل ۴)، به منظور بررسی رفتار گرمایی نانوکاتالیزور، انجام شده است.

۲-۶- تهیه محلول الکترولیت

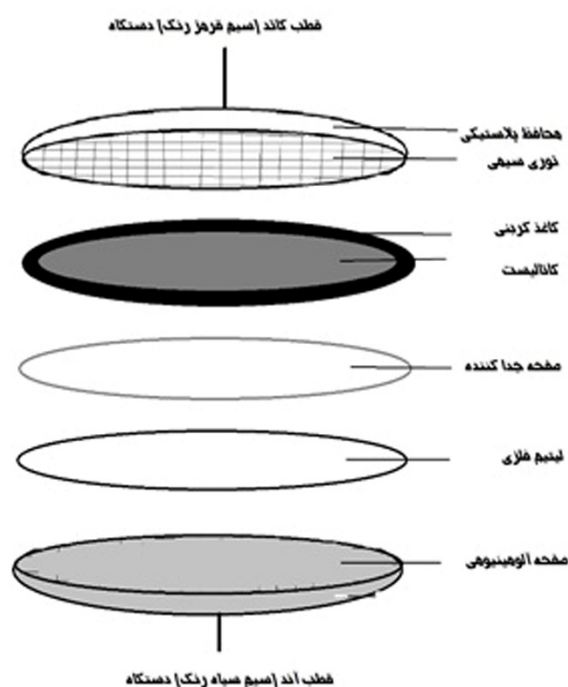
مقدار ۱ گرم نمک لیتیم کلراید، به ۱۰ میلی‌لیتر مایع یونی $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ ، اضافه شد و سپس، مخلوط، در دمای ۵۰-۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱ ساعت، به منظور انحلال کامل نمک در مایع یونی، هم‌زده شد. الکترولیت حاصله، بعد از شفاف شدن محلول به رنگ زرد کمرنگ، در دمای آزمایشگاه، سرد شد و درون ظرف مناسبی تا زمان استفاده، نگهداری شد.

۲-۷- آماده‌سازی جداکننده

به منظور طراحی ساده و کم‌هزینه باتری، از کاغذ صافی واتمن، به عنوان جدا کننده آند-کاتد، استفاده شد. انجام این کار، به تهیه آند لیتیمی و جلوگیری از اکسیدشدن لیتیم (تا هنگام قرار گیری در محفظه باتری) در هوای آزاد، کمک می‌کند؛ زیرا از همان ابتدا، کاغذ صافی آغشته به الکترولیت، روی گراندول لیتیمی، قرار داده می‌شود.

۲-۸- چیدمان اجزاء باتری

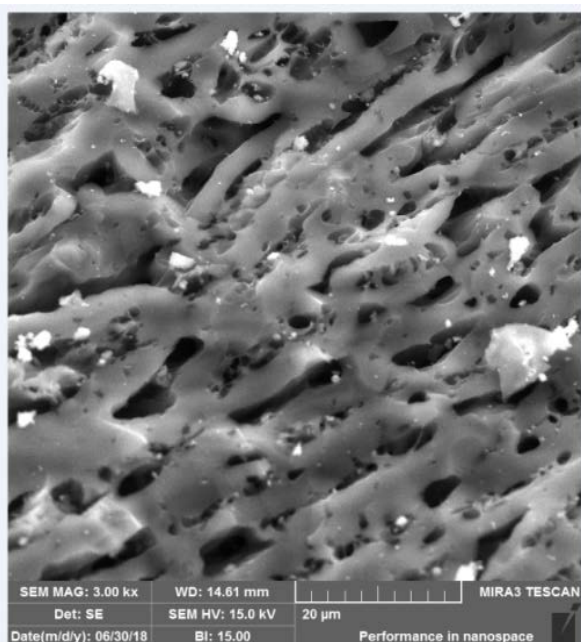
در شکل ۱، نحوه چیدمان اجزاء باتری و در شکل ۲، تصویر واقعی از باتری ساخته شده (از طرف قطب کاتدی)، نشان داده شده است.



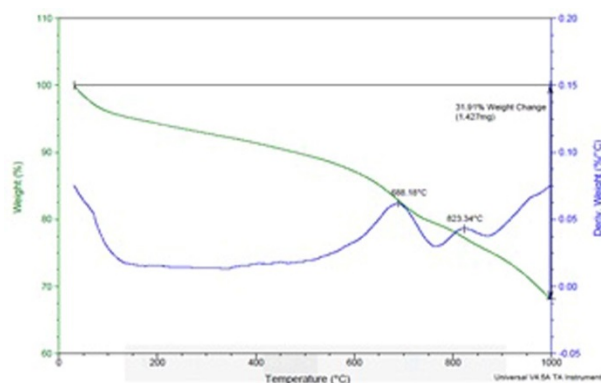
شکل ۱. چیدمان اجزاء باتری لیتیم-هوا

در الگوی XRD نانوکاتالیزور، قله‌های موجود در زوایای 2θ 9.2° ، 20.3° ، 31.2° ، 34.9° ، 36.1° ، 37.5° ، 42.2° ، 43.9° ، 55.4° ، 55.9° ، 58.3° ، 59.0° ، 62.3° ، 63.6° ، 67.6° ، 74.5° و 76.4° به ترتیب، به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۳)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۰۰۴)، (۲۲۰)، (۳۱۲)، (۱۰۵)، (۳۰۳)، (۳۲۱)، (۲۲۴)، (۴۰۰)، (۴۲۰)، (۴۱۳) و (۴۲۲)، مربوط می‌شوند. الگوی پراش اشعه X نانوکاتالیزور، با کارت استاندارد (JCPDS.No.34-0425)، مطابقت داشته و حضور فاز CuFe_2O_4 را تأیید می‌کند [۱۶]. همچنین، اندازه ذرات تشکیل دهنده کاتالیزور، به کمک رابطه براگ، کمتر از ۳۰ نانومتر بدست آمد.

در شکل ۶ تا ۸ تصاویر SEM نانوکاتالیزور، در مقیاس‌های مختلف ۲ و ۱۰ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نانوکاتالیزور، دارای خلل و فرج (تخلخل) فراوان بوده و توزیع این حفرات، به صورت منظم و همگن است. حفرات، از نظر ریخت‌شناسی، دارای اشکال نامنظم بوده و توزیع آنها نیز، تقریباً یکنواخت است. همچنین، تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات، کمتر از ۳۰ نانومتر است و با نتایج محاسبات حاصل از رابطه براگ، مطابقت دارد. حجم و میزان تخلخل‌ها، در نواحی مختلف نانوکاتالیزور، یکنواخت بوده و می‌توان ادعا کرد که فعالیت کاتالیزوری آن در هر نقطه، یکسان خواهد بود [۱۷].



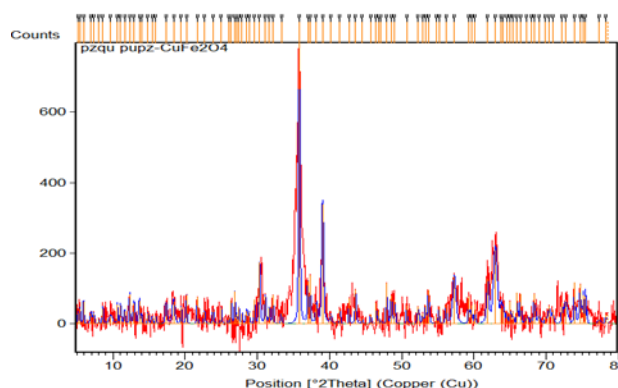
شکل ۶. تصویر SEM نانوکاتالیزور در مقیاس ۲۰ میکرومتر



شکل ۴. طیف آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA/DTG نانوکاتالیزور

با توجه به شکل ۴، مشاهده می‌شود که نمونه، در محدوده دمایی کمتر از 100°C ، حدود ۷٪ از وزن خود را به دلیل خارج شدن رطوبت موجود در ساختار، از دست داده است. نمونه، در محدوده دمایی 100°C تا 600°C ، ۹٪ از وزن خود را به دلیل خروج رطوبت باقیمانده (درون مولکولی) و برخی مواد معدنی، مانند کلریدها (آنیون‌های موجود در نمک‌های فلزی مورد استفاده)، از دست داده است. در محدوده دمایی 600°C تا 750°C ، مقدار ۱۱٪ از وزن نمونه، به دلیل خروج حداکثری مواد معدنی باقیمانده (کلریدها)، کاهش یافته است و همچنین، نانوکاتالیزور، در این دما، به دلیل خروج حداکثری رطوبت و ناخالصی‌های کلریدی، خالص‌ترین شکل خود را دارد. نانوکاتالیزور، از نظر گرمایی، تا این محدوده دمایی، پایدار بوده و شکل و ساختار خود را حفظ کرده است. نمونه، در محدوده دمایی بیشتر از 750°C ، ۹٪ از وزن خود را به دلیل شکسته شدن پیوندهای اکسیژن-فلز، از دست داده و شروع به تجزیه شدن کرده است.

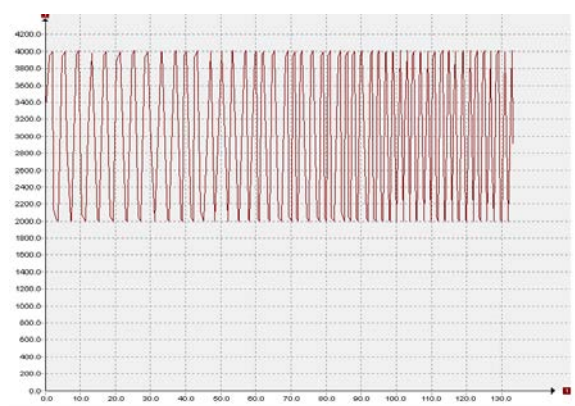
در شکل ۵، الگوی پراش اشعه ایکس XRD نانوکاتالیزور CuFe_2O_4 نشان داده شده است.



شکل ۵. الگوی XRD نانوکاتالیزور CuFe_2O_4



شکل ۹. نمودار شارژ-دشارژ باتری در چرخه اولیه در حضور نانوکاتالیزور

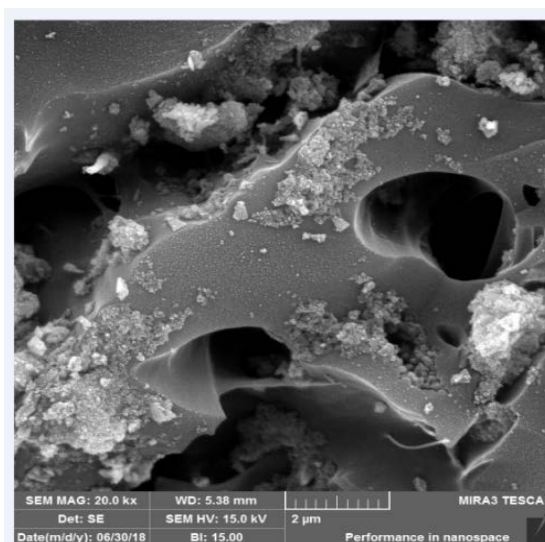


شکل ۱۰. نمودار شارژ-دشارژ باتری در ۵۰ چرخه در حضور نانوکاتالیزور

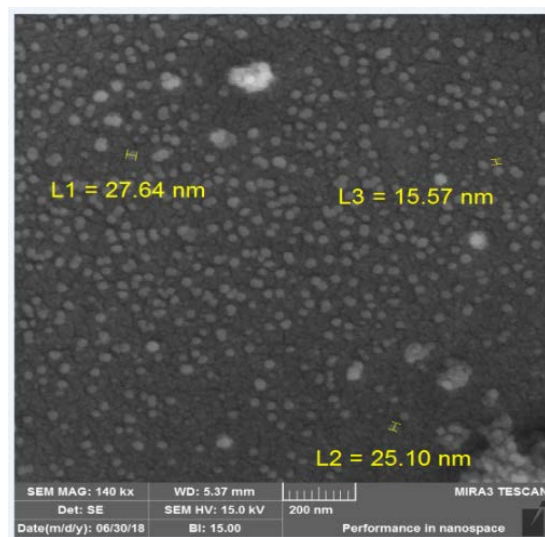


شکل ۱۱. نمودار شارژ-دشارژ در ۱۰۰۰ چرخه در حضور نانوکاتالیزور

با توجه به نمودارهای شارژ/دشارژ باتری، می توان گفت که باتری دارای نانوکاتالیزور، با گذشت زمان، به علت برگشت-پذیری بالای واکنش های شارژ-دشارژ در آند و کاتد، از نظر ارتفاع، چرخه های منظمی دارد. پایداری و ثبات عملکرد باتری



شکل ۷. تصویر SEM نانوکاتالیزور در مقیاس ۲ میکرومتر

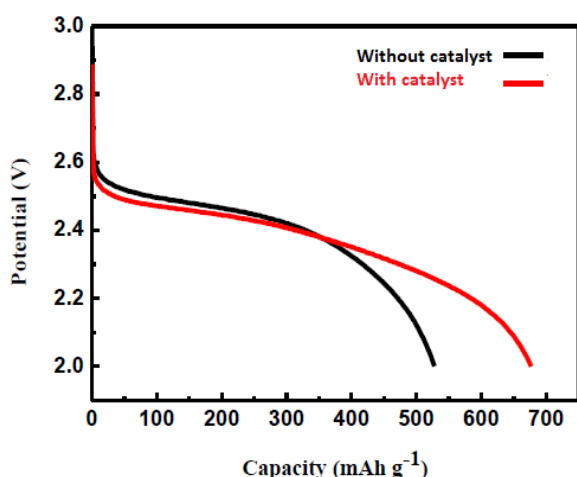


شکل ۸. تصویر SEM نانوکاتالیزور در مقیاس ۲۰۰ نانومتر

۳-۲- آزمون های شارژ-دشارژ باتری

در شکل ۹ تا ۱۱، نمودارهای شارژ-دشارژ باتری، در چرخه های مختلف، نشان داده شده است. اولین چرخه شارژ، حدود ۱۰۰ دقیقه، طول کشید. این رفتار، برای هر باتری، در دفعه اول شارژ، مشاهده می شود (همانند باتری گواشی های همراه که دفعه اول، باید ۸ ساعت، شارژ شوند). چرخه های بعدی شارژ-دشارژ، پشت سر هم و به سرعت، انجام شد؛ به عنوان مثال، چرخه ۵۰ تا شارژ-دشارژ، حدود ۲/۲ دقیقه، طول کشید. در نمودارهای شارژ/دشارژ، محور عمودی، نشان-دهنده ولتاژ شارژ یا دشارژ بوده (بر حسب میلی ولت) و محور افقی، زمان (بر حسب ثانیه) است.

ذخیره انرژی باتری، در حضور و عدم حضور نانوکاتالیزور، مقایسه شده است. میزان ظرفیت دشارژ باتری در دانسیته جریان 0.1 mA/cm^2 ، برای باتری حاوی نانوکاتالیزور، برابر با 677 mAh/g و برای باتری بدون کاتالیزور، برابر 528 mAh/g بدست آمد. افزایش میزان ظرفیت دشارژ باتری دارای کاتالیزور، به میزان ۲۲٪، کاملاً مشهود است و به حضور نانوکاتالیزور، ارتباط دارد.



شکل ۱۲. ظرفیت دشارژ باتری در حضور و عدم حضور نانوکاتالیزور

۴- نتیجه گیری

برای اولین بار، نانوکاتالیزور پایه کربن/ CuFe_2O_4 به عنوان افزودنی به کاتد، در باتری‌های لیتیم-هوا، مورد استفاده قرار گرفت. این نانوکاتالیزور، دارای مزایایی، از قبیل سستز آسان، در دسترس بودن مواد اولیه و کارایی مناسب در ارتقاء عملکرد باتری است. باتری ساخته شده، دارای جریان دشارژ بالا و یکسان با جریان شارژ، ولتاژ دشارژ خروجی و ولتاژ شارژ ورودی مناسب است. میزان اضافه‌ولتاژ باتری، در حدود $1/9$ تا 2 ولت و تقریباً کم است. میزان خاصیت انفجاری باتری، به علت استفاده از مایع یونی با نقطه جوش بالا ($p, b < 350^\circ \text{C}$) به عنوان الکترولیت، به طرز چشمگیری، کاهش خواهد یافت و به عبارتی، میزان ایمنی باتری، افزایش خواهد داشت. با پایان یافتن عمر باتری و ورود مواد سازنده آن به محیط زیست، به علت سبز بودن الکترولیت (کم بودن فشار بخار)، ضرری برای محیط زیست ندارد. بالا بودن ظرفیت دشارژ باتری در حضور نانوکاتالیزور، در مقایسه با بدون

دارای نانوکاتالیزور نیز، مشهود است؛ زیرا با افزایش تعداد چرخه شارژ-دشارژ، هیچ‌گونه تغییری در ولتاژ شارژ و دشارژ، رخ نداده است. باتری، تا ۱۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ، آزمایش شد و رفتار تکرارپذیر باتری، حاکی از برگشت‌پذیری واکنش-های رخ داده در آند و کاتد داشت. همچنین، چرخه‌های شارژ/دشارژ، حاکی از سینتیک سریع واکنش‌های رخ داده در باتری است که می‌توان به تاثیر حضور نانوکاتالیزور، ارتباط داد.

با توجه به منحنی‌های شارژ-دشارژ، می‌توان گفت که ولتاژ دشارژ، در محدوده ۱۹۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌ولت بوده و همچنین، چرخه‌ها، از نظر ارتفاع و فاصله، دارای نظم خاصی بوده که حاکی از رفتار تکرارپذیر باتری در حضور نانوکاتالیزور است.

باتری، با ولتاژ ورودی ۴۰۰۰ میلی‌ولت و جریان ۷ میلی‌آمپر، شارژ شده و حداکثر توان باتری در جریان خروجی ۷ میلی‌آمپر، ۲۸ میلی‌وات است.

یکنواخت بودن ارتفاع پیک‌های شارژ/دشارژ، می‌تواند مفهوم دیگری، یعنی پایداری عملکرد باتری را داشته باشد. با افزایش تعداد دفعات شارژ/دشارژ، دمای الکترولیت، به علت رفت و آمد زیاد یون‌های لیتیم موجود در الکترولیت بین آند و کاتد، افزایش یافته و این امر، سبب افزایش دمای داخلی باتری می‌شود. افزایش دما، پدیده‌ای مخرب است؛ زیرا می‌تواند سبب تبخیر حلال الکترولیت و کاهش توان و عملکرد باتری شود و تأثیر این فرایند مخرب، در کاهش ارتفاع پیک و روند تغییرات ولتاژهای شارژ/دشارژ، نمایان می‌گردد. با توجه به نمودارهای شارژ/دشارژ و عدم تغییر در میزان ولتاژها و ارتفاع پیک‌ها تا ۱۰۰۰ چرخه، می‌توان ادعا کرد که باتری، به دلیل استفاده از الکترولیت پایدار و مقاوم، عملکرد، کارایی و طول عمر چشمگیری دارد. همچنین، تبخیرناپذیری الکترولیت، می‌تواند سبب کاهش میزان اشتعال‌پذیری و افزایش ایمنی باتری شود. با توجه به میزان ولتاژهای شارژ/دشارژ، میزان اضافه-ولتاژ باتری، بین ۲۰۰۰ تا ۲۱۰۰ میلی‌ولت است.

۳-۳- بررسی کارایی نانوکاتالیزور

در شکل ۱۲، تأثیر کاتالیزوری CuFe_2O_4 روی کارایی دشارژ باتری، نشان داده شده است. ولتاژ دشارژ و ظرفیت

- formation microextraction technique and determination by GC/FID", *Separation Science and Technology*, Vol. 49, (2014), 1889-1894. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.894524>
8. Kuboki, T., Okuyama, T., Ohsaki, T., Takami, N., "Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 146, (2005), 766-769. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.082>
 9. Yang, W., Salim, J., Ma, C., Ma, Z., Sun, C., Li, J., Chen, L., Kim, Y., "Flowerlike Co_3O_4 microspheres loaded with copper nanoparticle as an efficient bifunctional catalyst for lithium-air batteries", *Electrochemistry Communications*, Vol. 28, (2013), 13-16. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.12.007>
 10. Hosseini, M., Dolatshahi, N., Soleymani, M., Oskoeian, Gh., "Synthesis and evaluation the ability of conductive polymeric nanocatalyst based on Co-Fe (PPy/Co/Fe) to increase and to improve the performance of cathode in lithium-air batteries", *Journal of Applied Research in Chemistry*, Vol. 14 (2020), 15-25. http://jacr.iau-tmb.ac.ir/article_673263.html
 11. Hosseini, M., Jalili-Jahani, N., "Increasing in the capacity and lifetime of lithium-air batteries using nano-composite of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ as catalyst and ionic liquid of $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ as electrolyte", *Journal of Applied Research in Chemistry*, Vol. 13 (2019), 89-103. (In Farsi). http://jacr.iau-tmb.ac.ir/article_669019.html
 12. Zhang, J., Chen, G., An, M., Wang, P., "Preparation of Pt/Au catalytic particles on positive electrode of Li/air battery using pulse electroplating", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, (2012), 11957-11965. <https://www.semanticscholar.org/paper/Preparation-of-Pt-Au-Catalytic-Particles-on-Positive-Zhang-Chen/e21de293c3f8085ac430a08599c77b61883c6ba4>
 13. Hosseini, M., Dalali, N., Mohammad Nejad, S., "A new mode of homogeneous liquid-liquid microextraction (HLLME) based on ionic liquids: In situ solvent formation microextraction (ISFME) for determination of lead", *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 59, (2012), 872-878. <https://doi.org/10.1002/jccs.201100526>
 14. Kazeminezhad, I., Farajianpour, F., Ramezani, Z., "Synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles by co-precipitation method and their application in ethanol gas sensor", *Journal of Research on Many-Body Systems*, Vol. 1, (2011), 32-38. <http://ecc.isc.gov.ir/showJournal/25116/27026/508703>
 15. Altincekic, T. G., Boza, I., Baykal, A., Kazan, S., Topkaya, R., Toprak, M. S., "Synthesis and characterization of CuFe_2O_4 nanorods synthesized by polyol route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, (2010), 493-498. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.140>
 16. Taska, J. E., Quincoces, C. E., Lavat, A., Alvarez, A. M., Gonzalez, M. G., "Preparation and characterization of CuFe_2O_4 bulk catalyst", *Ceramics International*, Vol. 37, No. 3, (2011), 903-912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.023>
 17. Agouriane, E., Rabi, B., Essoumhi, A., Razouk, A., Sahlaoui, M., Costa, B. F. O., Sajjeddine, M., "Structural and magnetic properties of CuFe_2O_4 ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation", *Journal of Materials Environment Science*, Vol. 7, No. 11, (2016), 4116-4120. https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N11/440-JMES-2641-Agouriane.pdf

کاتالیزور، حاکی از مؤثر بودن کارایی کاتالیزور مورد استفاده است. بالا بودن تعداد دفعات چرخه شارژ/دشارژ، بدون افت ولتاژ و جریان نیز، نشان‌دهنده تکرارپذیر بودن واکنش‌های رخ داده در آند و کاتد باتری است. سادگی در طراحی نیز، یکی دیگر از مزیت‌های باتری است.

۵- سپاسگزاری

از حمایت‌های دانشگاه آیت ... بروجردی به منظور تجهیز آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی از نظر دستگاهی که کمک شایانی به انجام آزمایش‌های مختلف در زمینه باتری کرده‌اند، تشکر می‌کنم.

مراجع

1. Hosseini, M., Soleymani, M., Dashti-Khavidaki, H., "Evaluation of NP- MnFe_2O_4 as an efficient nanocatalyst for air cathode and 1-octyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate $[\text{Omim}][\text{PF}_6]$ as a green electrolyte in rechargeable lithium-air battery", *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 6, (2019), 54-62. <https://doi.org/10.30473/IJAC.2019.46621.1148>
2. Kumar-Thapa, A., Ishihara, T., "Mesoporous alpha- MnO_2/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery", *Journal of Power Sources*, Vol. 196 (16), (2011), 7016-7020. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.112>
3. Abraham, K. M., Jiang, Z., "A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 1, (1996), 7016-7020. <https://doi.org/10.1149/1.1836378>
4. Read, J., Mutolo, K., Ervin, M., Behl, W., Wolfenstine, J., Driedger, A., Foster, D., "Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithium/oxygen battery", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 150, (2003), A1351-A1356. <https://doi.org/10.1149/1.1606454>
5. Elia, G. A., Hassoun, J., Kwak, W. J., Sun, Y. K., Scrosati, B., Mueller, F., Bresser, D., Passerini, S., Oberhumer, P., Tsiouvaras, N., Reiter, J., "An advanced lithium-air battery exploiting an ionic liquid-based electrolyte", *Nano Letter*, Vol. 14, No. 11, (2014), 6572-6577. <https://doi.org/10.1021/nl5031985>
6. Hosseini, M., Dalali, N., Moghaddasifar, S., "Ionic liquid for homogeneous liquid-liquid microextraction separation/preconcentration and determination of cobalt in saline samples", *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 69, No. 12, (2014), 1141-1146. <https://doi.org/10.1134/S1061934814120090>
7. Hosseini, M., Dalali, D., "Use of ionic liquids for trace analysis of methyl tert-butyl ether in water samples using in situ solvent



مطالعات فازی، ریزساختاری و رفتار شکست اتصال فاز مایع گذرا در آلیاژ نایمونیک ۷۵ در دماهای مختلف

حسین مستعان^{*}، امیرحسن محبوبی، بهمن میرزاکhani، فردین نعمت‌زاده

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۲۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۲۳

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۱/۱۶

کلیدواژه‌ها:

اتصال فاز مایع گذرا،

نایمونیک ۷۵،

رفتار شکست،

تحولات فازی

چکیده در این پژوهش، فرایند اتصال فاز مایع گذرا، روی آلیاژ نایمونیک ۷۵، توسط لایه واسط AWS BNi-2، به ضخامت ۳۲ میکرون، مورد بررسی قرار گرفت. فرایند اتصال فاز مایع گذرا، در سه دمای مختلف ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، به مدت ۶۰ دقیقه، انجام شد. از پراش پرتو ایکس، برای شناسایی مشخصات فازهای بورایدی در اتصال، استفاده شد. نتایج آزمون‌ها برای آلیاژ نایمونیک ۷۵، نشان داد که زمان و درجه حرارت، تأثیر قابل مشاهده‌ای، روی تشکیل فازهای بورایدی، مانند بوراید کروم و بوراید نیکل دارد. همچنین، استحکام برشی این اتصالات، اندازه‌گیری شد. نتایج، حاکی از آن است که ساختار اتصال، از سه منطقه انجماد هم‌دما، منطقه انجماد غیرهم‌دما و منطقه متأثر از نفوذ، تشکیل شده بود. نواحی متأثر از نفوذ نیز، با افزایش دما، از بین رفت و همگن‌سازی نسبی، در اتصالات، ایجاد گردید. نتایج حاصل از استحکام برشی، نشان داد با افزایش دمای اتصال‌دهی، از ۱۰۵۰ به ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، استحکام برشی، از ۶۳ به ۱۵۲ مگاپاسکال، افزایش یافت. بررسی سطوح شکست اتصالات در آلیاژ نایمونیک ۷۵، نشان داد که با افزایش دمای اتصال، حالت شکست، از ترد به نیمه ترد و در نهایت، نرم، تغییر می‌یابد که این موضوع، ناشی از کاهش ترکیبات بین‌فلزی و ساختار یوتکتیکی است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.223401.1082>

URL: http://www.jamt.ir/article_122067.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 37-49

Phase and Microstructural Evolutions and Fracture Behavior of Nimonic 75 Transient Liquid Phase Joints at Different Temperatures

Hossein Mostaan^{*}, Amir Hassan Mahboubi, Bahman Mirzakhani, Fardin Nematzadeh

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, P. O. Box: 38156-8-8349, Arak, Markazi, Iran

Paper History:

Received: 2020-04-11

Revised in revised form: 2020-06-12

Accepted: 2021-01-05

Keywords:

Transient Liquid Phase Bonding,
Nimonic 75,
Fracture Behavior,
Phase Evolutions

Abstract In this research, the transient liquid phase bonding process on Nimonic alloy 75 was investigated using an AWS BNi-2 interlayer with a 32 μm thickness. The transient liquid phase bonding process was performed at 1050 $^{\circ}\text{C}$, 1100 $^{\circ}\text{C}$, and 1150 $^{\circ}\text{C}$ for 60 min. X-ray diffraction (XRD) technique was employed to identify the Boride phases in the joint area. For the Nimonic 75 alloy, the experimental results showed that the temperature and time have an evident effect on the phase constituents of the Boride phases, i.e., CrB and Ni₂B. Also, the shear strength of TLP joints was measured. The results indicated that the joint microstructure consisted of three zones, including isothermal solidification zone (ISZ), thermal solidification zone, and diffusion affected zone. The diffusion affected zone of the Nimonic 75 alloy was vanished and the homogenization process occurred by increasing the bonding time. The results of shear strength showed that the bonding strength was increased from 63 MPa to 152 MPa with increasing the bonding temperature from 1050 to 1150 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Analysis of fracture surfaces showed that the fracture mode changed from brittle, semi-brittle and finally ductile mode by increase in bonding temperature which is due to the decrease in volume fraction of brittle intermetallic phases and eutectic structure. Any sort of image, illustration, figure, or table.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.223401.1082>

URL: http://www.jamt.ir/article_122067.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، مرکزی، اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۵۲۶، دورنگار: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۵۲۶

پیام نگار: h-mostaan@araku.ac.ir

Please cite this article as: Mostaan, H., Mahboubi, A. H., Mirzakhani, B., Nematzadeh, F., "Phase and microstructural evolutions and fracture behavior of Nimonic 75 transient liquid phase joints at different temperatures", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 37-49. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.223401.1082>).



