



مواد و فناوری‌های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

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

دوره ۱۱، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

- ۱-۱۴ تأثیر سیکل‌های حرارتی بر عملکرد ضربه چندلایه الیاف/فلز اپوکسی - الیاف کربن/آلومینیم
محمد عسکری، مهرداد جوادی، رضا اسلامی فارسانی، عبدالرضا گرانمایه
- ۱۵-۳۰ ساخت و مشخصه‌یابی داربست‌های نانوالیاف کلاژن/فیبروئین ابریشم برای مهندسی بافت قرنیه
شقایق زرگر، آزاده آصف‌نژاد، محمود اعظمی، مهدی فرخی
- ۳۱-۴۲ بررسی تحولات ساختاری لایه نازک کربن شبه‌الماس ایجاد شده توسط فناوری رسوب دهی پرتویونی تحت
تأثیر دمای زیرلایه
سعید مرساق دزفولی، سهیلا روح الهی، سید حجت اله حسینی، کریم زنگنه مدار، محمدرضا ابراهیمی فردوئی
- ۴۳-۴۵ بررسی میزان مقاومت به خوردگی پوشش نانو کامپوزیت Ni-Co/Gr تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی
تحت جریان پالسی معکوس روی زیرلایه فولاد کربنی
محمدرضا اکبرپور، فرید غریبی اصل، هادی راشدی، فاطمه سادات ترک نیک
- ۵۷-۷۴ طراحی و ساخت داربست هیبرید چاپ سه‌بعدی پلی‌کاپرولاکتون/پلی‌لاکتیک - کو - گلایکولیک اسید حاوی
نانوذرات آلژینات به‌منظور به‌کارگیری در مهندسی بافت غضروف
بابک پورملاعباسی، حمید مهدوی، شاهرخ شجاعی، حسین صالحی رزوه، علی والیانی
- ۷۵-۸۴ بررسی تأثیر دمای سینتر در خواص کامپوزیت‌های سیلیس گداخته - زیرکونیای پایدار شده با ایتریای (YSZ)
تهیه شده به روش جرقه پلاسما
الهه تیموریان، مسعود علیزاده، حسین نورانیان، تورج عبادزاده

نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته

مدیرمسئول

حمید امیدوار

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سردبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران	محمد رضا اکبریور آریاطان، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران
سید فرشید کاشانی بزرگ، دانشگاه تهران، تهران، ایران	علی اصغر بهنام قادر، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
محسن کاظمی نژاد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران	محمد پازوکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
مرتضی مرادی البرزی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	عباس چرخچی، دانشگاه ملی هنرها و صنایع دستی، پاریس، فرانسه
صاحبعلی منافی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران	سعید حصارکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
نادر نظافتی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
محمد رضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه...، تهران، ایران	منصور سلطانی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

عضو مشورتی هیئت تحریریه

فاطمه سادات ترک نیک

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

صفحه آرا

فاطمه حاجی‌زاده

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

گروه اجرایی

وحید حاج عبدالعلی بزاز، اسماعیل پولادی، روح... چالویی

رد مسئولیت

مسئولیت صحت و سقم داده‌ها و نتیجه‌گیری‌های مقالات منتشرشده در نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته بر عهده نویسندگان مقالات است. نقل از این نشریه با ذکر مأخذ بلامانع است. استفاده از جداول، نمودارها و تصاویر، مستلزم کسب مجوز از نویسندگان است.

نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته (شاپا چاپی: ۰۸۱۰-۲۷۸۳) (شاپای الکترونیکی: ۰۸۲۹-۲۷۸۳)

پایگاه وب: www.jamt.ir، پست الکترونیکی: office@jamt.ir و office@jem.ir

شماره تماس: ۰۹-۰۴۰۰۳۶۲۸۰۰۲۶ (داخلی ۳۸۱، دورنگار: ۰۲۶)۳۶۲۰۱۸۸۸

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۱۴ تأثیر سیکل‌های حرارتی بر عملکرد ضربه چندلایه الیاف/فلز اپوکسی - الیاف کربن/آلومینیم
محمد عسکری، مهرداد جوادی، رضا اسلامی فارسانی، عبدالرضا گرانمایه
- ۱۵-۳۰ ساخت و مشخصه‌یابی داربست‌های نانوالیاف کلاژن/فیبروئین ابریشم برای مهندسی بافت قرنیه
شقایق زرگر، آزاده آصف‌نژاد، محمود اعظمی، مهدی فرخی
- ۳۱-۴۲ بررسی تحولات ساختاری لایه نازک کربن شبه‌الماس ایجاد شده توسط فناوری رسوب‌دهی پرتو یونی تحت تأثیر دمای زیرلایه
سعید مرساق دزفولی، سهیلا روح‌الهی، سید حجت‌اله حسینی، کریم زنگنه‌مدار، محمدرضا ابراهیمی فردویی
- ۴۳-۵۵ بررسی میزان مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr تهیه‌شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی تحت جریان پالسی معکوس روی زیرلایه فولاد کربنی
محمدرضا اکبرپور، فرید غریبی اصل، هادی راشدی، فاطمه سادات ترک نیک
- ۵۷-۷۴ طراحی و ساخت داربست هیبرید چاپ سه‌بعدی پلی‌کاپرولاکتون/پلی‌لاکتیک - کو - گلایکولیک اسید حاوی نانوذرات آلژینات به‌منظور به‌کارگیری در مهندسی بافت غضروف
بابک پورملاعباسی، حمید مهدوی، شاهرخ شجاعی، حسین صالحی رزوه، علی والیانی
- ۷۵-۸۴ بررسی تأثیر دمای سینتر در خواص کامپوزیت‌های سیلیس گداخته - زیرکونیای پایدارشده با ایتریای (YSZ) تهیه‌شده به روش جرقه پلاسما
الهه تیموریان، مسعود علیزاده، حسین نورانیان، تورج عبادزاده



The Effect of Thermal Cycles on the Impact Performance of Carbon Fibers-Epoxy/Aluminum Fibers Metal Laminates

Mohammad Askari¹, Mehrdad Javadi^{2*}, Reza Eslami-Farsani³, Abdolreza Geranmayeh⁴

¹ Ph. D. Student, Department of Mechanical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

² Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

³ Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: mjavadi@azad.ac.ir (M. Javadi)

Paper History:

Received: 2022-05-31

Revised in revised form: 2022-09-02

Scientific Accepted: 2022-09-18

Keywords:

Fiber Metal Laminates,
Impact Behavior,
Thermal Cycle,
Carbon Fibers

Abstract In the current study, the effect of performing the thermal cycling on the impact behavior of Fiber Metal Laminates (FMLs) fabricated by aluminum and carbon fibers/epoxy composites was investigated. To this end, first, the FMLs with various configurations of carbon fibers ($0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$, $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$, $+30^{\circ}/-30^{\circ}/-30^{\circ}/+30^{\circ}$, and $0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}$) were fabricated and put into oven under the thermal cycling conditions with 0, 1, 10, 30, 50, 70, and 90 cycles. For each thermal cycle, the samples were put into the oven for 15 min to increase their temperature from the ambient temperature to 100 °C. Then, the temperature was kept constant for five minutes. Next, FMLs were extracted from the oven to reduce their temperature by the ambient temperature for 15 min. Then, the impact behavior of these samples was investigated based on Charpy impact test, and the related mechanisms were characterized by macrostructural and microstructural methods. The obtained results confirmed that followed by the thermal cycling on the unidirectional samples ($0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$ and $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$), the absorbed energy capability was considerably improved. To be specific, the maximum improvement values in these configurations were obtained as 21.4 and 19.4 %, respectively. It was also found that by changing the configurations, the enhancement and reduction of the absorbed energy capability were transferred in the higher thermal cycles. The microstructural investigations revealed that after thermal cycles, the fracture behavior was altered, and the adhesion between carbon fibers and epoxy matrix was deteriorated.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.342826.1225>

URL: https://www.jamt.ir/article_157476.html

1. INTRODUCTION

Fiber Metal Laminates (FMLs) are known as hybrid structures which have the metal and composite features at the same time. According to the applied research studies in this particular area, a majority of the research studies characterized the mechanical properties of a variety of FMLs. In addition, they developed these features through different methods such as surface modification of the metal layers, addition of different nanoparticles, use of the new braided fibers like 3D glass fibers, etc., to name a few [1]. It should be mentioned that most of these research studies were carried out in a specific environment condition (25 °C and low humidity). However, like other structures, the FMLs may be exposed to different environments like sea water, high temperature, cryogenic conditions, etc. [2].

From this viewpoint and to the best of the authors' knowledge, no study has been conducted on subjecting carbon fibers-epoxy/aluminum FML (with the trade name of CARALL) to the thermal cycling condition to evaluate their impact features yet. In this regard, the current study aimed to subject the CARALL structures with the configurations of $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$, $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$, $+30^{\circ}/-30^{\circ}/-30^{\circ}/+30^{\circ}$, and $0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}$ to the thermal cycling conditions and then evaluate the effect of these

cyclings on their impact features.

2. MATERIALS AND METHODS

In this work, the FMLs with the configuration of 2/1 (sandwiched composite by aluminum layer) were fabricated. The composite core was the unidirectional carbon fibers/epoxy composites, and the skin layers were the 2024 T3 aluminum sheet. The configurations of the carbon fibers into the composite core were $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$, $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$, $+30^{\circ}/-30^{\circ}/-30^{\circ}/+30^{\circ}$ and $0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}$. The Charpy impact samples were prepared and then put in the oven to run the 1, 10, 30, 50, 70 and 90 thermal cycles. For each thermal cycle, the samples were put in the oven for 15 min to increase the temperature from the ambient temperature up to 100 °C. Then, the temperature of the samples was kept constant for five minutes. Finally, FMLs were extracted from the oven to reduce their temperature by the ambient temperature for 15 min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The impact energy of the untreated $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$ FML was about 182 kJ/m². Once the number of thermal cycles reached 30 in this sample, its impact energy increased

Please cite this article as: Askari, M., Javadi, M., Eslami-Farsani, R., Geranmayeh, A. R., "The effect of thermal cycles on the impact performance of carbon fibers-epoxy/aluminum fibers metal laminates", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 1-14. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.342826.1225>).



and reached the value of 221 kJ/m². Accordingly, performing the higher thermal cycles reduced the impact energy until it reached the value of 151 kJ/m² after 90 thermal cycles.

The impact energy of the FML with the configuration of 90°/90°/90°/90° before treating was 155 kJ/m². The maximum improvement (about 19.4 %) was observed after 50 thermal cycles. After that, this configuration exhibited the similar trend to that of the 0°/0°/0°/0° configuration.

The impact strength of 0°/90°/90°/0° before treating was 208 kJ/m², which was 14.3 % higher than the that of 0°/0°/0°/0° sample. In this configuration, the impact energy firstly followed a decreasing trend and then raised. The minimum impact energy, i.e., 123 kJ/m², was observed after 50 thermal cycles.

The sample with the configuration of +30°/-30°/-30°/+30° had the highest impact energy, i.e., 234 kJ/m², before the thermal cycles. Performing the thermal cycles caused that the impact energy of that had the reducing trend and finally reached to 134 kJ/m², after the 90 thermal cycles.

Based on other research works [3, 4], the improvement in the impact energy can be related to the creation of secondary cross-linkage and stress relaxation of epoxy matrix. On the contrary, the decreasing trends can be justified by the alteration in the expansion and contraction of the FML components as well as the thermal decomposition of epoxy in the composite core and interfaces of aluminum/composite. To better understand the effect of these mechanisms, the microstructural investigations can be taken into account. Figures 1 and 2 show the cross-sections of the composite core of the untreated and treated (with 90 thermal cycles) FMLs, respectively.

As observed in Figure 1, the interface between the carbon fibers and epoxy matrix is quite strong as a result of which, the epoxy matrix will be completely adhered to the carbon fibers.

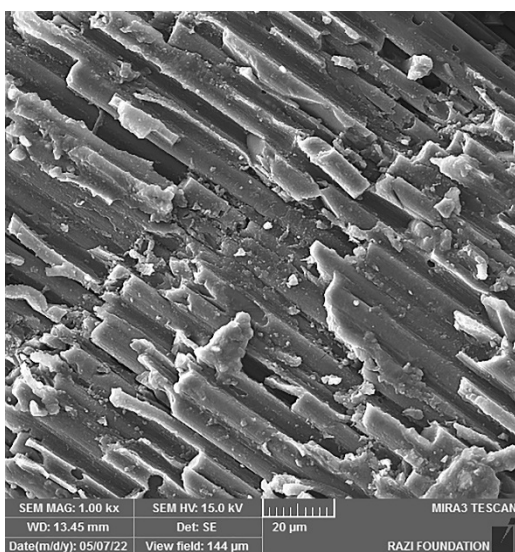


Figure 1. The cross-section from the composite core of the FML before treating

As shown in Figure 2, the surfaces of the carbon fibers

are smooth, and it seems that these fibers were completely pulled out from the epoxy matrix, which is indicative of the weak interface between the carbon fibers and epoxy matrix.

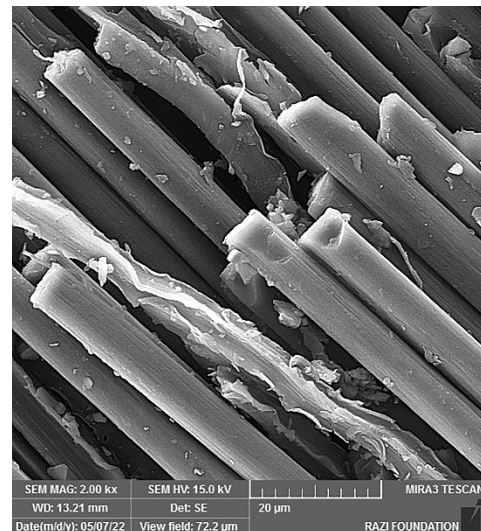


Figure 2. The cross-section from the composite core of the FML after 90 thermal cycles

4. CONCLUSION

The obtained results revealed that performing the thermal cycling on the unidirectional samples firstly improved the absorbed energy capability and then declined the higher thermal cycles. The microstructural investigations revealed that followed by performing the thermal cycles, the fracture behavior of the FMLs would change, and the adhesion between carbon fibers and epoxy matrix would be deteriorated.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude and appreciation to the Faculty of Materials Science and Engineering of K. N. Toosi University of Technology for the sincere efforts and supports throughout this research process.

REFERENCES

- Eslami-Farsani, R., Aghamohammadi, H., Khalili, S. M. R., Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., Jalali, H., "Recent trend in developing advanced fiber metal laminates reinforced with nanoparticles: A review study", *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 51, No. 5 suppl., (2022), 7374S-7408S. <https://doi.org/10.1177/1528083720947106>
- Najafi, M., Ansari, R., Darvizeh, A., "Effect of cryogenic aging on nanophased fiber metal laminates and glass/epoxy composites", *Polymer Composites*, Vol. 40, No. 6, (2019), 2523-2533. <https://doi.org/10.1002/pc.25134>
- Park, S. Y., Choi, H. S., Choi, W. J., Kwon, H., "Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 2, (2012), 726-738. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.03.007>
- Cysne Barbosa, A. P., Fulco, A. P. P., Guerra, E. S. S., Arakaki, F. K., Tosatto, M., Costa, M. C. B., Melo, J. D. D., "Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 110, (2017), 298-306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.004>



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر سیکل‌های حرارتی بر عملکرد ضربه چندلایه الیاف/فلز اپوکسی - الیاف کربن/آلومینیم

محمد عسکری^۱، مهرداد جوادی^{۲*}، رضا اسلامی فارسانی^۳، عبدالرضا گرانیامیه^۴^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران^۲ دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران^۳ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران^۴ استادیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۳/۱۰

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۶/۱۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۶/۲۷

کلیدواژه‌ها:

چندلایه الیاف/فلز،

رفتار ضربه،

سیکل حرارتی،

الیاف کربن

چکیده در این پژوهش، تأثیر اعمال سیکل‌های حرارتی بر رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز ساخته شده از آلومینیم و کامپوزیت اپوکسی - الیاف کربن بررسی شد. بدین منظور، در ابتدا چندلایه‌های الیاف فلز با چیدمان‌های متفاوت الیاف کربن ($0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ ، $0^\circ/0^\circ/90^\circ/90^\circ$ ، $90^\circ/90^\circ/90^\circ/90^\circ$ ، $90^\circ/90^\circ/30^\circ/30^\circ$ ، $90^\circ/90^\circ/30^\circ/0^\circ$ و $90^\circ/90^\circ/0^\circ/0^\circ$) ساخته شدند و تحت سیکل‌های حرارتی، 0° ، 1° ، 10° ، 30° ، 50° ، 70° و 90° قرار گرفتند. برای انجام هر سیکل حرارتی، نمونه‌ها ابتدا داخل آون به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شدند تا دمای آن‌ها از دمای محیط به دمای 100° درجه سلسیوس برسد. سپس، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در این دما نگهداری شدند و پس از آن از آون خارج و در دمای محیط به مدت ۱۵ دقیقه رها شدند تا دمای آن‌ها به دمای محیط برسد. سپس، رفتار ضربه این نمونه‌ها به کمک آزمون ضربه چارپی بررسی شد و سازوکارهای مرتبط توسط روش‌های میکروساختاری و میکروساختاری شناسایی شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که اعمال سیکل‌های حرارتی بر چیدمان‌های تک‌جهته ($0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ و $90^\circ/90^\circ/90^\circ/90^\circ$) در ابتدا باعث بهبود قابلیت جذب انرژی در این سازه‌ها می‌شود که به ترتیب بیشترین بهبود در این چیدمان‌ها $21/4\%$ و $19/4\%$ درصد هستند. همچنین، نتایج نشان داد که سازوکارهای بهبود و کاهش قابلیت جذب انرژی، با تغییر چیدمان‌ها، به سیکل‌های حرارتی بالاتر منتقل شدند. بررسی میکروساختاری نشان داد که رفتار شکست با اعمال سیکل حرارتی تغییر کرده و چسبندگی بین الیاف کربن و زمینه اپوکسی از بین رفته است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.342826.1225> URL: https://www.jamt.ir/article_157476.html

۱- مقدمه

محیط‌های خورنده - گزینه‌های بسیار مناسبی برای استفاده در صنایع هستند [۲ و ۳]. این مواد معمولاً با مشکلاتی نظیر دمای کاری پایین، ضریب انبساط حرارتی بالا، ناپایداری ابعادی، حساسیت به تشعشع و جذب آب از محیط مواجه هستند که تأثیرات مخربی مانند تورق، ایجاد تنش‌های داخلی و کاهش درجه حرارت شیشه‌ای^۱ در آن‌ها ایجاد می‌کنند [۴-۶]. فکر استفاده هم‌زمان از فلز و کامپوزیت و تولید یک ماده کامپوزیتی هیبریدی^۲ راه‌حلی بود که به نظر می‌رسید قابلیت غلبه بر معایب

مدت‌هاست که مواد کامپوزیتی در بسیاری از صنایع پیشرفته به کار می‌روند. این مواد در دهه‌های اخیر به یکی از اجزای اصلی در کاربردهای مهندسی تبدیل شده‌اند [۱]. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری - با داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی نظیر نسبت استحکام به وزن بالا، نسبت سفتی به وزن قابل توجه، مقاومت به خستگی و خوردگی بسیار بالا در

^۱ Glass Transition Temperature

^۲ Hybrid Composites

اتصال بین ورق‌های آلومینیم و کامپوزیت پیش‌آغشته نداشت و افزایش اندکی در استحکام باقی‌مانده FML با عملیات سطحی ضعیف‌تر مشاهده شد. این افزایش اندک ناشی از وجود حفرات بین لایه‌ها بود که به لایه‌لایه‌شدگی منجر شد.

نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی بوتلهو^۶ و همکارانش [۱۲] از حالت شکست چندلایه‌های GLARE و CARALL تحت نیروی فشاری محوری (کمانش) نشان می‌دهد که در چندلایه‌های GLARE، به دلیل استحکام فشاری ضعیف الیاف، شکست FML از فصل مشترک آلومینیم و کامپوزیت رخ داد، درحالی‌که در CARALL شکست نهایی از هسته کامپوزیت شروع شد.

راجکومار^۹ و همکارانش [۱۳] تأثیر نرخ کرنش و نحوه چینش لایه‌ها بر رفتار خمشی چهار نوع FML با چیدمان‌های متفاوت را بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزایش نرخ کرنش سبب بالارفتن استحکام کششی شد، ولی استحکام خمشی با بیشتر شدن سرعت کرنش کاهش یافت. در این تحقیق، مقادیر استحکام کششی و خمشی برای CARALL بیشترین مقدار و برای GLARE کمترین مقدار گزارش شد و سازه FML ساخته‌شده از ترکیب الیاف کربن و شیشه دارای استحکام خمشی و کششی بهینه‌ای بود.

آستین^{۱۰} و همکارانش [۱۴] خصوصیات رشد ترک خستگی و سازوکارهای شکست در FML را بررسی کردند. آن‌ها رشد ترک خستگی و سازوکار خسارت‌های مربوط به آن را در یک FML متشکل از کامپوزیت زمینه اپوکسی تقویت‌شده با الیاف کربن و آلیاژهای آلومینیم به صورت تجربی بررسی کردند. در طی سیکل خستگی، کرنش در منطقه مجاور ترک تعریف شد که مستقیماً با استفاده از سنسور تعبیه‌شده اندازه‌گیری شد. پیشرفت آسیب لایه‌لایه شدن با استفاده از روش سی-اسکن و اولتراسونیک در محل موردنظر اندازه‌گیری شد. در این مقاله، فناوری مناسبی برای اندازه‌گیری کرنش در محل موردنظر ارائه شد که دیدگاه جدیدی درباره سازوکار خسارت خستگی حاکم بر لایه هیبریدی ارائه داد. همچنین، روشی ساده

را داشته باشد. این فکر به ساخت دسته‌ای جدید از مواد کامپوزیتی منجر شد که با عنوان چندلایه‌های الیاف - فلز^۱ شناخته می‌شوند [۷].

از کاربردی‌ترین و توسعه‌یافته‌ترین انواع چندلایه الیاف/فلز می‌توان به گلیر^۲، کارال^۳ و آرال^۴ اشاره کرد که به ترتیب قسمت کامپوزیتی آن‌ها توسط الیاف شیشه، کربن و آرامید تقویت شده‌اند [۸]. همچنین، لایه‌های فلزی آن‌ها از آلیاژهای آلومینیم ساخته شده است. پژوهشگران گوناگون رفتار مکانیکی چندلایه‌های الیاف/فلز تحت بارگذاری‌های متفاوت را بررسی و بهینه کرده‌اند. برای مثال، ریز و کانتول^۵ [۹] خواص مکانیکی (خواص شبه‌استاتیکی و ضربه) FML ساخته‌شده از کامپوزیت پروپیلن تقویت‌شده با الیاف شیشه را بررسی کرده‌اند. آن‌ها، با کمک آزمون تیر یک‌سرگردار تحت نرخ بارگذاری‌های وسیع، قابلیت انرژی شکست بالا در این سازه‌ها را اثبات کردند. نتیجه آزمون‌های بعدی نشان داد که خواص کششی این چندلایه‌ها به شدت به درصد حجمی کامپوزیت وابسته است.

ژو^۶ و همکارانش [۱۰] رابطه بین استحکام کششی و انرژی لازم برای سوراخ کردن FML با افزایش سرعت بارگذاری را بررسی کردند. زیرلایه آلومینیمی و همچنین کامپوزیت به تنهایی حساسیت کمی به سرعت بارگذاری نشان دادند و در نتیجه FML ساخته‌شده از آن‌ها نیز حساسیت کمی به بارگذاری در شرایط شبه‌استاتیکی و دینامیکی نشان داد. حداکثر میزان افزایش در نیروی موردنیاز برای سوراخ کردن FML برابر با ۱۰-۱۵ درصد مقدار نیرو در شرایط بارگذاری شبه‌استاتیکی بود. سطح شکست به دست آمده در دو بارگذاری مشابه بود و این نشان می‌دهد که سازوکار شکست در هر دو حالت یکسان است.

مطالعه لاکوک^۷ و همکارانش [۱۱] پیرامون تأثیرات چسبندگی اتصال بین آلومینیم و کامپوزیت پیش‌آغشته بر خواص مکانیکی FML تقویت‌شده با الیاف کربن بود. تفاوت زیادی در خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و مدول یانگ مشاهده شد. استحکام باقی‌مانده شیار FML تقریباً ارتباطی با چسبندگی

⁶ Zhou

⁷ Lawcock

⁸ Botelho

⁹ Rajkumar

¹⁰ Austin

¹ Fiber Metal Laminates

² Glass Laminate Aluminum Reinforced Epoxy (GLARE)

³ Carbon Reinforced Aluminium Laminate (CARALL)

⁴ Aramid Reinforced Aluminium Laminate (ARALL)

⁵ Reyes and Cantwell

پژوهشی معرفی شده در شرایط محیطی (دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت کم) انجام شده‌اند. درحالی‌که این سازه‌ها مانند دیگر قطعات در شرایط محیطی گوناگون مانند آب دریا، دمای بالا، شرایط سرمایشی، شرایط رطوبتی و بروندی قرار می‌گیرند. با توجه به بررسی‌های انجام شده، تاکنون تعداد محدودی کار پژوهشی در زمینه بررسی خواص چندلایه الیاف/فلز در شرایط محیطی گوناگون گزارش شده است. برای مثال، نجفی^۵ و همکاران [۱۹] تأثیر شرایط پیرسازی بروندی^۶ چندلایه الیاف فلز اپوکسی-الیاف شیشه/آلومینیم حاوی نانوذرات رس را بررسی کردند. این پژوهشگران چندلایه‌های الیاف/فلز را تحت شرایط بروندی با دمای ۱۹۶- درجه سلسیوس قرار دادند. در تحقیقی مشابه توسط همین گروه تحقیقاتی، چندلایه الیاف/فلز گیر را تحت شرایط پیرسازی رطوبتی (محیط آب دریا)-حرارتی و سیکل حرارتی قرار دادند تا تأثیر این شرایط بر خواص خمشی و ضربه را بررسی و مقایسه کنند [۲۰]. با توجه به مطالب بیان شده، تاکنون تأثیر سیکل‌های گرمایشی بر خواص ضربه چندلایه الیاف/فلز اپوکسی-الیاف کربن/آلومینیم بررسی نشده است. بنابراین، هدف تحقیق حاضر بررسی رفتار چندلایه الیاف فلز کارال است. در این پژوهش، از الیاف کربن تک‌جهته به‌منزله تقویت‌کننده هسته کامپوزیت و از آلومینیم T3-2024 به‌منزله لایه‌های فلزی استفاده شده است. تأثیر چیدمان‌های متفاوت و سیکل‌های حرارتی گوناگون بر خواص ضربه و قابلیت جذب انرژی سازه کارال نوآوری‌هایی است که در این پژوهش بررسی می‌شوند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

به‌منظور ساخت چندلایه الیاف/فلز کارال با چیدمان‌های گوناگون، از آلومینیم ۲۰۲۴ (که تحت عملیات حرارتی T3 قرار گرفته) با ضخامت ۰/۵ میلی‌متر و با ابعاد $20 \times 20 \text{ cm}^2$ به‌منزله لایه‌های فلزی استفاده شده است. به‌منظور بهبود چسبندگی بین لایه‌های فلزی و هسته کامپوزیتی، از روش اصلاح سطح اچ شیمیایی^۷ FPL استفاده شده است. برای انجام

برای تعیین میزان رشد ترک خستگی معرفی شد.

ناکاتی^۱ و همکارانش [۱۵] FML تیتانیم/شیشه را تحت ضربه سرعت پایین قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که لایه پشتی سازه ضربه نخورده و سالم مانده است. همچنین، لایه‌لایه‌شدگی بین لایه‌های کامپوزیت شیشه/اپوکسی بسیار ناچیز بود. نتایج این تحقیق نشان داد که آسیب‌های درونی و تغییرشکل بیرونی از صفحه کامپوزیتی باقی‌مانده به‌واسطه میزان انرژی جذب شده طی فرایند تغییرشکل پلاستیک و شروع ترک در لایه پشتی متوقف شده است. فان^۲ و همکارانش [۱۶] سه نوع لایه‌چینی گوناگون در FML را تحت آزمون ضربه سرعت قرار دادند و دریافتند که افزایش ضخامت FML با افزایش لایه‌چینی به افزایش انرژی سوراخ‌شدگی منجر می‌شود. همچنین، افزایش ضخامت لایه‌های کامپوزیت موجب افزایش مقاومت به ضربه می‌شود.

آسایی^۳ و همکارانش [۱۷] نوع جدیدی از FML را با هسته متشکل از الیاف شیشه بافته‌شده سه‌بعدی و لایه‌های فلز منیزیم، در حالت‌های گوناگون شکست، تحت آزمون ضربه سرعت پایین قرار دادند. پاسخ ضربه سرعت پایین FML فوق در طول زمان نشان می‌دهد که بافت سه‌بعدی به‌کاررفته در این مواد موجب افزایش چشمگیر میزان جذب انرژی FML شده است، درحالی‌که وزن سازه کاهش چشمگیری یافته است.

رحمانی^۴ و همکاران [۱۸] تأثیر افزودن نانوذرات زیرکونیا و سیلیکا را بر خواص ضربه (سرعت بالا) چندلایه الیاف/فلز کارال بررسی کردند. نوع چیدمان الیاف کربن در سازه‌های ساخته‌شده $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ گزارش شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که به‌ترتیب، با افزودن ۵ و ۳ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا و زیرکونیا، بیشترین مقاومت به ضربه حاصل شد. افزودن درصد‌های بیشتر به پدیده آگلومره‌شدن ذرات و در نتیجه کاهش خواص ضربه کارال منجر شد.

با توجه به تحقیقات بیان شده می‌توان فهمید که پژوهشگران خواص مکانیکی چندلایه‌های الیاف/فلز متفاوت را شناسایی و حتی با روش‌های متفاوت مانند اصلاح سطح، افزودن نانوذرات، قراردادن الیاف جدید مانند الیاف شیشه سه‌بعدی و همچنین آلیاژهای جدید آن‌ها را بهبود داده‌اند. اما تمامی کارهای

⁵ Najafi

⁶ Cryogenic Aging

⁷ Forest Products Laboratory

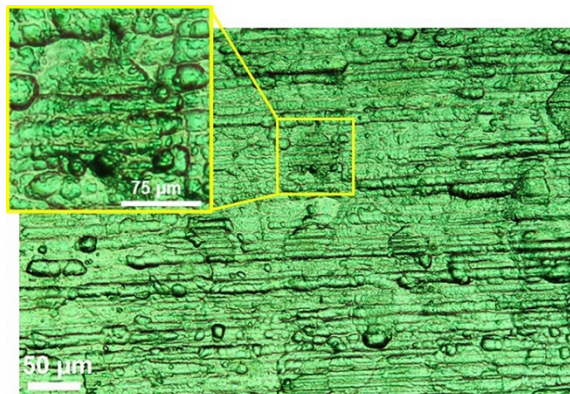
¹ Nakatani

² Fan

³ Asaee

⁴ Rahmani

داخل محلول FPL انداخته و به مدت ۴۰-۳۰ دقیقه در این محلول غوطه‌ور شدند. پس از آن، از محلول خارج و بلافاصله با آب سرد شسته شدند (اصلاح سطح با محلول FPL). به منظور اطمینان از انجام اصلاح سطح مناسب، سطح آلومینیم توسط میکروسکوپ نوری (ساخت شرکت میچی تکنو^۸- ژاپن) بررسی شد که تصویر آن در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ نوری از آلومینیم اصلاح شده با روش FPL

۲-۳- ساخت نمونه

در این پژوهش، نوع چیدمان چندلایه‌های الیاف/فلز از نوع ۲/۱ است که به روش لایه‌گذاری دستی^۹ ساخته شدند. در ابتدا، برای جلوگیری از چسبیدن قالب به نمونه‌ها، تمامی سطوح قالب توسط واکس جداکننده پوشش داده شدند. در گام بعدی، ورقه‌های آلومینیم به رزین آغشته شدند. ۳ دقیقه زمان داده شد تا رزین به داخل تخلخل‌های ایجاد شده ناشی از اصلاح سطح نفوذ کند. در ادامه، پارچه‌های تک‌جهته الیاف کربن آغشته به رزین اپوکسی روی سطح آلومینیم قرار داده شدند. نوع چیدمان پارچه‌های تک‌جهته به صورت $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$ ، $0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}$ و $+30^{\circ}/-30^{\circ}/-30^{\circ}/+30^{\circ}$ ، $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ است که در شکل ۲ نشان داده شده است. سپس، لایه بالایی آلومینیم روی پارچه الیاف کربن قرار داده شد. در ادامه، چندلایه الیاف/فلز در داخل قالب قرار داده و توسط فیکسچرهایی محکم شد تا لایه‌ها، در حین پرس، جابه‌جا

این عملیات اصلاح سطح، از هیدروکسید سدیم و پتاسیم‌دی‌کرومات و اسید سولفوریک ۹۸ درصد (عرضه شده توسط شرکت مواد شیمیایی دکتر مجللی^۱-ایران) استفاده شد. از رزین اپوکسی بیسفنول A^۲ با نام تجاری اپوکسی Epon 828 و هاردنر پلی‌آمین^۳ TETA^۴ محصول شرکت KER کره جنوبی به عنوان زمینه قسمت کامپوزیتی و عامل اتصالی بین لایه‌های فلزی/کامپوزیتی استفاده شده است. همچنین، از الیاف کربن با بافت تک‌جهته^۵ با چگالی سطحی 230 g/m^2 محصول شرکت سیکا^۶ (سوئیس) استفاده شد.

۲-۲- اصلاح سطح ورقه‌های آلومینیم

به منظور بهبود چسبندگی ورقه‌های آلومینیم به هسته کامپوزیتی، از روش FPL بهینه شده استفاده شد [۲۱ و ۲۲]. به عبارت دیگر، در این پژوهش، از روش مکانیکی، اصلاح سطح با محلول بازی و محلول FPL به صورت هم‌زمان استفاده شده است. این مراحل به ترتیب عبارت هستند از ایجاد شیار جهت‌دار به صورت مکانیکی، حذف لایه محافظ از سطح آلومینیم و ایجاد لایه متخلخل از جنس آلومینا روی سطح آلومینیم. برای انجام مراحل ذکر شده، در ابتدا، سطوح آلومینیم ۲۰۲۴ توسط استون، به منظور حذف ذرات آلوده‌کننده و مواد روغنی، شست‌و شو داده شدند. در ادامه، سطوح آلومینیم توسط کاغذ سمباده ۶۰ و با زاویه‌های $\pm 45^{\circ}$ سمباده شدند (اصلاح سطح مکانیکی). سپس، آلومینیم در محلول یک مولار هیدروکسید سدیم قرار داده شد تا سطح آن اندکی سیاه شود (اصلاح سطح با محلول بازی). این عمل به منظور حذف لایه محافظ قرار داده شده روی آلومینیم انجام شد.

به منظور ساخت محلول FPL، ابتدا ۱۷۵ گرم اسیدسولفوریک در ۰/۵ لیتر آب مقطر رقیق شد. در ظرفی دیگر، مقدار ۱۷/۵ گرم پتاسیم‌دی‌کرومات در ۰/۵ لیتر آب مقطر حل شد. در ادامه، اسید رقیق شده به محلول پتاسیم‌دی‌کرومات اضافه شد. سپس، دمای محلول به دست آمده توسط هات‌پلیت^۷ روی ۶۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. پس از آن، ورق‌های آلومینیم به

⁶ Sika

⁷ Hotplate

⁸ Miji Techno

⁹ Hand Lay-up

¹ Dr Mojallali

² Bisphenol A

³ Polyamine Hardener

⁴ Triethylenetetramine (TETA)

⁵ Unidirectional (UD)



شکل ۳. چندلایه‌های الیاف - فلز ساخته شده برای انجام سیکل حرارتی

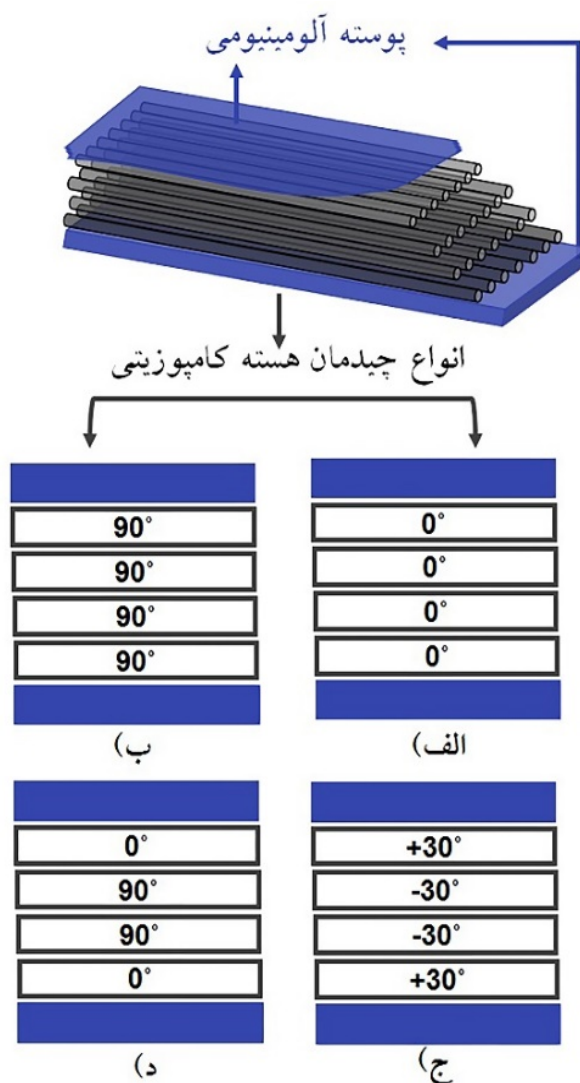
۲-۴- سیکل گرمایشی

به منظور بررسی تأثیر سیکل‌های گرمایشی بر خواص ضربه چندلایه الیاف/فلز، از آون ساخت شرکت سرمایه‌ساز کشور ایران مدل ATM 7004-37 استفاده شد. همچنین، به منظور کنترل دقیق دمای سطح نمونه‌ها، از ترموکوپل استفاده شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها داخل آون قرار داده شدند و ۱۵ دقیقه زمان داده شد تا دمای آن‌ها از دمای محیط به دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس برسد. سپس، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در این دما نگهداری شدند. پس از آن، نمونه‌ها از آون خارج و در دمای محیط به مدت ۱۵ دقیقه رها شدند تا دمای آن‌ها به دمای ۲۵ درجه سلسیوس برسد. نحوه انجام این سیکل حرارتی به صورت شماتیک در شکل ۴ آورده شده است. سیکل‌های گرمایشی اعمال شده بر نمونه‌ها به همین صورت تکرار شد. تعداد سیکل‌های انتخاب شده برای بررسی تأثیر آن‌ها بر خواص ضربه، ۱، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ سیکل است. گفتنی است که نمونه‌ای بدون عملیات حرارتی به منظور مقایسه نیز در نظر گرفته شد. نمونه بدون سیکل با مشخصه RT و نمونه‌های سیکل داده شده با مشخصه‌های TC1، TC10، TC30، TC50، TC70 و TC90 نام‌گذاری شدند. شایان ذکر است TC نمونه سیکل داده شده را و اعداد پس از آن تعداد سیکل‌های گرمایشی اعمال شده را نشان می‌دهند.

۲-۵- مشخصه یابی

به منظور بررسی خواص ضربه چندلایه‌های الیاف/فلز

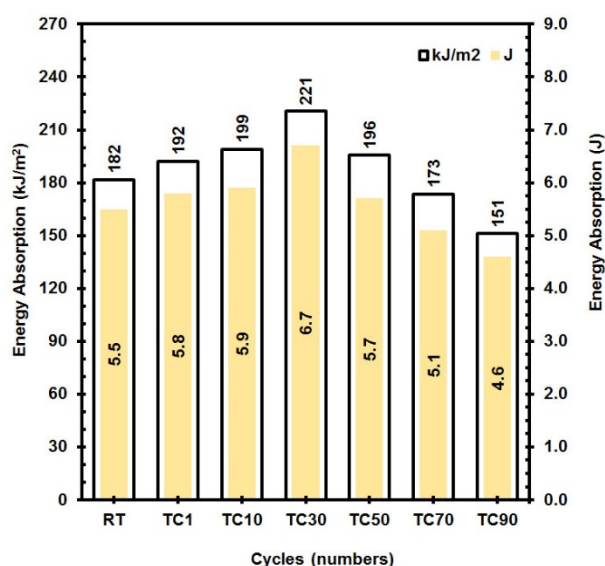
نشوند. پس از قراردادن قسمت بالایی قالب، از دستگاه پرس با فشار ۴۰ bar استفاده شد. استفاده از پرس، به منظور حذف حباب‌های تشکیل شده، نفوذ رزین به داخل ساختار آلومینیم و دستیابی به ضخامت یکنواخت است. پس از پخت چندلایه الیاف/فلز به مدت یک روز، قالب از زیر دستگاه پرس خارج و نمونه‌ها از قالب درآورده شدند. به منظور پخت کامل، نمونه‌ها به مدت ۷ روز، با توجه به توصیه شرکت تولیدکننده رزین، در دمای محیط قرار داده شدند. سپس، نمونه‌های ساخته شده توسط دستگاه واترجت با ابعاد $70 \times 10 \text{ mm}^2$ به منظور آماده‌سازی نمونه‌های آزمون ضربه برش داده شدند (شکل ۳).



شکل ۲. چیدمان الیاف کربن در هسته چندلایه الیاف - فلز: الف)

ب) $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ ج) $90^\circ/90^\circ/90^\circ/90^\circ$ د) $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$

حرارتی به مقدار 182 kJ/m^2 است. مشاهده می‌شود که قابلیت جذب انرژی، با اعمال یک سیکل حرارتی، افزایش یافته و به مقدار 192 kJ/m^2 رسیده است. این روند افزایشی تا ۳۰ سیکل حرارتی مشاهده می‌شود، به طوری که قابلیت جذب انرژی به حداکثر مقدار خود یعنی 221 kJ/m^2 رسیده است. به عبارت دیگر، اعمال ۳۰ سیکل حرارتی باعث بهبود ۲۱/۴ درصد قابلیت جذب انرژی در این چندلایه الیاف - فلز شده است. با اعمال سیکل‌های حرارتی بیشتر، قابلیت جذب انرژی این سازه کمتر شده است، به طوری که انرژی ضربه، با اعمال تعداد سیکل‌های ۵۰، ۷۰ و ۹۰ سیکل، به 196 kJ/m^2 ، 173 kJ/m^2 و 151 kJ/m^2 رسیده است. مقایسه نمونه بدون سیکل حرارتی و نمونه تحت ۹۰ سیکل حرارتی نشان می‌دهد که قابلیت جذب انرژی ۱۷ درصد کاهش یافته است.



شکل ۵. تأثیر سیکل حرارتی بر رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$

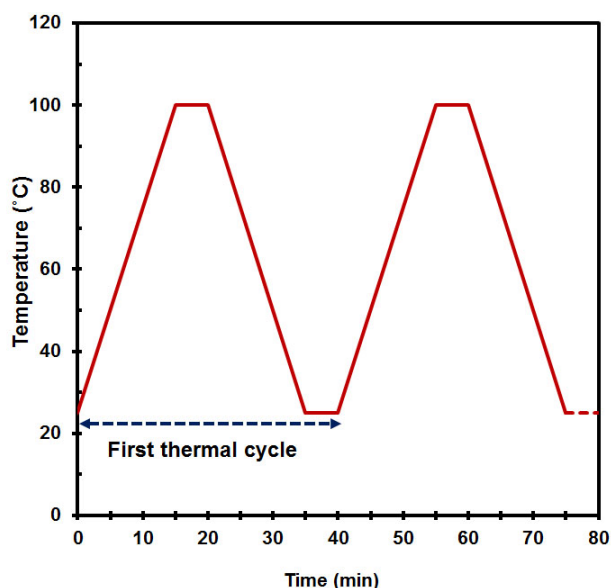
با توجه به بررسی‌های انجام‌شده، عوامل گوناگونی در رفتار سیکل حرارتی کامپوزیت‌های اپوکسی/الیاف کربن تأثیرگذار هستند که بیشتر این عوامل میکروساختاری هستند. عامل‌هایی مانند شکسته شدن زنجیره‌های کربنی^۲ رزین اپوکسی [۲۳]، ایجاد اتصالات عرضی^۳ ثانویه [۲۴]، واکنش‌های رهاسازی تنش^۴ در دماهای بالا به دلیل رفتار ویسکوالاستیک^۵ پلیمر [۲۵]،

ساخته‌شده، از آزمون ضربه چارپی مطابق استاندارد ISO 179-1 با ابعاد $10 \times 70 \text{ mm}^2$ استفاده شد. شایان ذکر است نمونه‌های ساخته‌شده نمونه‌های بدون شیار هستند. طول آونگ آزمون و سرعت اولیه ضربه، به ترتیب ۷۵۰ میلی‌متر و $5/23$ میلی‌متر بر ثانیه بود. همچنین، برای بررسی سطح شکست از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱ مدل TeScan-Mira III ساخت کشور چک استفاده شد. گفتنی است، به منظور بررسی دقیق‌تر، از جذب انرژی ویژه به جای جذب انرژی در تحلیل‌ها استفاده شد که براساس معادله ۱ محاسبه شده است.

$$SAE = \frac{AE}{A} \quad (1)$$

که در آن SAE، AE و A به ترتیب جذب انرژی ویژه،

جذب انرژی و سطح مقطع نمونه هستند.



شکل ۴. روند سیکل حرارتی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار ضربه

شکل ۵ رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ تحت سیکل‌های حرارتی متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، قابلیت جذب انرژی در نمونه بدون سیکل

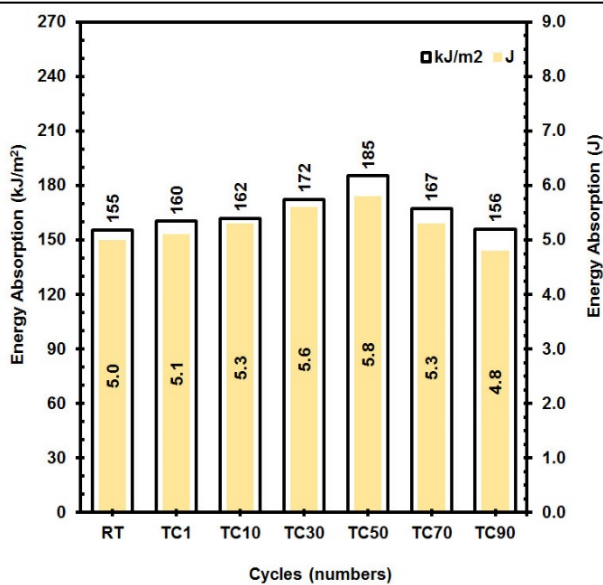
⁴ Stress Relaxation

⁵ Viscoelastic Behavior

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

² Chain Scissioning

³ Second Cross-Linkages



شکل ۶. تأثیر سیکل حرارتی بر رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$

نکته جالب رفتار این چیدمان پس از ۹۰ سیکل حرارتی است که مقدار آن تقریباً برابر با نمونه بدون سیکل حرارتی است. به‌طور خلاصه، با توجه به مطالب بیان‌شده، می‌توان فهمید که سازوکارهای بهبود و کاهش خواص با تغییر چیدمان الیاف کربن به تأخیر افتاده‌اند. به نظر می‌رسد که تغییر چیدمان بر نفوذ حرارتی در هسته سازه تأثیرگذار باشد که این امر توسط فن^۲ و همکاران [۲۹] تأیید شد.

شکل ۷ تأثیر اعمال سیکل حرارتی بر قابلیت جذب انرژی چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ را نشان می‌دهد. با مقایسه این چیدمان با دو چیدمان قبلی، می‌توان فهمید که استفاده از الیاف دو جهته باعث بهبود قابلیت جذب انرژی در سازه چندلایه الیاف - فلز شده است. میزان بهبود در حالت بدون سیکل حرارتی در حدود $14/3$ درصد است. مشاهده می‌شود که قابلیت جذب انرژی، با اعمال یک سیکل حرارتی، به شدت کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که ایجاد تنش‌های پسماند بر اثر متفاوت بودن میزان انبساط ناشی از ضریب انبساط حرارتی اجزای تشکیل‌دهنده سازه، دلیل اصلی این کاهش باشد.

با ادامه اعمال سیکل‌های حرارتی تا ۵۰ سیکل، این روند ادامه دارد و میزان آن از 20.8 به 123 kJ/m^2 می‌رسد. به عبارت دیگر، پس از ۵۰ سیکل حرارتی، $40/1$ درصد قابلیت جذب انرژی سازه کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که تأثیر ضریب

انقباض اکسیدی^۱ [۲۶]، انبساط - انقباض ناشی از سیکل‌های حرارتی از جمله عوامل تأثیرگذار هستند [۲۷] که هر کدام باعث ایجاد رفتارهای مکانیکی متفاوت در ساختارهای کامپوزیتی می‌شوند. با توجه به رفتار سازه کامپوزیتی در شکل ۵، می‌توان بیان کرد که تأثیر سازوکار ایجاد اتصالات عرضی ثانویه در این چندلایه الیاف - فلز از دیگر سازوکارها بیشتر است.

با توجه به مطالعات انجام‌شده [۲۸]، ایجاد اتصالات عرضی ثانویه باعث بهبود خواص مکانیکی زمینه اپوکسی می‌شود که در نهایت به بهبود خواص مکانیکی کل سازه منجر می‌شود. ایجاد اتصالات عرضی ثانویه همچنین می‌تواند بر چسبندگی بین الیاف کربن / زمینه و ساختار هسته - پوسته در چندلایه الیاف - فلز تأثیرگذار باشد، به گونه‌ای که باعث افزایش استحکام چسبندگی و در نهایت بهبود خواص مکانیکی از جمله قابلیت جذب انرژی در سازه شود.

با اعمال تعداد سیکل‌های بیشتر، پدیده‌هایی مانند شکستن زنجیره‌های اصلی اپوکسی زمینه، ایجاد تنش‌های پسماند ناشی از انقباض و انبساط، انقباض ناشی از اکسیدشدن در سازه رخ می‌دهند که می‌توانند به کاهش خواص مکانیکی هسته کامپوزیتی و همچنین چسبندگی بین لایه‌های هسته/پوسته منجر شوند. به همین دلیل، پس از اعمال ۹۰ سیکل حرارتی، قابلیت جذب انرژی در چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ کاهش یافت.

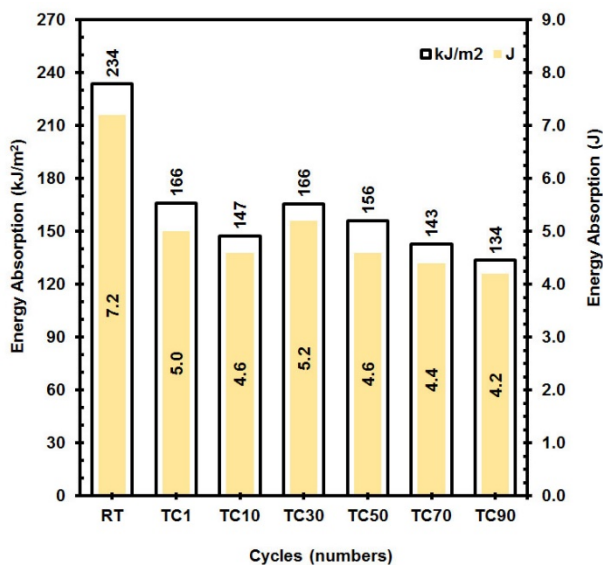
شکل ۶ رفتار مقاومت به ضربه چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ تحت سیکل‌های حرارتی متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و مقایسه آن با داده‌های شکل ۵، می‌توان فهمید که میزان قابلیت جذب انرژی، با تغییر چیدمان، کاهش یافته و از 182 به 155 kJ/m^2 در حالت بدون سیکل حرارتی رسیده است. رفتار چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ تحت سیکل‌های حرارتی متفاوت، مشابه چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ است. به عبارت دیگر، در ابتدا، بر اثر اعمال سیکل‌های حرارتی، مقاومت به ضربه بهبود و در ادامه روندی کاهشی دارد. برخلاف نمونه با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ ، در این چیدمان، بیشترین مقاومت به ضربه پس از اعمال ۵۰ سیکل حرارتی مشاهده شد. میزان بهبود در قابلیت جذب انرژی سازه، پس از اعمال این تعداد سیکل، تقریباً $19/4$ درصد است.

² Fan

¹ Oxidative Shrinkage

با انتخاب این چیدمان، در مقایسه با چیدمان‌های تک‌جهته، امکان توزیع انرژی ناشی از ضربه در جهت‌های بیشتری فراهم می‌شود که در نهایت باعث بهبود عملکرد سازه تحت این بارگذاری می‌شود [۲۴].

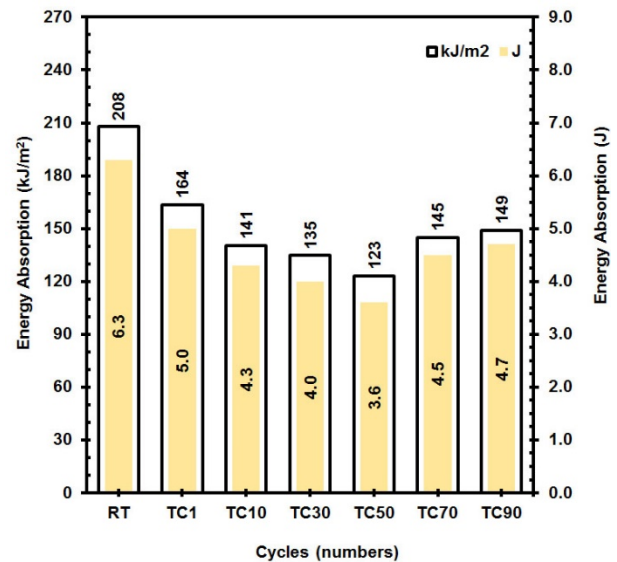
با اعمال یک سیکل حرارتی، افت شدیدی در خواص ضربه مشاهده شد که مقدار آن در حدود ۲۹/۱ درصد است. دلیل این افت را می‌توان به کم‌بودن میزان یکنواختی ساختار هسته کامپوزیتی مرتبط دانست؛ زیرا هرچه چیدمان الیاف در سازه یکنواختی کمتری داشته باشد، تحت شرایط گرمایشی امکان ایجاد تنش‌های پسماند ناشی از متفاوت بودن ضریب انبساط حرارتی بیشتر است. بنابراین، می‌توان بیان کرد که میزان حساسیت به سیکل گرمایشی در این سازه بسیار بالا خواهد بود. با اعمال سیکل‌های حرارتی تا ۱۰ سیکل، این روند کاهشی ادامه داشت و میزان قابلیت جذب انرژی به 147 kJ/m^2 رسید.