۱- مقدمه

در سال ۱۹۴۰، پیشرفت زیادی در توربین‌های گازی صورت گرفت و نیاز به آلیاژهایی با استحکام بالا که توانایی کار در درجه حرارت‌های بالا را داشته باشند، بوجود آمد. مشخص بود که دمای خروجی کمپرسور و ورودی توربین، رابطه مستقیمی با بالا بردن راندمان موتور دارد؛ بنابراین، موادی با خواص بالاتر، مورد نیاز بود. لذا، موادی با عنوان سوپرآلیاژ، ابداع شد. سوپرآلیاژها، موادی هستند که برای کار در دمای بالا، طراحی شده‌اند و شامل آلیاژهای پایه نیکل، نیکل-آهن، کبالت و تیتانیوم هستند. تاریخچه توسعه موتورهای توربین جت، با توسعه سوپرآلیاژها، درهم تنیده است. از این مواد، در کاربردهای دیگری، نظیر جاهایی که نیاز به استحکام بالا یا توانایی تحمل درجه حرارت بالا و مقاومت به خوردگی و اکسایش وجود داشت، استفاده به عمل آمد که می‌توان به مبدل‌های حرارتی، کوره‌ها و تجهیزات گاز ترش اشاره کرد. از این‌رو، سوپرآلیاژها، در اثر بهبود ریزساختار مواد، بوجود آمده‌اند. به هر حال، محیط‌های خشن، عمر کارکرد سوپرآلیاژ را کم می‌کند. وجود ترکیبات با کارایی بالا و هزینه‌های ساخت و مونتاژ زیاد، باعث می‌شود هزینه‌های تعمیر، تا دو سوم هزینه یک قطعه نو برسد [۱]. روش‌های متعددی جهت تعمیر و بازایی اجزاء موتور وجود دارد که از آن جمله، می‌توان جوشکاری ذوبی، لحیم‌کاری سخت و در این اواخر، روش فاز مایع گذرا^۱ را نام برد. فرایند فاز مایع گذرا، فرایندی تعمیری است که از لحیم‌کاری، در درجه حرارت بالا، منتج شده است [۲ و ۳].

فرایند اتصال فاز مایع گذرا، فرایندی است که در سال‌های اخیر، توجه زیادی را به خود، جلب کرده است. فرایند فاز مایع گذرا، روشی جدید است که به صورت اقتصادی، می‌تواند در تولید اتصالاتی با استحکام بالا، در مواد مقاوم در برابر حرارت، بدون نیاز به اعمال فشار قابل توجه در زمان ایجاد اتصال، به کار برده شود. این فرایند، با استفاده از قرار دادن لایه واسطی میان دو قطعه، انجام می‌شود [۴]. این روش اتصال، برای دامنه گسترده‌ای از مواد، مانند سوپرآلیاژها، آلیاژهای مستحکم شده با ذرات اکسیدی، کامپوزیت‌ها،

ترکیبات بین‌فلزی سازه‌ها، نیمه هادی‌ها و اتصال فلزات به سرامیک‌ها، کاربرد دارد [۵ و ۶]. فرایند TLP، به عنوان لحیم‌کاری سخت نفوذی نیز، شناخته می‌شود چرا که ترکیبی از فرایندهای اتصال لحیم‌کاری سخت و نفوذی است. برای اتصال در این روش، از لایه واسط حاوی عناصر زود ذوب با سرعت نفوذ بالا در حالت جامد، استفاده می‌شود و نفوذ در حالت جامد این عناصر به فلز پایه، منجر به انجماد هم‌دمای لایه مذاب می‌شود که ناحیه اتصال، با انجام انجماد هم‌دمای کامل، فاقد فازهای بین‌فلزی است و مجموعه، در دمایی کمتر از نقطه ذوب قطعه، حرارت داده می‌شود. اتصال، با ذوب لایه واسط و رخداد انجماد هم‌دمای، با خواص متالورژیکی نزدیک به فلز پایه و با مشخصات نزدیک به اتصال ایده‌آل، تشکیل می‌گردد. این ویژگی، تفاوت اصلی و برتری اتصال TLP، نسبت به لحیم‌کاری سخت است و TLP را به عنوان اتصال مناسب برای کاربردهای دما بالا، تبدیل کرده است [۷]. همچنین، در این روش، ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال، تطابق مناسبی با فلز پایه دارد و همین امر، موجب به کارگیری این روش، برای آلیاژهای حساس به روش‌های جوشکاری دیگر شده است. اصلی‌ترین و مهم‌ترین مزیت این فرایند، بالاتر بودن نقطه ذوب اتصال ایجاد شده، نسبت به دمای اتصال است. از دیگر مزیت‌های این روش، آن است که اتصال ایجاد شده، دارای ریزساختاری شبیه به فلز پایه بوده و لذا، خواص مکانیکی آن نیز، همانند خواص مکانیکی فلز پایه خواهد بود. درحقیقت، در برخی مواقع، ناحیه اتصال، از دیگر مناطق، غیرقابل تشخیص است که این امر، به دلیل انجام پدیده نفوذ در دمای بالا است. گاهی، فلز پایه، زودتر از اتصال ایجاد شده، تخریب می‌شود [۸-۱۳]. این فرایند اتصال، مابین فرایند اتصال نفوذی و لحیم‌کاری سخت بوده و می‌توان آن را لحیم‌کاری نفوذی نامید [۱۴]. اما این فرایند اتصال، در بعضی مواقع، کارآمد نبوده و نمی‌توان از آن، استفاده کرد. گاهی لایه‌ای از یک ترکیب بین فلزی ترد که تمایل به کاهش خواص اتصال دارد، با انجام این فرایند، در محل اتصال تشکیل می‌گردد. در چنین مواقعی، نمی‌توان از این فرایند، جهت ایجاد اتصال استفاده کرد. همچنین، در اتصال کامپوزیت‌های زمینه فلزی، در خط مرکزی اتصال، ممکن است جدایش ذرات، رخ دهد که این امر، باعث ضعف خواص اتصال خواهد شد. در چنین

¹ Transient Liquid Phase

موقعی، باید از این فرایند نیز، اجتناب گردد [۱۵]. در دو دهه اخیر، تحقیقات و پژوهش‌های خوبی، روی این فرایند، انجام شده است. در زیر، به مواردی اشاره می‌شود:

نیکدین و همکاران [۱۶]، به بررسی اثر اتصال به روش فاز مایع گذرا، بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ پرداختند. نتایج بررسی‌های ریزساختاری، حاکی از وجود حفره‌ها و تخلخل‌ها، در محل اتصالات ایجاد شده، در اتمسفر کوره و گاز آرگون است. این تخلخل‌ها و حفره‌ها، در اثر اکسیدشدن لایه واسط و فصل مشترک اتصال فلز پایه، به‌هنگام عملیات اتصال، تشکیل می‌شوند. در اتصالات ایجاد شده در خلأ، این حفره‌ها و تخلخل‌ها، مشاهده نشد. نتایج آزمایش‌های مکانیکی، نشان داد که اتصال ایجاد شده در خلأ به مدت ۱۸۰ دقیقه، بهترین استحکام برشی را ارائه می‌کند که به استحکام برشی فلز پایه، بسیار نزدیک است.

هادی‌بیک و همکاران [۱۷]، تأثیر دما و اتمسفر محافظ اتصال را بر ریزساختار سوپرآلیاژ Inconel 738 و سوپرآلیاژ پایه-کالت FSX 414، به روش TLP، با استفاده از لایه میانی MBF-30، بررسی کردند. بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ نوری، نشان داد که پیش از کامل شدن انجماد هم‌دما، محل اتصال، از سه منطقه ریزساختاری، تشکیل شده است: الف) محلول جامد گاما، غنی از نیکل، ناشی از انجماد هم‌دما، ب) ساختار یوتکتیک، شامل یک فاز بورایدی غنی از نیکل و محلول جامد گاما، ناشی از انجماد هم‌دما، پ) رسوب ناشی از نفوذ غیر تعادلی بور. همچنین، از مقایسه ریزساختار منطقه اتصال، برای دماهای متفاوت اتصال، استنتاج شد که با افزایش دمای اتصال، انجماد هم‌دما، تکمیل و ریزساختار محل اتصال، عاری از فازهای یوتکتیک و ترد است. بینش و همکاران [۱۸]، تحولات ریزساختاری و خواص مکانیکی اتصال TLP ایجاد شده با استفاده از ورقه نازک آمورف MBF-20 در سوپرآلیاژ IN-738LC را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی‌های ریزساختاری، نشان داد که فازهای یوتکتیک تشکیل شده در ناحیه انجماد غیرهم‌دما، ذرات فازهای ثانویه بورایدی غنی از نیکل و کروم و سیلیسید نیکل هستند و رسوبات ریز سیلیسید نیکل، در اثر تحول جامد، در حین سرد شدن، در زمینه محلول جامد گاما، رسوب می‌کنند.

مینگ^۱ و همکاران [۱۹]، فرآیند انجماد هم‌دما برای اتصال Mar-M247 که یک سوپرآلیاژ پایه نیکل است را به روش TLP، مورد بررسی قرار دادند. نتایج، نشان داد که بالاترین استحکام، ۴۴۳ مگاپاسکال، در شرایط عملیات حرارتی دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴۰ دقیقه، بدست آمده است. در این حالت، انجماد هم‌دما، به‌طور کامل، صورت پذیرفته است. در مناطق غنی از بوراید، استحکام و سختی، کاهش پیدا کرده و ماده، ترد شده است. در ضمن، عملیات حرارتی، جهت بهبود خواص مکانیکی، پیشنهاد شده است. عباسی خزایی^۲ و همکاران [۲۰]، تأثیر زمان و درجه حرارت همگن‌سازی را بر خواص مکانیکی و ریزساختار اتصال غیر مشابه IN-738 و FSX 414 با لایه واسط MBF-80، مورد بررسی قرار دادند. نتایج، نشان داد که بعد از عملیات حرارتی در ۱۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت، فازهای نامطلوب در اتصال، از بین رفتند. در ماده FSX 414، در این دما، تبلور مجدد، مشاهده شد. در این درجه حرارت، مرزدانه‌ها، ذوب شده و رسوبات درشت، بوجود آمد. نتایج حاصل از آزمون استحکام برشی، نشان داد که استحکام برشی اتصال، به‌وسیله دوقلویی که بعد از همگن‌سازی در ۱۲۰۰ درجه سلسیوس بوجود آمده، افزایش یافته است [۲۰].

هدف اصلی این تحقیق، توسعه روش اتصال فاز مایع گذرا، جهت اتصال سوپرآلیاژ پایه نیکلی نایمونیک ۷۵ است؛ چرا که تاکنون، گزارشی مبنی بر استفاده از این فرایند، جهت اتصال فلز نایمونیک ۷۵، وجود ندارد. ضمن آن‌که تمرکز این تحقیق، روی بررسی و ارزیابی مکانیزم حاکم بر ریزساختار فرآیند اتصال فاز مایع گذرا است. همچنین، در این تحقیق، اهدافی نظیر مطالعه نفوذ عناصر کاهنده نقطه ذوب بر کیفیت اتصال، بررسی میزان استحکام کششی برشی اتصال و بررسی رفتار شکست اتصالات ایجاد شده، دنبال می‌شود.

جهت بررسی دقیق ریزساختار و تغییرات فازی ایجاد شده در منطقه اتصال، از آنالیز پراش پرتو ایکس، استفاده شد. یکی از مهم‌ترین اهداف این مقاله، توسعه روش آنالیز پراش پرتو ایکس، در مشخصه‌یابی و بررسی ریزساختاری اتصالات ایجاد شده به‌روش فاز مایع گذرا است.

¹ Ming

² Abbasi-Khazaei

۲- روش تحقیق

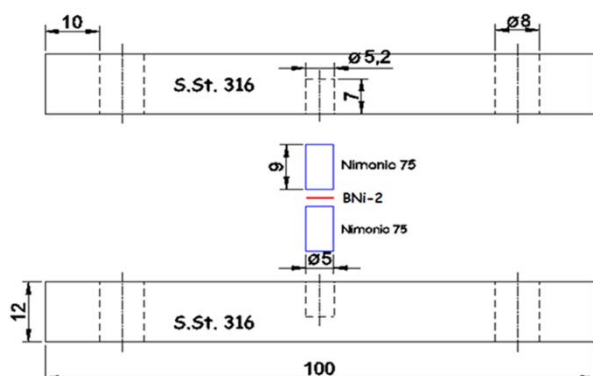
فلز پایه مورد استفاده در این پژوهش، آلیاژ پایه نیکل، با نام تجاری نایمونیک ۷۵ (UNS N.06075/W.Nr. 2.4951) است که دارای نسبت کروم به نیکل، ۲۰ به ۸۰ بوده و حاوی عناصر افزودنی تیتانیوم و کربن، به صورت کنترل شده است. اغلب از این آلیاژ، جهت تولید ورق، برای جاهایی که کار در

درجه حرارت‌های بالا و نیاز به مقاومت به اکسایش و پوسته-شدن با استحکامی متوسط باشد، استفاده می‌شود [۲۱]. در جدول ۱، ترکیب شیمیایی عناصر، برای آلیاژ نایمونیک ۷۵، بر حسب درصد وزنی، ارائه شده است. لازم به ذکر است که نتایج مندرج در این جدول، بر اساس داده‌های حاصل از آنالیز طیف‌سنجی نشر نوری است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فلز پایه و لایه واسط

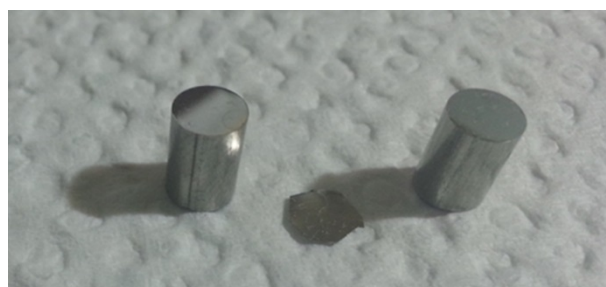
عناصر	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Si	Ti	B	Ni
نایمونیک ۷۵	۰/۰۸	۱۸/۸	۰/۰۳	۲/۵۵	۰/۰۲	۰/۱	۰/۴۲	-	مابقی
لایه واسط	۰/۰۵	۷	-	۲/۸	-	۴/۳	۰/۰۵	۳/۲	مابقی

به منظور بررسی هر چه دقیق‌تر نواحی مختلف، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱، استفاده شد. نمونه‌ها، جهت متالوگرافی (آماده‌سازی نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM E3-17) و مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی، با محلول کالینگ^۲، اچ شدند.



شکل ۲. تصویر و ابعاد نگهدارنده استفاده شده در این پژوهش

لایه واسط، در بین نمونه‌های آماده شده، قرار داده شد و به منظور اتصال‌دهی قطعات و نگهداری صحیح قطعات در کوره، از نگهدارنده‌های طراحی شده مناسب این کار، استفاده شد. نگهدارنده‌ها، مطابق شکل ۲، از جنس فولاد زنگ‌نزن آستینیتی AISI 316L، طراحی شد که پس از قرارگیری قطعات، درون آن، با پیچ و مهره زنگ‌نزن، بسته می‌شود. دلیل انتخاب فولاد AISI 316L، در ساخت نگهدارنده قطعات، مقاومت به اکسایش و عدم پیچیدگی در درجه حرارت بالا است. فرایند اتصال فاز مایع گذرا در کوره خلأ دما بالا، تحت اتمسفر خلأ و با فشار خلأ 10^{-5} تور و در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، به مدت ۶۰ دقیقه، انجام شد. نرخ گرمایش متوسط کوره خلأ مورد استفاده، ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، تنظیم شد. کوره، پس از اتمام زمان نگهداری قطعات در دمای مورد نظر، خاموش شد و قطعات، به آرامی، درون کوره، تا دمای محیط، سرد شدند.



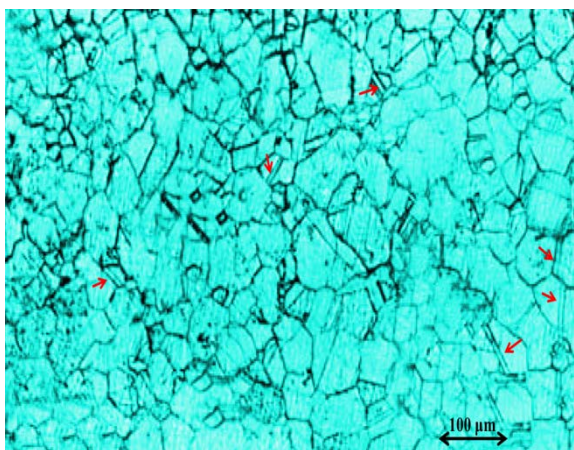
شکل ۱. نمونه‌های آماده شده جهت انجام آزمایش به همراه لایه

واسط آمورف BNi-2

¹ FEG-SEM

² Kalling

حالت نومارسکی^۱، نشان داده شده است. همانگونه که مشخص است، فلز پایه، آستنیت آنیل شده تک فاز است که در آن، دوقلوهای حرارتی نیز، قابل مشاهده است. ریزساختارهای بدست آمده در شکل ۵، نشان داده شده است. ریزساختار کامل اتصال، شامل یک فاز محلول جامد است. هنگامی که در فرایند اتصال، انجماد هم‌دمای اتفاق نیافتد، در مرکز اتصال، فاز یوتکتیک، مشاهده می‌شود. مرکز اتصال، با L، نشان داده شده است. فاز یوتکتیک مرکز اتصال، توسط منطقه انجماد هم‌دمای احاطه شده است که در این منطقه، محلول جامد، مابقی ناحیه اتصال را در بر می‌گیرد.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار اولیه فلز پایه آلیاژ نایمونیک ۷۵

در هر دو ناحیه اتصال، انجماد هم‌دمای کامل و غیرکامل رسوب، مشاهده می‌شود که این رسوب، به صورت کروی و سوزنی است و با P، نشان داده شده است. ناحیه دور از اتصال که تحت تأثیر اتصال قرار نگرفته، مربوط به فلز پایه است که با B، نشان داده شده است. پهنای انحلال، در تصویر، با پیکان، نشان داده شده است. در مجموعه تصاویر نشان داده شده در شکل ۶، ریزساختار اتصال، در دمای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، برای مدت ۶۰ دقیقه، نشان داده شده است. نواحی مختلف اتصال که شامل نواحی انجماد هم‌دمای انجماد غیرهم‌دمای و ناحیه متأثر از نفوذ است، در هر یک از تصاویر، نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر SEM شکل ۶ که مربوط به درجه حرارت‌های مختلف است، به خوبی مشاهده می‌شود که با افزایش درجه حرارت اتصال، نفوذ عناصر کاهنده

ترکیب شیمیایی این محلول، به صورت ۵ گرم دی کلرید مس به همراه ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک و ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول است. تا اثر دمای اتصال، روی ریزساختار، مورد بررسی قرار گیرد. جهت بررسی استحکام کششی برشی اتصالات، از استاندارد ASTM D1002، استفاده شد. سرعت کشش قطعه، ۱/۳ میلی‌متر بر دقیقه است. برای این منظور، نگهدارنده‌ای از جنس فولاد کم‌آلیاژ ۴۱۴۰، طراحی و مورد استفاده قرار گرفت. این نگهدارنده، در شکل ۳، نشان داده شده است.



شکل ۳. تصویر نگهدارنده نمونه‌های کشش جهت انجام آزمون کشش برشی

هدف از این آزمون‌ها، تعیین تأثیر درجه حرارت اتصال، بر تحولات فازی، تغییرات ریزساختاری، رفتار شکست و کیفیت اتصال فاز مایع گذرای بوجود آمده سوپرآلیاژ نایمونیک ۷۵ بوده است. در این آزمایش‌ها، هدف، بدست آوردن درجه حرارتی بود که نتیجه آن، تولید اتصالی باشد که به صورت کامل، در آن، انجماد هم‌دمای رخ دهد. نمونه‌ها، به صورت اتصال لب به لب، در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، به مدت زمان ۶۰ دقیقه نگه داشته شدند.

۳- نتایج و بحث

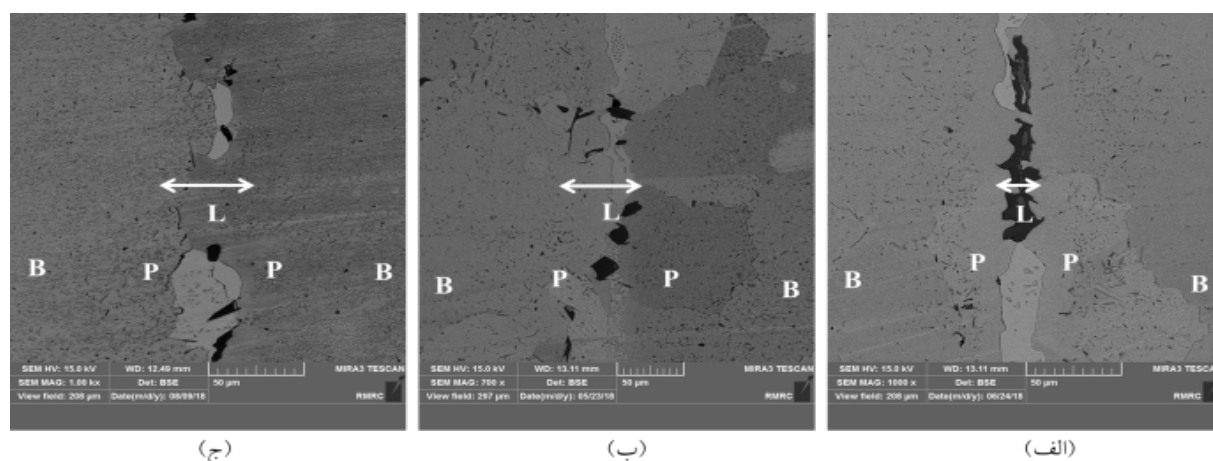
در شکل ۴، تصویر حاصل از میکروسکوپ نوری در

¹ Nomarski

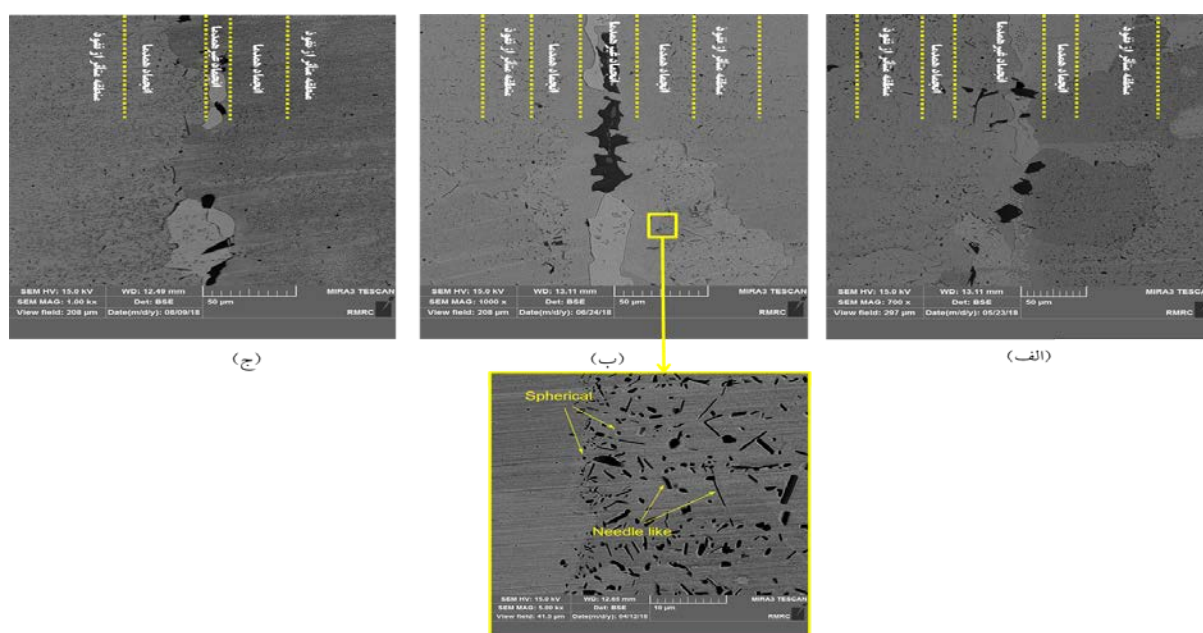
نقطه ذوب، شامل بور و سیلیسیم، به داخل فلز پایه نایمونیک ۷۵، افزایش یافته و موجب شده است که مذاب باقی مانده در درز اتصال، پس از تکمیل انجماد، قسمت‌های قابل توجهی از حجم ترکیبات یوتکتیکی خود را از دست داده و بر پهنای ناحیه انجماد هم‌دم، افزوده شود.

مشاهده می‌شود که با رسیدن به دمای اتصال ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، ترکیبات یوتکتیکی در ناحیه درز اتصال، به حداقل میزان خود رسیده و این ناحیه، در شرایط نزدیک به انجماد هم‌دمای کامل، منجمد شده است. با توجه به شکل ۶ قسمت (ج)، می‌توان به این نتیجه رسید که در دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، انجماد هم‌دم، اتفاق می‌افتد ولی برای این‌که

ساختار همگن شود و ترکیبات بورایدی در ناحیه متأثر از نفوذ نیز مشاهده نگردد، لازم است نمونه در این دما، به مدت زمان-های بالاتری قرار داده شود تا ساختاری همگن‌تر، بوجود آید. ساختار یوتکتیک خط مرکزی، در نتیجه انجماد مذاب باقیمانده در اتصال، به‌هنگام سرد کردن قطعه تا دمای اتاق، شکل می‌گیرد. در شکل ۵، یوتکتیک خط مرکزی که با L، نشان داده شده است، در مرکز ریزساختار اتصال، یافت می‌شود. مشاهده می‌شود پهنای مذاب باقیمانده در اتصال، با افزایش دمای نگهداری در درجه حرارت اتصال، کاهش می‌یابد.



شکل ۵. انواع ریزساختار اتصال فاز مایع گذرا آلیاژ نایمونیک ۷۵ در درجه حرارت‌های (الف) ۱۰۵۰، (ب) ۱۱۰۰ و (ج) ۱۱۵۰ درجه سلسیوس



شکل ۶. نواحی مختلف شامل منطقه انجماد غیرهم‌دم، انجماد هم‌دم و ناحیه متأثر از نفوذ در اتصال فاز مایع گذرا آلیاژ نایمونیک ۷۵ در درجه حرارت‌های (الف) ۱۰۵۰، (ب) ۱۱۰۰ و (ج) ۱۱۵۰ درجه سلسیوس

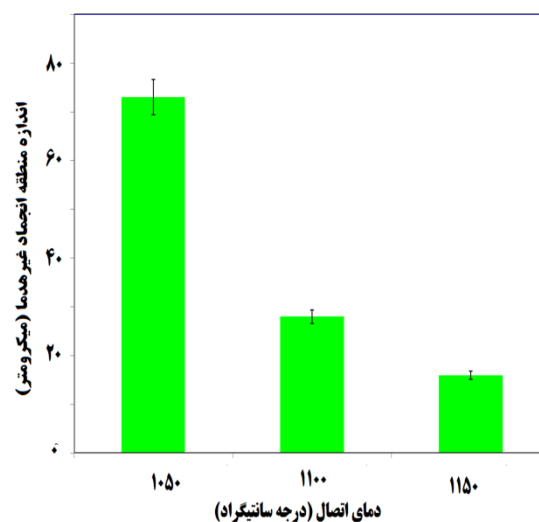
از ۶۰ دقیقه نگهداری اتصال در این دما، انجماد هم‌دما صورت می‌گیرد؛ چرا که نرخ نفوذ عناصر کاهنده نقطه ذوب، بالاتر است.

آنالیز EDS، به‌منظور بررسی و تعیین فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف اتصال و تعیین مسیر انجماد، روی نمونه‌های مختلف اتصال داده شده در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، انجام شد. نتایج EDS مذاب باقی‌مانده در ساختار انجماد، دو نوع فاز یوتکتیک را مشخص می‌کند: فاز غنی از نیکل و فاز غنی از کروم؛ آنچه که از ریزساختار مشخص است، فاز غنی از نیکل، درصد بزرگی از ساختار را به خود اختصاص داده و به‌صورت پیوسته و زنجیره‌ای، در طول اتصال، وجود دارد و فاز غنی از کروم، به‌صورت جزایر جدا از هم، در ساختار مشاهده می‌شود. آنالیز EDS نقطه‌ای این فازها، وجود غلظت بور را در این فازها، مشخص می‌کند. با استفاده از EDS، می‌توان نواحی پرکروم را در فاز یوتکتیک خط مرکزی که مطابق با بوراید کروم است، مشخص کرد.

شکل‌های ۸ تا ۱۰، نواحی پرکروم ریزساختار بوجود آمده در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد؛ در ضمن، وجود بور در هر دو فاز یوتکتیک، توسط این شکل‌ها، نشان داده شده است. بررسی‌های مشابهی که توسط اوساسا^۱ و همکاران [۲۵] صورت گرفته، رفتار انجمادی مذاب باقیمانده در اتصال TLP فلز پایه نیکل خالص را با استفاده از فلز پرکننده Ni-Cr-B، مشخص کرده است. او نشان داد که در درجه حرارت ۱۱۰۰ درجه سلسیوس، فاز محلول جامد غنی از نیکل، به‌وسیله انجماد هم‌دما، شکل گرفته است. به محض سردکردن تا ۱۰۴۲ درجه سلسیوس، واکنش یوتکتیک محلول جامد نیکل و Ni_3B ، بوجود آمد.

در دمای ۹۹۷ درجه سلسیوس، واکنش یوتکتیک، باعث بوجود آمدن محلول جامد نیکل، Ni_3B و CrB شد. از آنجاکه این فازها، نقطه ذوب پایین‌تر از فلز پایه دارند، وجود فازهای یوتکتیک، می‌تواند تاثیر زیان‌آوری در این دمای کاری مورد استفاده داشته باشد. به‌علاوه، این فازها، تردند و در طول اتصال، به‌صورت پیوسته‌ای، قرار دارند و باعث تضعیف خواص مکانیکی می‌شوند. در تصویر نشان داده شده در شکل

نمودار نشان داده شده در شکل ۷، اثر زمان اتصال را بر ضخامت انجماد غیرهم‌دما، در دماهای مختلف، نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ضخامت انجماد غیرهم‌دما، با افزایش دمای اتصال، کاهش می‌یابد؛ چرا که عنصر بور، به‌عنوان مهم‌ترین عنصر کاهنده نقطه ذوب، به داخل فلز پایه، نفوذ می‌کند. وجود ارتباط خطی بین پهنای ناحیه انجماد غیرهم‌دما و دمای اتصال فاز مایع گذرا، در تحقیقات مختلف، به اثبات رسیده است؛ در این راستا، می‌توان به پژوهش عبدالوند و همکاران [۲۲] روی اتصال فولاد زنگ‌نزن دو فاز به فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴، پژوهش خاکیان و همکاران [۲۳] روی اتصال IN 738LC به نایمونیک ۷۵ و پژوهش یان و همکاران [۲۴] روی اتصال فولاد زنگ‌نزن دوفازی با لایه واسط پایه نیکلی، اشاره نمود.

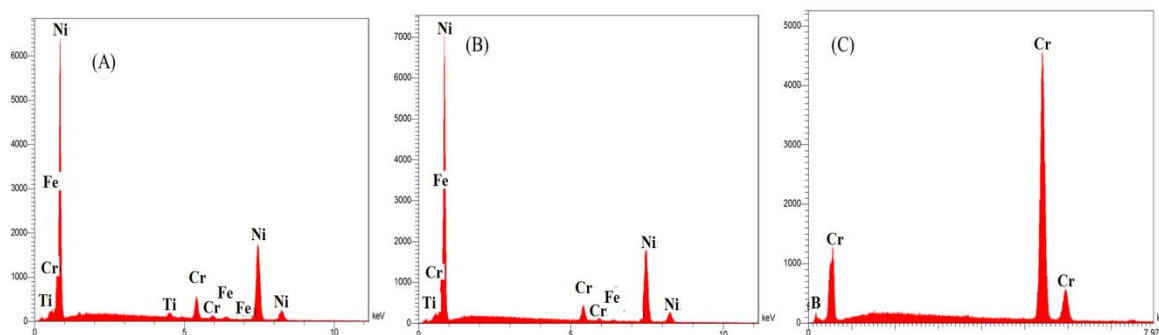
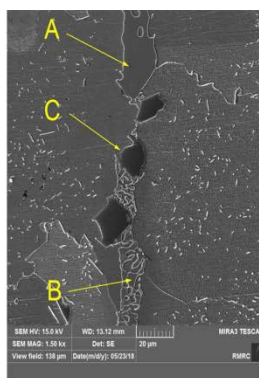


شکل ۷. تغییرات اندازه منطقه انجماد غیرهم‌دما در دماهای مختلف اتصال در مدت ۶۰ دقیقه

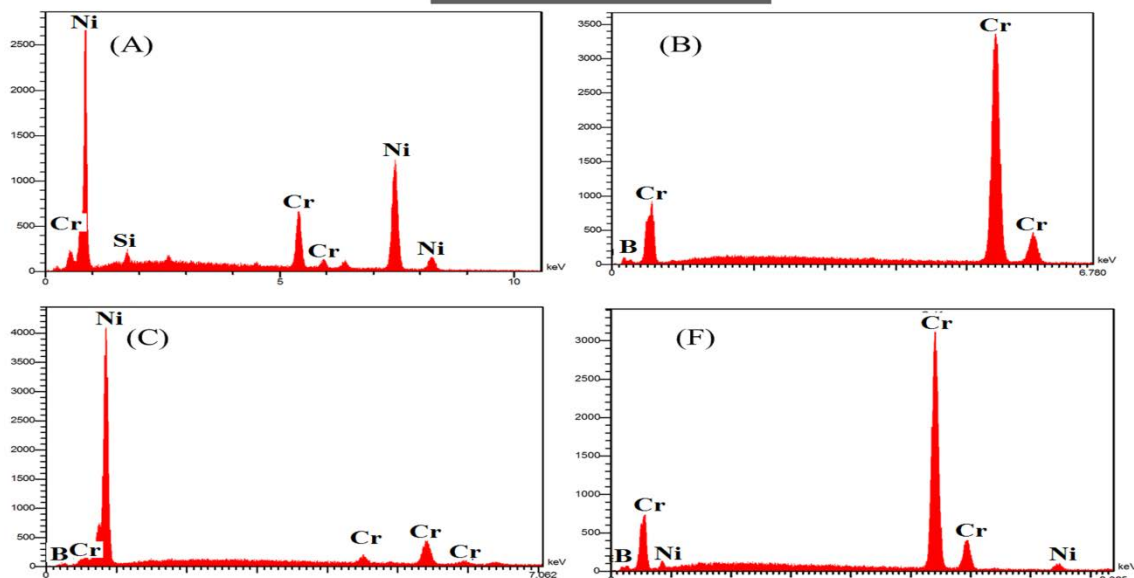
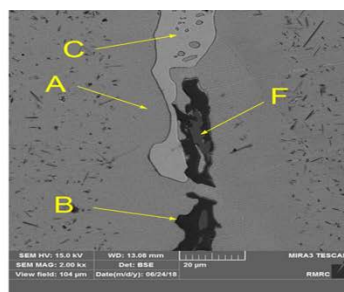
در اتصال بوجودآمده در دمای ۱۰۵۰ درجه سلسیوس که پایین‌ترین دمای اتصال است، نرخ نفوذ عناصر کاهنده نقطه ذوب، آهسته‌تر است. اتصال، در پایان ۶۰ دقیقه انجام فرایند، هنوز شامل ساختار یوتکتیک خط مرکزی با پهنای اندکی باریک‌تر از اتصال در مدت زمان‌های کوتاه‌تر است. در اتصالاتی که در درجه حرارت بالاتری انجام شده، نرخ انجماد هم‌دمای بیشتری، مشاهده می‌شود که باعث می‌شود زمان تکمیل انجام اتصال، کاهش یابد. برای مثال، در اتصالی که در دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شده، به‌طور تقریبی، بعد

نیز، در آن، وجود دارد. لذا، می توان ادعا نمود که این قسمت، نشان دهنده فازهای بورایدی غنی از کروم است.

۸، همان گونه که ملاحظه می شود، قسمت تیره رنگ (نقطه C)، فاز غنی از کروم است که عنصر کاهنده نقطه ذوب، یعنی بور



شکل ۸. آنالیز EDS فاز یوتکتیک خط مرکزی در اتصالی که در درجه حرارت ۱۰۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شده است

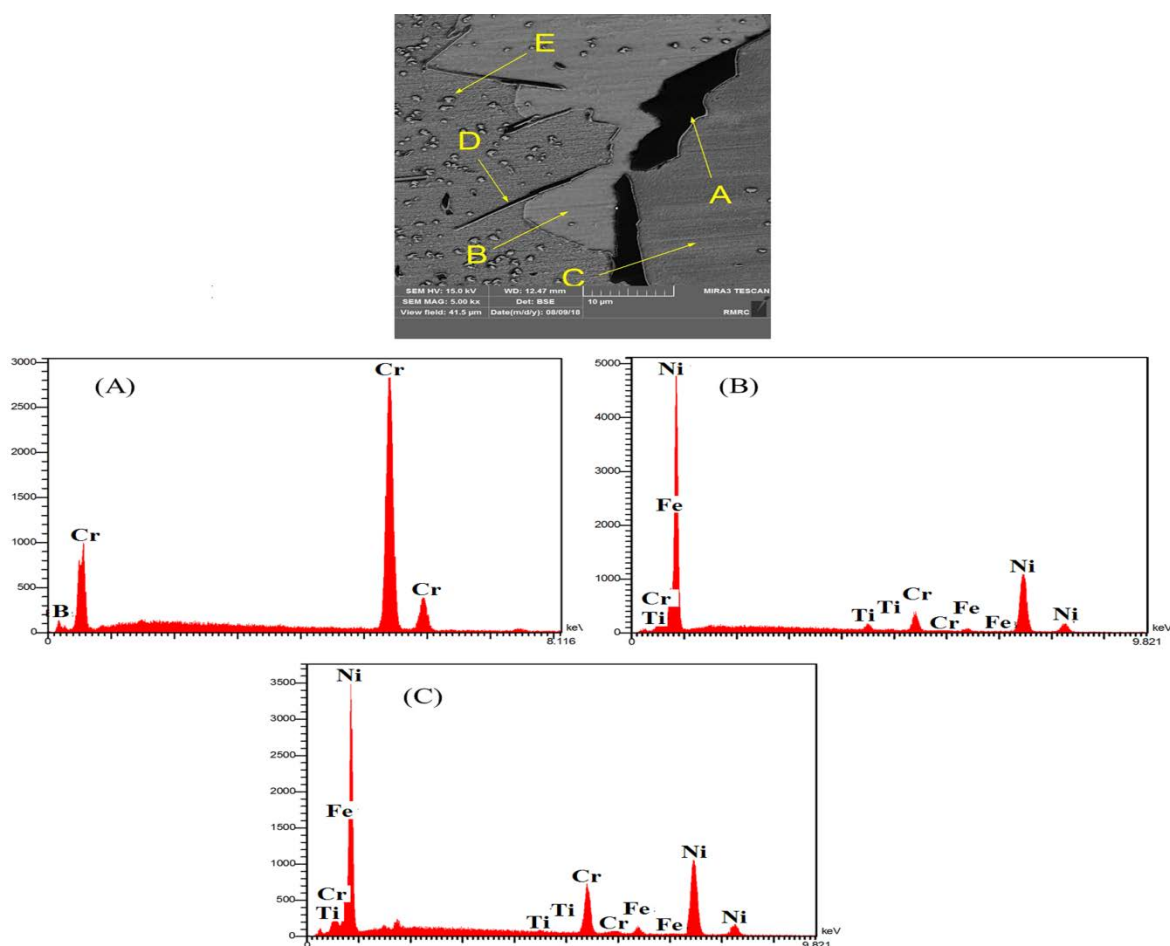


شکل ۹. نتایج آنالیز EDS فاز یوتکتیک خط مرکزی در اتصالی که در درجه حرارت ۱۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شده است

واسط مذاب است و به سمت خط مرکزی اتصال، توسعه می‌یابد. گسترش انجماد هم‌دما، با کاهش مقدار فاز مذاب و سپس حرکت فصل مشترک جامد/مذاب، به سمت خط مرکز اتصال، اتفاق می‌افتد. از آنجایی که فصل مشترک جامد و مذاب، در هنگام انجماد هم‌دما، به هیچ وجه، مواجهه با فازهای تبرید نمی‌شود، جدایش غیرتعادلی عناصر حل شده و فازهای ثانویه، نمی‌تواند اتفاق بیافتد و شکل بگیرد. بنابراین، ریزساختار انجماد هم‌دما، به صورت انحلال جامد تک فاز است.

آنالیز ناحیه انجماد هم‌دما (نقاط B و C در شکل ۱۰)، افزایش میزان عنصر Ti را نشان می‌دهد که از فلز پایه، به ناحیه اتصال، نفوذ صورت گرفته است و این امر، انحلال فلز پایه و نفوذ حالت جامد عناصر آلیاژی را تأیید می‌کند.

انحلال فلز پایه، به طور پیوسته، تا جایی که تعادل ترمودینامیکی بین مذاب و فلز پایه اتفاق بیافتد، انجام می‌گیرد. نفوذ عناصر آلیاژی، بین فلز پایه و مذاب، سبب افزایش دمای ذوب تعادلی می‌گردد. هنگامی که دمای ذوب تعادلی مذاب، به دمای اتصال برسد، انجماد هم‌دما، شروع می‌شود. شروع انجماد، به شکل محلول جامد γ ، از فصل مشترک فلز پایه و لایه



شکل ۱۰. نتایج آنالیز EDS فاز یوتکتیک خط مرکزی در اتصالی که در درجه حرارت ۱۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شده است

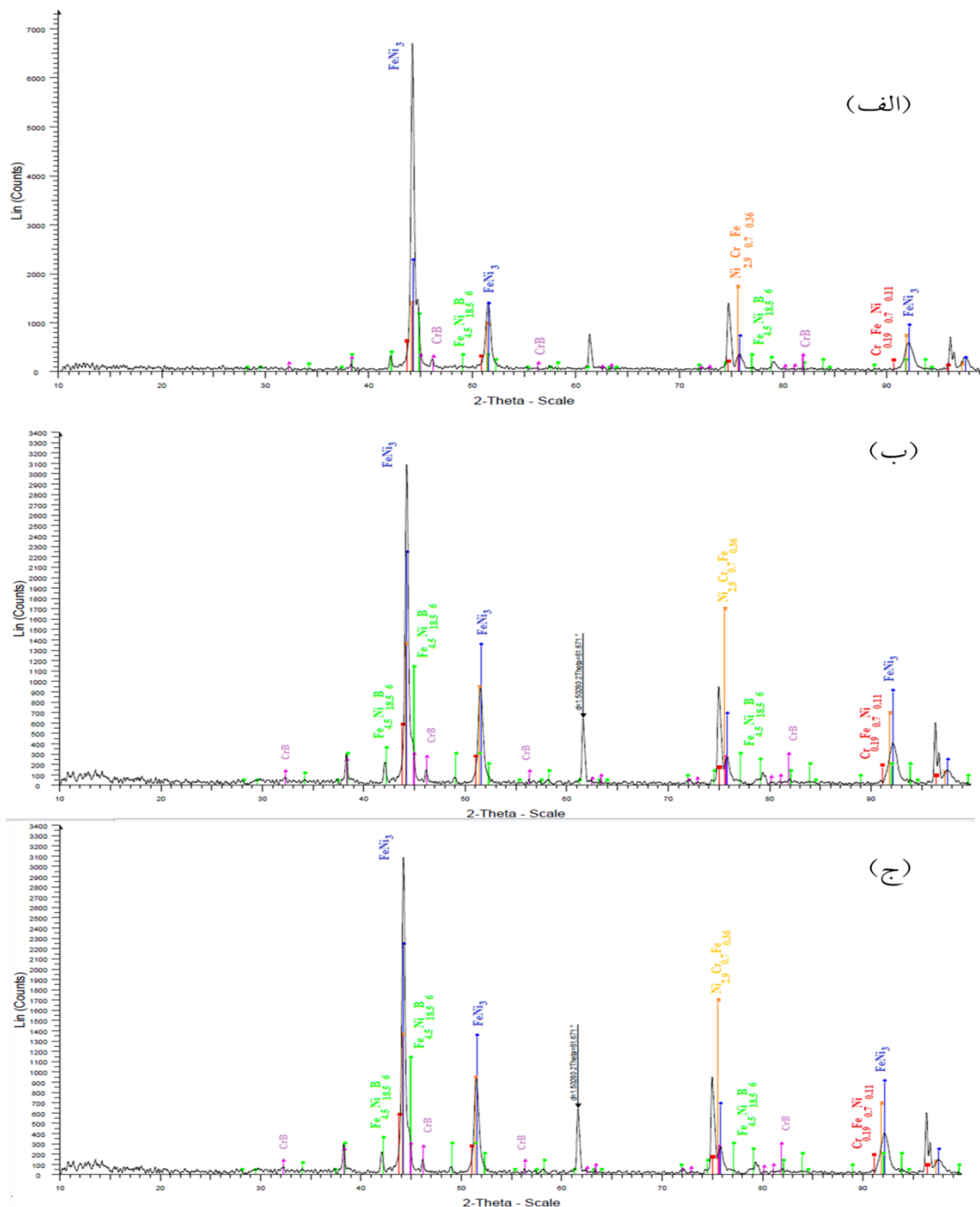
۱۱۲۰ درجه سلسیوس)، سبب می‌شود ضریب پخش بور، کمتر از ۱ گردد ($K < 1$) و تمایل عنصر بور به باقیماندن در مذاب، افزایش یابد. این موضوع، دلیل عمده پس زده شدن بور، به داخل مذاب باقیمانده است.

شکل ۱۱، آنالیز XRD اتصال نایمونیک ۷۵، در دمای

این گونه گزارش شده است که با کاهش دما، دندریت‌های γ -Ni اولیه، از فصل مشترک جامد/مذاب، رشد می‌کنند. رشد دندریت‌ها در مذاب، باعث پس زده شدن بور، به داخل مذاب می‌گردد که این اتفاق، به همراه حلالیت بسیار کم بور در نیکل (۰/۳ درصد اتمی در محدوده دمایی ۱۰۶۰ تا

کاهش یافته‌اند به طوری که در دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، ترکیبات بین فلزی مشاهده نمی‌شود و این، حاکی است که با افزایش دما، انجماد هم‌دما و همگن‌سازی، اتفاق افتاده است.

۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، در مدت زمان ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در آنالیز مشاهده می‌شود، ترکیبات بین فلزی غنی از نیکل و غنی از کروم، با افزایش دما،



شکل ۱۱. آنالیز پراش پرتو ایکس از ناحیه اتصال فاز مایع گذرا آلیاژ نایمونیک ۷۵ در دماهای (الف) ۱۰۵۰، (ب) ۱۱۰۰ و (ج) ۱۱۵۰ درجه سلسیوس

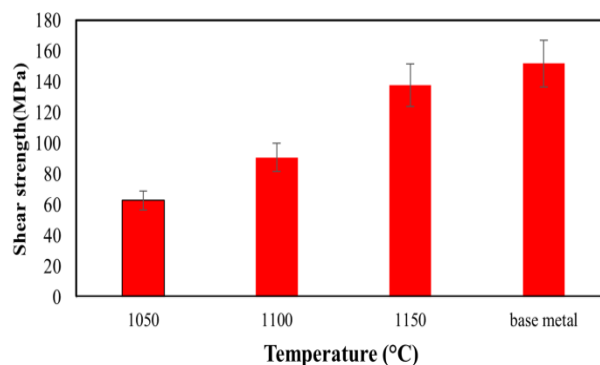
اتصال نایمونیک ۷۵ با لایه واسط BNi-2 در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه (شکل ۱۱ (ب))، نشان‌دهنده آن است که در این اتصال، ترکیبات بورایدی، از جمله CrB، تشکیل شده است. آنالیز XRD مربوط به اتصال نایمونیک ۷۵

با دقت در آنالیز XRD (شکل ۱۱ (الف))، در اتصال نایمونیک ۷۵ با لایه واسط BNi-2، در دمای ۱۰۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه، ترکیبات بورایدی، از جمله CrB و $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{18.5}\text{B}_6$ ، مشاهده می‌گردد. آنالیز XRD مربوط به

برشی فلز پایه، برابر با ۱۵۲ مگاپاسکال بدست آمده است، می‌توان نتیجه گرفت که بالاترین استحکام کششی برشی اتصال، هنگامی که زمان، ثابت نگه داشته شود و دما، افزایش یابد، حدود ۹۱ درصد استحکام کششی برشی فلز پایه بدست خواهد آمد. همان‌گونه که توضیح داده شد، با افزایش دمای اتصال‌دهی در زمان ثابت، انتظار می‌رود که نفوذ عناصر کاهنده نقطه ذوب، به درون فلز پایه، بیشتر شود و تشکیل انجماد هم-دما، اتفاق بیفتد که این امر، باعث کاهش حجم ترکیبات یوتکتیکی و بین‌فلزی، در مرکز اتصال می‌شود. نتیجه، آن است که در نمونه‌هایی که انجماد هم‌دما، به‌صورت کامل صورت گرفته و یا میزان انجماد هم‌دما، بیشتر است، استحکام کششی برشی بیشتری، حاصل گردد.

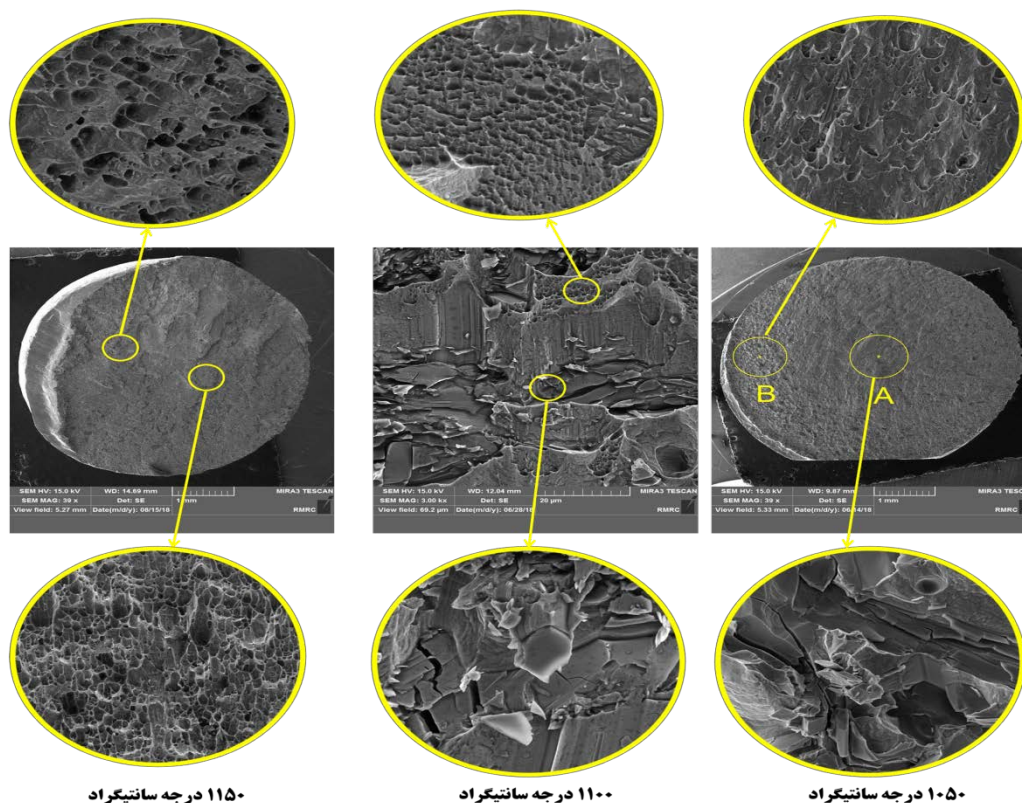
تصاویر موجود در شکل ۱۳، سطح مقطع شکست اتصالات در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، وجود حفرات و کشیدگی دانه‌ها، در اتصال ایجادشده در دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، نشان از شکست نرم دارد. این بدان معناست که ساختارهای ترد، در این دما، از بین رفته و ترکی، مشاهده نشده است که شکست ترد، اتفاق بیفتد.

با لایه واسط BNi-2 در دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه (شکل ۱۱ ج)، بیان‌گر آن است که در این اتصال، هیچ‌گونه ترکیبات بوراید دیگری وجود ندارد که نشان از تکمیل تقریبی انجماد هم‌دما است.



شکل ۱۲. استحکام کششی برشی نمونه‌های اتصال در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس در زمان ۶۰ دقیقه

در نمودار شکل ۱۲، استحکام کششی برشی در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس در زمان ثابت ۶۰ دقیقه، نشان داده شده است. استحکام کششی برشی، به‌ترتیب در دمای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، برابر با ۶۳، ۹۱ و ۱۳۸ مگاپاسکال، بدست آمد. با توجه به اینکه استحکام کششی



شکل ۱۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست اتصالات فاز مایع گذرا در دماهای مختلف به مدت ۶۰ دقیقه

۴- نتیجه گیری

نویسندگان این مقاله از مدیریت امور پژوهشی دانشگاه

اراک به واسطه حمایت‌های مالی برای انجام این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. Chaturvedi M. C., Richards N., *Repair and overhaul of hot end gas turbine components*, Montreal, Quebec, (2002).
2. Lin, T. -S., Li, H. -X., He, P., Yang, X., Huang, Y. -D., Li, L., Han, L., "Effect of bonding parameters on microstructures and properties during TLP bonding of Ni-based super alloy", *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*, Vol. 22, No. 9, (2012), 2112-2117. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61436-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61436-2)
3. Bakhtiari, R., Ekrami, A., "Transient liquid phase bonding of FSX-414 superalloy at the standard heat treatment condition", *Materials Characterization*, Vol. 66, (2012), 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.02.002>
4. Zhang, B., Sheng, G., Jiao, Y., Gao, Z., Gong, X., Fan, H., Zhong, J., "Precipitation and evolution of boride in diffusion affected zone of TLP joint of Mar-M247 superalloy", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol. 695, (2017), 3202-3210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.306>
5. Zhang, G., Zhang, J., Pei, Y., Li, S., Chai, D., "Joining of Al₂O₃/Al composites by transient liquid phase (TLP) bonding and a novel process of active-transient liquid phase (A-TLP) bonding", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 488, No. 1, (2008), 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.084>
6. Huang, J., Dong, Y., Wan, Y., Zhao, X., Zhang, H., "Investigation on reactive diffusion bonding of SiCp/6063 MMC by using mixed powders as interlayers", *Journal of Materials Processing and Technology*, Vol. 190, No. 1, (2007), 312-316. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.02.028>
7. Roh, S., Lee, C., Rhee, B., "Effects of austenite regeneration heat treatment on the TLP bonding of duplex stainless steel UNS S32750 using Fe-B-Si insert metal", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 207, (2018), 402-411. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.019>
8. Arafat, M. A., Medraj, M., Turner, D. P., Bocher, P., "Effect of alloying elements on the isothermal solidification during TLP bonding of SS 410 and SS 321 using a BNi-2 interlayer", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 106, No. 1, (2007), 109-119. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.049>
9. Khazaei, B. A., Asghari, G., Bakhtiari, R., "TLP bonding of dissimilar FSX-414/IN738 system with MBF80 interlayer: Prediction of solid/liquid interface location", *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*, Vol. 24, No. 4, (2014), 996-1003. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63154-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63154-X)
10. Zhang, L. X., Chang, Q., Sun, Z., Xue, Q., Feng, J. C., "Effects of boron and silicon on microstructural evolution and mechanical properties of transient liquid phase bonded GH3039/ IC10 joints", *Journal of Manufacturing Process*, Vol. 38, (2019), 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.01.016>
11. Amirkhani, A., Beidokhti, B., Shirvani, K., Rahimpour, M. R., "Two-step heating transient liquid phase bonding of Inconel 738LC", *Journal of Materials Processing and Technology*, Vol. 266, (2019) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.10.008>
12. Vazirian, S., Farzadi, A., "Dissimilar transient liquid phase bonding of Ti-6Al-4V and Co-Cr-Mo biomaterials using a Cu interlayer: Microstructure and mechanical properties", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol. 105, (2020), 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154510>
13. Xu, Z., Li, Z., Peng, L., Yan, J., "Ultra-rapid transient liquid phase bonding of Mg alloys within 1 s in air by ultrasonic assistance", *Materials and Design*, Vol. 161, (2019) 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.015>
14. Cook, G., Sorensen, C., "Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, (2011), 5305-5323. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5561-1>

اتصال غیرمشابه سوپرآلیاژ پایه نیکل نایمونیک ۷۵، با استفاده از فرایند فاز مایع گذرا و لایه میانی BNi-2، در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، با موفقیت انجام شد و نتایج زیر به دست آمد:

- در مقایسه مراحل انجام گرفته، مشاهده شد که با افزایش دما، نفوذ عناصر کاهنده نقطه ذوب، به درون فلز پایه، بیشتر شده و در نتیجه ترکیبات یوتکتیکی، بین‌فلزی و رسوبات کمتری، در درز اتصال، مشاهده گردید و ناحیه انجماد غیرهم‌دما، کاهش یافت.

- افزایش دما، باعث می‌شود پهنای ناحیه متأثر از نفوذ، به دلیل نفوذ عناصر کاهنده نقطه ذوب، افزایش یابد؛ اما وقتی که دما به ۱۱۵۰ درجه سلسیوس می‌رسد، به علت انحلال بور و همگن شدن ساختار، ناحیه متأثر از نفوذ، از بین می‌رود.

- نتایج EDS از نواحی مختلف اتصال، نشان داد که ناحیه انجماد غیرهم‌دما، دارای ترکیبات بورایدی غنی از کروم و غنی از نیکل است. نواحی غنی از بوراید کروم تیره و غنی از بوراید نیکل، روشن است.

- بیشترین میزان استحکام کششی برشی، مربوط به دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس، بدست آمد.

- در زمان اتصال‌دهی ثابت، با افزایش دما، استحکام کششی برشی، افزایش یافت. در این حالت، کاهش ترکیبات یوتکتیک و انجام انجماد هم‌دما، باعث این افزایش شد. بیشترین استحکام کششی برشی، در زمان ثابت، با افزایش دما، نسبت به استحکام کششی برشی فلز پایه، ۹ درصد کاهش نشان می‌دهد.

بررسی شکست نگاری اتصالات در دماهای مختلف، نشان می‌دهد که با افزایش دمای اتصال، نوع شکست، از ترد به نیمه ترد و سپس نرم، تغییر می‌یابد. این موضوع، به کاهش ساختار یوتکتیکی و ترکیبات ترد بین‌فلزی، نظیر بورایدها، با افزایش دما، نسبت داده شد.