شکل ۸. تأثیر سیکل حرارتی بر رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $+30^\circ/-30^\circ/-30^\circ/+30^\circ$

پس از آن، در سیکل‌های ۳۰ و ۵۰، قابلیت جذب انرژی بهبود یافته و به ترتیب به 166 kJ/m^2 و 156 kJ/m^2 رسیده است. دلیل این بهبود را می‌توان به پدیده‌های متفاوتی مرتبط دانست. با بررسی تحقیقی دیگر مشخص شد که زمینه اپوکسی، در سیکل‌های حرارتی، اکسید می‌شود. اکسید شدن لایه‌های بیرونی باعث کاهش قابلیت نفوذ حرارتی می‌شود. به عبارت دیگر، با کاهش نفوذ حرارتی به لایه‌های داخلی، اثر تنش پسماند کاهش

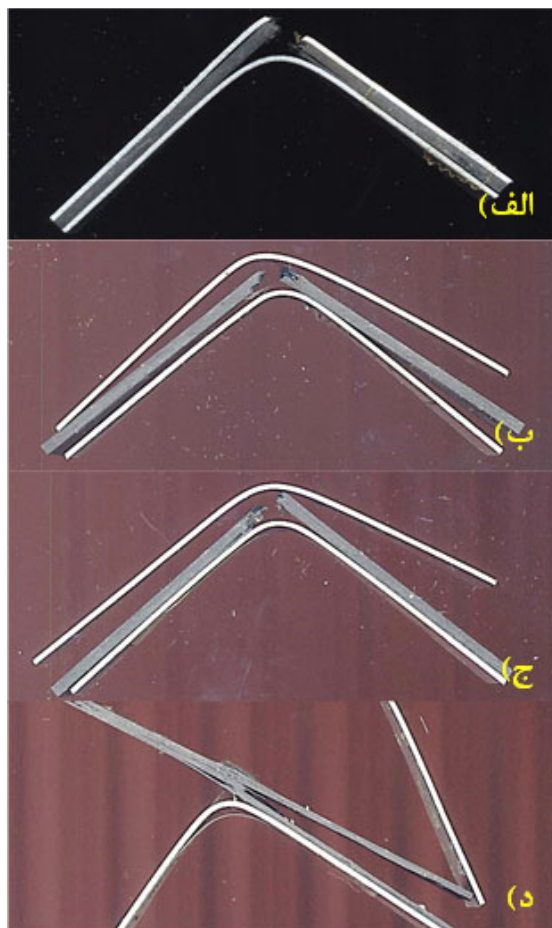
انبساط حرارتی و ایجاد تنش پسماند، در این حالت، بیشتر از دیگر عوامل است [۲۸]. با اعمال ۷۰ و ۹۰ سیکل حرارتی می‌توان مشاهده کرد که میزان قابلیت جذب انرژی اندکی بهبود یافته است و به 149 kJ/m^2 رسیده است. براساس مطالعات انجام‌شده توسط دیگر پژوهشگران [۲۵]، پدیده رهاسازی تنش در زمینه اپوکسی یکی از عواملی است که پس از اعمال سیکل حرارتی در سازه کامپوزیتی رخ می‌دهد. این پدیده در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرها مشاهده می‌شود. براساس گزارش‌ها، در حین این پدیده، زنجیره‌های مولکولی باز می‌شوند و تنش‌های ایجادشده در ساختار از بین می‌روند که باعث بهبود تافنس پلیمر می‌شود و در نهایت موجب بهبود تافنس در سازه کامپوزیتی خواهد شد.



شکل ۷. تأثیر سیکل حرارتی بر رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^\circ/90^\circ/90^\circ/90^\circ$

شکل ۸ استفاده از چیدمان $+30^\circ/-30^\circ/-30^\circ/+30^\circ$ در چندلایه الیاف - فلز بر خواص ضربه تحت شرایط گرمایشی را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نمونه بدون سیکل، می‌توان مشاهده کرد که این سازه بیشترین قابلیت جذب انرژی را در مقایسه با دیگر سازه‌ها داشته است. به عبارت دیگر، در مقایسه با چیدمان‌های $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ ، $90^\circ/90^\circ/90^\circ/90^\circ$ و $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ ، به ترتیب ۲۸/۶، ۵۱ و ۱۲/۵ درصد عملکرد بهتری تحت بارگذاری دینامیکی ضربه داشته است. دلیل این بهبود خواص را می‌توان با نوع چیدمان دو جهته مرتبط دانست.

بیان شده تضعیف استحکام چسبندگی بین لایه‌های الیاف کربن، زمینه اپوکسی/الیاف کربن و هسته/پوسته در سازه را نشان می‌دهند که بر اثر تخریب حرارتی اپوکسی زمینه ایجاد شده‌اند.



شکل ۹. تصویر ماکروساختاری چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ تحت سیکل‌های حرارتی متفاوت: الف) ۰، ب) ۵۰، ج) ۹۰، د) ۱۰۰

۳-۳- بررسی میکروساختاری

بررسی میکروسکوپی یکی از روش‌هایی است که به منظور شناسایی رفتارهای شکست در سازه‌های کامپوزیتی به کار می‌رود. شکل ۱۰-الف تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع نمونه بدون سیکل حرارتی را نشان می‌دهد که لایه آلومینیم سطح در بالاترین لایه قرار دارد. همان‌گونه که در شکل مشخص است، جهت الیاف عمود بر جهت سطح مقطع آلومینیم است که چیدمان الیاف $90^\circ/90^\circ/90^\circ/90^\circ$ را نشان می‌دهد. به منظور بررسی دقیق‌تر، تصویری با بزرگ‌نمایی بیشتر از این نمونه تهیه شد که در شکل ۱۰-ب قابل مشاهده است. همان‌گونه که در شکل ۱۰-ب مشخص است، رزین به‌خوبی سطح الیاف را

می‌یابد. عامل دیگر ایجاد اتصالات عرضی ثانویه ناشی از واکنش‌های باقی‌مانده بین سخت‌کننده و اپوکسی است [۳۰].

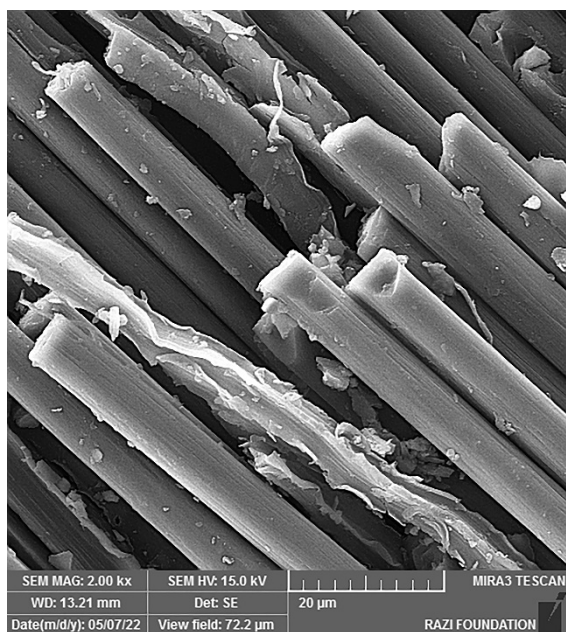
این اتصالات عرضی می‌توانند باعث بهبود چسبندگی در فصل مشترک‌های الیاف - زمینه، و هسته - پوسته در سازه چندلایه الیاف - فلز شوند. عامل سوم نیز می‌تواند پدیده رهايش تنش در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای باشد که باعث افزایش تافنس شکست و کاهش تنش‌های پسماند در زمینه پلیمری می‌شود. با ادامه حرارت‌دهی در سیکل‌های گرمایشی بالاتر، قابلیت جذب انرژی در این سازه دوباره کاهش می‌یابد و به مقدار 134 kJ/m^2 رسید. شکستن زنجیره‌های اصلی زمینه اپوکسی (تجزیه حرارتی) و ادامه فرایند اکسیداسیون و تضعیف شدن فصل مشترک بین الیاف - زمینه از جمله عوامل تأثیرگذار بر این روند کاهش هستند [۲۳ و ۲۶].

۳-۲- بررسی ماکروساختاری

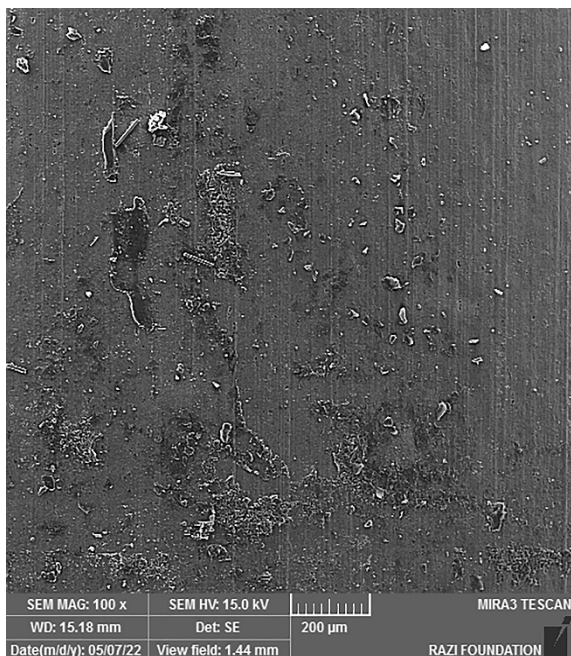
شکل ۹ رفتار شکست چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$ را تحت سیکل‌های ۱، ۵۰، ۹۰ و ۱۰۰ سیکل نشان می‌دهد. براساس شکل ۹-الف، می‌توان مشاهده کرد که شکست هسته کامپوزیتی، جدایش بین هسته و پوسته، جدایش نسبی بین لایه‌های کربن و تغییر شکل پلاستیک رویه پشتی آلومینیم، در نمونه بدون سیکل حرارتی، سازوکارهای شکست هستند. به عبارت دیگر، انرژی ضربه توسط این سازوکارها در سازه کامپوزیتی جذب شده است. پس از اعمال ۱۰ سیکل حرارتی، می‌توان مشاهده کرد که رفتار شکست سازه تغییر کرده است و جدایش کامل لایه‌های آلومینیم، شکست الیاف کربن و بیرون‌کشیدگی الیاف کربن سازوکارهای شکست هستند. با توجه به این شکل، می‌توان بیان کرد که اعمال سیکل حرارتی باعث کاهش چسبندگی بین هسته و پوسته در چندلایه الیاف - فلز شده است.

رفتار شکست کامپوزیت پس از ۵۰ سیکل حرارتی تقریباً مشابه ۱۰ سیکل حرارتی است، به‌جز آنکه جدایش نسبی بین الیاف کربن مشاهده می‌شود که شروع تجزیه حرارتی زمینه اپوکسی را نشان می‌دهد. سطح شکست چندلایه الیاف - فلز، پس از ۹۰ سیکل حرارتی، جدایش کامل لایه‌های آلومینیم، جدایش نسبی و کامل لایه‌های متفاوت الیاف کربن، شکستن و بیرون‌کشیدگی الیاف کربن را نشان می‌دهد. این سازوکارهای

رزین روی سطح آلومینیم چسبیده است. این نشان می‌دهد که رشد ترک از فصل مشترک بین آلومینیم/رزین زمینه بوده است.



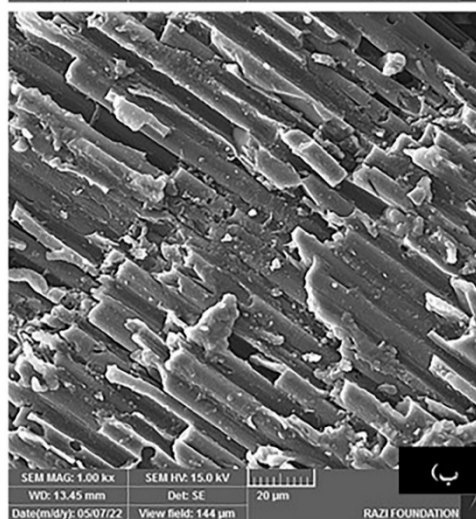
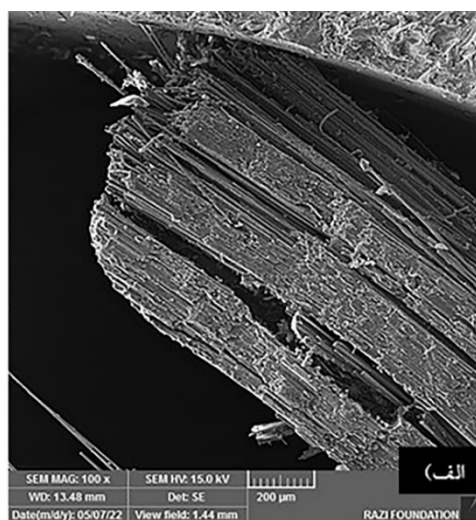
شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپی از هسته چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ پس از ۹۰ سیکل حرارتی



شکل ۱۲. تصویر میکروسکوپی از سطح فلز آلومینیم از نمونه بدون سیکل حرارتی

شکل ۱۳ سطح مقطع نمونه‌ها با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ و $30^{\circ}/+30^{\circ}/-30^{\circ}/-30^{\circ}/+30^{\circ}$ پس از ۹۰ سیکل حرارتی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در هر دو چیدمان مشخص است، مقدار

پوشانده است، به‌صورتی که سازوکار غالب شکست، در این نمونه، شکست الیاف کربن است. شکل ۱۱ تصویر نمونه با همین چیدمان پس از ۹۰ سیکل حرارتی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۱، می‌توان فهمید که رزین زمینه به سطح الیاف نچسبیده است و الیاف کربن دارای سطحی صاف هستند. این نشان می‌دهد که فصل مشترک بین الیاف و زمینه، پس از اعمال سیکل حرارتی، ضعیف شده است، به‌گونه‌ای که الیاف از زمینه بیرون کشیده شده‌اند.



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپی از چندلایه الیاف - فلز با چیدمان $90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ بدون سیکل حرارتی: (الف) بزرگ‌نمایی $100\times$ ، (ب) بزرگ‌نمایی $1000\times$

فصل مشترک پوسته فلزی/هسته کامپوزیتی یکی دیگر از محل‌هایی است که ممکن است متأثر از سیکل گرمایی است. شکل ۱۲ سطح مقطع آلومینیم در نمونه بدون سیکل حرارتی را نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان مشاهده کرد که تکه‌هایی از

پوسته آلومینیومی بررسی شد. متغیرهای مورد بررسی شامل سیکل‌های حرارتی (۰، ۱، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ سیکل) و چیدمان الیاف کربن (۰°/۰°/۰°/۰°، ۹۰°/۹۰°/۹۰°/۹۰°، ۳۰°/+۳۰°/-۳۰°/-۳۰° و ۰°/۹۰°/۹۰°/۰°) بودند. در نهایت، نتایج زیر به دست آمد:

۱- نمونه بدون سیکل حرارتی با چیدمان ۳۰°/+۳۰°/-۳۰°-۳۰°/+۳۰°/ با داشتن قابلیت جذب انرژی 234 kJ/m^2 ، در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، بیشترین مقاومت به ضربه را داشت. همچنین، نمونه بدون سیکل، با چیدمان ۹۰°/۹۰°/۹۰°/۹۰° و جذب انرژی 155 kJ/m^2 ، ضعیف‌ترین نمونه تحت بارگذاری ضربه بود.

۲- با توجه به نتایج به دست آمده، با تغییر چیدمان الیاف کربن در هسته چندلایه الیاف فلز، سازوکارهای بهبود و کاهش قابلیت جذب انرژی به سیکل‌های حرارتی بالاتر منتقل شدند.

۳- سطح شکست چندلایه الیاف - فلز، پس از ۹۰ سیکل حرارتی، جدایش کامل لایه‌های آلومینیوم، جدایش نسبی و کامل لایه‌های متفاوت الیاف کربن، شکستن و بیرون کشیدگی الیاف کربن را نشان داد.

۴- با استفاده از آنالیز میکروسکوپی نمونه، پس از ۹۰ سیکل حرارتی مشخص شد که روی سطح الیاف کربن رزین زمینه وجود ندارد و همچنین پدیده بیرون کشیدگی الیاف مشاهده شد. سازوکارهای بیان شده نشان می‌دهند که چسبندگی بین الیاف کربن و زمینه اپوکسی ضعیف شده که این امر باعث کاهش قابلیت جذب انرژی در سازه چندلایه الیاف - فلز شده است.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این پژوهش از دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، به خاطر حمایت‌های معنوی، از جمله مشاوره‌ها و همکاری‌های علمی، کمال تشکر و قدرداری را دارند.

مراجع

1. Ebrahimnezhad Khaljiri, H., Eslami Farsani, R., Khorsand, H., Abbas Banaie, K., "Hybridization effect of fibers reinforcement on

زیادی رزین زمینه روی سطح آلومینیوم چسبیده است. همچنین، پدیده اثر حک شدن زمینه روی سطح آلومینیوم مشاهده می‌شود. پدیده حک شده نشان می‌دهد که فصل مشترک الیاف زمینه ضعیف است. به همین دلیل، پس از ۹۰ سیکل حرارتی، ترک از فصل مشترک رزین اپوکسی/الیاف کربن عبور کرده است.