۵- سپاسگزاری

- microstructure and mechanical properties", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 651, (2016), 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.087>
21. Harris, K., Erickson, G., Schwer, R., "MAR M 247 derivations - CM 247 LC DS alloy and CMSX single crystal alloys: Properties & performance", *Superalloys*, Vol. 27, (1984), 12-24. https://doi.org/10.7449/1984/Superalloys_1984_221_230
22. Abdolvand, R., Atapour, M., Shamanian, M., Allafchian, A., "The effect of bonding time on the microstructure and mechanical properties of transient liquid phase bonding between SAF 2507 and AISI 304", *Journal of Manufacturing Process*, Vol. 25, (2017), 172-180. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.013>
23. Khakian, M., Nategh, S., Mirdamadi, S., "Microstructural evolution during the transient liquid-phase bonding of dissimilar nickel-based superalloys of IN738LC and NIMONIC 75", *Materials and Tehnology*, Vol. 50, (2016) 365-371. <https://doi.org/10.17222/mit.2015.072>
24. Yuan, X., Kim, M. B., Kang, C. Y., "Microstructural evolution and bonding behavior during transient liquid-phase bonding of a duplex stainless steel using two different Ni-B-based filler materials", *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 42, No. 5, (2011), 1310-1324. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0534-6>
25. Ohsasa, K., Narita, T., Shinmura, T., "Numerical modeling of the transient liquid phase bonding process of Ni using Ni-B-Cr ternary filler metal", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 20, No. 3, (1999), 199-210. <https://doi.org/10.1361/105497199770335721>
15. de Portu, G. Glaeser, A. M., Reynolds, T. B., Takahashi, Y., Boffelli, M., Pezzotti, G., "A comparative assessment of metal-Al₂O₃ joints formed using two distinct transient-liquid-phase-forming interlayers", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, No. 6, (2015), 2467-2479. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8803-1>
16. Nikdin, H., Ekrami, A. A., "Effect of transient liquid phase diffusion bonding on mechanical properties of aisi 304 stainless steel", *Materials Science & Engineering Sharif*, Vol. 23, No. 39, (2007), 5-9. http://sjme.journals.sharif.edu/article_5867.html?lang=en
17. Hadibeyk, S., Beidokhti, B., Sajadi, A., "Investigation of TLP bonded microstructure between Inconel 738 and FSX 414", *Proceedings of 4th International Engineering Materials & Metallurgy Conference*, Tehran, (2015). <http://4.imatconf.cnf.ir/en/>
18. Binesh, B., Jazayeri Gharehbagh, A., Foroghi, A. R., "Microstructure evolution and mechanical properties of TLP bonded joint of IN-738LC superalloy using MBF-20 amorphous foil TT IN-738LC", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, Vol. 35, No. 3, (2016), 123-137. <https://doi.org/10.18869/acadpub.jame.35.3.123>
19. Liu, M., Sheng, G., He, H., Jiao, Y., "Microstructural evolution and mechanical properties of TLP bonded joints of Mar-M247 superalloys with Ni-Cr-Co-W-Ta-B interlayer", *Journal of Materials Processing and Technology*, Vol. 246, (2017), 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.03.021>
20. Abbasi-Khazaei, B., Jahanbakhsh, A., Bakhtiari, R., "TLP bonding of dissimilar FSX-414/IN-738 system with MBF-80 interlayer: The effect of homogenizing treatment on



ارزیابی ریزساختاری و خواص ضدباکتری گرافن اکسید سنتز شده به روش سبز

مژده عزیزی، مهدی کلانتر *

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۲/۱۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۱۰

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۰/۲۴

کلیدواژه‌ها:

گرافن اکسید،

سنتز،

روش سبز،

خواص ضدباکتری

چکیده در این پژوهش، از روشی سریع، سازگار با محیط زیست و کم هزینه، برای تولید انبوه گرافن اکسید استفاده شده است. در این فرایند، گرافن اکسید، از باگاس نیشکر خوزستان (به عنوان ضایعات زراعی)، طی عملیات حرارتی تک مرحله‌ای، در کوره مافلی، در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۵ دقیقه، در محیط اکسایشی، سنتز شد. نتایج حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و پراش پرتو ایکس، تشکیل گرافن اکسید را به خوبی تأیید می‌کند. نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی، نشان می‌دهد که میزان چین‌خوردگی‌های ورق‌های گرافن اکسید، کم، تعداد لایه‌ها، ۵ تا ۶ عدد، اندازه متوسط ضخامت صفحات، ۵ نانومتر و متوسط ابعاد جانبی صفحات، ۵۰۰ نانومتر است. آزمون سمیت این ماده سنتز شده، در غلظت‌های ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر محیط کشت باکتری، روی باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس، سویه گرم منفی اشیریشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا، بررسی شد. نتایج، نشان می‌دهد که گرافن اکسید، در غلظت‌های ۴۰۰ و ۶۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، برای باکتری‌ها، نقش سمی و ضدباکتریایی داشته و میزان رشد باکتری‌ها، پایین است. همچنین، نانورقه‌های گرافن اکسید، اثر ضدباکتری بیشتری نسبت به باکتری گرم مثبت، در مقایسه با باکتری‌های گرم منفی دارند. نتایج آنالیز حرارتی افتراقی روی باگاس نیشکر، در محیط هوا، نشان می‌دهد که شکل‌گیری گرافن اکسید، در محدوده دمایی ۳۵۰ درجه سلسیوس بوده اما در محیط آرگون، این دما بالاتر است. به علاوه، نتایج آنالیز حرارتی انجام شده روی محصول گرافن اکسید سنتز شده در محیط اکسیدی، نشان‌دهنده شروع ناپایداری آن از دمای ۶۰ درجه سلسیوس است.

https://doi.org/10.30501/jamt.2020.221997.1075

URL: http://www.jamt.ir/article_122492.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 51-61

Evaluation of Microstructural and Antibacterial Properties of Graphene Oxide Synthesized by Green Method

Mojdeh Azizi, Mehdi Kalantar *

Materials Engineering Group, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran

Paper History:

Received: 2020-03-02

Revised in revised form: 2020-06-30

Accepted: 2021-01-13

Keywords:

Graphene Oxide,

Synthesis,

Green Method,

Antibacterial Properties

Abstract

In this research, a fast, environmentally friendly, and low-cost method has been used for the synthesis of large-scale production of graphene oxide. In this process, graphene oxide was synthesized via single-step reforming of sugarcane bagasse agricultural waste by oxidation under muffled atmosphere conditions at 350 °C and for 15 minutes. The results of Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction analyses confirm the formation of graphene oxide. The results of scanning electron microscopy and atomic force microscopy studies show that the graphene oxide sheets are with few wrinkles, the number of layers is 5-6 layers, the average size of the plate thickness is 5 nm, and the average lateral dimensions of the plates is 500 nm. The synthesized graphene oxide was evaluated by the toxicity test at concentrations of 200, 400, and 600 µg/ml on Gram-positive bacteria, "Streptococcus iniae", and Gram-negative bacteria,

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، یزد، دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۹۱۳۳۵۱۳۴۱۸، دورنگار:-

پیام نگار: mkalantar@yazd.ac.ir

Please cite this article as: Azizi, M., Kalantar, M., "Evaluation of microstructural and antibacterial properties of graphene oxide synthesized by green method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 51-61. (https://doi.org/10.30501/jamt.2020.221997.1075).



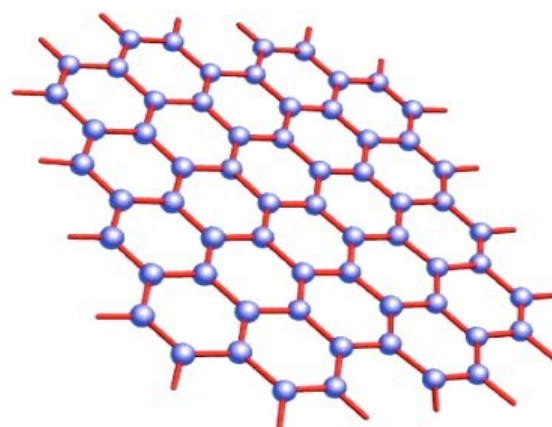
"Escherichia coli" and "Pseudomonas aeruginosa". The results show that graphene oxide at concentrations of 400 and 600 $\mu\text{g} / \text{ml}$ has a toxic and an antibacterial agent for bacteria and it has reduced the growth rate of bacteria. In addition, graphene oxide nanosheets are more toxic to gram-positive bacteria than gram-negative bacteria. The results of differential thermal analysis on sugarcane bagasse show that the formation of graphene oxide in air is at a temperature of 350 °C but it is in argon atmosphere is higher. In addition, the results of the thermal analysis performed on the synthesized graphene oxide in the air atmosphere indicate that its instability begins at 60 °C.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.221997.1075>

URL: http://www.jamt.ir/article_122492.html

۱- مقدمه

گرافن، تک‌لایه‌ای از اتم‌های کربن، با پیوند SP^2 ، به شکل شبکه‌ای لانه‌زنبوری و با ساختار بلوری دو بعدی است که نخستین بار، در سال ۲۰۰۴ میلادی، سنتز شد [۱]. براساس ساختار هندسی منحصر به فرد این ماده، انتظار می‌رود که گرافن، خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی، نظیر مدول یانگ و استحکام شکست بالا، هدایت الکتریکی و گرمایی بالا [۲ و ۳]، سطح ویژه و زیست‌سازگاری بالایی داشته باشد [۴-۷]. این ویژگی‌ها، گرافن را به عنوان ماده‌ای ایده‌آل، در زمینه‌های مختلفی، مانند فیزیک کوانتوم، نانوالکترونیک، انرژی، نانوکامپوزیت‌ها و مواد زیستی، مطرح می‌سازد [۸-۱۲]. گرافن، در قیاس با سایر مواد گرافیتی سه‌بعدی و سایر اشکال هندسی کربن (مثل فولرین^۱ کروی صفر بعدی و یا نانولوله‌های کربنی تک‌بعدی)، از لحاظ ساختاری، تفاوت اساسی دارد؛ زیرا از یک لایه با ساختار پای کونژوگه^۲ متشکل از حلقه ۶ ضلعی، تشکیل شده و به شکل ابرمولکول مسطح آروماتیک، مشاهده می‌شود (شکل ۱) [۱۳].



شکل ۱. ساختار دوبعدی گرافن [۱۳]

گرافن اکسید^۳ (GO)، همان ساختار لایه‌ای گرافیتی را دارد که فاصله بین این لایه‌ها، به مراتب بیشتر و رنگ آن، به-

دلیل اکسایش، روشن‌تر شده است. در واقع، گرافن اکسید، همان صفحه پایه گرافیت با عوامل آمیخته از گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل و نیز گروه‌های کربونیل^۴ و کربوکسیل^۵ در لبه‌ها است که وجود این گروه‌ها، منجر به آب‌دوستی ساختار گرافن اکسید می‌شود. این ماده، نارسای الکتریسیته است و حضور گروه‌های اکسیژن‌دار، آن را از نظر حرارتی، ناپایدار می‌کند. با این وجود، خاصیت رسانایی الکتریکی گرافن اکسید، می‌تواند با احیاء شیمیایی، تا حد رسانایی گرافیت اولیه در ساختار گرافن، بازیابی شود [۱۴].

روش متداول برای سنتز گرافن اکسید، روش هامرز یا روش بهبود یافته هامرز است. در این روش، ابتدا صفحات گرافیتی را منبسط می‌کنند و در حضور اسیدهای غلیظ (مثل اسید نیتریک و اسید سولفوریک) و عوامل اکسیدکننده قوی، مانند پرمنگنات پتاسیم و نترات سدیم، آن را به اکسید گرافیت، تبدیل می‌کنند. این فرآیند، با افزایش فاصله بین‌لایه‌ای همراه است که مقدار آن، به میزان اکسایش و آب‌پوشانی^۶ بستگی دارد. فاصله زیاد بین لایه‌ها، موجب می‌شود که مولکول‌های آب، بتوانند در این فضا، نفوذ کنند و منجر به توزیع مناسب صفحات گرافن اکسید، در محیط آبی شوند [۱۵-۱۷].

در این روش‌ها، گازهای سمی و انفجاری دی اکسید نیتروژن (NO_2)، دی نیتروژن تتراکسید (N_2O_4) و دی اکسید کلر (ClO_2)، تولید می‌شود که برای محیط زیست، مضر است. در چند سال اخیر، روش‌های مختلفی، مانند لایه‌برداری مکانیکی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار^۷ (CVD) و سایر روش‌های شیمیایی، برای سنتز گرافن و گرافن اکسید، اجرا شده است که پیچیده و گران‌قیمت هستند [۱۸]. اکثر نمونه‌های تجاری موجود در بازار، با هزینه گزافی، به روش هامرز یا هامرز اصلاح‌شده، سنتز می‌شوند. هزینه بالا و تولید گازهای

⁴ Carbonyl

⁵ Carboxyl

⁶ Hydration

⁷ Chemical Vapor Deposition

¹ Fullerene

² Conjugated

³ Graphene Oxide

فعالیت ضدباکتریایی نانوصفحات گرافن اکسید، ناشناخته است و فعالیت ضدباکتریایی این ماده، به عنوان یک فعالیت مورد توجه در پزشکی، جای بررسی دارد.

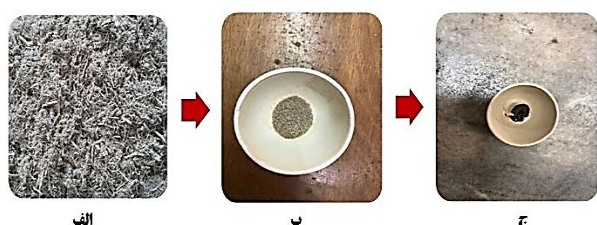
در این تحقیق، گرافن اکسید، با قابلیت تجاری سازی، از اکسایش باگاس نیشکر، طی یک مرحله و در کوره مافلی، سنتز شد و در نهایت، اثر ضدباکتری آن روی باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس، اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- سنتز گرافن اکسید از باگاس نیشکر

در این پژوهش، نانوصفحات گرافن اکسید، از اکسایش باگاس نیشکر، به عنوان ضایعات چغندر قند، سنتز شد. بدین منظور، باگاس نیشکر خوزستان و فروسن (برند تجاری سیگما آلدردیج با خلوص ۹۸ درصد)، به عنوان مواد اولیه، مورد استفاده قرار گرفتند.

ابتدا، آب گیری از باگاس نیشکر، در خشک کن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس، انجام شد و سپس، الیاف حاصل، آسیاب و به وسیله سرنده با مش ۴۰۰، دانه بندی شد. به منظور سنتز گرافن اکسید، ابتدا ۰/۵ گرم پودر باگاس نیشکر سرنده شده با اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون، با ۰/۱ گرم فروسن (به عنوان کاتالیست)، مخلوط شد و سپس، در کوره مافلی که به دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس رسیده بود، در حدود ۱۵ دقیقه، قرار گرفت و پودر تقریباً سیاه رنگی، حاصل شد. در شکل ۲، نمای کلی مراحل تولید گرافن اکسید، از باگاس نیشکر، نشان داده شده است.



شکل ۲. نمای کلی مراحل سنتز گرافن اکسید از باگاس نیشکر،

(الف) فیبرهای تهیه شده توسط آب گیری از باگاس نیشکر، (ب) پودر حاصل از مرحله آسیاب و سرنده کردن فیبرها با مش ۴۰۰ و (ج) گرافن اکسید حاصل از واکنش اکسایش پودر باگاس نیشکر در کوره مافلی در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه

سمی، سبب شد که در این پژوهش، روشی جدید، ساده و سازگار با محیط زیست، برای سنتز گرافن اکسید، پیشنهاد شود [۱۹ و ۲۰].

در سال های اخیر، مواد نانوساختار، به دلیل مقاومت چندارویی باکتری ها، به عنوان داروهای ضدباکتریایی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۲۱]. مواد بر پایه گرافن نیز، خاصیت ضدباکتریایی دارند که علت آن، تعامل قوی بین لبه های بسیار تیز نانودیواره ها، با غشای سلول باکتری است. طی این تعامل، انتقال بار، بین باکتری و لبه های بسیار تیز این نانودیواره ها، اتفاق می افتد [۲۲]. با توجه به تلاش های انجام شده در مورد فعالیت ضدباکتریایی نانولوله های گرافن اکسید، هو و همکارانش^۱، فعالیت ضدباکتریایی گرافن و گرافن اکسید را در برابر باکتری ای کولی (E. coli)^۲ گزارش دادند [۲۳]. اخوان و همکارانش، بر فعالیت ضدباکتریایی نانولوله های گرافن اکسید و گرافن اکسید رسوب داده شده روی بستر فولاد ضدزنگ تأکید کردند [۲۴]. به تازگی، گرافن های عامل دار شده با پپتیدهای ضد میکروبی، برای تشخیص زیست انتخابی باکتری ها، در سطح سلولی، استفاده می شوند [۲۵]. به همین ترتیب، گزارش هایی در مورد خواص ضد میکروبی نانوکامپوزیت های نقره- گرافن اکسید، منتشر شده است [۲۶]. از گرافن اکسید کاهش یافته روی فیلم های نازک دی اکسید تیتانیوم، به عنوان فوتوکاتالیست مؤثر برای تخریب باکتری ای کولی (E. coli)، در زیر تابش نور خورشید، استفاده شد [۲۷]. همچنین، عوامل زیادی ممکن است فعالیت ضدباکتری نانومواد کربنی را تحت تأثیر قرار دهند که از میان آنها، می توان به اندازه، ساختار الکترونی، خواص شیمیایی سطح و شرایط تعامل بین نانومواد کربنی و سلول های باکتری (زمان انکوباسیون، غلظت و محیط کشت) اشاره کرد [۲۸]. شایان ذکر است که فعالیت ضدباکتری این مواد، به قابلیت پراکندگی آنها نیز، بستگی دارد. در واقع، قابلیت پراکندگی، وابسته به گروه های عاملی موجود روی این ورقه ها است که به دلیل حضور گروه های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل، قادرند پراکندگی های پایدار را در مقایسه با مواد کربنی آب گریز، تشکیل دهند [۲۹]. با این وجود، هنوز سازوکار حاکم بر

¹ Huh et al.

² Escherichia Coli

۲-۲- مشخصه‌یابی گرافن اکسید سنتز شده

بررسی فازی نمونه سنتز شده، با استفاده از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) (ساخت شرکت Philips، مدل PW1730، کشور هلند)، بر مبنای پرتو $\text{Cu K}\alpha$ ، در شرایط کاری ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر، انجام گرفت. به منظور مطالعه پیوندها و گروه‌های شیمیایی موجود در نمونه سنتز شده، ۱۰ میلی‌گرم از پودر مورد نظر، با ۸۰۰ میلی‌گرم پتاسیم برمید (KBr)، مخلوط و به شکل قرص شفاف، پرس شد. طیف فرسرخ، در گستره عدد موج $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ، با تفکیک^۲ 2 cm^{-1} ، با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ (FTIR) (مدل FTIR-uinox 55, Bruker, USA)، اندازه‌گیری شد. جهت بررسی ریخت‌شناسی، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) (مدل ProX, Phenom, Netherland)، با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ کیلوولت، استفاده شد. لایه بسیار نازکی از طلا، به روش کندوپاش، توسط دستگاه پوشش‌دهی (DSR1, Nano-structured Coatings, Iran)، به دلیل هدایت الکتریکی ضعیف نمونه، روی نمونه نشانداده شد و سپس، مشاهدات ریزساختاری، صورت گرفت. همچنین، از میکروسکوپ نیروی اتمی^۵ (AFM) (مدل easyscan 2, Nanosurf, Switzerland)، با وضعیت کاری تماسی، برای بررسی ساختار نمونه سنتز شده، استفاده شد. لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمایش، باگاس نیشکر، توسط دستگاه آنالیز حرارتی (TG-DTA)^۶ (ساخت شرکت Bahr آلمان و مدل STA504)، با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، مورد آزمون حرارتی قرار گرفت تا محدوده دمای تحول‌های فیزیکی و شیمیایی، مشخص شود. همچنین، آنالیز حرارتی، روی نمونه سنتز شده، انجام شد تا رفتار پایداری حرارتی گرافن اکسید نیز، بررسی شود.

۳-۲- تعیین حساسیت میکروبی به روش انتشار از دیسک

۲-۳-۱- تهیه محیط کشت آگار مولر هیتون

۳۴ گرم از پودر محیط کشت آگار مولر هیتون، در یک لیتر آب مقطر، حل و با حرارت دادن، شفاف شد. سپس محیط، در اتوکلاو، استریل شد و در زیر هود میکروبیولوژی، در پتری‌دیش‌های استریل، ریخته شد و ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، زمان داده شد تا محیط، به حالت جامد، تبدیل شود.

۲-۳-۲- تهیه استاندارد ۰/۵ مک فارلند

به منظور تهیه استاندارد ۰/۵ مک فارلند، ۰/۵ میلی‌لیتر کلرید باریم ۰/۱ درصد مولار و ۹۹/۵ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک ۱ درصد، تهیه شد. سپس، در لوله آزمایش، ۱۰ میلی‌لیتر از اسیدی که تهیه شده بود، ریخته و ۵۰ میکرولیتر از آن، خارج و ۵۰ میکرولیتر کلرید باریم، به آن، اضافه شد. جذب نوری محلول تهیه شده، در طول موج ۶۲۵ نانومتر، خوانده شد. سپس، محلول، در لوله خشک و تمیز، ریخته شد و دهانه لوله، به طور کامل، مسدود گردید. در نهایت، در دمای اتاق و در تاریکی، نگهداری شد.

۲-۳-۳- تهیه سوسپانسیون باکتری

ابتدا، در دو لوله آزمایش، هرکدام، ۴ میلی‌لیتر، سرم فیزیولوژی، ریخته و استریل شد. سپس، کلنی^۷ باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس^۸ و اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا^۹ جدا شده از نمونه‌های بالینی، در لوله‌های جداگانه، تلقیح شد تا کدورتی مشابه ۰/۵ مک‌فارلند، داشته باشند.

۲-۳-۴- تلقیح سوسپانسیون باکتری به محیط کشت

پس از تهیه سوسپانسیون میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰/۵ مک‌فارلند، یک سواب استریل، آغشته به سوسپانسیون میکروبی شد و پس از گرفتن مایع اضافی آن توسط فشار دادن سواب به دیواره داخلی لوله، سواب مرطوب، در سطح محیط مولر هیتون آگاری که قبلاً به دمای اتاق رسیده بود، به طور یکنواخت، کشت داده شد.

۲-۳-۵- قرار دادن دیسک آنتی‌بیوتیکی

۱۵ دقیقه قبل از شروع این مرحله از آزمایش، دیسک

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ Resolution

^۳ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۴ Scanning Electron Microscopy

^۵ Atomic Force Microscopy

^۶ Thermal Gravimetric- Differential Thermal Analysis

^۷ Colony

^۸ Staphylococcus Aureus

^۹ Pseudomonas Aeruginosa

موقعیت پیک در 2θ برابر با $15/17$ درجه، نشان می‌دهد که باگاس نیشکر، به‌طور کامل، به گرافن اکسید، تبدیل شده است. همچنین، با استفاده از قانون براگ (معادله ۱)، فاصله بین صفحات گرافن اکسید (d)، $0/73$ نانومتر به‌دست آمد.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

که در آن n، تعداد مرتبه بازتاب (تعداد صفحه‌های کریستالی)، λ طول موج پرتو ایکس تابشی به نمونه از هدف مسی ($1/5418$ انگستروم)، d، فاصله بین صفحات و θ ، زاویه پرتوهای بازتابش است.

با استفاده از رابطه شرر (معادله ۲) مربوط به بازتاب صفحه (۰۰۲)، ارتفاع متوسط صفحات چیده‌شده (H)، برابر با λ ، به‌دست آمد (جدول ۱).

$$H = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (2)$$

که در این رابطه، K، عدد ثابت است که به ساختار ماده و نحوه تعیین پهنای پیک و توزیع اندازه وابسته بوده و برای ساختار گرافن اکسید، $0/9$ است. λ طول موج مس ($1/54$ انگستروم)، FWHM، پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، θ ، نصف زاویه پیک و H، ارتفاع متوسط صفحات چیده‌شده است.

جدول ۱. اطلاعات به‌دست آمده از نتایج XRD

نمونه	2θ (درجه)	FWHM (درجه)	d (نانومتر)	H (نانومتر)	n
گرافن اکسید	$15/17$	$1/89$	$0/73$	۴	۵-۶

نتایج، نشان می‌دهد که پیک 2θ به‌دست‌آمده از اکسایش تک‌مرحله‌ای باگاس نیشکر (شکل ۳)، با نتایج مطالعات پیشین، مطابقت دارد [۳۰-۳۲]، بنابراین، می‌توان آن را به ساختار دو بعدی گرافن اکسید، نسبت داد.

۳-۲- FTIR

از آزمون FTIR، برای تعیین گروه‌های اکسیژنی روی سطح گرافن اکسید، استفاده شد (شکل ۴). قابل ذکر است که این آزمون، به‌طور کامل، به شیوه سنتز و متغیرهای روش مورد

آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، از یخچال، خارج شد تا دمای آن، به دمای اتاق برسد. دیسک آنتی‌بیوتیک، توسط پنس استریل و سرد شده، برداشته و در سطح پتری‌دیش، قرار داده شد. با پنس، روی دیسک، به‌طور مختصر، فشار داده شد تا به‌طور کامل، با سطح محیط کشت، تماس یابد. دیسک، با فاصله 20 میلی‌متر از لبه پتری‌دیش، قرار داده شد. سپس، برای کشت، در انکوباتور با دمای 37 درجه سلسیوس و به مدت 24 ساعت، قرار گرفت. پس از 24 ساعت، قطر هاله عدم رشد، اندازه‌گیری شد.

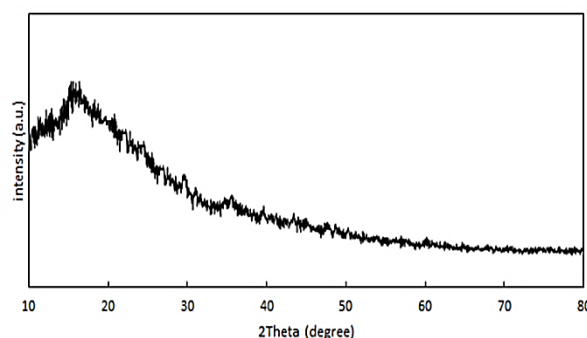
۲-۳-۶- تعیین اثر ضد میکروبی گرافن اکسید

پس از تهیه سوسپانسیون میکروبی مطابق با کدورت استاندارد $0/5$ مک‌فارلند، یک سوآپ استریل، آغشته به سوسپانسیون میکروبی شد. پس از گرفتن مایع اضافی آن، سوآپ مرطوب، در سطح محیط مولر هیتون آگاری که قبلاً به دمای اتاق رسید بود، پخش شد. دیسک‌های تهیه‌شده، حاوی غلظت‌های مختلف گرافن اکسید، روی این کشت میکروبی، گذاشته شد. سپس پتری‌دیش‌ها، در انکوباتور با دمای 37 درجه سلسیوس، به مدت 24 ساعت، انکوبه شد. درنهایت، قطر هاله‌های عدم رشد باکتری در اطراف هر دیسک، اندازه‌گیری شد و کمترین غلظت گرافن اکسید که منجر به تشکیل هاله عدم رشد باکتری در اطراف دیسک شده بود، به‌عنوان کمترین غلظت مهارکننده رشد باکتری، در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

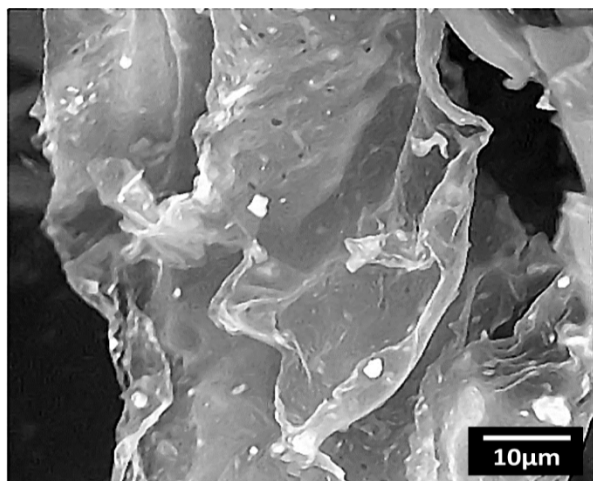
۳-۱- XRD

در شکل ۳، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) گرافن اکسید سنتز شده، ارائه شده است که با نرم افزار High Score X'Pert، مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس گرافن اکسید

سنتز شده از باگاس نیشکر، توسط SEM، ارائه شده است. تصویر SEM، ساختار صفحه‌ای گرافن اکسید، نمایانگر چین-خوردگی‌ها را نشان می‌دهد که مشابه ساختار گزارش شده، توسط پژوهش‌های دیگر است [۳۸].



شکل ۵. تصویر SEM گرافن اکسید تهیه شده از باگاس نیشکر

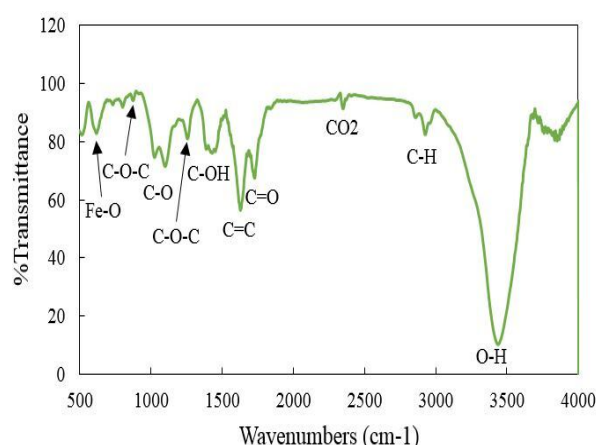
۴-۳- AFM

در شکل ۶ (الف)، چین خوردگی‌هایی در صفحات گرافن اکسید وجود دارد، دیده می‌شود. این چین خوردگی‌های حاصل از فرآیند شیمیایی، غیرقابل اجتناب است. به نظر می‌رسد، هرچه اندازه صفحات گرافن اکسید، بزرگ‌تر و مقدار گروه‌های اکسیژنی، بیشتر باشد، چین خوردگی‌ها، بیشتر خواهد بود [۳۹ و ۴۰]. ضخامت صفحات گرافن اکسید و اندازه متوسط آن‌ها، توسط آزمون AFM، اندازه‌گیری شد. گرافن اکسید سنتز شده، دارای ابعاد جانبی متوسط^۲ (ALD) ۵۰۰ نانومتر بود که در شکل ۶ (ب)، قابل مشاهده است و اندازه متوسط ضخامت صفحات، حدود ۵ نانومتر است که معادل با ۵ تا ۶ لایه از صفحات گرافن اکسید است (شکل ۶ ج)) و نتایج، داده‌های حاصل از XRD را تأیید می‌نماید.

۳-۵- TG-DTA

در شکل ۷، نتایج آنالیز حرارتی باگاس نیشکر در دو محیط اکسایش و خنثی، ارائه شده است. نتایج گرماسنجی حرارتی (TG) در هر دو محیط، نشان‌دهنده کاهش جرم نخست تا ۲۵۰ درجه سلسیوس، به علت دهیدراته شدن و

استفاده، حساس است و مقدار گروه‌های اکسیژنی، برای نمونه-های مختلف گرافن اکسید، متفاوت است. گروه‌های اکسیژنی موجود در ساختار گرافن اکسید، عبارتند از: یک پیک وسیع در 3400 cm^{-1} برای پیوند O-H گروه هیدروکسیل، پیوند C-H در 2924 cm^{-1} ، پیوند C=O گروه کربوکسیل در 1734 cm^{-1} ، پیوند C=C مناطق گرافیتی اکسید نشده SP^2 در 1627 cm^{-1} ، پیوند C-OH در 1432 cm^{-1} ، پیوند C-O-C گروه اپوکسی و پیوند C-O گروه کربونیل در محدوده زیر 1250 cm^{-1} . نتایج حاصل از آنالیز FTIR نمونه سنتز شده (شکل ۴)، نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل در ساختار است. وجود این گروه‌های اکسیژنی در ساختار، مؤید تخریب و اکسایش ساختار گرافیتی با مناطق SP^2 و جایگزینی آن با مناطق اکسیدی SP^3 است [۳۳-۳۵]. پیک پهن گروه هیدروکسیل در 3400 cm^{-1} ، مربوط به سه پیوند O-H مختلف؛ شامل گروه‌های الکلی و فنولی چسبیده به صفحات گرافن اکسید و مولکول‌های آب حبس شده بین لایه‌های گرافن اکسید است [۳۴]. لازم به ذکر است پیک 2348 cm^{-1} ، مربوط به حضور مقدار کم گاز CO_2 بوده که می‌تواند در دیواره یک ساختار متخلخل و یا یک سطح وسیع جامد، جذب شود. همچنین، پیک 617 cm^{-1} ، مربوط به پیوند Fe-O، به علت حضور ناخالصی حاصل از تجزیه فروسن است [۳۶ و ۳۷].



شکل ۴. نتایج آنالیز FTIR گرافن اکسید

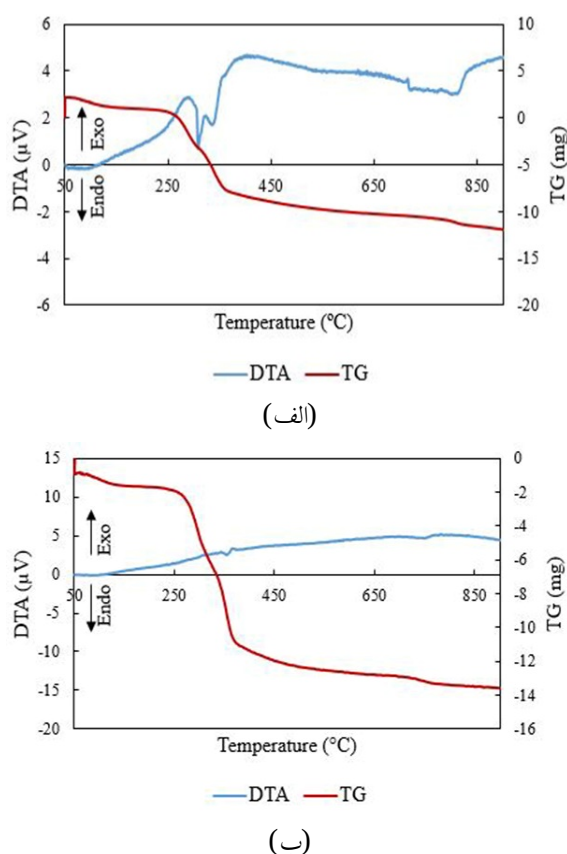
۳-۳- SEM

در شکل ۵، بررسی ریخت‌شناسی^۱ سطح گرافن اکسید

^۲ Average Lateral Dimensions

^۱ Morphology

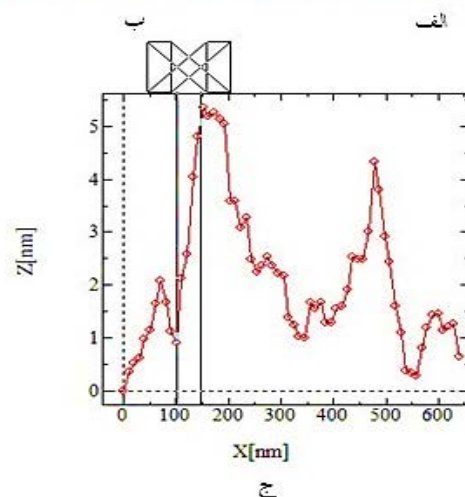
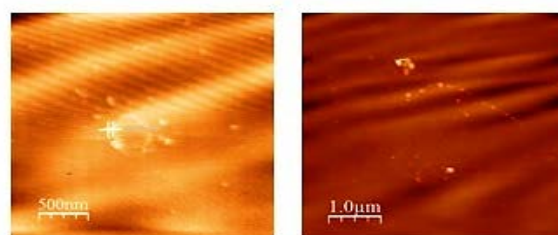
در محیط هوا، در دمای پایین‌تری نسبت به محیط خنثی انجام می‌شود و پیک‌های گرمازای قوی‌تری نمایان می‌شود که این مسئله، با مقایسه قسمت الف و ب شکل ۷، تأیید می‌گردد. نمودار آنالیز حرارتی افتراقی شکل ۷ الف، نشان می‌دهد که واکنش تجزیه حرارتی واقعی، بالاتر از دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد و نمودار گرماسنجی حرارتی آن، نشان‌دهنده کاهش جرم شدید، در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس است که توسط احتراق مواد فرار کربوهیدرات، ایجاد شده است [۴۱ و ۴۲]. بنابراین، دمای لازم جهت سنتز گرافن اکسید، دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس، انتخاب شد.



شکل ۷. نتایج آنالیز حرارتی باگاس نیشکر در محیط الف) هوا و ب) آرگون

در شکل ۸، نتایج آنالیز حرارتی گرافن اکسید سنتز شده از باگاس نیشکر، در دو محیط هوا و آرگون، ارائه شده است. بر اساس نتایج گرماسنجی حرارتی، گرافن اکسید، از دمای حدود ۶۰ درجه سلسیوس، ناپایدار بوده و حدود ۶۰ درصد از جرم خود را در بالای ۳۰۰ درجه سلسیوس و کل جرم خود را

خروج ترکیبات فرار از الیف است و کاهش جرم دوم، از ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس، به دلیل تجزیه ترکیبات همی سلولز، سلولز و لیگین‌های موجود در ساختار باگاس است که در این محدوده، واکنش کامل نشده و تا دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس نیز، ادامه دارد.



شکل ۶. الف) و ب) ریخت‌شناسی سطحی: مشاهده صفحات چین‌خورده و (ج) تغییرات ضخامت یا همان ارتفاع چین‌خوردگی صفحات گرافن اکسید سنتز شده در طول فاصله‌های افقی روبش شده با اشعه ایکس در آزمون AFM

نتایج آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)، سه پیک گرمازا را بین ۲۵۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد که مربوط به فرآیند آزاد شدن ترکیبات فرار و احتراق کربن در محیط اکسیدی به صورت CO ، CO_2 و... است. پیک گرماگیر در دمای بالاتر از ۷۵۰ درجه سلسیوس، مربوط به فرآیند شکل‌گیری ساختار گرافن اکسید، به واسطه سازوکارهای نفوذی و خروج تدریجی ترکیبات آلی، به شکل بخار است. وجود شیب منفی از دمای ۴۵۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس، نشانگر تدریجی بودن این فرآیند است. این پیک‌ها، در نمودار DTA قسمت ب، به علت عدم حضور اکسیژن، شدت بسیار کمتری دارند. به طور کلی، تجزیه حرارتی محصولات نباتی که جزء ترکیبات آلی هستند،

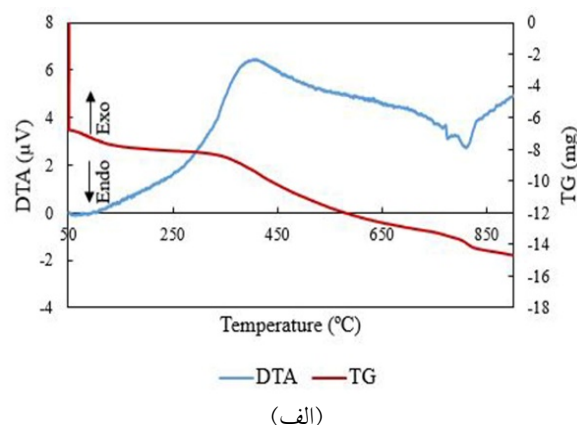
است، تنها یک پیک گرماگیر، در ۷۶۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد که مربوط به تخریب حرارتی ساختار کربنی با خروج همزمان مواد آلی و اکسیژن است و به‌همین دلیل، پیک با شدت نسبی بالاتری، نسبت به محیط اکسیژن، حاصل می‌شود. به‌عبارتی، ساختار گرافن اکسید، در محیط خنثی، تا این دما، پایدار است.

۳-۶- آزمون ضدباکتری

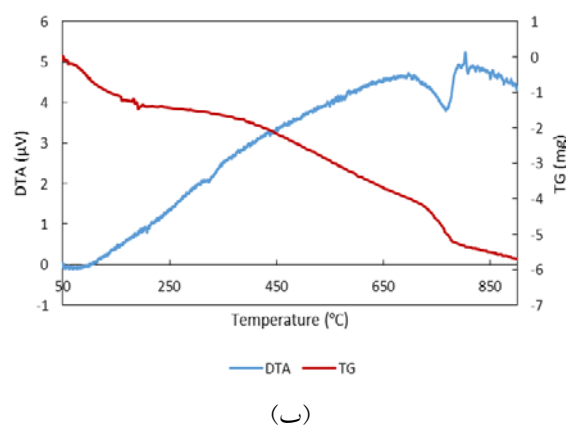
در جدول ۲، قطر هاله عدم رشد ایجادشده توسط دیسک استاندارد آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، به‌همراه گرافن اکسید در غلظت‌های مختلف، ارائه شده است. هر سه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس، اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا جداشده از نمونه‌های بالینی، در بررسی اثر ضد-باکتری گرافن اکسید به‌روش انتشار از دیسک، به این ماده، حساس بودند؛ قطر هاله عدم رشد باکتری در اطراف دیسک، برای حداقل غلظت مهارکننده رشد (گرافن اکسید ۴۰۰ میکروگرم)، به‌ترتیب، ۴، ۲ و ۲/۵ میلی‌متر، مشاهده شد. هاله عدم رشد، برای غلظت ۶۰۰ میکرولیتر، افزایش یافت و برای هر سه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس، اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا، به‌ترتیب، به قطر ۷، ۴ و ۵ میلی‌متر بود.

نتایج، نشان داد که فعالیت ضدباکتری این ورقه‌ها، وابسته به غلظت گرافن اکسید است؛ با افزایش غلظت، نرخ غیرفعال‌سازی (میزان مرگ) سلول‌های باکتری، بالا می‌رود و قطر هاله عدم رشد باکتری، افزایش می‌یابد. همچنین، نانورقه‌های گرافن اکسید، نسبت به باکتری گرم مثبت، در مقایسه با باکتری گرم منفی، سمیت بیشتری دارند که این اختلاف سمیت مشاهده‌شده، ناشی از عوامل بسیاری، از جمله طبیعت دیواره سلولی باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت است. باکتری‌های گرم منفی، علاوه بر دیواره سلولی پیچیده، دارای یک غشای خارجی هستند که در خارج از لایه پتیدوگلیکان^۱، قرار گرفته است. این غشا، مانند غشای سیتوپلاسمی بوده و ماده اصلی تشکیل‌دهنده آن، فسفولیپید است. غشای خارجی، ماهیت لیپیدی دارد. لذا، انتظار می‌رود که سوسپانسیون گرافن

در محدوده دمای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس، از دست می‌دهد [۴۳]. کاهش جرم در زیر دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، مربوط به از دست دادن رطوبت است. کاهش جرم بالای ۲۰۰ درجه سلسیوس، می‌تواند به تجزیه گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، مانند گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل و خروج گازهای CO₂ و بخار آب، نسبت داده شود. کاهش جرم در ۷۵۰ درجه سلسیوس، مربوط به پیرولیز گروه‌های عاملی باقیمانده حاوی اکسیژن است.



(الف)



(ب)

شکل ۸. آنالیز حرارتی گرافن اکسید سنتز شده در محیط (الف) هوا و (ب) آرگون

نتایج آنالیز حرارتی افتراقی، قسمت الف شکل ۸، نشان-دهنده یک پیک گرمازا و یک پیک گرماگیر در محیط هوا است که پیک گرمازا در حدود ۴۰۰ درجه سلسیوس، می‌تواند به تشکیل ترکیبات آلی فرار و آزاد شدن آنها از ساختار گرافن اکسید نسبت داده شود. وجود پیک گرماگیر در دماهای بین ۷۶۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس، مربوط به تخریب حرارتی ساختار کربنی گرافن اکسید است [۴۶-۴۴]. نمودار آنالیز حرارتی افتراقی قسمت ب شکل ۸ که مربوط به محیط خنثی

¹ Peptidoglycan

امر، موجب می‌شود این نانورقه‌ها، بتوانند به آهستگی، در غشا، نفوذ کنند. این باکتری‌ها، به‌طور ذاتی، دارای مقاومت نسبتاً بالایی در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها هستند. بنابراین، انتظار می‌رود که میزان مرگ سلولی، در باکتری‌های گرم منفی، نسبت به باکتری‌های گرم مثبت، به‌طور قابل ملاحظه‌ای، کمتر باشد که این مطلب، در توافق با نتایج به‌دست آمده است. لازم به ذکر است که سمیت نانوذرات، نسبت به‌گونه‌های باکتریایی، نه تنها به ساختار باکتری‌ها، بلکه به چندین عامل، از جمله فعالیت آنزیمی نیز، وابسته است [۴۷].

اکسید را دفع کند. اما از آنجایی که حاوی مولکول‌های پروتئین به‌نام پورین‌ها و پروتئین‌های مشابه پورین است، قادر است با ایجاد سوراخ‌هایی در غشا، انتشار غیرفعال ترکیبات آب‌دوست را از غشای خارجی، ممکن سازد. این پروتئین‌ها، مانند غربال، عمل کرده و موجب می‌شوند تا مولکول‌های بزرگ آنتی‌بیوتیک، به‌طور نسبتاً آهسته‌ای، در غشای خارجی، نفوذ کنند. بنابراین، به احتمال زیاد، زمانی که نانورقه‌های گرافن اکسید، به غشای خارجی نزدیک می‌شوند، به‌دلیل دارا بودن لبه‌های تیز، سوراخ‌هایی علاوه بر سوراخ‌های موجود در غشا، ایجاد می‌کنند. این

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمون ضد میکروبی گرافن اکسید

قطر هاله عدم رشد (میلی‌متر)			
ماده	استافیلوکوکوس اورئوس	اشرشیاکلی	سودوموناس آئروژینوزا
تتراسایکلین	۰	۰	۰
گرافن اکسید (۲۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر)	۰	۰	۰
گرافن اکسید (۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر)	۴	۲	۲/۵
گرافن اکسید (۶۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر)	۷	۴	۵

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، گرافن اکسید، به روش سبز، سنتز شد. بررسی نتایج XRD و FTIR، تشکیل گرافن اکسید را تأیید کرد. تصاویر SEM، نشان داد که گرافن اکسید، به‌صورت ساختارهای لایه‌ای با لبه نازک، وجود دارد. در بررسی اثر ضد-میکروبی گرافن اکسید سنتز شده به روش انتشار از دیسک، هر سه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس، اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا جدا شده از نمونه‌های بالینی، به این ماده، حساس بودند و هاله عدم رشد باکتری در اطراف دیسک، مشاهده شد. این فرآیند ساده و کم هزینه، می‌تواند فرصت مناسبی برای تولید کم‌هزینه و تجاری مواد گرافنی، به‌منظور کاربردهای پزشکی باشد.

۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه یزد تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I., Firsov, A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Journal of Science*, Vol. 306, No. 5696, (2004), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Schwierz, F., "Graphene transistors", *Journal of Nature Nanotechnol.*, Vol. 5, (2010), 487-496. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Letters*, Vol. 8, No. 3, (2008), 902-907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- Song, H., Zhang, L., He, C., Qu, Y., Tian, Y. F., Lv, Y., "Graphene sheets decorated with SnO₂ nanoparticles: In situ synthesis and highly efficient materials for cataluminescence gas sensors", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, (2011), 5972-5977. <https://doi.org/10.1039/C0JM04331A>
- Si, Y. C., Samulski, E. T., "Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles", *Journal of Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 21, (2008), 6792-6797. <https://doi.org/10.1021/cm801356a>
- Lu, G., Park, S., Yu, K., Ruoff, R. S., Ocola, L. E., Rosenmann, D., Chen, J., "Toward practical gas sensing with highly reduced graphene oxide: A new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations", *Journal of ACS Nano*, Vol. 5, No. 2, (2011), 1154-1164. <https://doi.org/10.1021/nn102803q>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Journal of Science*, Vol. 321, No. 5887, (2008), 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P., Zboril, R., Kim, K. S., "Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Journal of Chemistry Review*, Vol. 112, No. 11, (2012), 6156-6214. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>

- (2011), 1181-1186. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.05.014>
27. Akhavan, O., Ghaderi, E., "Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 47, (2009), 20214-20220. <https://doi.org/10.1021/jp906325q>
28. Liu, S., Hu, M., Zeng, T. H., Wu, R., Jiang, R., Wei, J., Wang, L., Kong, J., Chen, Y., "Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets", *Langmuir*, Vol. 28, No. 33, (2012), 12364-12372. <https://doi.org/10.1021/la3023908>
29. Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., Chen, Y., "Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress", *ACS Nano*, Vol. 5, No. 6, (2011), 6971-6980. <https://doi.org/10.1021/nn202451x>
30. Muralidharan, M. N., Ansari, S., "Thermally reduced graphene oxide/thermoplastic polyurethane nanocomposites as photomechanical actuators", *Journal of Advanced Materials Letter*, Vol. 4, (2013), 927-932. <https://doi.org/10.5185/AMLETT.2013.5474>
31. Kellici, S., Acord, J., Ball, J., Reehal, H. S., Morgan, D., Saha, B., "A single rapid route for the synthesis of reduced graphene oxide with antibacterial activities", *Journal of RSC Advances*, Vol. 4, No. 29, (2014), 14858-14861. <https://doi.org/10.1039/C3RA47573E>
32. Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I., "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 195, (2014), 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
33. Marciano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M., "Improved synthesis of graphene oxide", *Journal of ACS Nano*, Vol. 4, (2010), 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
34. Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., Shi, G., "Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 18, (2008), 5856-5857. <https://doi.org/10.1021/ja800745y>
35. Verma, S., Mungse, H. P., Kumar, N., Choudhary, S., Jain, S. L., Sain, B., Khatri, O. P., "Graphene oxide: An efficient and reusable carbocatalyst for aza-Michael addition of amines to activated alkenes", *Journal of Chemistry Communications*, Vol. 47, (2011), 12673-12675. <https://doi.org/10.1039/C1CC15230K>
36. Urban, M. W., *Vibrational spectroscopy of molecules and macromolecules on surfaces*, Wiley, (1993). <https://www.wiley.com/en-us/Vibrational+Spectroscopy+of+Molecules+and+Macromolecules+on+Surfaces-p-9780471528159>
37. Tucureanu, V., Matei, A., Avram, A. M., "FTIR spectroscopy for carbon family study", *Analytical Chemistry*, Vol. 46, No. 6, (2016), 502-520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
38. Satish, B., Venkata Rao, K., Shilpa Chakra, C. H., Tejaswi, T., "Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against *klebsiella* and *staphylococcus*", *Journal of International Advanced Biotechnology Research*, Vol. 4, No. 1, (2013), 142-146. <https://www.semanticscholar.org/paper/SYNTHESIS-AND-CHARACTERIZATION-OF-GRAPHENE-OXIDE-Bykkan-Rao/beaab6de1b628ad830dd10cb73c66e81a5986797>
39. Aboutalebi, S. H., Gudarzi, M. M., Zheng, Q. B., Kim, J. K., "Spontaneous formation of liquid crystals in ultralarge graphene oxide dispersions", *Journal of Advanced Function Materials*, Vol. 21, No. 15, (2011), 2978-2988. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100448>
40. Shi, L., Yang, J., Huang, Z., Li, J., Tang, Z., Li, Y., Zheng, Q., "Fabrication of transparent, flexible conducting graphene thin films via soft transfer printing method", *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 276, (2013), 437-446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.113>
41. Nassar, M. M., "Thermal analysis kinetics of bagasse and rice straw", *Journal of Energy Sources*, Vol. 21, No. 1-2, (2010), 131-137. <https://doi.org/10.1080/00908319950015000>
9. Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K., "A roadmap for Graphene", *Journal of Nature*, Vol. 490, (2012), 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
10. Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., Min, D. H., "Biomedical applications of graphene and graphene oxide", *Journal of Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, No. 10, (2013), 2211-2224. <https://doi.org/10.1021/ar300159f>
11. Mao, H. Y., Laurent, S., Chen, W., Akhavan, O., Imani, M., Ashkarran, A. A., Mahmoudi, M., "Graphene: Promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine", *Journal of Chemistry Review*, Vol. 113, No. 5, (2013), 3407-3424. <https://doi.org/10.1021/cr300335p>
12. Eigler, S., Hu, Y., Ishii, Y., Hirsch, A., "Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide", *Journal of Nanoscale*, Vol. 5, No. 24, (2013), 12136-12139. <https://doi.org/10.1039/C3NR04332K>
13. Heydari Bafrooei, E., Ensafi, A. A., "Chapter 4-Typically used carbon-based nanomaterials in the fabrication of biosensors", *Electrochemical biosensors*, (2019), 77-98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816491-4.00004-8>
14. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. B. T., Rouff, R. S., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Journal of Carbon*, Vol. 45, No. 7, (2007), 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
15. Brodie, B. C., "On the atomic weight of graphite", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 149, (1859), 249-259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
16. Staudenmaier, L., "Verfahren zur darstellung der graphitsäure", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Vol. 31, No. 2, (1898), 1481-1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
17. Hummers, W. S., Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 6, (1958), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
18. Guo, S., Dong, S., "Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications", *Journal of Chemical Society Reviews*, Vol. 40, No. 5, (2011), 2644-2672. <https://doi.org/10.1039/C0CS00079E>
19. Seo, D. H., Rider, A. E., Kumar, S., Randeniya, L. K., Ostrikov, K., "Vertical graphene gas- and bio-sensors via catalyst-free, reactive plasma reforming of natural honey", *Journal of Carbon*, Vol. 60, (2013), 221-228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.015>
20. Seo, D. H., Han, Z. J., Kumar, S., Ostrikov, K., "Structure-controlled, vertical grapheme-based, binder-free electrodes from plasma-reformed butter enhance super capacitor performance", *Journal of Advanced Energy Materials*, Vol. 3, No. 10, (2013), 1316-1323. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300431>
21. Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Park, Y. H., Hwang, C. Y., Kim, Y. K., Lee, Y. S., Jeong, D. H., Cho, M. H., "Antimicrobial effects of silver nanoparticles", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, Vol. 3, No. 1, (2007), 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>
22. Ye, S., Shao, K., Li, Z., Guo, N., Zuo, Y., Lil, Q., Lu, Z., Chen, L., He, Q., Han, H., "Antiviral activity of graphene oxide: How sharp edged structure and charge matter", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 38, (2015), 21571-21579. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06876>
23. Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., Huang, Q., Fan, G., "Graphene-based antibacterial paper", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 7, (2010), 4317-4323. <https://doi.org/10.1021/nn101097v>
24. Akhavan, O., Ghaderi, E., "Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 10, (2010), 5731-5736. <https://doi.org/10.1021/nn101390x>
25. Mannoor, M. S., Tao, H., Clayton, J. D., Sengupta, A., Kaplan, D. L., Naik, R. R., Verma, N., Omenetto, F. G., McAlpine, M. C., "Graphene-based wireless bacteria detection on tooth enamel", *Nature Communications*, Vol. 3, No. 763, (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms1767>
26. Zhang, D., Liu, X., Wang, X., "Green synthesis of graphene oxide sheets decorated by silver nanoprisms and their anti-bacterial properties", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 105, No. 9,

- Scientific Journal Machines. Technologies. Materials.* Vol. 10, No. 6, (2016), 32-35. <https://stumejournals.com/journals/mtm/2016/6/32>
46. Justh, N., Berke, B., László, K., Szilágyi, I. M., "Thermal analysis of the improved Hummers' synthesis of graphene oxide", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 131, (2018), 2267-2272. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6697-2>
47. Krishnamoorthy, K., Umasuthan, N., Mohan, R., Lee, J., Kim, S. J., "Antibacterial activity of graphene oxide nanosheets", *Science of Advanced Materials*, Vol. 4, (2012), 1-7. <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1402>
42. Liñán-Montes, A., de la Parra-Arciniega, S. M., Garza-González, M. T., García-Reyes, R. B., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., "Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 115, No. 1, (2014), 751-758. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3321-y>
43. Pendolino, F., Armata, N., *Graphene oxide invironmental remediation process*, Springer, (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60429-9>
44. Hernandez, Y., Pang, S., Feng, X., Müllen, K., *Graphene and Its Synthesis*, Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany, Elsevier, (2012).
45. Mindivan, F., "The synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO)", *International*



تهیه و مشخصه‌یابی ریزکرات ژلاتین- سدیم آلژینات- جنیپین به روش تشکیل کمپلکس پلی-الکترولیت

مجید رستگار رامشه، علی اصغر بهنام‌قادر^{*}، علی خانلرخانی

پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۱۷
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸
پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۴

کلیدواژه‌ها:

ریزکرات،
ژلاتین،
سدیم آلژینات،
جنیپین،
پلی‌الکترولیت

چکیده بسپارهای تخریب‌پذیر زیستی با ماهیت غیرسمی و زیست‌سازگار، در مهندسی بافت و رهایش دارو کاربرد دارند. مصرف ریزذرات بسپار طبیعی، به صورت مستقل یا در ترکیب با مواد دیگر، با کاربردهای گوناگون از جمله زیست‌مواد تزریق‌پذیر، در حال گسترش است. در این پژوهش، برهم‌کنش بسپارهای زیستی ژلاتین و سدیم آلژینات در ساخت ریزکرات، مطالعه شد. برهم‌کنش این دو بسپار، متأثر از pH، بار الکتریکی و غلظت آن‌ها است و واکنش الکترواستاتیک بین پروتئین‌های با بار مثبت و پلی‌ساکاریدهای آنیونی، منجر به تشکیل فازهای محلول و نامحلول می‌شود؛ بنابراین، تأثیر نسبت مخلوط کلونیدی و pH، در هم‌انباشتی بررسی گردید. در ابتدا، وزن مولکولی ژلاتین با روش حلال‌زدایی، باریک شد و رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی (GPC)، خروج ژلاتین با وزن مولکولی کم را تأیید کرد. بررسی مایع شناور مخلوط‌های کلونیدی با آزمون طیف‌سنجی مرئی فرابنفش (UV-Vis)، نشان داد که هم‌انباشتی بهینه، در نسبت ژلاتین به سدیم آلژینات برابر چهار و pH برابر ۳/۶۵ رخ داده است. طی این فرایند، ریزکرات در اندازه ۱۰ تا ۲۵ میکرومتر با سطوحی صاف تشکیل شد و با افزایش مقدار جنیپین، تمایل به هم‌نشینی ذرات مستقل ریزکرات بیشتر می‌شود. تغییر اندک ژلاتین در طیف دورنگ‌نمایی دورانی (CD)، برهم‌کنش با سدیم-آلژینات را نشان می‌دهد و مشاهده گروه عاملی آمید در طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) نیز، آن را تأیید می‌کند. نتایج دمانگاشت آزمون DSC، نشان‌دهنده افزایش دمای تخریب ریزکرات دارای مقادیر بیشتر جنیپین بوده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.214580.1070>

URL: http://www.jamt.ir/article_127693.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 63-78

Preparation and Characterization of Microspheres Based on Gelatin-Sodium Alginate-Genipin by the Formation of Polyelectrolyte Complex

Majid Rastegar Ramsheh, Aliasghar Behnamghader^{*}, Ali Khanlarkhani

Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2020-01-07
Revised in revised form: 2020-04-06
Accepted: 2021-03-04

Abstract

The Biodegradable polymers with non-toxic and biocompatible nature have applications in tissue engineering and drug delivery. The use of natural polymer microbeads independently or in combination with other materials is gaining ground in various applications including injectable biomaterials. In this research, the interaction of gelatin and sodium alginate biopolymers was investigated in the manufacture of

*عهده دار مکاتبات

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

پیام نگار: a-behnamghader@merc.ac.ir

Please cite this article as: Rastegar Ramsheh, M., Behnamghader, A. A., Khanlarkhani, A., "Preparation and characterization of microspheres based on gelatin-sodium alginate-genipin by the formation of polyelectrolyte complex", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 63-78. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.214580.1070>).