شکل ۱۳. تصویر میکروسکوپی از چندلایه الیاف - فلز پس از ۹۰ سیکل حرارتی: الف) چیدمان ۰°/۹۰°/۹۰°/۰°، ب) چیدمان ۳۰°/+۳۰°/-۳۰°/-۳۰°

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، تأثیر سیکل‌های حرارتی بر رفتار ضربه چندلایه الیاف - فلز با هسته کامپوزیتی اپوکسی - الیاف کربن و

- velocity impact loading", *Composite Structures*, Vol. 93, No. 9, (2011), 2430-2436. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.04.008>
17. Asaee, Z., Shadlou, S., Taheri, F., "Low-velocity impact response of fiberglass/magnesium FMLs with a new 3d fiberglass fabric", *Composite Structures*, Vol. 122, (2015), 155-165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.038>
 18. Rahmani, H., Eslami-Farsani, R., Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "High velocity impact response of aluminum- carbon fibers-epoxy laminated composites toughened by nano silica and zirconia", *Fibers and Polymers*, Vol. 21, No. 1, (2020), 170-178. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9594-4>
 19. Najafi, M., Ansari, R., Darvizeh, A., "Effect of cryogenic aging on nanophased fiber metal laminates and glass/epoxy composites", *Polymer Composites*, Vol. 40, No. 6, (2019), 2523-2533. <https://doi.org/10.1002/pc.25134>
 20. Najafi, M., Darvizeh, A., Ansari, R., "Effect of salt water conditioning on novel fiber metal laminates for marine applications", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, Vol. 233, No. 8, (2019), 1542-1554. <https://doi.org/10.1177/1464420718767946>
 21. Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., Eslami-Farsani, R., Talebi, S., "Investigating the high velocity impact behavior of the laminated composites of aluminum / jute fibers- epoxy containing nanoclay particles", *Fibers and Polymers*, Vol. 21, No. 11, (2020), 2607-2613. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-1209-6>
 22. Shamohammadi, M. M., Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., Eslami-Farsani, R., "The experimental assessment of the various surface modifications on the tensile and fatigue behaviors of laminated aluminum/aramid fibers-epoxy composites", *International Journal of Fatigue*, Vol. 154, (2022), 106560. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106560>
 23. Park, S. Y., Choi, H. S., Choi, W. J., Kwon, H., "Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 2, (2012), 726-738. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.03.007>
 24. Lévêque, D., Schieffer, A., Mavel, A., Maire, J. F., "Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 3-4, (2005), 395-401. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.016>
 25. Odegard, G. M., Bandyopadhyay, A., "Physical aging of epoxy polymers and their composites", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 49, No. 24, (2011), 1695-1716. <https://doi.org/10.1002/polb.22384>
 26. Cysne Barbosa, A. P., Fulco, A. P. P., Guerra, E. S. S., Arakaki, F. K., Tosatto, M., Costa, M. C. B., Melo, J. D. D., "Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 110, (2017), 298-306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.004>
 27. Xu, L., He, Y., Jia, Y., Ma, S., Hui, L., "Effects of thermal-oxidative aging on the mechanical properties of open-hole t800 carbon fiber/high-temperature epoxy composites", *High Performance Polymers*, Vol. 32, No. 5, (2020), 494-505. <https://doi.org/10.1177/2F0954008319883691>
 28. Wang, Z., Xian, G., Zhao, X. L., "Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength", *Construction and Building Materials*, Vol. 161, (2018), 634-648. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.171>
 29. Fan, W., Li, J. L., Zheng, Y. Y., Liu, T. J., Tian, X., Sun, R. J., "Influence of thermo-oxidative aging on the thermal conductivity of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 123, (2016), 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2015.11.016>
 30. Zhang, M., Sun, B., Gu, B., "Accelerated thermal ageing of epoxy resin and 3-d carbon fiber/epoxy braided composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 85, (2016), 163-171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.028>
 - tensile properties of epoxy composites", *Journal of Science and Technology of Composite*, Vol. 1, No. 2, (2015), 21-28. http://jstc.iust.ac.ir/?_action=articleInfo&article=11787&lang=en
 2. Bahari-Sambran, F., Eslami-Farsani, R., Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "Experimental investigation of flexural behavior of basalt fibers/epoxy-aluminum laminate composites containing nanoclay particles", *Iranian Journal of Manufacturing Engineering*, Vol. 5, No. 1, (2018), 45-54. http://www.iranjme.ir/article_65946_en.html
 3. EL-Wazery, M. S., "Mode-I Fracture Toughness investigation on carbon/glass hybrid composites", *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, Vol. 34, No. 11, (2021), 2418-2423. https://www.ije.ir/article_137172.html
 4. Nemati, N., Sadrnezhad, S. K., Riazati, Sh., "Effect of constrained ageing on orthodontic wires for changing their control to reinforcements in smart metal/polymer composite", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 2, No. 1, (2010), 28-39. https://www.jamt.ir/article_70174.html?lang=fa
 5. Hosseini-Toudeshky, H., Sadighi, M., Vojdani, A., "Effects of curing thermal residual stresses on fatigue crack propagation of aluminum plates repaired by fml patches", *Composite Structures*, Vol. 100, (2013), 154-162. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.12.052>
 6. Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., Eslami-Farsani, R., "Thermal and mechanical properties of hybrid carbon/oxidized polyacrylonitrile fibers-epoxy composites", *Polymer Composites*, Vol. 38, No. 7, (2017), 1412-1417. <https://doi.org/10.1002/pc.23708>
 7. Hu, Y., Liu, C., Wang, C., Fu, X., Zhang, Y., "Study on the hygrothermal aging behavior and diffusion mechanism of ti/cf/pmr polyimide composite laminates", *Materials Research Express*, Vol. 7, (2020), 076508. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aba30c>
 8. Eslami-Farsani, R., Aghamohammadi, H., Khalili, S. M. R., Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., Jalali, H., "Recent trend in developing advanced fiber metal laminates reinforced with nanoparticles: A review study", *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 51, No. 5_suppl., (2022), 7374S-7408S. <https://doi.org/10.1177/1528083720947106>
 9. Reyes, V. G., Cantwell, W. J., "The mechanical properties of fibre-metal laminates based on glass fibre reinforced polypropylene", *Composites Science and Technology*, Vol. 60, No. 7, (2000), 1085-1094. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00002-6)
 10. Zhou, J., Guan, Z. W., Cantwell, W. J., "The influence of strain-rate on the perforation resistance of fiber metal laminates", *Composite Structures*, Vol. 125, (2015), 247-255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.02.034>
 11. Lawcock, G., Ye, L., Mai, Y. W., Sun, C. T., "The effect of adhesive bonding between aluminum and composite prepreg on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced metal laminates", *Composites Science and Technology*, Vol. 57, No. 1, (1997), 35-45. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00107-8)
 12. Botelho, E. C., Silva, R. A., Pardini, L. C., Rezende, M. C., "A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures", *Materials Research*, Vol. 9, No. 3, (2006), 247-256. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000300002>
 13. Rajkumar, G. R., Krishna, M., Narasimhamurthy, H. N., Keshavamurthy, Y. C., Nataraj, J. R., "Investigation of tensile and bending behavior of aluminum based hybrid fiber metal laminates", *Procedia Materials Science*, Vol. 5, (2014), 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.242>
 14. Austin, T. S. P., Singh, M. M., Gregson, P. J., Powell, P. M., "Characterisation of fatigue crack growth and related damage mechanisms in frp-metal hybrid laminates", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 6, (2008), 1399-1412. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.11.013>
 15. Nakatani, H., Kosaka, T., Osaka, K., Sawada, Y., "Damage characterization of titanium/gfrp hybrid laminates subjected to low-velocity impact", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, No. 7, (2011), 772-781. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.005>
 16. Fan, J., Guan, Z. W., Cantwell, W. J., "Numerical modelling of perforation failure in fibre metal laminates subjected to low



Fabrication and Characterization of Collagen Nanofiber/Fibroin Silk Scaffolds for Corneal Tissue Engineering

Shaghayegh Zargar ¹, Azadeh Asefnejad ^{2*}, Mahmoud Azami ³, Mehdi Farokhi ³

¹ Ph. D. Student., Department of Medical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Medical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

³ Associate Professor, Department of Tissue Engineering, Faculty of Advanced Medical Technologies, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: asefnejad@srbiau.ac.ir (A. Asefnejad)

Paper History:

Received: 2021-12-31

Revised in revised form: 2022-03-08

Scientific Accepted: 2022-03-18

Keywords:

Nanofiber Scaffold,
Collagen/Silk Fibroin,
Epidermal Growth Factor

Abstract Recently, corneal transplantation has been proposed as an effective treatment for irreversible corneal damage which facilitates access to healthy corneas; however, lack of allografts made the treatment subject to many limitations in medicine. In this regard, this study aimed to produce multilayer nanofiber scaffolds for corneal epithelial layer tissue engineering with scaffold compounds of fibroin silk/collagen-EGF. The samples were first prepared and identified from the perspective of engineering and biology applications. The results of this study showed that an alternative tissue with a suitable thickness and structure of nanofibers with suitable engineering and biological properties was successfully prepared. In addition, a scaffold was prepared in this research for tissue engineering of the corneal epithelial layer based on silk fibroin and collagen containing aloe vera and epithelial growth factor as the contributing factors and stimuli for better corneal repair. For this purpose, nanofiber three-layer scaffolds were prepared by a combination of electrospinning and electrospray methods characterized by engineering features, such as Scanning Electron Microscope (SEM), to study the degradability for their weight loss, water contact angle, and growth factor. Release as well as static and dynamic mechanical properties were also investigated. Biological characteristics such as cell binding and scaffold differentiation potential were further explored. The results of this study showed the successful preparation of an alternative with a suitable thickness and structure of nanofibers with suitable engineering and biological properties. The obtained results confirmed the production of a proper scaffold with suitable thickness and nanofiber structure. Therefore, the prepared product could potentially be used as a suitable alternative for repairing the damaged corneal epithelial layer.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.320220.1203>

URL: https://www.jamt.ir/article_146959.html

1. INTRODUCTION

The corneal epithelium surface is the first barrier against the external environment, and when a part of the epithelial layer is damaged by physical, chemical, inflammatory, autoimmune, and genetic changes, the integrity of the underlying layers of the cornea will be lost which in turn leads to opacity in the cornea due to the lack of blood supply and disruption of the spontaneous regeneration of the corneal epithelium layer and Limbal Stem Cells (LSC). This condition may lead to complete blindness in the patients diagnosed with stem cell deficiency in the limbus region [1-4]. The main objective of this research was to fabricate a scaffold as a suitable alternative for the tissue engineering of the corneal epithelial layer with a nanofiber microstructure consisting of collagen and silk fibroin as a base structure reinforced with Epidermal Growth Factor (EGF) [5-6]. For this purpose, a three-layer nanofiber scaffold was prepared by a combination of electrospinning and electrospraying methods and characterized by bioengineer and biological methods. The obtained results showed the success in preparing a

replacement with an appropriate thickness and nanofiber structure with mechanical and biological properties suitable for corneal epithelium application [7-9]. This tissue has an excellent cell viability and adhesion on the surface of this scaffold and proper growth factor release. Therefore, the prepared product can potentially be used as a suitable replacement for repairing the damaged cornea.

2. MATERIALS AND METHODS

In this research, silk fibroin from silkworm was obtained according to the instructions given in the previously published article [9, 10]. To this end, first, the larvae were removed from the silkworm cocoons and boiled in an aqueous solution of Na₂CO₃ with the salt concentration of 0.02 M at a temperature of 80 °C for 40 minutes. Then, the fibers were boiled for two and three times. The samples were then washed with distilled water for 30 minutes. The degummed silk fibers were dried for at least 12 hours. In the next step, the degummed fibers were dissolved in suitable dissolution conditions in a 9.3 M LiBr aqueous solution at the

Please cite this article as: Zargar, Sh., Asefnejad, A., Azami, M., Farokhi, M., "Fabrication and characterization of collagen nanofiber/fibroin silk scaffolds for corneal tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 15-30. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.320220.1203>).



temperature 70 °C and dissolution time of three hours. The obtained solution was dialyzed for two days in a cellulose dialysis tube containing distilled water until the above salt molecules were removed from the structure and dried using a freeze dryer. The used collagen was extracted from the Achilles tendon according to the published research [9, 10].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The obtained results for different types of samples revealed that the pure collagen, aloe vera, and fibroin samples extracted in this study were used to effectively produce the scaffolds and ensure their chemical nature. Electrospinning technique is known as the most common laboratory method for producing all kinds of polymer nanofibers. The stress-strain diagram obtained from the mechanical properties for different types of nanofiber scaffolds was also presented. Based on these results, the yield stress obtained from different samples ranged from 2.85 to 11.5 MPa, and elastic modulus from 280 MPa to 1250 MPa, indicating the composition of the fabricated materials as well as cross-linking. The cross-linked silk fibroin sample was characterized by the utmost mechanical properties while the non-cross-linked fibroin/collagen/aloe vera sample had the lowest values. Therefore, the obtained results confirmed that addition of collagen and aloe vera decreased the mechanical properties while the cross-linking of each sample up to three times increased the strength and elastic modulus of the samples. In the final product, the yield strength elastic modulus of the cross-linked fibroin/collagen/aloe vera sample were about 5.3 MPa and 625 MPa, respectively.

4. CONCLUSION

In this study, the designed scaffold was prepared for corneal epithelial layer based on silk fibroin and collagen containing aloe vera and vascular growth factor as the supporting and stimulating factors for better corneal repair. For this purpose, a three-layer nanofiber scaffold was prepared based on a combination of electrospinning and electrospaying methods. The samples were then characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), degradability investigation based on weight loss, water contact angle, growth factor release, and static-dynamic mechanical properties. Biological behaviour such as cell attachment, cell viability, and differentiation potential of the scaffold

were also studied. The obtained results from this research confirmed the successful preparation of a suitable sample with nanostructure nanofiber characterized by engisufficient biological properties. Therefore, the prepared product can potentially be used as a suitable candidate to repair the damaged cornea.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of the article are grateful for the valuable guidance of the professors at Islamic Azad University and their supports throughout this research.

REFERENCES

1. Ma, X. -Y., Bao, H. -J., Cui, L., Zou, J., "The graft of autologous adipose-derived stem cells in the corneal stroma after mechanic damage", *PLOS ONE*, Vol. 8, No. 10, (2013), e76103. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0076103>
2. Borene, M. L., Barocas, V. H., Hubel, A., "Mechanical and cellular changes during compaction of a collagen-sponge-based corneal stromal equivalent", *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 32, No. 2, (2004), 274-283. <https://link.springer.com/article/10.1023/B:ABME.0000012747.97620.3a>
3. Lin, H., Li, W., Dong, N., Chen, W., Liu, J., Chen, L., Yuan, H., Geng, Z., Liu, Z., "Changes in corneal epithelial layer inflammatory cells in aqueous tear-deficient dry eye", *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, Vol. 51, No. 1, (2010), 122-128. <https://doi.org/10.1167/iovs.09-3629>
4. Holan, V., Javorkova, E., "Mesenchymal stem cells, nanofiber scaffolds and ocular surface reconstruction", *Stem Cell Reviews and Reports*, Vol. 9, No. 5, (2013), 609-619. <https://doi.org/10.1007/s12015-013-9449-0>
5. Rodríguez-Vázquez, M., Vega-Ruiz, B., Ramos-Zúñiga, R., Saldaña-Koppel, D. A., Quiñones-Olvera, L. F., "Chitosan and its potential use as a scaffold for tissue engineering in regenerative medicine", *BioMed Research International*, (2015), 1-15. <https://doi.org/10.1155/2015/821279>
6. Ciolino, J. B., Dohlman, C. H., "Biologic keratoprosthesis materials", *International Ophthalmology Clinics*, Vol. 49, No. 1, (2009), 1. <https://doi.org/10.1097/IIO.0b013e3181924904>
7. Griffith, M., Harkin, D. G., "Recent advances in the design of artificial corneas", *Current Opinion in Ophthalmology*, Vol. 25, No. 3, (2014), 240-247. <https://doi.org/10.1097/ICU.0000000000000049>
8. Altman, G. H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R. L., Chen, J., Lu, H., Richmond, J., Kaplan, D. L., "Silk-based biomaterials", *Biomaterials*, Vol. 24, No. 3, (2003), 401-416. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00353-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00353-8)
9. Hazra, S., Nandi, S., Naskar, D., Guha, R., Chowdhury, S., Pradhan, N., Kundu, S. C., Konar, A., "Non-mulberry silk fibroin biomaterial for corneal regeneration", *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 1, (2016), 1-13. <https://doi.org/10.1038/srep21840>
10. Surjushe, A., Vasani, R., Saple, D. G., "Aloe vera: A short review", *Indian Journal of Dermatology*, Vol. 53, No. 4, (2008), 163-166. <https://doi.org/10.4103/0019-5154.44785>



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و مشخصه‌یابی داربست‌های نانوالیاف کلاژن/فیبروئین ابریشم برای مهندسی بافت قرنیه

شقایق زرگر^۱، آزاده آصف‌نژاد^{۲*}، محمود اعظمی^۳، مهدی فرخی^۴^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های پزشکی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران^۲ استادیار، گروه مهندسی پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های پزشکی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران^۳ دانشیار، گروه مهندسی بافت، دانشکده فناوری‌های نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، تهران، ایران

چکیده در این مطالعه، داربست‌های نانوالیاف، در چند لایه، برای کاربرد مهندسی بافت لایه پوششی (اپیتلیال) قرنیه با فیبروئین/کلاژن/آلوئه‌ورا ساخته و ارزیابی شدند. داربست‌های نانوالیاف، برای مهندسی بافت لایه پوششی قرنیه، بر پایه فیبروئین ابریشم و کلاژن حاوی آلوئه‌ورا و فاکتور رشد پوشش، به‌منزله عوامل تقویت‌کننده و محرک در ترمیم بهتر قرنیه، ساخته شدند. بدین منظور، داربست‌های سه‌لایه نانوالیافی با ترکیبی از روش‌های الکتروریسی و الکتروپاشش و با مشخصه‌یابی به‌کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، بررسی کاهش وزن، زاویه تماس آب و فاکتور رشد تهیه شدند. رهایش، آزادسازی و خواص مکانیکی ایستای داربست‌ها نیز بررسی شدند. ویژگی‌های زیستی مانند اتصال سلولی، زنده ماندن سلول و قابلیت تمایز داربست نیز ارزیابی شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که می‌توان، به این طریق، محصولی تهیه کرد که جایگزینی مناسب با ضخامت و ساختار نانوالیافی با خواص مهندسی و زیستی برای ترمیم لایه پوششی آسیب‌دیده قرنیه باشد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۰/۱۰

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۱۲/۱۷

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۲/۲۷

کلیدواژه‌ها:

داربست نانوالیافی، کلاژن/فیبروئین ابریشم، فاکتور رشد رپوستی

doi: <https://doi.org/10.30501/jamt.2022.320220.1203> URL: https://www.jamt.ir/article_146959.html

۱- مقدمه

زیرین قرنیه از بین می‌رود و بر اثر توقف خون‌رسانی و اختلال در بازسازی خودبه‌خودی لایه پوشش قرنیه و یاخته بنیادی لیمبال^۳ (LSC)، کدورت در قرنیه پدید می‌آید. این اتفاق حتی ممکن است به نابینایی در بیماران مبتلا به بیماری نقص یاخته بنیادی ناحیه لیمبوس^۴ (لکه زرد) بینجامد [۱]. براساس آمارهای سازمان بهداشت جهانی، هر ساله، حدود ۳۸ میلیون نابینایی رخ می‌دهد که بیشتر از ۲۵ درصد آن مربوط به قرنیه است [۲]. اختلال قرنیه معمولاً بر اثر التهاب، ضربه^۵، سوختگی‌های شیمیایی یا حرارتی، بیماری‌های سامانه‌ای و همچنین بر اثر

قرنیه سالم یکی از علائم بینایی چشم است. سطح قرنیه در قدرت انکساری چشم بسیار تأثیرگذار است. از این رو، سامانه بینایی، بدون شفافیت در ساختار قرنیه، نمی‌تواند عملکرد درست و مناسبی داشته باشد. سطح پوشش (اپیتلیوم)^۱ قرنیه نخستین سد در برابر محیط بیرونی است و هنگامی که بخشی از لایه پوششی^۲ توسط انواع عوامل فیزیکی، شیمیایی، التهابی، خودایمنی و تغییرات ژنتیکی آسیب می‌بیند، تمامیت لایه‌های

^۱ Epithelium^۲ Epithelial Layer^۳ Limbal Stem Cell (LSC)^۴ Limbus^۵ Trauma

*عهده دار مکاتبات: آزاده آصف‌نژاد

نشانی: تهران، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده علوم و فناوری‌های پزشکی، گروه مهندسی پزشکی، تلفن: ۰۲۱-۴۴۸۶۹۸۲۷

دورنگار: -

پیام‌نگار: asefnejad@srbiau.ac.ir

ترمیم قرنیه باید ویژگی‌هایی نظیر ساختار دوبعدی (صفحه‌ای)، انعطاف‌پذیری همراه با استحکام مکانیکی مناسب، قابلیت جذب رطوبت، شفافیت، تخلخل، عبوردهی مناسب اکسیژن و سرعت تخریب‌پذیری مناسب داشته باشد [۱۱].