2783-0829/© 2020 The Author(s). Published by MERC. This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Keywords:

Microsphere,
Gelatin,
Na Alginate,
Genipin,
Polyelectrolyte

microsphere. The interaction between these two polymers was influenced by their pH, charge, and concentration. The electrostatic reaction between positively charged proteins and anionic polysaccharides led to the formation of soluble and insoluble phases. Therefore, the effect of pH and colloidal ratio was examined on the Coacervation. First, gelatin molecular weight was narrowed by Desolvation method, and GPC confirmed the elimination of low molecular weight gelatin. The supernatants of colloidal mixtures were analyzed by UV-Vis test, and the results revealed that optimum coacervation occurred at a gelatin/sodium alginate ratio of four and a pH value of 3.65. During this process, microsphere formed with smooth surfaces in a size range of 10-25 μm . An increase in the amount of genipin raised the aggregation tendency in independent microbeads. A slight change of gelatin in Circular Dichroism (CD) reflected the interaction with sodium alginate, which was confirmed by the amide functional group in the Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. Results of Thermogram of Differential Scanning Calorimetry (DSC) indicated an increase in the degradation temperature of microspheres containing higher amounts of genipin.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.214580.1070>

URL: http://www.jamt.ir/article_127693.html

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، پژوهشگران علاقه فراوانی به طراحی و بهینه‌سازی سامانه‌های چندفازی بسپارهای^۱ طبیعی، همچون پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها از خود نشان داده‌اند [۱ و ۲]. کنترل و مدیریت برهم‌کنش این درشت‌مولکول‌ها، می‌تواند عاملی در توسعه فرایندهای نوین سنتز این مواد از قبیل ریزذرات باشد. به‌طور عمده برهم‌کنش این دو بسپار، الکترواستاتیک و از نوع جاذبه است که در ابتدا به‌صورت کمپلکس‌های محلول درون‌بسپاری و با پیشرفت فرایند و کاهش pH، به‌صورت کمپلکس‌های میان‌بسپاری و درنهایت، به‌صورت فازی غنی یا توده‌شده از دو بسپار تشکیل می‌شود [۳].

ریزذرات، ذرات جامد یا پراکنده با اندازه‌ای در محدوده ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومتر [۴] و شامل ریزکپسول‌ها و ریزکرات^۲ هستند. گردش مالی ریزکرات در سال ۲۰۱۶ حدود ۳/۹۸ میلیارد دلار بوده است و انتظار می‌رود این رقم تا سال ۲۰۲۲ به ۶/۶۸ میلیارد دلار برسد و نرخ رشد ترکیب سالانه^۳ را از ۲۰۱۷ تا ۲۰۲۲، به ۹/۰۲ درصد افزایش دهد [۵]. از بسپارهای مصنوعی و طبیعی فراوانی، به‌منظور آماده‌سازی میکروذرات و نانوذرات استفاده می‌شود [۶ و ۷]. بسپارهای طبیعی نسبت به بسپارهای مصنوعی، مزیت‌های فراوانی دارند که می‌توان به غیرسمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری بودن و زیست‌سازگار بودن اشاره کرد [۸-۱۰]. ازجمله کاربردهای این ذرات، تهیه پودر، انتقال دارو و فاز حامل ماده معدنی در خمیرهای تزریقی‌پذیر است.

واکنش‌ها در محلول‌های آبی پروتئین و پلی‌ساکارید،

تحت تأثیر عوامل درونی سامانه، مانند pH، قدرت یونی، تراکم بار الکتریکی، نسبت دو بسپار، غلظت کلی بسپارها و عوامل فرایند، مثل حرارت و فشار قرار می‌گیرند. در غلظت‌های پایین، انحلال هم‌زمان^۴ رخ می‌دهد و با افزایش غلظت، برهم‌کنش‌های تجمع‌ی، گاه به تنهایی و گاه همراه با جدایش فازی، منجر به تشکیل کمپلکس هم‌انباشته^۵ می‌شود [۱۱]. هم‌انباشتی، برهم‌کنش دو بسپار با بار مخالف آنیونی و کاتیونی است که می‌تواند در شرایط مناسب، دچار جدایش فازی شود و فاز غنی از پلی‌الکترولیت، به‌نام هم‌انباشته تشکیل دهد. فاز هم‌انباشته، به‌نسبت، کوچک و متراکم و فاز مایع، غنی از بسپار است و با فاز رقیقی با حجم بسیار بزرگ‌تر که به‌عنوان فاز تعادلی یا فاز مایع شناور^۶ شناخته می‌شود، همراه است [۱۲]. پروتئین‌ها در بالای نقطه ایزوالکتریک (pI $\approx$ 5) اغلب، بار منفی دارند. بنابراین، در pH زیر این نقطه، می‌توانند با پلی‌ساکاریدهای با بار منفی (pKa $\approx$ 3)، برهم‌کنش الکترواستاتیک داشته باشند [۱۳].

پژوهش‌هایی پیرامون این موضوع انجام شده است. خلیل^۷، به‌منظور کپسوله کردن بیفیدوباکتریوم^۸، سدیم-آلژینات^۹ - جنپین^{۱۰} - ژلاتین^{۱۱} را به‌ترتیب با ژلاتین خوکی [۱۴] و ماهی [۱۵] ترکیب کرد. یون^{۱۲}، برای افزایش استحکام فیلم‌های ژلاتین - سدیم‌آلژینات از جنپین به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی استفاده کرد [۱۶]. همچنین دوی^{۱۳} و همکاران نشان

⁴ Co-Solubility

⁵ Coacervation

⁶ Supernatant

⁷ Khalil

⁸ Bifidobacterium

⁹ Sodium Alginate

¹⁰ Genipin

¹¹ Gelatin

¹² Yun

¹³ Devi

¹ Polymers

² Microsphere

³ Compound Annual Growth Rate

۲-۱-۲- تهیه ریزکرات ژلاتین- سدیم آلژینات

ترکیب ژلاتین و سدیم آلژینات (ویسکوزیته ≥ 2000 سانتی‌پواز در ۲۵ درجه سلسیوس با نسبت $M/G=1/56$ ، سیگما آلدريج) در نسبت‌های مختلف آماده و تغییرات pH (Metrohm، سوئیس)، در محیط آبی اندازه‌گیری شد و از نظر هم‌انباشتی بررسی شدند. از مخلوط سورفکتانت‌های Tween 80 (مرک) و Span 80 (مرک) با HLB برابر ۷ با استفاده از رابطه (۱) و جنیپین به غلظت یک درصد وزنی/ حجمی (خلوص ۹۸ درصد، Challenge Bioproducts، تایوان)، برای تهیه ریزکرات در محیط روغنی به شرح طرح‌واره شکل (۱) استفاده شد.

تمامی مراحل بر روی همزن مکانیکی (IKA، آلمان) و در دمای (50 ± 1) درجه سلسیوس انجام شد. در انتها، روغن ریزکرات با استون، حذف و خشک‌سازی انجمادی با خشک‌کن انجمادی^۶ (مدل FD15، ایران) انجام شد.

جدول ۱. نام‌گذاری نسبت‌های مختلف ژلاتین- سدیم آلژینات با

اتصال‌دهنده عرضی و بدون اتصال‌دهنده عرضی

نام‌گذاری	A: سدیم- آلژینات (درصد وزنی)	G: ژلاتین (درصد وزنی)	C: اتصال‌دهنده عرضی (میلی- مول بر گرم)
A1G1	۱	۱	۰
A1G2.25	۱	۲/۲۵	۰
A1G3	۱	۳	۰
A1G3.5	۱	۳/۵	۰
A1G4	۱	۴	۰
A1G4.75	۱	۴/۷۵	۰
A1G4C0.1	۱	۴	۰/۱
A1G4C0.5	۱	۴	۰/۵

رابطه (۱). محاسبه HLB از ترکیب دو امولسیون‌کننده A و B

$$\% (A) = \frac{100 (X - HLB_{(B)})}{HLB_{(A)} - HLB_{(B)}}$$

$$\% (B) = 100 - \% (A)$$

دادند که شرایط بهینه تشکیل کمپلکس ژلاتین- سدیم آلژینات، در نسبت ۳/۵ به ۱ با pH برابر ۳/۷ قرار دارد [۱۷]. در این پژوهش‌ها، به سورفکتانت کمکی برای حصول به موازنه آب- دوستی- چربی‌دوستی^۱ (HLB) متناسب با روغن و تغییر ساختار پروتئین درحین واکنش اشاره‌ای نشده است. در تحقیق حاضر، برای تهیه ریزکرات به روش پلی‌الکترولیت، از ژلاتین، سدیم آلژینات، جنیپین و به‌طور خاص، ترکیب دو سورفکتانت، در رسیدن به HLB مطلوب، بهره‌گیری شد. با حلال‌زدایی، ژلاتین با وزن مولکولی پایین جدا گردید و خروج آنها با رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی^۲ (GPC) بررسی شد و تغییرات ساختار فضایی ژلاتین در واکنش با سدیم آلژینات، در آزمون طیف-سنجی دورنگ‌نمایی دورانی (CD) تحلیل شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱-۲- فرایند تهیه ریزکرات ژلاتین- سدیم آلژینات به روش

تشکیل کمپلکس پلی‌الکترولیت

۲-۱-۱- آماده‌سازی ژلاتین با وزن مولکولی باریک

در بسیاری از بسپارها، توزیع وزن مولکولی باریک^۳، رفتار آن را قابل پیش‌بینی می‌کند. ژلاتین در این پژوهش، از نوع A (پوست خوک با درجه بلوم ۳۰۰، متوسط جرم مولکولی: ۵۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰، سیگما آلدريج) بود که وزن مولکولی آن با استفاده از استون (خلوص: ۹۹/۵ درصد، مرک) به روش حلال‌زدایی^۴، باریک شد [۱۸] تا رفتار آن، کمتر تحت تأثیر مقادیر متفاوت وزن مولکولی قرار گیرد. پس از ته‌نشینی^۵ ژلاتین با وزن مولکولی بالا، محلول باقی‌مانده، سانتریفیوژ (یونیورسال مدل PIT320، قطران شیمی، ایران) شد و مایع شناور، در آزمون طیف‌سنجی مرئی فرابنفش ارزیابی گردید. با انحلال دوباره ژلاتین و انجام مجدد این فرایند، رسوب نهایی برای تهیه ریزکرات استفاده شد. به‌منظور جداسازی استون، ظرف حاوی ذرات ژلاتین، در آون ۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.

¹ Hydrophilic-Lipophilic Balance

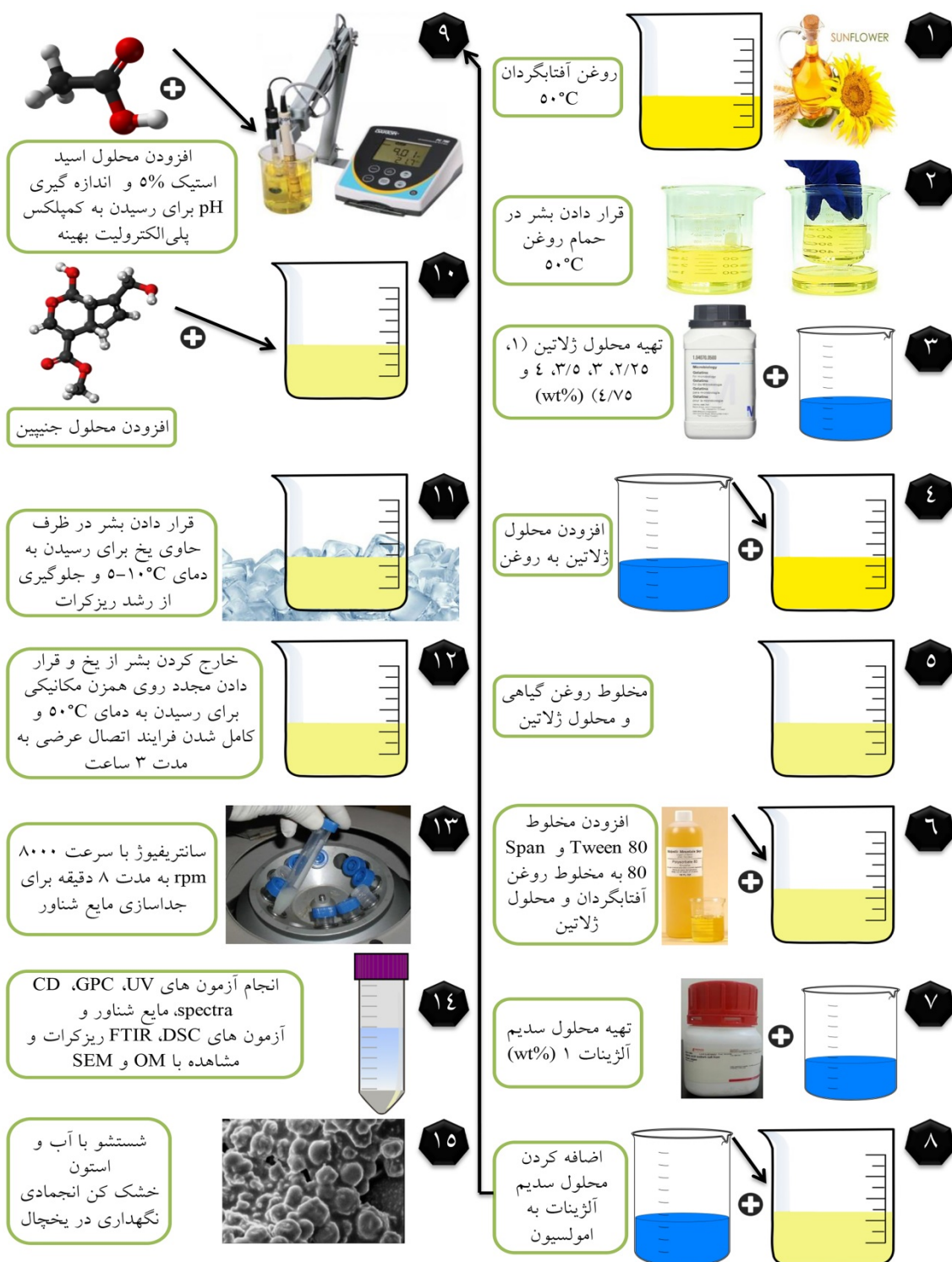
² Gel Permeation Chromatography

³ Narrow

⁴ Desolvation

⁵ Sedimentation

⁶ Freeze Dryer



شکل 1. فرایند آماده سازی ریزکرات ژلاتین- سدیم آلژینات به روش تشکیل کمپلکس پلی الکترولیت

۲-۲-۲- مشخصه یابی

۲-۲-۱- طیف سنجی مرئی- فرابنفش^۱ (UV-vis)

برای بررسی وجود ژلاتین در محلول شناور حاصل از حلال زدایی با نسبت های مختلف دو بسپار، از طیف سنج نوری

۲-۲-۲- رنگ نگاری ژل تراوایی (GPC)

اندازه گیری متوسط وزن مولکولی ژلاتین خارج شده از روش حلال زدایی، با دستگاه شیمادزو LC-20A و ستون ژل

¹ Ultraviolet-Visible Spectroscopy

۲-۲-۵- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)^۷

شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌های ژلاتین-سديم آلزینات و ترکیب آن‌ها، با طیف‌سنجی فروسرخ در محدوده طیف $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر BRUKER مدل VECTER 33 و پودر برمید پتاسیم به عنوان ماده حامل، انجام شد.

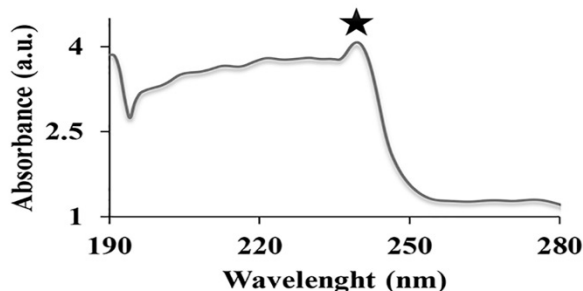
۲-۲-۶- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۸

شکل و اندازه ذرات تولیدشده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ولتاژ کاری ۱۵ کیلوولت بررسی شد. پوشش‌دهی نمونه‌ها به کمک لایه نازکی از طلا انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش و رنگ‌نگاری ژل-تراوایی مایع شناور حاصل از حلال‌زدایی ژلاتین

برای شناسایی اسیدهای آمینه، از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش در طول موج ۴۰۰-۱۹۰ نانومتر استفاده شد. جذب گروه‌های رنگ‌بر^۹ در ۲۴۰-۲۱۰ نانومتر، مشخصه پیوند پپتیدی در مولکول ژلاتین است [۱۹ و ۲۰] و قله جذبی ژلاتین در ۲۳۹ نانومتر (شکل ۲) مشاهده شد.



شکل ۲. جذب در مایع شناور حاصل از رسوب ژلاتین روش حلال‌زدایی

ژلاتین استفاده‌شده در این آزمون، دارای متوسط جرم مولکولی ۵۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰ دالتون بود. مایع شناور جمع‌آوری‌شده از مرحله اول حلال‌زدایی، به نسبت رسوب حاصل، وزن پایین‌تری دارد. طبق داده‌های جدول (۲)، وزن

رنگ‌نگاری Ultrahydrogel 250 با استاندارد ASTM D5296 در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و نرخ جریان یک میلی‌لیتر بر دقیقه با فاز متحرک استونیتریل/نیترات سدیم ۰/۱ مولار انجام شد.

۲-۲-۳- طیف‌سنجی دورنگ‌نمایی دورانی (CD)^۱

مطالعه تغییرات کیفی و کمی ساختار دوم پروتئین، با اسپکتروپلاریمتری^۲ انجام می‌شود که برهم‌کنش بزرگ‌مولکول‌ها را با نور قطبیده چپ‌گرد و راست‌گرد، اندازه‌گیری می‌کند. pH نمونه‌های آزمایش‌شده، بین ۳/۹ تا ۴/۹ قرار داشت و از محلول‌هایی با غلظت ۰/۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر با دمای ۲۵ درجه سلسیوس در ترکیب‌ها استفاده شد. ابتدا دستگاه، کالیبره و از کووت^۳ کوارتز با قطر ۱ میلی‌متر و حجم ۱۶۰ میکرولیتر با طول مسیر عبور نور معادل ۰/۵ سانتی‌متر استفاده شد. نتایج براساس واحد بیضی‌واری مولی^۴ گزارش شد. طیف دورنگ-نمایی دورانی (CD) با دستگاه اسپکتروپلاریمتر (مدل Aviv 215) در محدوده فرابنفش دور (رویش طیف ۲۶۰-۱۹۰ نانومتر) و فواصل ۱ نانومتر ثبت شد. سرعت روبش طول‌موج، توسط تک‌فام‌ساز نشری، ۱۲۰ نانومتر بر دقیقه بود. بدون تغییر در شکل کلی، اغتشاشات موجود در نتایج طیف‌های حاصل از خط پایه، اصلاح و پردازش^۵ شد.

۲-۲-۴- گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)^۶

این آزمون برای ترکیبات ژلاتین-سديم آلزینات با شبکه‌ای‌ساز جنینین و بدون شبکه‌ای‌ساز جنینین، به وسیله دستگاه Mettler Toledo مدل DSC 1 پس از کالیبره شدن با ایندیوم انجام شد. نمونه‌ها به وزن 7 ± 0.1 میلی‌گرم در قالب آلومینیومی و با استفاده از محیط نیتروژن خشک، در محدوده ۳۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس و نرخ حرارتی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، حرارت داده شدند.

¹ Circular Dichroism Spectrometer

² Spectropolarimetry

³ Cuvettes

⁴ Molar Ellipticity

⁵ Smoothing

⁶ Differential Scanning Calorimetry

⁷ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

⁸ Scanning Electron Microscope

⁹ Chromophore

بار کلی اسیدآمیننه مثبت است و با افزایش غلظت پروتئین و انحلال در آب، یون H^+ محیط، جذب گروه کربوکسیل و آمین می‌شود و pH، اندکی تغییر می‌کند. یافته‌های جدول (۳) نشان داد در غلظت ثابت سدیم آلژینات، با افزایش ژلاتین، pH کاهش و در غلظت ثابت ژلاتین، با افزایش سدیم آلژینات، pH افزایش یافت و از اسیدیته محیط کم شد. در pH حدود ۷، گروه‌های کربوکسیل ($-COOH$) حاضر در ژلاتین و سدیم آلژینات به (COO^-) تغییر می‌یابند و در اثر دافعه آنیونی-آنیونی، انحلال آن‌ها افزایش می‌یابد. کمترین انحلال نیز در pH حدود ۵/۵-۲/۵ رخ می‌دهد [۲۲] که با کاهش pH به زیر ۲/۵، گروه $-NH_2$ پروتون از دست داده و یونیزه می‌شوند. از این رو، دافعه الکترواستاتیک بارهای مشابه، علت اصلی انحلال دوباره می‌باشد [۲۳]. در نسبت‌های وزنی ژلاتین به سدیم آلژینات، از ۵/۵ تا حداکثر ۲۰ درصد توده‌های هم‌انباشته مشاهده شد و بقیه ترکیبات، فاقد توده‌های ماکروسکوپی بود. نتیجه می‌شود که نسبت بالاتر بسپارهای زیستی، منجر به تعامل بیشتر میان-مولکولی و افزایش اندازه توده‌ها می‌شود. مطالعات دوی، این نتیجه را تأیید می‌کند [۱۷].

جدول ۳. pH نسبت‌های مختلف ژلاتین-سدیم آلژینات (درصد

وزنی/حجمی) با دمای 50 ± 1 درجه سلسیوس در محیط آبی

ژلاتین (درصد وزنی/حجمی)						سدیم آلژینات (درصد وزنی/حجمی)
۶	۵	۳/۵	۲	۱	۰	۰
۴/۸۸	۴/۸۹	۴/۸۹	۴/۸۵	۴/۸۴	۷	۰
۴/۹	۴/۸۶	۴/۸۹	۴/۸۶	۴/۹۳	۶/۹۹	۰/۰۱
۴/۹۳	۴/۸۹	۴/۹۲	۴/۹۶	۵/۱	۶/۹۸	۰/۰۵
۴/۹۵	۴/۹۹	۵/۰۱	۵/۱۱	*۵/۴۸	۶/۹۶	۰/۱
۵/۰۱	۵/۰۴	۵/۱۶	۵/۳۶	۵/۵۲	۶/۷۹	۰/۲
۵/۰۸	۵/۱۳	۵/۲۷	۵/۴۹	۵/۶۱	۶/۶۳	۰/۳
۵/۱۵	۵/۱۸	۵/۳۷	۵/۵۱	۵/۶۶	۶/۵۶	۰/۴
۵/۲	۵/۲۹	۵/۴۱	۵/۵۳	۵/۷۶	۶/۴۹	۰/۵
۵/۲۵	۵/۳	۵/۴۲	۵/۵۴	۵/۷۹	۶/۴۷	۰/۶
۵/۲۸	۵/۳۳	۵/۴۶	۵/۵۷	۵/۸۳	۶/۴۵	۰/۷
۵/۲۸	۵/۳۴	۵/۴۶	۵/۵۸	۵/۸۶	۶/۳۴	۰/۸
۵/۳۱	۵/۳۶	۵/۴۲	۵/۵۹	۵/۹۲	۶/۲۵	۰/۹
۵/۲۷	۵/۳۴	۵/۴۲	۵/۵۷	۵/۹۲	۶/۲۳	۱

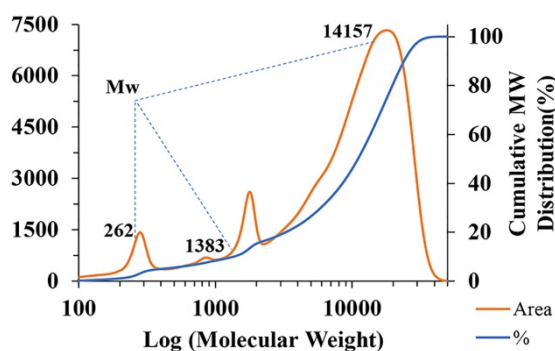
* خانه‌های مشکی نشان‌دهنده تشکیل توده‌های ماکروسکوپی است.

مولکولی متوسط وزنی ژلاتین خارج‌شده در زمان‌های بازداری مختلف، حدود ۲۶۲، ۱۳۸۳ و ۱۴۱۵۷ گرم بر مول می‌باشد که به ترتیب ۱۸، ۱۶ و ۶۶ درصد ژلاتین خارج‌شده را شامل می‌شود. با خروج ژلاتین در محدوده وزنی ۱۴۱۵۷-۲۶۲ گرم بر مول، ژلاتین باریک‌شده فاقد مولکول‌هایی با وزن پایین است و انتظار می‌رود ترکیبات حاوی این ژلاتین، در دمای ذوب، ژلی شدن، ویژگی‌های مکانیکی و G' (مدول برشی ذخیره)، رفتار یکنواخت‌تری از خود نشان دهد [۲۱]. حذف این مولکول‌ها قبل از پیوند عرضی؛ با بهبود در پایداری شکل ذرات؛ مانع از تشکیل توده می‌شود و از تجمع بیشتر ذرات حین نگهداری نیز جلوگیری می‌کند [۱۸].

جدول ۲. تغییرات Mw، Mn، Mz و PDI ژلاتین خارج‌شده از

A1G4 در زمان‌های بازداری مختلف

زمان بازداری (ثانیه)			متغیر (گرم/مول)
۶۵۰	۵۱۰	۳۶۰	
۲۳۳	۱۱۴۶	۹۴۷۱	وزن مولکولی متوسط عددی (Mn)
۲۶۲	۱۳۸۳	۱۴۱۵۷	وزن مولکولی متوسط وزنی (Mw)
۲۸۴	۱۵۶۶	۱۸۳۸۹	وزن مولکولی متوسط (Mz)
۱/۱۲	۱/۲	۱/۴۹	توزیع وزن مولکولی (PDI)



شکل ۳. رنگ‌نگار توزیع تجمعی وزن مولکولی ژلاتین مایع شناور

حاصل از اولین مرحله حلال‌زدایی

۳-۲. pH ترکیب‌های محلول ژلاتین-سدیم آلژینات در دو

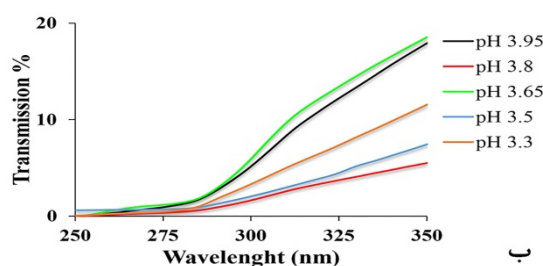
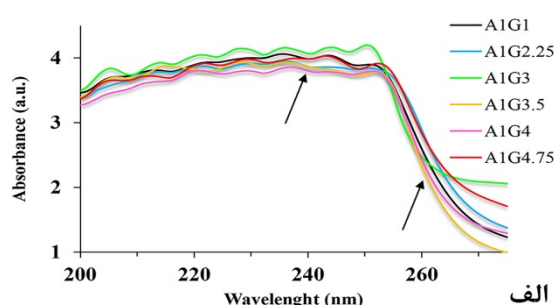
محیط آبی و روغن آفتابگردان

جهت ارزیابی رفتار بسپارها قبل از اختلاط در محیط روغنی، pH آن‌ها در محیط آبی بررسی شد. افزایش سدیم-آلژینات و انحلال در آب، موجب افزایش یون H^+ حاصل از گروه کربوکسیل و کاهش pH محیط می‌شود. در pH اسیدی،

بازده هم‌انباشته بهینه نیز، در پنج pH اندازه‌گیری شد (شکل ۴ ب) که بالاترین بازده در pH برابر ۳/۶۵ مشاهده شد.

۳-۴- ارزیابی تغییرات صورت‌بندی پروتئین در برهم‌کنش با پلی‌ساکارید با طیف‌سنجی دو رنگ‌نمایی دورانی

صورت‌بندی^۵ پروتئین‌ها با هرگونه تغییری، ازجمله شرایط شیمی‌فیزیکی و اتصال، می‌تواند بر طیف‌های مرئی - فرابنفش و دورنگ‌نمایی دورانی تأثیر بگذارد، ازاین‌رو، آزمایش طیف‌سنجی دورانی، بر درک کلی از چگونگی واکنش‌های پروتئین - پلی‌ساکارید، مؤثر است.