برای دستیابی به چنین ساختارهایی، تاکنون، دو راهبرد کلی به‌کار گرفته شده است: استفاده از غشاهای طبیعی فراوری‌شده نظیر غشاهای طبیعی شده و استفاده از ساختارهای دوبعدی تهیه‌شده با روش‌های مهندسی متداول در مهندسی بافت. در خصوص راهبرد اول، می‌توان به مطالعات پژوهشگرانی اشاره کرد که سلول‌های اندوتلیال^۶ قرنیه را روی غشا کشت کردند. نتایج این پژوهش‌ها نشان داده است که این داربست به سلول‌های اندوتلیال آسیب می‌زند [۱۲]. در مطالعات دیگری که از پرده درون‌شامه‌ای استفاده شد، اثربخشی آن روی سلول‌های اندوتلیال نسبت به کشت روی سطح ظروف کشت پلی‌استایرنی نشان داده شده است [۶، ۷ و ۱۳]. بایود^۷ و همکارانش، در سال ۲۰۱۲، از بافت بی‌یاخته‌ای^۸ گاو در پژوهش خود استفاده کردند که نتایج آن موفقیت‌آمیز بود [۱۴ و ۱۵].

ماتریس‌های آب‌زلی^۹، هنگام کاربرد در این سامانه‌ها، قابلیت چشمگیری از خود نشان داده‌اند، اما محدودیت‌هایی مانند استحکام مکانیکی ناکافی و نداشتن قابلیت بخیه زدن نیز در آن‌ها دیده شده است. از این‌رو، برای دستیابی به ساختار مناسب‌تر در بسیاری از مطالعات، از نوعی ساختار دوبعدی، متشکل از نانوالیاف با عارضه‌نگاری^{۱۰} و تخلخل‌هایی در اندازه نانو، بهره گرفته شده است. پژوهش‌ها نشان می‌دهد نانوالیاف توانایی شبیه‌سازی ماتریس برون‌یاخته‌ای^{۱۱} (ECM) را دارند و یاخته‌های بنیادی روی سطح نانوالیاف بهتر رشد می‌کنند [۲]. هدف از انجام این پژوهش، ساخت داربستی مناسب، برای کاربرد در مهندسی بافت لایه پوششی قرنیه با ساختاری نانوالیافی متشکل از کلاژن و فیبروئین ابریشم است. این داربست، ساختاری به‌شمار می‌رود که با فاکتور رشد روپوستی

اختلالات آسیب‌شناسی^۱ بافت‌های مجاور پدید می‌آید که در نهایت می‌تواند به بینایی آسیب‌بزند یا موجب نابینایی شود [۳]. اولین انتخاب برای درمان این بیماران کراتوپلاستی یا پیوند قرنیه^۲ است. اما، امروزه، کمبود اهداکننده قرنیه و افزایش تقاضا برای پیوند قرنیه به بحرانی جهانی تبدیل شده است. از طرفی، افزایش تعداد جراحی‌های لیزیک باعث کاهش کیفیت قرنیه‌های اهدایی‌ای شده است که قابلیت پیوند ندارند. به‌علاوه، حتی در بهترین حالت، عوارض ایمنی‌شناسی پیوند و عفونت و التهاب پس از پیوند، عدم انطباق عصبی، عدم تطابق با سلول‌های پوششی و همچنین عدم چسبندگی مناسب با سلول‌های اطراف مطرح می‌شوند [۴-۶]. از این‌رو، ضرورت استفاده از جایگزین‌های مناسب برای ترمیم و درمان بافت قرنیه بیمار احساس می‌شود. برای مثال، غشای درون‌شامه‌ای انسانی^۳ (HAM) یکی از جایگزین‌هایی است که علی‌رغم قابلیت چشمگیر در کاهش التهاب و کمک به التیام زخم و از بین بردن علائم فیبروتیک^۴، ممکن است با مشکلاتی مانند در دسترس نبودن، تفاوت در کیفیت غشاهای درون‌شامه‌ای به دلیل تفاوت سن و سلامت اهداکنندگان، احتمال خطر آلودگی و انتقال بیماری‌های عفونی و تغییرات زیستی بین بافت‌های دهنده و گیرنده همراه باشد [۷-۹]. روش درمانی دیگر، برای ترمیم و درمان بافت قرنیه، استفاده از قرنیه مصنوعی است که این روش نیز با مشکل عدم انطباق کاراندام‌شناختی^۵ همراه است [۱۰-۱۱]. روش دیگر، در درمان آسیب‌های قرنیه، استفاده از قرنیه ساخته‌شده با زیست‌سازگاری و بازدهی زیستی بیشتر با استفاده از مهندسی بافت است [۳]. هدف اصلی مهندسی بافت در ترمیم بافت آسیب‌دیده یا از بین رفته و احیای فعالیت طبیعی آن، استفاده از جایگزین‌های زیستی مناسب است [۲ و ۹]. بر این اساس، با به‌کارگیری مواد زیستی مناسب با بافت موردنظر، داربست‌هایی موقتی، برای حمایت و هدایت سلول‌ها، به‌منظور تشکیل بافت جدید ساخته می‌شوند. بنابراین، طراحی مناسب، انتخاب ماده اولیه و روش ساخت داربست، در این حوزه، بسیار مهم است [۱۰]. با توجه به ساختار قرنیه طبیعی، داربست مناسب برای

⁷ Bayyoud

⁸ Acellular

⁹ Hydrogel

¹⁰ Topography

¹¹ Extracellular Matrix (ECM)

¹ Pathologic

² Cornea Transplant (Keratoplasty)

³ Human Amniotic Membrane (HAM)

⁴ Fibrotic

⁵ Physiological

⁶ Endothelial

سطحی، قرارگیری در محلول آب و الکل و پس از شست‌وشو با آب یون‌زدایی شده، در محلول حاوی آنزیم کلاژناز، در دمای ۴ درجه سلسیوس، به مدت ۷۲ ساعت، روی لرزاننده^۸ قرار گرفتند. پس از آن، ژل به دست آمده، به مدت ۶۰ دقیقه، در گریزانه‌ای^۹ با دور ۱۲۰۰۰ قرار گرفت. مایع گریز داده شده، در دمای منفی ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. در انتها، محلول منجمد شده، با استفاده از خشک‌کن انجمادی، به مدت ۴۸ ساعت، خشک شد. کلاژن به دست آمده نهایتاً، در دمای منفی ۲۰ درجه سلسیوس، برای استفاده‌های بعدی، در فریزر نگهداری شد. به منظور استخراج عصاره آلوئه‌ورا، ابتدا برگ‌ها از بدنه اصلی گیاه جدا و سپس به خوبی با آب شسته و در نهایت خشک شدند. سپس، پوسته سبز خارجی با دقت از ژل میانی گیاه جدا شد تا ژل سفید خالص، تا جایی که ممکن است، از قسمت میانی برگ خارج شود. سپس، هر ۱۰۰ سی سی از ژل استخراج شده با مقدار برابری از اتر شیمیایی و آب یون‌زدایی شده مخلوط شد و داخل خشکانه^{۱۰} ریخته و به مدت یک ساعت، داخل خشکانه مرتب همزده شد تا ژل به دست آمده کاملاً باز و یک دست شود و مخلوط سه فاز به دست آید. در مرحله بعد، ژل باز شده با دقت از خشکانه خارج و داخل بشر ریخته شد (به طوری که مخلوط آب و اتر در خشکانه باقی ماند). سپس، ژل به دست آمده، به مدت ۸ ساعت، روی گرم‌کن^{۱۱} با دمای حدود ۴۷ درجه سلسیوس، به منظور همگن‌سازی و یک دست شدن، قرار داده شد و عصاره به دست آمده در دمای منفی ۲۰ درجه سلسیوس منجمد و سپس با خشک‌کن انجمادی خشک شد تا در مراحل بعدی استفاده شود.

۲-۲- ساخت داربست نانوالیافی

داربست طراحی شده در این مطالعه، طی سه مرحله فرایند الکترورسی، الکتروپاشش و مجدداً الکترورسی تهیه شد. این مراحل شامل الکترورسی یک لایه فیبروئین/کلاژن (یک بار

(اپیدرمال)^۱ (EGF) و آلوئین^۲ موجود در عصاره آلوئه‌ورا، به منزله عوامل کمک‌کننده و تحریک‌کننده برای ترمیم بهتر قرنیه، تقویت می‌شود. بدین منظور، داربست سه لایه نانوالیافی با ترکیبی از روش‌های الکترورسی^۳ و الکتروپاشش^۴ تهیه و با روش‌های مهندسی و زیستی مشخصه‌یابی شد. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد که تهیه جایگزینی با ضخامت مناسب و ساختار نانوالیافی، با خواص مکانیکی و زیستی و ویژگی‌هایی نظیر زنده‌مانی و چسبندگی سلولی بسیار عالی روی سطح این داربست و رهایش مناسب فاکتور رشد، با موفقیت همراه بوده است. بنابراین، محصول تهیه شده می‌تواند جایگزین بالقوه مناسبی برای ترمیم قرنیه آسیب دیده باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- استخراج فیبروئین ابریشم، کلاژن و عصاره آلوئه‌ورا

در این مطالعه، بر اساس مقاله رضوانی و همکاران [۱۶]، فیبروئین ابریشم از پيله کرم ابریشم استخراج شد. بدین منظور، ابتدا، کرمینه‌ها^۵ از درون پيله‌های کرم ابریشم خارج شدند و پيله‌ها درون محلول آبی کربنات سدیم (Na_2CO_3)، با غلظت نمک ۰/۰۲ مولار، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۴۰ دقیقه جوشانده شدند. سپس، الیاف، دو تا سه مرتبه و هر بار به مدت ۳۰ دقیقه، با آب مقطر شسته شدند. الیاف ابریشم صمغ‌زدایی شده، حداقل به مدت ۱۲ ساعت، خشک شدند. در مرحله بعد، فیبرهای صمغ‌زدایی شده در شرایط مناسب انحلال، شامل محلول آبی برمید لیتیم (LiBr) ۹/۳ مولار، دمای ۷۰ درجه سلسیوس و زمان انحلال ۳ ساعت، حل شدند. محلول به دست آمده، به مدت دو روز، داخل لوله تراکافت^۶ سلولزی حاوی آب مقطر تراکافت شد تا مولکول‌های نمک از ساختار خارج شود و سپس با استفاده از خشک‌کن انجمادی^۷، خشک و آماده استفاده در مراحل بعدی شد. کلاژن مورد استفاده در این مطالعه از تاندون آشیل بر اساس پژوهش‌های قبلی، استخراج شد [۱۵-۱۸]. نمونه‌های دریافتی تاندون، پس از تمیزکاری

⁷ Freeze Dryer

⁸ Shaker

⁹ Centrifuge

¹⁰ Desiccator

¹¹ Heater

¹ Epidermal Growth Factor

² Aloin

³ Electrospinning

⁴ Electrospray

⁵ Larvae

⁶ Dialysis

سلیسیوس قرار گرفتند و سپس، با خشک‌کن انجمادی، فرایند خشک‌شدن، به مدت شش ساعت، انجام شد. الکترورسی لایه سوم (کلاژن/فیبروئین)، بدون آلوده‌ورا، روی دو لایه قبلی که ره‌ایش فاکتور رشد اضافه‌شده به لایه دوم را کنترل می‌کرد، انجام گرفت. برای این کار، فرایند لایه اول، به مدت نیم ساعت، تکرار شد.

۲-۳-۳- مشخصه‌یابی مواد و داربست‌های نانوالیافی

۲-۳-۱- ارزیابی پیوندهای شیمیایی به کمک آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR)

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز^۴ (FTIR)، برای شناسایی ماهیت پیوند و گروه‌های عاملی در داخل ترکیبات استخراج‌شده و همچنین الیاف به‌دست‌آمده از فرایند الکترورسی انجام شد. برای این منظور، مواد آزمایش‌شده با پتاسیم برمید^۵ (KBr) مخلوط و سپس، تحت فشار، قرص موردنظر تهیه شد. طیف‌سنجی با قدرت تفکیک روبش^۶ cm^{-1} در محدوده عدد موجی دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز و ناحیه میانی طیف IR، یعنی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰، انجام شد.

۲-۳-۲- بررسی ریخت‌شناسی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی داربست، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (FESEM; Quanta 200F, U.S.) استفاده شد. به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا، داربست موردنظر روی یک پایه قرار گرفت. سپس، پوششی از طلا روی آن اعمال شد و نهایتاً، با استفاده از میکروسکوپ در بزرگ‌نمایی‌های گوناگون، مشاهده شد.

۲-۳-۳- مطالعه خواص مکانیکی در حالت ایستا و پویا

از آزمون خواص مکانیکی ایستا برای تعیین مدول و استحکام کششی داربست استفاده شد. بدین‌منظور، طبق استاندارد (ASTM D882-02 (2002)، داربستی در ابعاد ۱۰×۳۰

بدون عصاره و یک بار با عصاره)، سپس الکتروپاشش فاکتور رشد روپوستی با فیبروئین حاوی EDC/NHS^۱ و نهایتاً الکترورسی مجدد لایه کلاژنی بود. برای الکترورسی لایه اول (فیبروئین/کلاژن)، ابتدا محلول ۸ درصد وزنی فیبروئین ابریشم در اسید فرمیک ۹۸ درصد، به مدت ۶ ساعت، روی همزن مغناطیسی^۲، با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه، در دمای محیط تهیه شد. همچنین، محلول ۱۶ درصد وزنی کلاژن در اسید استیک ۳۸ درصد، به مدت ۲ ساعت، روی همزن مغناطیسی، با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه، در دمای محیط تهیه شد. سپس، ۴ سی‌سی محلول فیبروئین در اسید فرمیک با نرخ ۰/۳ سی‌سی در دقیقه و ولتاژ ۲۰ کیلوولت و ۲ سی‌سی محلول کلاژن در اسید استیک به‌دست‌آمده با نرخ ۰/۱ سی‌سی در دقیقه و ولتاژ ۱۲ کیلوولت، به‌صورت دونا‌زله، هم‌زمان، در فاصله ۱۵ سانتی‌متر از صفحه جمع‌کننده، الکترورسی شد. نسبت مقدار فیبروئین به کلاژن، در این لایه، ۳ به ۱ در نظر گرفته شد. نمونه‌های تهیه‌شده در این مرحله، شامل دو دسته با عصاره و بدون عصاره آلوده‌ورا بودند. برای به‌دست‌آوردن صفحه الکترورسی‌شده حاوی عصاره آلوده‌ورا، پس از انحلال کامل فیبروئین، محلول یک درصد وزنی عصاره آلوده‌ورا به محلول فیبروئین در اسید فرمیک افزوده و به مدت دو ساعت همزده شد. سپس، ۴ سی‌سی محلول حاوی عصاره با نرخ ۰/۳ سی‌سی در دقیقه و ولتاژ ۲۲ کیلوولت و ۲ سی‌سی محلول کلاژن در اسید استیک با نرخ ۰/۱ سی‌سی در دقیقه و ولتاژ ۱۲ کیلوولت، به‌صورت دونا‌زله، هم‌زمان، در فاصله ۱۵ سانتی‌متر از صفحه جمع‌کننده، الکترورسی شد. محلول EDC، به نسبت ۴ به ۱ (به‌ازای هر میلی‌گرم بر میلی‌لیتر فاکتور رشد، ۰/۴ میلی‌گرم EDC و ۰/۱ میلی‌گرم NHS در سی‌سی)، در آب یون‌زدایی‌شده تهیه شد. سپس ۰/۲ سی‌سی محلول EDC با محلول کلاژن، فیبروئین و فاکتور رشد، هم‌زمان، با دور ۲۰۰ دور در دقیقه همزده و مخلوط شد و بلافاصله روی لایه اول الکترورسی‌شده با ولتاژ ۴ کیلوولت و فاصله ۱۰ سانتی‌متر و نرخ جریان یک سی‌سی بر ساعت، با دور ۲۰۰ دور در دقیقه، به مدت نیم ساعت، الکتروپاشش شد. بلافاصله، صفحات الکتروپاشش‌شده در یخ‌زن^۳ با دمای منفی ۷۰ درجه

^۴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۵ Potassium Bromide

^۶ Scanning Electron Microscope

^۱ 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide/N-hydroxysuccinimide

^۲ Magnetic Stirrer

^۳ Freezer

به‌منظور بررسی میزان حیات سلول‌ها روی داربست از آزمون MTT استفاده شد. در این آزمون، حیات سلول‌ها براساس پارامترهای سوخت‌وسازی^۸ مثل احیای MTT بررسی می‌شود. MTT تترازولیوم^۹ زردرنگ محلول در آب است که سلول‌های زنده آن را به ماده‌ای نامحلول در آب، به‌صورت بلورهای بنفش به نام فورمازان^{۱۰}، تبدیل می‌کنند. فورمازان در DMSO حل و مقدار آن، با روش طیف‌نورسنجی و دستگاه خوانش میکروپلیت^{۱۱}، در طول موج ۶۰۰-۵۰۰ نانومتر، اندازه‌گیری شد. برای بررسی سمیت سلولی، نانوالیاف ساخته‌شده توسط الکتروریسی همراه با رده سلولی پوشش قرنیه و غلظت ۱۰۰۰۰ سلول در هر چاهک در ۱۰۰ میکرولیتر محیط کشت قرار گرفتند و به‌مدت ۲۴ ساعت، در گرم‌خانه^{۱۲} کشت شدند. سپس، نانوالیاف، با غلظت‌های گوناگون، رقیق‌سازی و به‌مدت ۴۸ ساعت نگهداری شدند. درنهایت، ظرف از گرم‌خانه خارج و محیط حاوی نانوالیاف و سلول‌ها، با استفاده از PBS، شسته شد. در مرحله بعد، محلول MTT با غلظت ۰/۵ درصد، به میزان ۲۰ میکرولیتر، به هر ظرف اضافه شد و به‌مدت ۴ ساعت، مجدداً در گرم‌خانه کشت شد. پس از ۴ ساعت، میزان ۱۰۰ میکرولیتر DMSO به محلول اضافه شد و میزان جذب آن، در مقایسه با گروه کنترل، توسط دستگاه خوانش گر میکروپلیت خوانده شد. کیفیت اتصال سلول‌ها روی سطح داربست با کمک SEM بررسی شد. پس از کاشتن سلول‌ها روی داربست‌ها و قرارگیری در محیط کشت، به‌مدت ۲ روز، برای آماده‌سازی، محیط کشت سلول‌ها خارج و داربست‌های حاوی سلول با نمک فسفات با خاصیت بافری، به‌مدت ۵ دقیقه، شست‌وشو و با پارافرمالدئید^{۱۳} ۰/۴ درصد، به‌مدت یک ساعت، محکم شدند. سپس، نمونه‌ها با الکل ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درصد (هرکدام به میزان ۱۰ دقیقه) آب‌گیری و با پوشش نانومتری طلا پوشانده و توسط SEM بررسی شدند.

۲-۴- تمایز یاخته‌های بنیادی لیمبال قرنیه به پوشش قرنیه

میلی‌متر مربع، تهیه و میزان استحکام کششی برای هر نمونه، ۳ بار، تکرار و مقدار میانگین آن محاسبه شد. برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی داربست در حالت پویا، از آزمون تحلیل حرارتی مکانیکی پویا^۱ (DMTA) استفاده شد. شایان ذکر است که تمامی نتایج زیستی و مکانیکی ۳ بار تکرار شدند.

۲-۳-۴- مطالعه زیست تخریب‌پذیری

به‌منظور مطالعه میزان زیست تخریب‌پذیری^۲، داربست‌های ساخته‌شده در محیط نمک فسفات با خاصیت بافری^۳ (PBS) قرار داده شد و در فواصل زمانی مشخص تا شش هفته، تغییرات وزن با استفاده از ترازو ثبت شد. نمونه‌ها در ابتدای آزمایش وزن شدند و سپس، هر یک از آن‌ها، هر هفته، پس از این‌که از محلول خارج شدند، وزن شدند. غشاهای قبل از اندازه‌گیری، با استفاده از تاوان^۴، خشک شدند. درصد کاهش وزن نمونه‌ها از وزن به‌دست‌آمده، قبل و بعد از تخریب، با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$\text{Weight loss (\%)} = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100 \% \quad (1)$$

در این رابطه، W_1 و W_2 ، وزن نمونه‌ها قبل و بعد از تخریب می‌باشد.

۲-۳-۵- مطالعه رهایش فاکتور رشد پوشش از داربست‌های نانوالیافی

میزان رهایش فاکتور رشد روپوستی از ساختار داربست‌های سنتز شده با استفاده از کیت الایزا^۵ و طیف‌نورسنج^۶ دیازبست شرکت داندال اندازه‌گیری شد. بدین‌منظور، ابتدا، منحنی واسنجی^۷ این ترکیب، در غلظت‌های گوناگون، رسم شد و میزان رهایش‌یافته از آن، طی ۲۴ و ۴۸ ساعت، در داخل محلول نمک فسفات با خاصیت بافری اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۶- بررسی میزان سمیت و اتصال سلولی

⁸ Metabolic

⁹ Tetrazolium

¹⁰ Formazan

¹¹ Microplate Reader

¹² Incubator

¹³ Paraformaldehyde

¹ Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

² Biodegradability

³ Phosphate-Buffered Saline (PBS)

⁴ Vacuum Oven

⁵ ELISA Kit

⁶ Spectrophotometer

⁷ Calibration

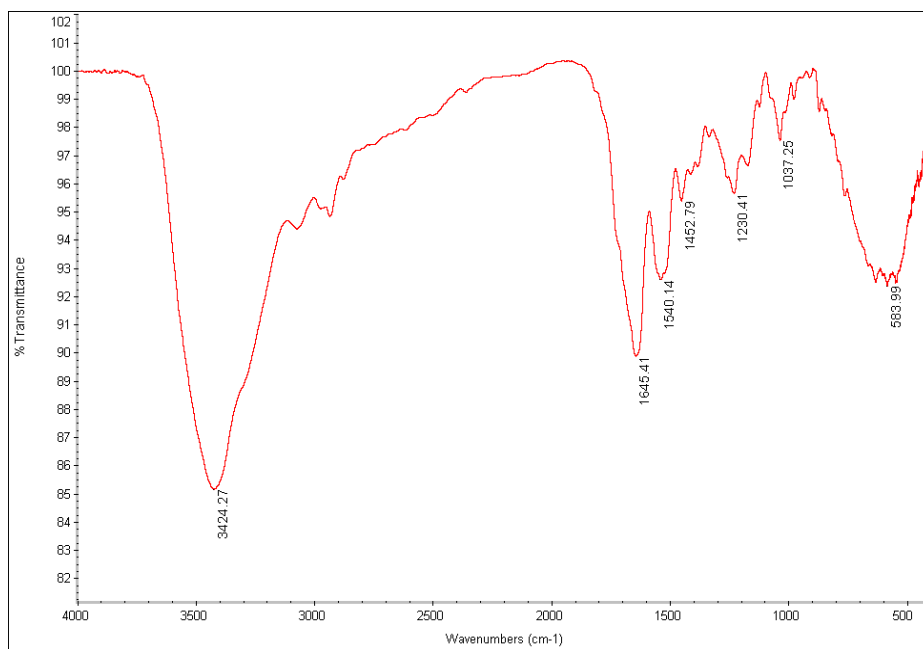
۲-۴-۱- روش تجزیه و تحلیل داده‌ها

نتایج این آزمایش، از نظر آماری، با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه^۱ و آزمون توکی^۲، بررسی شدند. نتایج آماری با شاخص اختلاف $P < 0/05$ معنادار در نظر گرفته شدند.

۳- نتایج و بحث

نتایج به‌دست‌آمده برای انواع نمونه‌ها نشان داد که نمونه کلاژن، آلئوئورا و فیبروئین خالص استخراج‌شده در این مطالعه،

برای تولید داربست‌های مدنظر و به‌منظور اطمینان از ماهیت شیمیایی آن‌ها، مناسب بوده است. روش الکترورسی به‌منزله متداول‌ترین روش آزمایشگاهی برای تولید انواع نانوالیاف بسپاری شناخته می‌شود. در طیف به‌دست‌آمده از نمونه‌های ترکیبی، دیده می‌شود که مجموع قله‌های ناشی از ترکیبات گوناگون در کنار یکدیگر قرار دارند و قله جدیدی که پیوند جدیدی را نشان دهد دیده نمی‌شود. بنابراین، می‌توان گفت که اختلاط رخ‌داده بین اجزا از نوع فیزیکی بوده است. نمودار FTIR این اختلاط شبکه‌ای^۳ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. تحلیل نمودار FTIR که محور افقی مربوط به طول موج گروه عاملی و محور عمودی مربوط به شدت جذب گروه‌های عاملی به‌دست‌آمده از نمونه‌های گوناگون فیبروئین/کلاژن/آلئوئورا/فاکتور رشد روپوستی شبکه‌ای

دادند که سلول‌های میان‌آکنه‌ای توانسته‌اند از نانوالیاف وارد سطح بینایی شوند [۱۶]. همچنین، او و دیگر پژوهشگران، پس از پژوهش‌هایی، به این نتیجه رسیدند که می‌توان داروهای گوناگونی را درون نانوالیاف وارد کرد؛ داروهای همچون کاهنده التهاب، سرکوب‌کننده ایمنی و همچنین فاکتورهای رشد که می‌توانند به موفقیت پیوند کمک کنند [۱۸]. کلاژن یکی از ترکیباتی است که برای مهندسی بافت قرنیه در مطالعات گوناگون استفاده شده است. در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۷ انجام

در این روش، نانوالیاف پلیمری از جت یک سیال بر اثر اعمال یک میدان الکتریکی بین یک نازل و یک دستگاه جمع‌کننده نانوالیاف تشکیل می‌شود. بسپارهای طبیعی مثل کیتوسان، ژلاتین یا ترکیب هر دو یا بسپارهای مصنوعی مثل پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌آمیدها، پلی‌لاکتیک اسید و پلی‌گلیکولیک اسید^۴ (PGA) با استفاده از روش الکترورسی به‌صورت نانوالیاف درآمده‌اند [۱۷]. هولن^۵ و همکارانش، با استفاده از سلول‌های میان‌آکنه‌ای^۶ نشان‌دارشده با PKH26 فلورسنت، نشان

⁴ PolyGlycolic Acid (PGA)

⁵ Holan

⁶ Mesenchymal Cells

¹ One-Way ANOVA

² Tukey

³ Crosslinked

است که می‌تواند حاملِ ورق‌های سلول‌های کشت‌شده پوشش در بازسازی پوشش قرنیه باشد [۲۸-۲۲].

در مطالعات بسیاری در کنار استفاده از غشاهای طبیعی، از انواع بسپارهای طبیعی و مصنوعی با ساختارهای دوبعدی با ضخامت کم برای ترمیم قرنیه استفاده شده است. براساس روش ساخت، به‌منظور تهیه ساختار دوبعدی بسپاری می‌توان از روش‌هایی نظیر ریخته‌گری لایه‌ای استفاده کرد که صفحه‌ای صاف، ولی بدون تخلخل، ایجاد می‌کند. برای مثال، در مطالعه‌ای، ژلاتین با کلاژن تغییر یافته پوشش داده شد که نتایج حاکی از بهبود کشت سلول‌های قرنیه بود [۱۳ و ۱۴]. ابریشم، بسپار دیگری بود که مادِن^۷ و همکارانش برای کشت سلول‌های اندوتلیال استفاده کردند. در پژوهش‌های دیگر، این ماده توسط اجزای ماتریس سلولی مثل کلاژن پوشش داده شد که کشت سلول‌ها را بهبود بخشید [۱۵]. کاوندی‌های^۸ گزارشگر فلورسنت فقط DNA حاوی توالی مکمل کاوند را می‌توانند تشخیص می‌دهند. بنابراین، استفاده از کاوند گزارشگر ویژگی‌های اختصاصی را شدیداً افزایش می‌دهد و انجام این روش را حتی در حضور dsDNA دیگر امکان‌پذیر می‌کند. با استفاده از برچسب‌های گوناگون رنگ، می‌توان از کاوندی‌های فلورسنت در روش‌های چندجزئی (هم‌تافت^۹) برای کنترل چندین توالی هدف در همان لوله استفاده کرد.

پژوهشگران بسیاری زیست‌ماده فیبروئین ابریشم (SF) را به‌منزله بستری برای تکثیر، تمایز و رشد سلولی پوشش قرنیه در شرایط آزمایشگاهی برون‌تنی^{۱۰} در مقایسه با غشای درون‌شامه‌ای (AM) انسان ارزیابی کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که سلول‌های پوشش قرنیه می‌توانند با ظاهری سنگ‌فرشی و پراز میکروپرز، روی سطح، همراه با اتصالات گسترده با سلول‌های مجاور خود، به SF و AM بچسبند و تکثیر شوند. در مقایسه با AM، ویژگی‌های منحصر به فرد فیبروئین، از جمله شفافیت، تهیه آسان و عاری بودن ذاتی از انتقال بیماری، آن را به بستری مناسب برای ترمیم زخم و بافت مهندسی قرنیه تبدیل کرده است. فیبروئین ابریشم توانست از تکثیر و تمایز سلول‌های پوشش قرنیه

شد، تأثیر ژل‌های کلاژنی اصلاح‌شده با پپتید^۱ YIGSR (Tyr-Ile-Gly-Ser-Arg) بر رفتار سلول پوششی قرنیه بررسی شد. در این پژوهش، مشخص شد که افزودن YIGSR باعث افزایش چسبندگی و تکثیر سلول‌های پوششی قرنیه انسانی می‌شود [۱۹]. در پژوهش‌های دیگری، عملکرد کلاژن انسانی نوع یک و سه به‌منزله جایگزین کاشتینه‌های قرنیه، در سال ۲۰۰۸، با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج حاکی از آن بود که هر دو کلاژن نو ترکیب شبکه‌ای، شاخص‌های انکساری ۱/۳۵ با وضوح اپتیکی داشتند که مشابه شاخص‌های انکساری قرنیه انسان بود. خواص شیمیایی و مکانیکی آن‌ها نیز مشابه خواصی بود که در انسان وجود دارد. همان‌طور که در معاینات فوندوس^۲ مشهود بود، شفافیت نوری نیز در هر دو کاشتینه حفظ شده بود. بنابراین، نتایج نشان دادند که هر دو نوع کاشتینه متشکل از کلاژن نوع یک و سه می‌توانند به‌طور ایمن و پایدار، با قرنیه‌های میزبان یکپارچه شوند و به‌طور بالقوه بی‌خطر و مؤثر، جایگزین‌های مناسبی برای ماتریس قرنیه در نظر گرفته شوند [۲۰]. در سال‌های اخیر، نوعی داربست ساخته‌شده از کلاژن نوع یک را که از دم موش به‌دست آمده به‌منزله بستری مناسب برای رشد و تمایز سلول‌های پوششی و کراتوسیت‌های زی‌داربست قرنیه^۳ معرفی کرده‌اند [۲۱]. استفاده از کلاژن نوع یک و تهیه داربست نانوالیافی از آن، با استفاده از روش الکتروریسی، در پژوهش برنا^۴ و همکارانش نیز مطرح شده است. نتایج حاکی از آن بود که ریخت‌شناسی نانوالیافی به‌دست آمده، با الیاف کلاژن نوع یک در قرنیه طبیعی مشابهت دارد [۲۱]. فیبروئین به‌دست آمده از کرم ابریشم نیز برای ساخت جایگزین‌های قرنیه، در مطالعات مختلف، بررسی شده است. هیگا^۵ و همکارانش، در سال ۲۰۱۲، کاربرد فیلم‌های فیبروئین ابریشم متخلخل با نفوذپذیری بالا و تهیه‌شده از طریق مخلوط کردن فیبروئین ابریشم و پلی‌اتیلن گلیکول^۶ (PEG) را بررسی کردند. سلول‌های پوشش جدا شده از پوشش لیمبال خرگوش روی فیلم‌های ساخته‌شده از فیبروئین ابریشم کاشته شدند. نتیجه این پژوهش نشان داد که فیلم متخلخل فیبروئین ابریشم ماده‌ای زیست‌سازگار و بسیار شفاف

⁶ PolyEthylene Glycol (PEG)

⁷ Madden

⁸ Probes

⁹ Multiplex

¹⁰ In Vitro

¹ Aminin-Derived Peptide

² Fundus Examination

³ Corneal Stromal Cells (keratocytes)

⁴ Borene

⁵ Higa

بود بهتر از گروهی بود که از آلوئه‌ورا استفاده نکرده بود [۲۹]. در پژوهشی دیگر، فیلم‌های فیبروئینی با نسبت‌های صفر، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی عصاره آلوئه‌ورا به فیبروئین ابریشم، برای بررسی رشد سلول‌های اندوتلیال قرنیه سنتز شد. نتایج به‌دست‌آمده در آزمون میزان چسبندگی سلولی و رشد سلول‌های اندوتلیال قرنیه روی فیلم‌های سنتز شده نشان داد در فیلم‌های ۱ و ۳ درصد وزنی، به ترتیب، گسترده‌گی سلولی افزایش یافت و چسبندگی و گسترده‌گی سلولی در فیلم‌های حاوی ۵ درصد وزنی آلوئه‌ورا، در مقایسه با دو گروه ذکر شده، کاهش یافت. در گزارش‌های به‌دست‌آمده از نتایج این پژوهش در شرایط آزمایشگاهی درون‌تنی^۶ نیز، فیلم حاوی ۳ درصد وزنی آلوئه‌ورا شفافیت و پایداری بیشتری از گروه‌های دیگر داشت [۳۰]. فاکتورهای رشد همواره به‌منزله یکی از اجزای مؤثر در مهندسی بافت شناخته می‌شوند. در بین فاکتورهای رشد متعددی که با ترمیم زخم ارتباط دارند، EGF و اعضای هم خانواده آن، در همه فازهای ترمیم، استفاده شده‌اند. این مواد سبب تحریک مهاجرت سلولی، تکثیر و سنتز غشای تحتانی و اجزای ماتریس برون‌سلولی می‌شوند و نرخ التیام را در زخم‌های قرنیه و پوست تسریع می‌بخشند [۳۱]. EGF، به‌منزله ترکیب کاراندام‌شناختی موجود در اشک، سبب افزایش تکثیر و تفکیک سلول‌های کراتوسیت و اندوتلیال قرنیه می‌شود و این امر تأثیر اساسی این فاکتور رشد در بازسازی پوشش قرنیه را نشان می‌دهد [۳۲].