شکل ۴. آزمون UV، الف) ترکیب نسبت‌های مختلف ژلاتین به سدیم آلژینات یک درصد در pH برابر ۳/۷۵، ب) ترکیب ژلاتین - سدیم آلژینات با نسبت ۴ به ۱ در pH های متفاوت

کلاژن خالص، دو باند منفی و مثبت را به‌ترتیب در ۱۹۸ و ۲۲۱ نانومتر نشان داد [۲۹ و ۳۰]. طیف‌های CD ژلاتین نیز، دو قله را نشان می‌دهند، قله منفی در محدوده ۲۰۸ نانومتر و قله مثبت در محدوده ۲۳۰ نانومتر که به‌ترتیب مربوط به صورت‌بندی مارپیچ تصادفی و مارپیچ سه‌گانه ژلاتین است [۳۱]. این قله مثبت با حداکثر قله کلاژن در ۲۲۱ نانومتر، مطابقت دارد [۳۲-۳۴]. نسبت میزان شدت قله مثبت در ۲۲۰ نانومتر به میزان شدت قله منفی در ۱۹۸ نانومتر^۶ (R_{pn})، معیار مناسبی از محتوای ویژگی صورت‌بندی مارپیچ سه‌گانه کلاژن

شیندل^۱ و ناگارسنکر^۲ [۲۴] نشان دادند pH بهینه حاوی بیشترین کمپلکس پلی‌الکترولیت، در محدوده ۴-۳/۵ است. در پژوهش ساراوانان^۳ [۲۵]، القاء هم‌انباشتی‌های پکتین - ژلاتین با پنج اسید و هم‌انباشتی ژلاتین - سدیم آلژینات تنها با اسید استیک انجام گرفت که فقط هم‌انباشتی با اسید استیک مشاهده شد. براساس این گزارش، سایر اسیدها نیز باعث رسوب شدند که می‌تواند به علت ته‌نشینی اسید آلژینیک آزاد نامحلول در آب از محلول سدیم آلژینات، هنگام افزودن اسید قوی مانند اسیدکلریدریک باشد؛ درنتیجه، قادر به تشکیل کمپلکس با ژلاتین نیست. در این پژوهش، اسید استیک ۵ درصد حجمی/حجمی (خلوص ۹۹/۸۵ درصد، مرک) به محیط آب و روغن اضافه شد تا با کاهش pH به ۳/۷۵ نسبت به نقطه ایزوالکتریک پروتئین و افزایش بار مثبت آن، شرایط مناسب‌تری برای برهم‌کنش بسپارها به وجود آید. همه نمونه‌ها با pH برابر ۳/۷۵، ده دقیقه در ۵۰ درجه سلسیوس نگهداری شدند و مایع شناور آن‌ها برای آزمایش UV و تعیین درصد بهینه ترکیب ژلاتین - سدیم آلژینات، جدا شدند.

۳-۳- تعیین نسبت و pH بهینه نمونه ژلاتین - سدیم آلژینات

در ترکیب‌های ژلاتین - سدیم آلژینات، محلول با شدت جذب‌های^۴ متفاوتی مشاهده شد. نسبت بهینه، محلولی با حداقل جذب و حداکثر هم‌انباشتی است. محلول در مقادیر بالاتر سدیم آلژینات، گرانیوی بیشتری داشت که منجر به جدایش ضعیف و کاهش بازده شد. با افت pH به کمتر از ۴، بار آنیونی سدیم آلژینات کاهش و بار مثبت پروتئین افزایش می‌یابد؛ بنابراین برای موازنه برهم‌کنش با ژلاتین، سدیم آلژینات کمتری نیاز است [۲۵]. جذب مایع‌های شناور در pH برابر ۳/۷۵، با دو تکرار در ۱۱۰۰-۱۹۰ نانومتر در کووت ۱ سانتی-متر اندازه‌گیری شد. جذب اختصاصی ژلاتین، سدیم آلژینات و جینیین به‌ترتیب ۲۴۰، ۲۶۰ و ۲۴۰ نانومتر می‌باشد [۱۹ و ۲۶ و ۲۷]. برهمین‌اساس، نتایج آزمون UV، نسبت بهینه ژلاتین - سدیم آلژینات را ۴ به ۱ [۲۴] و سپس ۳/۵ به ۱ [۲۸] تأیید می‌کند (شکل ۴ الف). همچنین تأثیر تغییر pH بر میزان درصد

^۱ Shinde

^۲ Nagarsenker

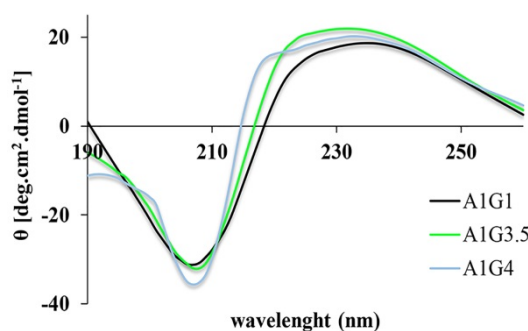
^۳ Saravanan

^۴ Absorbance

^۵ Conformation

^۶ Ratio of Positive to Negative Peaks

مربوط می‌باشد [۴۶]. پیوند عرضی ژلاتین- جنین، از طریق حمله هسته‌دوست گروه‌های آمین نوع اول لیزین به کربن سوم در ساختار حلقوی جنین شکل می‌گیرد [۴۷ و ۴۸] و نتیجه‌ی آن، باز شدن حلقه دی‌هیدروپیران و تشکیل آمین نوع سوم است. متعاقب آن، واکنشی آهسته‌تر منجر به فرایند پیوند عرضی با واکنش از نوع جانشینی هسته‌دوست توسط گروه آمین لیزین از باقی‌مانده ساختار ژلاتین می‌شود. مرحله پایانی تشکیل ماده پیوند عرضی شده، دپاراسازی^۲ به واسطه واکنش- های رادیکالی و پیوند عرضی درون مولکولی و بین مولکولی جنین حاوی ساختار هتروسیکلیک با گروه‌های آمین I پروتئین‌ها می‌باشد.



شکل ۵. مقایسه ساختار دوم ژلاتین مایع شناور نسبت‌های مختلف ژلاتین- سدیم آلزینات با استفاده از طیف دو رنگ‌نمایی دورانی در ناحیه ۱۹۰-۲۴۰ نانومتر، واحد بیضی‌واری (deg cm²dmol⁻¹)

پژوهش سانداراواگان^۳ [۴۹] نشان می‌دهد؛ قرارگیری ۲۴ ساعته سلول‌های فیبروبلاست L929 در معرض یک واحد میلی‌مول جنین، سمیت سلولی خفیفی به وجود می‌آورد، درحالی‌که ۵ و ۱۰ میلی‌مول، باعث تعداد قابل‌توجهی مرگ سلولی می‌شود. اتصال عرضی ریزکپسول‌های ژلاتین- چیتوسان نیز توسط حسین و همکاران [۵۰] با افزودن جنین به میزان ۰/۳-۰/۱ میلی‌مول بر گرم بسیار انجام شده است. در پژوهش حاضر، برای پیوند عرضی از محلول جنین یک درصد، به میزان ۰/۱ میلی‌مول بر گرم استفاده شد. به این منظور، پودر جنین به حلال دی‌متیل سولفوکساید^۴ (خلوص ۹۹ درصد، مرک) اضافه شد.

در محلول است. واسپرشتی^۱ نسبی کلاژن، طیفی با شدت کمتر در حدود ۲۲۱ نانومتر و همچنین مقدار پایین‌تری از R_{pn} را نشان می‌دهد [۳۵ و ۳۶]. افزایش R_{pn} نشان‌دهنده تجمع مولکول‌های کلاژن است [۳۷ و ۳۸]. در این آزمون، مقدار نقطه صفر بیضی‌واری، ۲۱۹-۲۱۴ نانومتر (شکل ۵) و R_{pn} برابر ۰/۷۱-۰/۴۹ (جدول ۴)، از مقدار گزارش شده برای کلاژن خالص در محدوده R_{pn} (۰/۱۳-۰/۱۰)، بیشتر بود [۳۹]. به تغییر ساختار پروتئین در اثر حضور عوامل خارجی، توجه شده است. برای مثال، می‌توان به افزایش Cr³⁺ تا غلظت ۲۷۵ میکرومول بر گرم کلاژن و عدم تخریب آن [۳۷] و تأثیر سولفات‌های آلومینیم و کروم در حضور فیبریل‌های کلاژن نوع I و تغییرات ساختاری در آن اشاره کرد که افزایش AL³⁺، پایداری کلاژن را کاهش می‌دهد؛ درحالی‌که، افزایش Cr³⁺ موجب کاهش پیوند هیدروژنی و افزایش آب‌گریزی پروتئین می‌گردد [۳۶]. آلزینات نیز، موجب تغییری اندک در ساختار دوم ژلاتین می‌گردد. مقادیر بالاتر سدیم آلزینات، افزایش R_{pn} بیشتری را نشان داد که می‌توان آن را به غلظت پایین‌تر ژلاتین و جمع شدن و انباشتگی بیشتر مارپیچ مولکول‌های ژلاتین، مرتبط دانست. بیشترین و کمترین تغییر به ترتیب در A1G2.25 و A1G4.75 دیده می‌شود. در نمونه‌هایی با R_{pn} پایین‌تر، ممکن است برهم‌کنش ژلاتین- سدیم آلزینات در سطح مولکول ژلاتین باشد و ساختار بن مارپیچ سه‌گانه ژلاتین، بعد از پیوند با سدیم آلزینات حفظ شود و تغییر صورت‌بندی در آن جدی نباشد. حفظ صورت‌بندی مارپیچ سه‌گانه ژلاتین یا زیست-موادهای پایه کلاژن حین آماده‌سازی، در عملکرد موردنظر مهم است [۴۰].

۳-۵- افزودن پیونددهنده عرضی و واکنش با پروتئین

افزودن پیونددهنده عرضی، موجب تراکم در شبکه بسپارها و افزایش استحکام ساختاری آن‌ها می‌شود [۴۱]. جنین، پیونددهنده عرضی با زیست‌سازگاری بالا و سمیت سلولی پایین است [۴۲] که توان بسپارش دارد [۴۳] و در حضور اکسیژن، باعث پیوند عرضی گروه‌های آمین و تولید رنگدانه‌های آبی تیره می‌شود [۴۴ و ۴۵]. غلظت رنگ محلول، به‌طور مستقیم به نسبت جنین و مدت‌زمان پیوند عرضی،

² Dimerization

³ Sundararaghavan

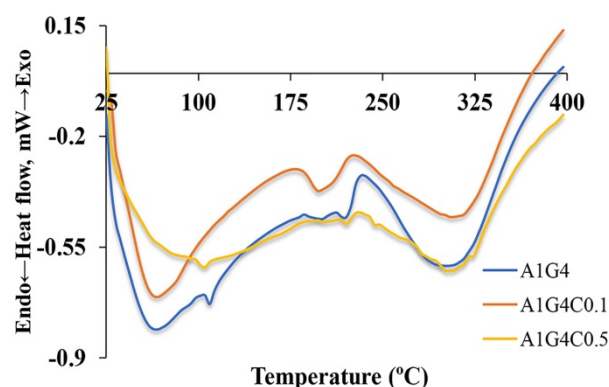
⁴ Dimethyl Sulfoxide

¹ Denaturation

جدول ۴. مقادیر طول موج و R_{pn} ترکیبات ژلاتین- سدیم آلزینات

R _{pn} ± 0.01	بیشینه بیضی‌واری			تقاطع	کمینه بیضی‌واری			نمونه
	CD		λ [nm]		CD		λ [nm]	
	[deg.cm ² .dmol ⁻¹]	[mdeg]			[deg.cm ² .dmol ⁻¹]	[mdeg]		
۰/۶۰	۰/۳۱۹	۱۸/۶	۲۳۵	۲۱۸	-۰/۵۳۴۹۳	-۳۱/۲	۲۰۷	A1G1
۰/۷۱	۰/۴۲۹۴	۲۵/۱	۲۳۴	۲۱۹	-۰/۶۰۱۵۵	-۳۵/۱	۲۰۸	A1G2.25
۰/۶۸	۰/۳۷۵۵	۲۱/۹	۲۳۲	۲۱۷	-۰/۵۴۸۶۴	-۳۲/۰	۲۰۸	A1G3.5
۰/۵۶	۰/۳۴۵۳	۲۰/۲	۲۳۳	۲۱۴	-۰/۶۱۰۶۹	-۳۵/۶	۲۰۷	A1G4
۰/۴۹	۰/۲۳۲۶	۱۳/۶	۲۳۶	۲۱۹	-۰/۴۷۶۹۹	-۲۷/۸	۲۰۷	A1G4.75

درجه سلسیوس نشان می‌دهد. دره پهن گرماگیر در محدوده ۱۰۰-۶۰ درجه سلسیوس مربوط به خروج آب از ریزکرات است. رویداد دوم حرارتی، شامل شکستن زنجیره‌های پروتئین و گسیختگی پیوندهای پپتیدی است [۵۲] که در دره حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود. صورت‌بندی مارپیچ آلفا در دماهای کمتر از ۴۰ درجه سلسیوس وجود دارد و افزایش دما، منجر به تضعیف پیوندهای بین‌مولکولی و تبدیل آن به صورت‌بندی مارپیچ تصادفی می‌شود [۵۳].



شکل ۶. دمانگاشت DSC ریزکرات A1G4 با مقادیر متفاوت جنپین در نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه

پایداری ساختار مارپیچی در ژلاتین به محتوای کل آمینواسیدهای پرولیدین، نواحی غنی از پرولین و هیدروکسی-پرولین، وابسته است؛ زیرا هیدروکسی‌پرولین و پرولین مسئول پایداری ساختار مارپیچ سه‌گانه کلاژن [۵۴] و ژلاتین [۵۵] از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول آب آزاد و گروه هیدروکسیل هیدروکسی‌پرولین است. اتصال عرضی ژلاتین، از حرکت زنجیره‌های صفحات بتا و مارپیچ آلفا جلوگیری

۳-۶- گرماسنجی پوشی تفاضلی (DSC)

مطالعات دمانگاشت DSC، جهت ارزیابی برهم‌کنش الکترواستاتیک ژلاتین- سدیم آلزینات و پیوند عرضی آن انجام شد. منحنی، دو دره گرماگیر تبخیر آب و ذوب نمونه و قله گرمازای تخریب بسپارها را نشان می‌دهد؛ بنابراین تخریب نمونه و تغییرات حاصل از آن بر دمانگاشت، از دو جنبه؛ ابتدا اثر ژلاتین و سپس سدیم آلزینات؛ بررسی گردید.

بسپارهای طبیعی و مصنوعی حاوی گروه‌های آب‌دوست (مثل -CONH-)، برهم‌کنش‌های قدرتمندی با آب دارند که این رطوبت می‌تواند در ویژگی آن‌ها و مشخصه‌یابی مهم باشد [۵۱]. آب در پیوند با ژلاتین به سه صورت وجود دارد:

۱. مولکول‌های آب که با انرژی زیاد گروه‌های جاذب در داخل ساختار مارپیچ هستند.
۲. مولکول‌های آب خارج از ساختار مارپیچ که به‌واسطه گروه‌های قطبی ژلاتین و با پیوند هیدروژنی، غیرمتحرک شده‌اند.
۳. لایه‌های چندگانه آب که به‌صورت رطوبت تشکیل شده‌اند.

به‌طورکلی، پایداری ساختار مارپیچ سه‌تایی، وابسته به مجموعه پیوندهای هیدروژنی است که باعث جذب آب در مولکول می‌شوند.

دما مؤلفه‌ای است که بر صورت‌بندی ژلاتین اثرگذار است. یافته‌های دمانگاشت شکل (۶)، انرژی فرایند واکنش‌های گرماگیر، شامل باز شدن پیوند هیدروژنی و بازآرایی مارپیچ سه‌گانه به صورت‌بندی مارپیچ تصادفی را در بازه ۴۰۰-۲۵۰

تبخیر می‌گردد، به صورت‌های زیر دیده می‌شود [۶۲]:

۱. آب آزاد در ۶۰-۴۰ درجه سلسیوس؛

۲. آب پیوندی با گروه‌های هیدروکسیل تا ۱۲۰ درجه سلسیوس؛

۳. آب مرتبط با گروه‌های -COO- تا ۱۶۰ درجه سلسیوس.

تخریب سدیم آلزینات به شکل دهیدراتاسیون حلقه‌های ساکارید، شکستن پیوندهای گلیکوزیدی (C-O-C) زنجیره اصلی پلی‌ساکارید، دیکربوکسیلاسیون، دیکربونیلایسیون و شکستن پیوندهای C-H [۶۳] دلیلی بر قله گرمای تخریب است. یافته‌ها با مشاهدات سارمنتو^۳ [۶۴] و آنبندر^۴ [۶۵] به ترتیب در ۲۴۰ و ۲۴۷ درجه سلسیوس هماهنگی دارد. تشکیل کربنات سدیم و شکل‌گیری دیگر مواد کربناته نیز در بالاتر از ۳۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد [۶۶].

۳-۷- برهمکنش ژلاتین- سدیم آلزینات از دیدگاه طیف- سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

با استفاده از FTIR، تشکیل گروه آمید در برهمکنش پلی‌الکترولیت گروه‌های کربوکسیل پلی‌ساکارید و آمین پروتئین، بررسی شد (شکل ۷). در طیف سدیم آلزینات، باندهای جذبی مشخصه ساختار پلی‌ساکارید، در اعداد موجی ۱۵۹۸ و ۱۴۱۵ cm^{-1} (کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های کربوکسیلات نمکی [۶۷])، ۱۳۲۵ cm^{-1} (کششی C-O)، ۱۱۲۶ cm^{-1} (کششی C-C) و ۱۰۲۹ cm^{-1} (کششی C-O-C اتر) [۶۸-۷۰] مشاهده می‌شود. پروتئین‌ها از پلی‌پپتیدها با صورت-بندی‌های متفاوت تشکیل شده‌اند که با مشاهده قله‌های گروه آمید، مشخص می‌شوند. باند آمید نیز ترکیبی پیچیده، متشکل از مارپیچ سه‌گانه، صفحات چین‌دار بتا، مارپیچ تصادفی و پیچ‌ها می‌باشد [۷۱]. شاخص‌ترین طیف برای تجزیه و تحلیل ساختار دوم پروتئین، جذب در ناحیه آمید I است [۷۲] و معمولاً در محدوده ۱۶۰۰-۱۷۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شود و مکان دقیق آن به پیوند هیدروژنی و ساختار پروتئین بستگی دارد [۷۳].

کرده و با حفظ ساختار، موجب پیوند کمتر آن با آب می‌شود. مشاهدات قبلی هم بیان می‌کند که انتقال حرارتی مارپیچ-تصادفی^۱، به میزان جذب آب بستگی دارد [۵۶].

دمای واسپرستی (T_d) ژلاتین پیوند عرضی نشده، در حدود ۲۳۰ درجه سلسیوس است [۵۷] و تغییرات این دما، با میزان پیوند عرضی و رشد استحکام شبکه پروتئین ارتباط دارد. بنابراین، افزایش T_d در دمانگاشت؛ به علت افزایش پیوند کووالانسی حاصل از پیوند عرضی؛ خود را به صورت دره پهن گرماگیر نشان می‌دهد [۵۸ و ۵۹].

در افزایش جنینین از صفر به ۰/۵ میلی‌مول بر گرم، T_d حدود ۷ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد که با یافته‌های تورس^۲ تطبیق دارد [۵۸]. تغییرات آنتالپی (ΔH)، نشان‌دهنده انرژی موردنیاز برای تخریب پیوندهای هیدروژنی، آمیدی و واندروالس است که مارپیچ‌های سه‌گانه ژلاتین را حفظ می‌کنند. جدول (۵) نشان می‌دهد؛ افزایش ΔH در نتیجه‌ی باز شدن پیوندهای هیدروژنی به صورت گرماگیر و شکستن پیوندهای کووالانسی میان مولکولی و درون مولکولی به صورت گرمازاست [۶۰]. پیوندهای هیدروژنی شامل: ۱. اتم‌های هیدروژن گلايسین و اکسیژن گروه کربوکسیل؛ ۲. مولکول‌های آب با گروه هیدروکسیل دو مولکول هیدروکسی پرولین؛ ۳. همکاری گروه هیدروکسیل هیدروکسی پرولین و اکسیژن گروه C=O با یک مولکول آب؛ ۴. پیوند بین گروه‌های CO- و NH- [۶۱] و پیوندهای واندروالس موجود در نواحی آب‌گریز در اسیدهای آمینه‌ای همچون والین و آلانین است. دره گرماگیر مربوط به جنینین نیز، در شکل دیده نمی‌شود؛ زیرا مقدار آن بسیار کم و با آمین مولکول ژلاتین، در تعامل است. آنتالپی جدول (۵)، با استفاده از تغییر آنتالپی‌های سوختن مولی محاسبه شده است.

جدول ۵. تغییرات آنتالپی ریزکرات A1G4 با تغییر مقدار جنینین

	A1G4	A1G4C0.1	A1G4C0.5
ΔH (J/g)	-۱۰۹/۱۵	-۷۱/۰۹	-۵۳/۸۵

آب موجود در سدیم آلزینات که طی عملیات حرارتی

³ Sarmento

⁴ Anbinder

¹ Helix-Coil

² Torres

طبق گزارش می^۵، جنپین قبل از پیوند عرضی بسپارها، می‌تواند پلیمریزه شود [۸۲] و باقی‌مانده گروه‌های آمین I در لیزین، هیدروکسی‌لیزین و آرژنین، با آن وارد واکنش می‌شوند. در ریزکرات A1G4C0.5، واکنش عرضی بین گروه‌های آمین و آلدئید انتهایی جنپین، از طریق واکنش شیف باز^۶ انجام می‌شود و به پیوندهای عرضی میان گروه‌های آمین نوع I در بسپار، منجر می‌شود. به این ترتیب این امر می‌تواند بر ارتعاشات کششی باندهای آمید I و II اثرگذار باشد. باندهای 1650 cm^{-1} و 1414 cm^{-1} به ترتیب مربوط به مد خمشی داخل صفحه‌ای C-H حلقه [۸۳]، مد کششی حلقه [۸۴] و خمشی پیوند دوگانه C=C حلقه جنپین است [۴۳ و ۸۳].

باند 1101 cm^{-1} مشخص‌کننده C-N کششی نیتروژن سوم با اتم کربن آلیفاتیک مجاور در باقی‌مانده‌های لیزین و آرژنین است [۴۷ و ۸۳]. جذبی که در نزدیکی 1101 cm^{-1} وجود دارد متعلق به مولکول‌های جنپینی است که در واکنش شرکت نکرده‌اند و خود را به صورت جذب در 1083 cm^{-1} نشان می‌دهند. باند 877 cm^{-1} مشخص‌کننده باند جذبی مد کششی C-H ناحیه حلقه هتروسیکلیک است [۸۵]. قله‌های 1645 cm^{-1} و 1237 cm^{-1} مربوط به پیوندهای آمید؛ به علت پیوند عرضی ژلاتین با جنپین؛ جابجایی مختصری به 1650 cm^{-1} و 1244 cm^{-1} پیدا کرده است.

۳-۸- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM از ترکیب هم‌انباشتی نمونه A1G4C0.5 در شکل (۸) ارائه شده است.

آزمون SEM، ماهیت کروی ذرات را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد کرات تشکیل‌شده؛ به علت پیوند عرضی؛ در کنار هم تجمع یافته‌اند. قطر ریزکرات تشکیل‌شده در نبود جنپین، حدود ۱۰ میکرومتر است؛ اما با افزودن مقدار پیونددهنده عرضی، اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود. یافته‌های مشابهی در پژوهش‌های حسین و ماجی بر روی ریزکپسول‌های ژلاتین-چیتوسان (پیوند عرضی‌شده با جنپین)، افزایش ضخامت دیواره ذرات را نشان می‌دهد [۵۰].

باند آمید I، با ۸۰ درصد ارتعاشات کششی C=O که متصل به N-H خمشی داخل صفحه‌ای و کششی C-N می‌باشد، شناسایی می‌شود [۷۴]. قله این باند در 1645 cm^{-1} مشاهده شد که براساس یافته‌های یاکیمتز^۱ [۷۵] حداکثر جذب در 1633 cm^{-1} ، ویژگی ساختار مارپیچ تصادفی^۲ ژلاتین است و اغلب با ظهور باند آمید II در 1539 cm^{-1} تأیید می‌شود [۷۶]. ۶۰ درصد آمید II از گروه‌های خمشی N-H و ۴۰ درصد دیگر از گروه‌های کششی C-N تشکیل شده است [۷۴]. آمید III ترکیبی از قله‌ها بین ارتعاشات کششی C-H و خمشی N-H [۷۷ و ۷۸] در 1237 cm^{-1} ، از پیوندهای آمید و همچنین جذب ناشی از ارتعاشات جنبانه‌ای^۳ گروه‌های CH_2 ، متعلق به گلیسین و زنجیره‌های جانبی پرولین است [۷۹]. آمید A، نشان‌دهنده N-H کششی همراه با پیوند هیدروژنی است و ارتعاش کششی N-H آزاد در محدوده 3440 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود. اگر گروه N-H یک پپتید در تعامل با پیوند هیدروژنی باشد؛ موقعیت آن به بسامدهای پایین‌تر تغییر مکان می‌دهد.

قله‌هایی با عدد موجی 2823 cm^{-1} و 2917 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H آلکان‌ها و آلکن‌ها از گروه CH_2 است [۸۰]. دیگر قله‌های قابل توجه، 1161 cm^{-1} و 1031 cm^{-1} نیز به دلیل کششی کربوکسیلیک اسید و C-N کششی در آمین‌هاست. طیف FTIR، گروه عاملی آمین در 3440 cm^{-1} را تأیید می‌کند. قله گروه‌های آمین آزاد در ژلاتین، پهن و شدت آن در ریزکرات A1G4، کم است و در 1647 cm^{-1} (باند کششی آمید) تشکیل کمپلکس به دلیل واکنش بین آمین ژلاتین و کربوکسیلیک آلزینات را در A1G4 تأیید می‌کند [۱۷]. براساس نتایج پژوهش‌های سیونکوسکا^۴ [۸۱]، به نظر می‌رسد جابجایی مختصر قله آمید I ژلاتین از 1645 cm^{-1} به 1647 cm^{-1} در ریزکرات، ناشی از تشکیل پیوند بین گروه‌های منفی آلزینات و بارهای مثبت ژلاتین است. معمولاً جابجایی باندها در طیف فروسرخ به سبب واکنش بین بسپارهای زیستی توسط برهم-کنش‌های الکترواستاتیک مشاهده می‌شود.

¹ Yakimets

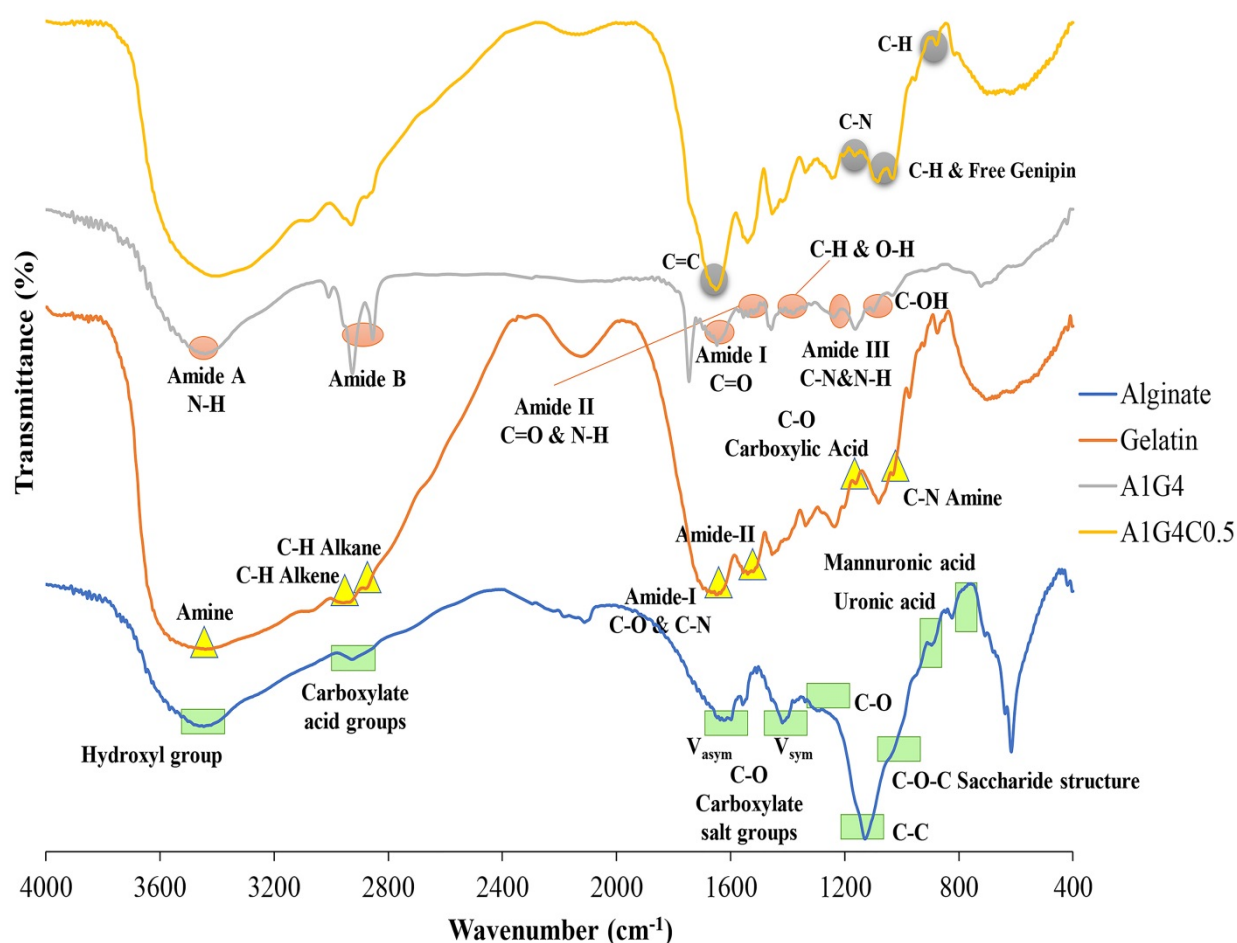
² Coiled Structure

³ Wagging

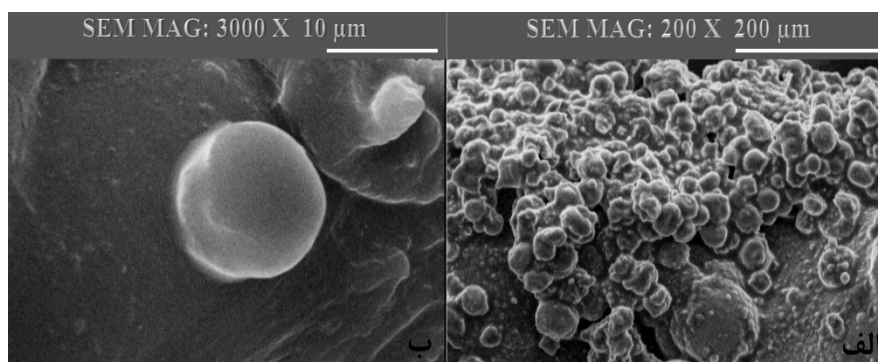
⁴ Sionkowska

⁵ Mi

⁶ Schiff Base



شکل ۷. طیف FTIR سدیم آلژینات، ژلاتین، A1G4 و A1G4C0.5



شکل ۸. تصویر SEM میکروساختار نمونه، الف) ریزکرات A1G4C0.5 و ب) A1G4 در بزرگنمایی ۲۰۰ و ۳۰۰۰

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای دستیابی به ریزکرات پایدار ژلاتین نوع A و سدیم آلژینات، از روش کمپلکس پلی‌الکترولیت استفاده شد. حضور مقادیر مختلف گروه‌های عاملی آمین و کربوکسیل در pH های گوناگون و به دنبال آن، پیوند الکترواستاتیک همراه با شبکه‌ساز جنیپین، در نهایت منجر به بهترین بازده، در نسبت ژلاتین به سدیم آلژینات برابر ۴ و pH

برابر ۳/۶۵ گردید؛ اما از مهم‌ترین چالش‌های این پروژه، توده‌ای شدن و چسبیدن ریزکرات به یکدیگر بود که استفاده از شبکه‌ساز، تاحدی این مشکل را کم کرد. در همین راستا، استفاده از مواد کمکی با بار منفی همچون سدیم کربوکسی‌متیل-سلولز توصیه می‌شود. به دلیل چسبیدن بخشی از ذرات به دیواره ظرف، محصول به دست آمده کمتر از حد انتظار بود. استفاده از دیگر روش‌های سنتز بدون نیاز به روغن، مانند

- World of Polysaccharides*, Vol. 14, (2012), 395-406. <https://doi.org/10.5772/50561>
3. Turgeon, S. L., Schmitt, C., Sanchez, C., "Protein-polysaccharide complexes and coacervates", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 12, No. 4-5, (2007), 166-178. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.007>
 4. Shivani, Sujitha, H., "Review article on microparticles", *International Journal of Pharmacy and Analytical Research*, Vol. 4, No. 3, (2015), 302-309. <https://www.ijpar.com/articles/2015/4/3>
 5. "Microspheres market by type (hollow, solid), raw material (glass, ceramic, fly ash, polymer, metallic), application (construction composites, medical technology, cosmetics & personal care, automotive, oil & gas)-Global forecast to 2022", Report Code: AD 2998, (June 2017). <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/microsphere-market-1086.html>
 6. Panyam, J., Labhasetwar, V., "Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 55, No. 3, (2003), 329-347. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(02\)00228-4](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(02)00228-4)
 7. Jawahar, N., Meyyanathan, S. N., "Polymeric nanoparticles for drug delivery and targeting: A comprehensive review", *International Journal of Health & Allied Sciences*, Vol. 1, No. 4, (2012), 217-223. <https://doi.org/10.4103/2278-344x.107832>
 8. Azadi, A., Hamidi, M., Rouini, M. -R., "Methotrexate-loaded chitosan nanogels as 'Trojan Horses' for drug delivery to brain: Preparation and in vitro/in vivo characterization", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 62, (2013), 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.10.004>
 9. Yousefpour, P., Atyabi, F., Dinarvand, R., Vashghani-Farahani, E., "Preparation and comparison of chitosan nanoparticles with different degrees of glutathione thiolation", *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 19, No. 5, (2011), 367-375. <http://daru.tums.ac.ir/index.php/daru/article/view/401>
 10. Rampino, A., Borgogna, M., Blasi, P., Bellich, B., Cesaro, A., "Chitosan nanoparticles: Preparation, size evolution and stability", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 455, No. 1-2, (2013), 219-228. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.07.034>
 11. Corredig, M., "Molecular understanding of the interaction of dairy proteins with other food biopolymers", *Dairy-Derived Ingredients*, Elsevier, (2009), 371-393. <https://doi.org/10.1533/9781845697198.3.371>
 12. Aumiller, J., Davis, B., Keating, C., "Phase separation as a possible means of nuclear compartmentalization", *International Review of Cell and Molecular Biology*, Vol. 307, Elsevier, (2014), 109-149. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800046-5.00005-9>
 13. De Kruif, C., Weinbreck, F., de Vries, R., "Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 9, No. 5, (2004), 340-349. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.09.006>
 14. Khalilah, A. K., Suhaimi, M., Rosfarizan, M., Arbakariya B. A., Siti, A. A., Farrah, A. D., Mohd Yazid, A. M., "Encapsulation of *bifidobacterium pseudocatenulatum* strain G4 within bovine gelatin-genipin-sodium alginate combinations: Optimisation approach using face central composition design-response surface methodology (FCCD-RSM)", *International Journal of Microbiology*, Vol. 2019, Article ID: 4208986, 11 pages, (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/4208986>
 15. Khalilah, A. K., Suhaimi, M., Rosfarizan, M., Arbakariya B. A., Mohd Yazid, A. M., "Optimization of fish gelatin-alginate-genipin as encapsulating matrices for probiotic application using FCCD-RSM", *2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research*, IEEE, (2012), 1283-1288. <https://doi.org/10.1109/shuser.2012.6268809>
 16. Yun, L., Zhang, C., Zhao, J., Yi, G., Li, C., Ping, Z., "Preparation and properties of gelatin/sodium alginate (cross-linked with genipin) interpenetrating polymeric network films", *Acta Materialiae Compositae Sinica*, Vol. 32, No. 4, (2015), 997-1006. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140925.002>
 17. Devi, N., Kakati, D., "Smart porous microparticles based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex", *Journal of*

روش دو مرحله‌ای نیز از جمله روش‌های جایگزین برای تهیه ریزکرات می‌باشد.

موارد زیر را می‌توان از جمله نتایج این پژوهش برشمرد:

- استفاده از حلال‌زدایی ژلاتین، موجب خروج بخشی از بسپار می‌شود و جنبه‌های کاربرد مهمی دارد؛ بنابراین شایسته است در پژوهش‌های بعدی به آن توجه شود.
- استفاده از مقدارهای بیشتر بسپارهای زیستی، منجر به تعامل بیشتر میان مولکولی و افزایش مقدار ریزکرات می‌شود. برای نخستین بار، استفاده از روش CD و نتایج R_{pn} ، تغییر ساختار ژلاتین را در واکنش با سدیم آلزینات و تشکیل هم‌انباشتی تأیید کرد.
- دمای واسپرشتی ژلاتین، با افزایش میزان پیوند عرضی و استحکام شبکه پروتئین، نسبت مستقیم دارد.
- ناپدید شدن قله‌ها در $1330-1030\text{ cm}^{-1}$ ، تأییدی بر برهم‌کنش الکترواستاتیک گروه‌های کربوکسیل پلی-ساکارید و آمین پروتئین و شکل‌گیری هم‌انباشتی بین ژلاتین و سدیم آلزینات است.

- ریزکرات سنتز شده در این پژوهش، در حضور جنپین و عدم حضور آن، در حدود ۱۰ تا ۲۵ میکرومتر بود.

۵- سپاسگزاری

این مقاله، حاصل بخشی از پایان‌نامه مصوب دانشجویی در مقطع دکترا می‌باشد که با حمایت پژوهشگاه مواد و انرژی اجرا شده است. بدینوسیله از کلیه همکاران آن سازمان که در انجام این پژوهش ما را یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

مراجع

1. Ramalapa, B., Crasson, O., Vandevenne, M., Gibaud, A., Garcion, E., Cordonnier, T., "Protein-polysaccharide complexes for enhanced protein delivery in hyaluronic acid templated calcium carbonate microparticles", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 5, No. 35, (2017), 7360-7368. <https://doi.org/10.1039/c7tb01538k>
2. Ghosh, A. K., Bandyopadhyay, P., "Polysaccharide-protein interactions and their relevance in food colloids", *The Complex*

- Vol. 5, No. 6, (2010), p. e11043. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0011043>
34. Mitra, T., Sailakshmi, G., Gnanamani, A., Mandal, A. B., "Dicarboxylic acid cross-linking interactions improves thermal stability and mechanical strength of reconstituted type I collagen: Part I. oxalic acid", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 105, No. 1, (2011), 325-330. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1472-2>
 35. Mu, C., Li, D., Lin, W., Ding, Y., Zhang, G., "Temperature induced denaturation of collagen in acidic solution", *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, Vol. 86, No. 4, (2007), 282-287. <https://doi.org/10.1002/bip.20742>
 36. He, L., Cai, S., Wu, B., Mu, C., Zhang, G., Lin, W., "Trivalent chromium and aluminum affect the thermostability and conformation of collagen very differently", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 117, (2012), 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.08.017>
 37. Wu, B., Mu, C., Zhang, G., Lin, W., "Effects of Cr^{3+} on the structure of collagen fiber", *Langmuir*, Vol. 25, No. 19, (2009), 11905-11910. <https://doi.org/10.1021/la901577j>
 38. Gayatri, R., Sharma, A. K., Rajaram, R., Ramasami, T., "Chromium (III)-induced structural changes and self-assembly of collagen", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Vol. 283, No. 1, (2001), 229-235. <https://doi.org/10.1006/bbrc.2001.4713>
 39. Karbassi, F., Haghbeen, K., Saboury, A. A., Rezaei-Tavirani, M., Ranjbar, B., "Calorimetric, spectrophotometric and circular dichroism studies on the impact of sodium dodecyl sulphate on the mushroom tyrosinase structure", *Biologia-Bratislava*, Vol. 59, No. 3, (2004), 319-326. http://biologia.savba.sk/59_3_04/Karbassi_F.pdf
 40. Gopal, R., Park, J. S., Seo, C. H., Park, Y., "Applications of circular dichroism for structural analysis of gelatin and antimicrobial peptides", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 13, No. 3, (2012), 3229-3244. <https://doi.org/10.3390/ijms13033229>
 41. Prádný, M., Kopeček, J., "Hydrogels for site-specific oral delivery. poly [(acrylic acid)-co-(butyl acrylate)] crosslinked with 4, 4'-bis (methacryloylamino) azobenzene", *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 191, No. 8, (1990), 1887-1897. <https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910814>
 42. Yao, C. H., Liu, B. S., Chang, C. J., Hsu, S. H., Chen, Y. S., "Preparation of networks of gelatin and genipin as degradable biomaterials", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 83, No. 2-3, (2004), 204-208. <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2003.08.027>
 43. Touyama, R., Inoue, K., Takeda, Y., Yatsuzuka, M., Ikumoto, T., Moritome, N., "Studies on the blue pigments produced from genipin and methylamine. II. on the formation mechanisms of brownish-red intermediates leading to the blue pigment formation", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, Vol. 42, No. 8, (1994), 1571-1578. <https://doi.org/10.1248/cpb.42.1571>
 44. Jin, J., Song, M., Hourston, D. J., "Novel chitosan-based films cross-linked by genipin with improved physical properties", *Biomacromolecules*, Vol. 5, No. 1, (2004), 162-168. <https://doi.org/10.1021/bm034286m>
 45. Zhu, K., Slusarewicz, P., Hedman, T., "Thermal analysis reveals differential effects of various crosslinkers on bovine annulus fibrosis", *Journal of Orthopaedic Research*, Vol. 29, No. 1, (2011), 8-13. <https://doi.org/10.1002/jor.21189>
 46. Imsombut, T., Srisuwan, Y., Srihanam, P., Baimark, Y., "Genipin-cross-linked silk fibroin microspheres prepared by the simple water-in-oil emulsion solvent diffusion method", *Powder Technology*, Vol. 203, No. 3, (2010), 603-608. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.06.027>
 47. Butler, M. F., Ng, Y., Pudney, P. D. A., "Mechanism and kinetics of the crosslinking reaction between biopolymers containing primary amine groups and genipin", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, No. 24, (2003), 3941-3953. <https://doi.org/10.1002/pola.10960>
 48. Solorio, L., Zwolinski, C., Lund, A. W., Farrell, M. J., Stegemann, J. P., "Gelatin microspheres crosslinked with genipin for local delivery of growth factors", *Journal of Tissue Food Engineering*, Vol. 117, No. 2, (2013), 193-204. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.02.018>
 49. Coester, C., Langer, K., Von Briesen, H., Kreuter, J., "Gelatin nanoparticles by two step desolvation a new preparation method, surface modifications and cell uptake", *Journal of Microencapsulation*, Vol. 17, No. 2, (2000), 187-193. <https://doi.org/10.1080/026520400288427>
 50. Hermanto, S., Fatimah, W., "Differentiation of bovine and porcine gelatin based on spectroscopic and electrophoretic analysis", *Journal of Food and Pharmaceutical Sciences*, Vol. 1, No. 3, (2013), 68-73. <https://doi.org/10.14499/jfps>
 51. Das, M., Suguna, P., Prasad, K., Vijayalakshmi, J., Renuka, M., "Extraction and characterization of gelatin: a functional biopolymer", *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, Vol. 9, No. 9, (2017), 239-242. <https://doi.org/10.22159/ijpps.2017v9i9.17618>
 52. Eysturskarð, J., "Mechanical properties of gelatin gels; Effect of molecular weight and molecular weight distribution", Doctoral Thesis, (2010). <http://hdl.handle.net/11250/245635>
 53. Afzal, S., Khan, S., Ranjha, N., Jalil, A., Riaz, A., Haider, M., "The structural, crystallinity, and thermal properties of pH-responsive interpenetrating gelatin/sodium alginate-based polymeric composites for the controlled delivery of cetirizine HCl", *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 15, No. 1, (2018), 63-76. <https://doi.org/10.4274/tjps.64326>
 54. Lin, Y., Chen, Q., Luo, H., Lin, Y., "Preparation and characterization of N-(2-carboxybenzyl) chitosan as a potential pH-sensitive hydrogel for drug delivery", *Carbohydrate Research*, Vol. 342, No. 1, (2007), 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.11.002>
 55. Shinde, U., Nagarsenker, M., "Characterization of gelatin-sodium alginate complex coacervation system", *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 71, No. 3, (2009), 313-317. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.56033>
 56. Saravanan, M., Rao, K., "Pectin-gelatin and alginate-gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 80, No. 3, (2010), 808-816. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.036>
 57. Sundarajan, P., Eswaran, P., Marimuthu, A., Subhadra, L., Kannaiyan, P., "One pot synthesis and characterization of alginate stabilized semiconductor nanoparticles", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 33, No. 10, (2012), 3218-3224. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3218>
 58. Manickam, B., Sreedharan, R., Elumalai, M., "Genipin—the natural water soluble cross-linking agent and its importance in the modified drug delivery systems: An overview", *Current Drug Delivery*, Vol. 11, No. 1, (2014), 139-145. <https://doi.org/10.2174/15672018113106660059>
 59. Devi, N., Hazarika, D., Deka, C., Kakati, D. K., "Study of complex coacervation of gelatin a and sodium alginate for microencapsulation of olive oil", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, Vol. 49, No. 11, (2012), 936-945. <https://doi.org/10.1080/10601325.2012.722854>
 60. Hu, Y., Liu, L., Dan, W., Dan, N., Gu, Z., "Evaluation of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate based ionic liquid systems as a suitable solvent for collagen", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 130, No. 4, (2013), 2245-2256. <https://doi.org/10.1002/app.39298>
 61. Fratzl, P., *Collagen: Structure and mechanics, an introduction*, Springer, Boston, MA, (2008), 1-13. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73906-9_1
 62. Gómez-Guillén, M. C., Turnay, J., Fernández-Díaz, M. D., Ulmo, N., Lizarbe, M. A., Montero, P., "Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: A comparative study", *Food Hydrocolloids*, Vol. 16, No. 1, (2002), 25-34. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00035-2)
 63. Fathima, N. N., Devi, R. S., Rekha, K. B., Dhathathreyan, A., "Collagen-curcumin interaction—A physico-chemical study", *Journal of Chemical Sciences*, Vol. 121, No. 4, (2009), 509-514. <https://doi.org/10.1007/s12039-009-0061-4>
 64. Rosenblum, G., Van den Steen, P. E., Cohen, S. R., Bitler, A., Brand, D. D., Opdenakker, G., Sagi, I., "Direct visualization of protease action on collagen triple helical structure", *PLoS One*,

- and thermal degradation behavior", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 139, (2016), 106-114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.044>
64. Sarmiento, B., Ferreira, D., Veiga, F., Ribeiro, A., "Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 66, No. 1, (2006), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.02.008>
65. Anbinder, P. S., Deladino, L., Navarro, A. S., Amalvy, J. I., Martino, M. N., "Yerba mate extract encapsulation with alginate and chitosan systems: Interactions between active compound encapsulation polymers", *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, Vol. 1, No. 4, (2011), 80-87. <https://doi.org/10.4236/jeas.2011.1401>
66. Soares, J., da, P., Santos, J. E., Chierice, G. O., Cavaleiro, E. T. G., "Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt", *Eclética Química*, Vol. 29, No. 2, (2004), 57-64. <https://doi.org/10.1590/s0100-46702004000200009>
67. Lee, H., Ahn, S. H., Kim, G. H., "Three-dimensional collagen/alginate hybrid scaffolds functionalized with a drug delivery system (DDS) for bone tissue regeneration", *Chemistry of Materials*, Vol. 24, No. 5, (2011), 881-891. <https://doi.org/10.1021/cm200733s>
68. Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Airoidi, C., Loh, W., "Polysaccharide-based hydrogels: Preparation, characterization, and drug interaction behaviour", *Biomacromolecules*, Vol. 9, No. 4, (2008), 1195-1199. <https://doi.org/10.1021/bm7011983>
69. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A., "Chitosan-sodium alginate polyanion complexes as fuel cell membranes", *European Polymer Journal*, Vol. 41, No. 8, (2005), 1859-1866. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.018>
70. Kim, J. H., Jegal, J., Lee, K. H., "Optical resolution of α -amino acids through enantioselective polymeric membranes based on polysaccharides", *Journal of Membrane Science*, Vol. 213, No. 1-2, (2003), 273-283. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00534-3](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00534-3)
71. Hosseini Shirazi, F., Farhadi, E., Vakili Zahir, N., "Infrared spectrophotometry and its application in medicine", *Research in Medicine*, Vol. 29, No. 4, (2005), 379-386. <http://pejouhesh.sbmu.ac.ir/article-1-89-en.pdf>
72. Benjakul, S., Oungbho, K., Visessanguan, W., Thiansilakul, Y., Roytrakul, S., "Characteristics of gelatin from the skins of bigeye snapper, *priacanthus tayenus* and *priacanthus macracanthus*", *Food Chemistry*, Vol. 116, No. 2, (2009), 445-451. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.063>
73. Uriarte-Montoya, M. H., Santacruz-Ortega, H., Cinco-Moroyoqui, F. J., Rouzaud-Sández, O., Plascencia-Jatomea, M., Ezquerro-Brauer, J. M., "Giant squid skin gelatin: Chemical composition and biophysical characterization", *Food Research International*, Vol. 44, No. 10, (2011), 3243-3249. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.08.018>
74. Behnamghader, A., Chamansara, A., *Surface characterization of biocompatible materials: Principles and methods*, 1st Ed., Nokhbegan Sharif (MERC), Tehran, (2019).
75. Yakimets, I., Wellner, N., Smith, A. C., Wilson, R. H., Farhat, I., Mitchell, J., "Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state", *Polymer*, Vol. 46, No. 26, (2005), 12577-12585. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.090>
76. Boskey, A., Camacho, N. P., "FT-IR imaging of native and tissue-engineered bone and cartilage", *Biomaterials*, Vol. 28, No. 15, (2007), 2465-2478. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.043>
77. Kozłowska, J., Sionkowska, A., Skopinska-Wisniewska, J., Piechowicz, K., "Northern pike (*esox lucius*) collagen: Extraction, characterization and potential application", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 81, (2015), 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.002>
78. Muyonga, J. H., Cole, C. G. B., Duodu, K. G., "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*)", *Food Chemistry*, Vol. 86, No. 3, (2004), 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.038>
79. Jackson, M., Watson, P. H., Halliday, W. C., Mantsch, H. H., "Beware of connective tissue proteins: Assignment and implications of collagen absorptions in infrared spectra of human *Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 4, No. 7, (2010), 514-523. <https://doi.org/10.1002/term.267>
49. Sundararaghavan, H. G., Monteiro, G. A., Lapin, N. A., Chabal, Y. J., Miksan, J. R., Shreiber, D. I., "Genipin-induced changes in collagen gels: Correlation of mechanical properties to fluorescence", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 87, No. 2, (2008), 308-320. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31715>
50. Hussain, M. R., Maji, T. K., "Preparation of genipin cross-linked chitosan-gelatin microcapsules for encapsulation of zanthoxylum limonella oil (ZLO) using salting-out method", *Journal of Microencapsulation*, Vol. 25, No. 6, (2008), 414-420. <https://doi.org/10.1080/02652040802025901>
51. Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Nakamura, K., "Non-freezing water content of mono-and divalent cation salts of polyelectrolyte-water systems studied by DSC", *Thermochimica Acta*, Vol. 253, (1995), 137-148. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02087-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02087-5)
52. Martucci, J., Vázquez, A., Ruseckaite, R., "Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite: Morphological and thermal studies", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 89, No. 1, (2007), 117-122. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7454-0>
53. Zhang, Z., Li, G., Shi, B. I., "Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes", *Journal-Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 90, No. 1, (2006), 23-28. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.460.7337&rep=rep1&type=pdf>
54. Bigi, A., Boanini, E., Panzavolta, S., Roveri, N., "Biomimetic growth of hydroxyapatite on gelatin films doped with sodium polyacrylate", *Biomacromolecules*, Vol. 1, No. 4, (2000), 752-756. <https://doi.org/10.1021/bm0055854>
55. Fernandez-Diaz, M. D., Montero, P., Gómez-Guillén, M. C., "Effect of freezing fish skins on molecular and rheological properties of extracted gelatin", *Food Hydrocolloids*, Vol. 17, No. 3, (2003), 281-286. [https://doi.org/10.1016/s0268-005x\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/s0268-005x(02)00078-4)
56. Bigi, A., Borghi, M., Cojazzi, G., Fichera, A., Panzavolta, S., Roveri, N., "Structural and mechanical properties of crosslinked drawn gelatin films", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 61, No. 2, (2000), 451-459. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010117401098>
57. Giusti, P., Barbani, N., Lazzeri, L., Polacco, G., Cristallini, C., Cascone, M. G., *Gelatin-poly (vinyl alcohol) blends as bioartificial polymeric materials, Science and technology of polymers and advanced materials*, Prasad, P. N., Mark, J. E., Kandil, S. H., Kafafi, Z. H. (eds), Springer, Boston, MA (1998), 449-462. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0112-5_39
58. Torres-Giner, S., Gimeno-Alcaniz, J. V., Ocio, M. J., Lagaron, J. M., "Comparative performance of electrospun collagen nanofibers cross-linked by means of different methods", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 1, No. 1, (2008), 218-223. <https://doi.org/10.1021/am800063x>
59. Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Roveri, N., Rubini, K., "Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin", *Biomaterials*, Vol. 23, No. 24, (2002), 4827-4832. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00235-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00235-1)
60. Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., Roveri, N., "Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking", *Biomaterials*, Vol. 22, No. 8, (2001), 763-768. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00236-2](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00236-2)
61. Thakur, S., Govender, P. P., Mamo, M. A., Tamulevicius, S., Thakur, V. K., "Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond", *Vacuum*, Vol. 146, (2017), 396-408. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.05.032>
62. Kim, S. J., Yoon, S. G., Kim, S. I., "Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogels composed of alginate and poly (diallyldimethylammonium chloride)", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, No. 6, (2004), 3705-3709. <https://doi.org/10.1002/app.13615>
63. Liu, Y., Zhang, C. J., Zhao, J. C., Guo, Y., Zhu, P., Wang, D. Y., "Bio-based barium alginate film: Preparation, flame retardancy

- Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, No. 10, (2005), 1985-2000. <https://doi.org/10.1002/pola.20669>
83. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts.*, 3rd Ed., The University of West London, Middlesex, U.K., John Wiley and Sons: Chichester, (2001). <https://doi.org/10.1021/ja0153520>
84. Mallick, S. P., Sagiri, S. S., Singh, V. K., Behera, B., Thirugnanam, A., Pradhan, D. K., "Genipin-crosslinked gelatin-based emulgels: An insight into the thermal, mechanical, and electrical studies", *AAPS PharmSciTech*, Vol. 16, No. 6, (2015), 1254-1262. <https://doi.org/10.1208/s12249-014-0260-2>
85. Wang, L., Wang, Y., Qu, J., Hu, Y., You, R., Li, M., "The cytocompatibility of genipin-crosslinked silk fibroin films", *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, Vol. 4, No. 3, (2013), 213-221. <https://doi.org/10.4236/jbnt.2013.43026>
- tissues", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, Vol. 1270, No. 1, (1995), 1-6. [https://doi.org/10.1016/0925-4439\(94\)00056-v](https://doi.org/10.1016/0925-4439(94)00056-v)
80. D'Souza, L., Devi, P., Divya Shridhar, M. P., Naik, C. G., "Use of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to study cadmium-induced changes in padina tetrastomatica (hauck)", *Analytical Chemistry Insights*, Vol. 3, (2008), 135-143. <https://doi.org/10.4137/117739010800300001>
81. Sionkowska, A., Kaczmarek, B., Lewandowska, K., Grabska, S., Pokrywczynska, M., Kloskowski, T., "3D composites based on the blends of chitosan and collagen with the addition of hyaluronic acid", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 89, (2016), 442-448. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.085>
82. Mi, F., Shyu, S., Peng, C., "Characterization of ring-opening polymerization of genipin and pH-dependent cross-linking reactions between chitosan and genipin", *Journal of Polymer*

CONTENTS

Investigation of Properties of TiO₂/MgO Dual Layer Thin Film Formed by Magnetron Sputtering on Mg Alloy	1-9
Mohsen Samiee, Zahra Sadat Seyedraoufi, Mohammad Javad Eshraghi	
Influence of the AC Electrical Constant Current on the Aging Behavior of Al/Cu Bimetal	11-18
Azam Bajgholi, Mahdi Mirzaei, Mohammad Reza Jahangiri	
An Investigation of the Structural, Morphological, Optical, and Magnetic Properties of Electrospun Co₃O₄ Fibres	19-25
Hossein Mahmoudi Chenari, Fatemeh Mottaghian	
The Effect of Modified Cathode with Carbon/CuFe₂O₄ Nanocatalyst and Electrolyte of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Hmim][Cl]) on the Performance and Lifetime of Lithium-Air Battery	27-35
Mehdi Hosseini	
Phase and Microstructural Evolutions and Fracture Behavior of Nimonic 75 Transient Liquid Phase Joints at Different Temperatures	37-49
Hossein Mostaan, Amir Hassan Mahboubi, Bahman Mirzakhani, Fardin Nematzadeh	
Evaluation of Microstructural and Antibacterial Properties of Graphene Oxide Synthesized by Green Method	51-61
Mojdeh Azizi, Mehdi Kalantar	
Preparation and Characterization of Microspheres Based on Gelatin-Sodium Alginate-Genipin by the Formation of Polyelectrolyte Complex	63-78
Majid Rastegar Ramsheh, Aliasghar Behnamghader, Ali Khanlarkhani	

- | | |
|---|--------------|
| Investigation of Properties of TiO_2/MgO Dual Layer Thin Film Formed by Magnetron Sputtering on Mg Alloy | 1-9 |
| Mohsen Samiee, Zahra Sadat Seyedraoufi, Mohammad Javad Eshraghi | |
| Influence of the AC Electrical Constant Current on the Aging Behavior of Al/Cu Bimetal | 11-18 |
| Azam Bajgholi, Mahdi Mirzaei, Mohammad Reza Jahangiri | |
| An Investigation of the Structural, Morphological, Optical, and Magnetic Properties of Electrospun Co_3O_4 Fibres | 19-25 |
| Hossein Mahmoudi Chenari, Fatemeh Mottaghian | |
| The Effect of Modified Cathode with Carbon/CuFe_2O_4 Nanocatalyst and Electrolyte of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Hmim][Cl]) on the Performance and Lifetime of Lithium-Air Battery | 27-35 |
| Mehdi Hosseini | |
| Phase and Microstructural Evolutions and Fracture Behavior of Nimonic 75 Transient Liquid Phase Joints at Different Temperatures | 37-49 |
| Hossein Mostaan, Amir Hassan Mahboubi, Bahman Mirzakhani, Fardin Nematzadeh | |
| Evaluation of Microstructural and Antibacterial Properties of Graphene Oxide Synthesized by Green Method | 51-61 |
| Mojdeh Azizi, Mehdi Kalantar | |
| Preparation and Characterization of Microspheres Based on Gelatin-Sodium Alginate-Genipin by the Formation of Polyelectrolyte Complex | 63-78 |
| Majid Rastegar Ramsheh, Aliasghar Behnamghader, Ali Khanlarkhani | |