۳-۱- ریخت‌شناسی داربست‌ها

بر اساس نتایج حاصل از SEM، می‌توان ریخت‌شناسی و اندازه و آرایش داربست‌های نانوالیافی به‌دست‌آمده از ترکیبات گوناگون را مطالعه کرد که تصویر شکل ۲ مورفولوژی ساختار الکتروریسی شده را نشان داده است.

همان‌طوری که در تصویر زیر دیده می‌شود، ساختارهای نانوالیافی، یکنواخت و بدون مهره^۷، با توزیع تصادفی و با قطری بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر در نمونه یک‌لایه‌ای که شامل کلاژن/فیبروئین با آلوئه‌ورا و بدون آن است و همچنین در نمونه سه‌لایه‌ای که نهایتاً با فیبروئین/کلاژن پوشانده شده است، با

پشتیبانی و رُخ‌نمود^۱ پوشش مشخصه نرمال قرنیه را حفظ کند [۲۷-۲۳]. در مطالعه‌ای دیگر، پژوهشگران نشان دادند فیلمی که از فیبروئین ساخته شده محیطی مناسب با قابلیت تخریب‌پذیری آرام را برای بازسازی عصبی قرنیه انسان و رشد یاخته‌های بنیادی زی‌داربست قرنیه انسانی فراهم می‌کند [۲۶]. هزارا^۲ و همکارانش، پس از پژوهشی که درباره داربست‌های قرنیه ساخته‌شده از فیبروئین ابریشم انجام دادند، اعلام کردند که داربست‌های ابریشمی به‌راحتی ساخته می‌شوند و استحکام مناسبی دارند [۹]. در کنار استفاده از کلاژن و فیبروئین ابریشم به‌منزله ماده ساختاری در داربست قرنیه، از برخی عصاره‌های گیاهی برای بهبود عملکرد آن‌ها نیز استفاده شده است. عصاره به‌دست‌آمده از برگ‌های گیاه آلوئه‌ورا حاوی چندین ماده فعال دارویی از جمله پلی‌ساکاریدها، آنتراکینون، لکترین، سوپراکسید دیسموتاز، گلیکوپروتئین، ویتامین‌های A، C و E و مواد معدنی است که در بسیاری از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه التیام زخم، خواص ضدالتهابی و تسریع‌کننده روند بهبود زخم خوبی داشته است. یونگ^۳ و همکارانش موفق شدند داربست‌های فیلمی فوق‌العاده نازک و شفاف با ژل آلوئه‌ورا (AV) و فیبروئین ابریشم (SF) برای سلول‌های اندوتلیال قرنیه (CECs) بسازند. افزودن مقدار کمی ژل AV بقای سلولی را در داربست‌ها افزایش داد و عملکرد آن را به‌خوبی حفظ کرد. نتایج نشان داد فیلم‌های SF حاوی AV می‌تواند جایگزینی مناسب برای پیوند بافت قرنیه باشند [۲۷]. در مطالعه دیگری که کورتو^۴ و همکارانش، در سال ۲۰۱۴، در شرایط آزمایشگاهی برون‌تنی انجام دادند، پژوهشی درباره تأثیر آلوئه‌ورا در ترمیم و بسته‌شدن زخم قرنیه و فعالیت کلاژناز انجام دادند. نتایج آزمایش آن‌ها نشان داد که غلظت‌های پایین آلوئه‌ورا، از طریق کاهش شکل‌گیری بافت چندتارشوی^۵ و افزایش سرعت پوشش‌سازی قرنیه، تأثیر چشمگیری در بهبود زخم سطح قرنیه دارد [۲۸]. علاوه بر این، پژوهشگران، در سال ۲۰۱۵، تأثیر ژل آلوئه‌ورا را در تسهیل پوشش‌سازی مجدد قرنیه دارای سوختگی قلیایی در موش‌های سالم و دیابتی با هم مقایسه کردند که نتیجه آن بهبود روند پوشش‌سازی قرنیه در گروه نرمالی که از آلوئه‌ورا استفاده کرده

⁵ Fibrosis

⁶ In Vivo

⁷ Bead

¹ Phenotype

² Hazra

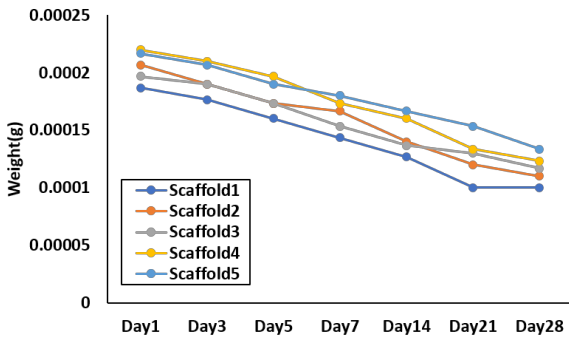
³ Yung

⁴ Curto

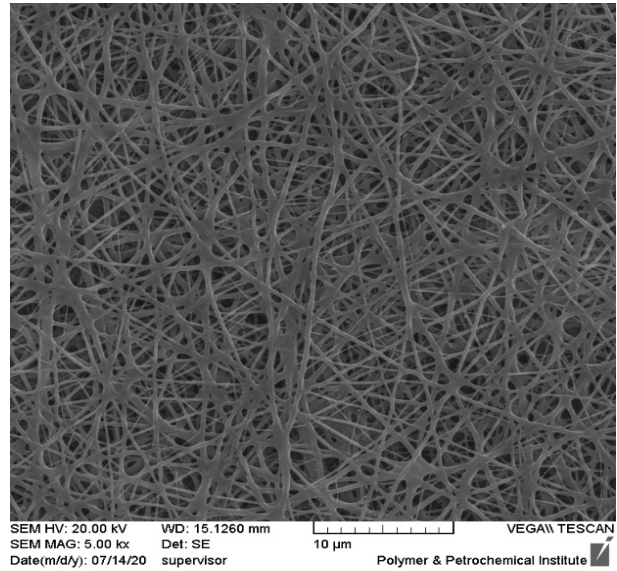
موفقیت تشکیل شده‌اند. برای مطالعه نانوعارضه‌نگاری داربست‌های الیافی تهیه‌شده، از میکروسکوپ نیروی اتمی بهره گرفته شد.

تقریباً یکسان است و با شیب نسبتاً مساوی کاهش می‌یابد. پس از گذشت ۴ هفته از شروع غوطه‌وری، تقریباً ۵۰ درصد از داربست‌ها تخریب شده است.

موفقیت تشکیل شده‌اند. برای مطالعه نانوعارضه‌نگاری داربست‌های الیافی تهیه‌شده، از میکروسکوپ نیروی اتمی بهره گرفته شد.



شکل ۳. نمایش تغییرات وزن برحسب گرم نمونه‌های تهیه‌شده در آزمون تخریب برای پنج نمونه داربست بعد از ۲۸ روز



شکل ۲. تصویر SEM داربست‌های نانوالیافی با ترکیب کلاژن-

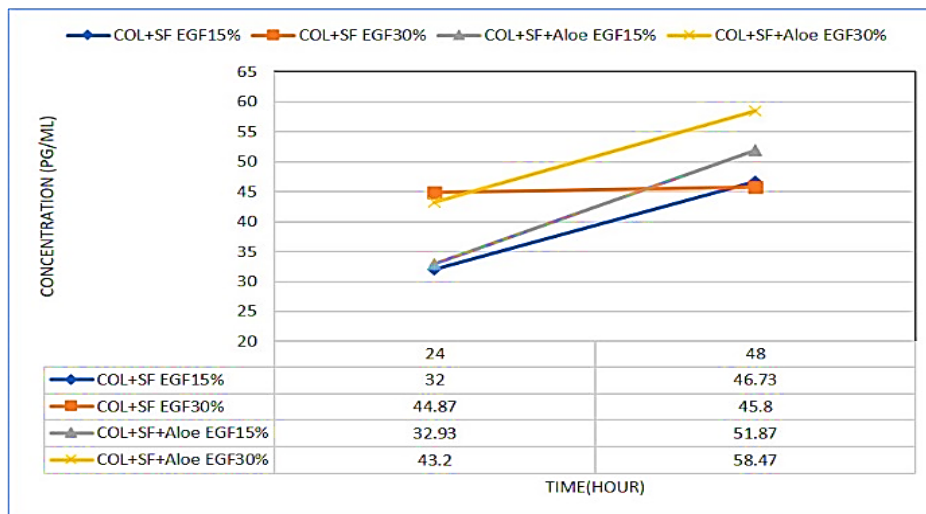
فیبروئین ابریشم-فاکتور رشد

۳-۳- رهایش فاکتور رشد عروقی از داربست نهایی کلاژن/فیبروئین/آلوئه‌ورا/فاکتور رشد

غلظت فاکتور رشد عروقی افزوده‌شده به داربست نانوالیافی، در محیط اطراف، پس از کاشتینه‌شدن، بسیار مهم است. از این رو، میزان رهایش این ترکیب در محیط اطراف داربست، طی ۲۴ و ۴۸ ساعت، برای چهار نوع داربست با میزان افزودنی متفاوت فاکتور رشد (۱۵ و ۳۰ درصد)، با آلوئه‌ورا و بدون آن، مطالعه شد. در شکل ۴، نمودار تغییرات میزان EGF رهایش‌یافته، در ۲۴ و ۴۸ ساعت، نمایش داده شده است.

۳-۲- میزان تخریب

اندازه‌گیری میزان تخریب پنج نوع داربست تهیه‌شده در این مطالعه، از طریق سنجش تغییرات وزن نمونه‌ها طی ۲۸ روز انجام شد. در شکل ۳، نتایج به‌دست‌آمده از این مطالعه، به‌صورت نمودار تغییرات وزن، نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، روند تغییرات برای همه انواع داربست‌ها



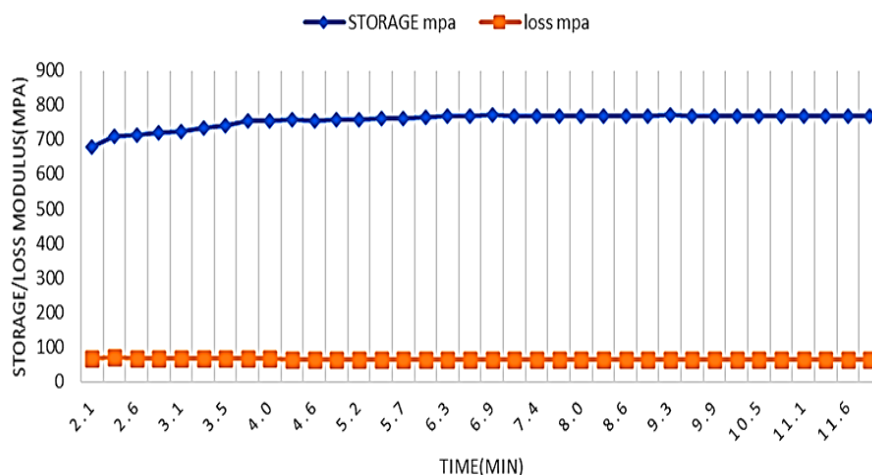
شکل ۴. نمودار تغییرات میزان فاکتور رشد و غلظت عروقی رهایش‌یافته از نمونه‌های گوناگون پس از ۲۴ و ۴۸ ساعت از غوطه‌وری در محیط شبیه‌سازی‌شده

می‌کنند که افزودن کلاژن و آلئوئورا باعث افت خواص مکانیکی می‌شود و شبکه‌ای شدن هریک از نمونه‌ها، تا سه برابر، باعث افزایش استحکام و مدول الاستیک نمونه‌ها می‌شود. استحکام تسلیم محصول نهایی پیشنهادی در این مطالعه که همان نمونه فیبروئین/کلاژن/آلئوئورا شبکه‌ای است، برابر با $5/3$ و مدول الاستیکی آن برابر با 625 مگاپاسکال به دست آمد، درحالی‌که استحکام قرنیه طبیعی انسان، به صورت میانگین، برابر با $0/40 \pm 3/81$ و مدول الاستیکی در حدود 20 مگاپاسکال گزارش شده است. این امر نشان می‌دهد که محصول نهایی، از نظر مکانیکی، مقاومت لازم برای جایگزینی بافت قرنیه را دارد. علاوه بر ارزیابی خواص مکانیکی ایستا داربست منتخب تحت آزمون، خواص مکانیکی پویای حرارتی آن نیز بررسی شد. بدین منظور، داربست‌های کامل با ترکیب کلاژن/فیبروئین/آلئوئورا/EGF تهیه شده در این مطالعه، در حالت کششی با بسامد یک مگاهرتز و دمای ثابت استفاده شدند. در شکل ۵، نتیجه به دست آمده از این آزمون نمایش داده شده است. همان طوری که در شکل ۵ دیده می‌شود، مدول الاستیک تا بیش از ۸ برابر بالاتر از مدول ویسکوز است که این امر بر غلبه حالت جامد به ویسکوز در این محصول دلالت دارد و در طول زمان آزمون، هر دو مدول تقریباً یکسان بودند که از پایداری ماده در طول زمان حکایت می‌کند.

همان‌طور که در این نمودارها دیده می‌شود، داربست‌هایی که فاکتور رشد بیشتری دارند رهایش بیشتری از خود نشان می‌دهند. ضمن این‌که داربست‌های حاوی آلئوئورا، در مقیسه با نمونه‌های مشابه بدون آلئوئورا، باعث رهایش بیشتر فاکتور رشد شدند. محدوده رهایش تمام نمونه‌ها، در هر دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت، بین ۳۰ تا ۶۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد. در این بین، نمونه‌هایی که ۳۰ درصد فاکتور رشد در ترکیشان وجود داشت غلظتی بین ۴۵ تا ۶۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر در محیط اطراف رها کردند.

۳-۴- خواص مکانیکی داربست‌های تهیه شده

شکل ۵ نشان دهنده ی نمودار آزمون خواص مکانیکی پویا به دست آمده از آزمون خواص مکانیکی در حالت کشش، برای انواع گوناگون داربست‌های نانوالیافی نمایش داده شده است. براساس این نتایج، تنش تسلیم یا استحکام تسلیم به دست آمده از نمونه‌های گوناگون بین $2/85$ و $11/5$ مگاپاسکال و مدول یانگ بین ۲۸۰ تا ۱۲۵۰ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. ترکیب مواد سازنده و همچنین شبکه‌ای شدن یا نشدن، تأثیر چشمگیری در این مقادیر دارند. نمونه فیبروئین ابریشم شبکه‌ای، بیشترین خواص مکانیکی و نمونه فیبروئین/کلاژن/آلئوئورا شبکه‌ای نشده کمترین اعداد را داشته‌اند. بنابراین، نتایج تأیید



شکل ۵. نتایج به دست آمده از آزمون خواص مکانیکی مدول کاهش یافته و ذخیره شده بر حسب زمان بر حسب دقیقه

تهیه شده در این مطالعه شامل داربست فیبروئین ابریشم/کلاژن/فاکتور رشد عروقی ۱۵ است که اتصالات قوی یاخته‌های بنیادی لیمبال قرنیه به داربست الیاف را نشان می‌دهد.

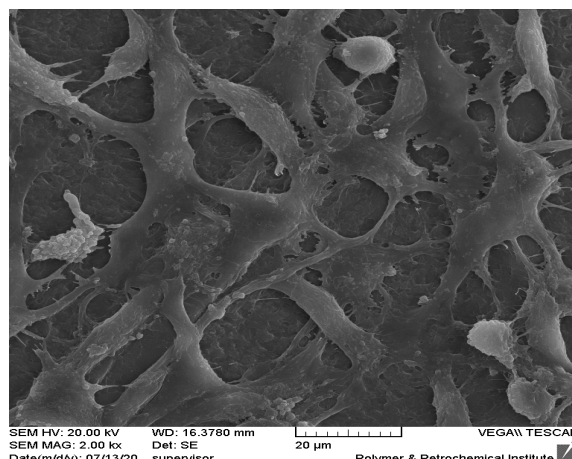
۳-۵- چسبندگی سلولی روی داربست‌های نانوالیافی توسط

SEM

شکل ۶، تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی به دست آمده از اتصال سلول‌ها روی انواع داربست‌های نانوالیافی

سلول‌های پوشش قرنیه انسان را تشکیل می‌دهند، در کشت‌های اولیه به صورت جمعیت ناخالص اند و نیز تعدادی سلول‌های اندوتلیال و خونی نیز در این کشت‌ها یافت می‌شوند، ولی در پاساژهای بعدی به صورت خالص درمی‌آیند. پُرگنه‌های خالص سلول‌های پوشش قرنیه، از لحاظ ریخت‌شناسی، شبیه به سلول‌های تارتنده‌ای^۳ و دوکی‌شکل هستند. به منظور اطمینان از ماهیت یاخته‌های بنیادی به دست آمده، از تحلیل یاخته‌سنجی شارشی استفاده شد. سلول‌های میان‌آکنه‌ای قرنیه به سلول‌های پوششی قرنیه روی داربست نانوالیافی را ارائه می‌دهد که در شکل ۷ نشان داده شده است. بدین منظور، سلول‌ها در سه گروه بدون تیمار، تیمار با محیط کشت تمایزی و سلول‌های کشت داده‌شده روی داربست به مدت ۲۱ روز، مطالعه و بررسی شدند. ضمن این‌که نمودارهای ستونی مربوط به چگالی سلولی نشان می‌دهند که چگالی گروه سلول‌های تیمار شده با محیط تمایزی یا رشد یافته روی داربست تهیه شده از چگالی سلول‌های گروه تیمار نشده کمتر است، غیرمستقیم نشان می‌دهند که این گروه‌ها در وضعیت تمایز هستند و رشد آن‌ها از سلول‌های تیمار شده با محیط تمایزی، عقب افتاده است. بنابراین، نتایج به دست آمده در این بخش، بر توانایی داربست تهیه شده در تمایز یاخته‌های بنیادی به سلول‌های پوششی دلالت دارد. داربست قرنیه انسانی برجسته‌ترین لایه قرنیه است که سازمانی منحصربه‌فرد از الیاف کلاژن با قطر یکنواخت و فاصله بین‌الیاف یکسان می‌باشد که حاوی بیش از ۲۰۰ تیغه^۴ کلاژنی فاقد سلول است. الیاف کلاژن، در مقیاس نانو، عمود بر تیغه‌های مجاور و به موازات یکدیگر چیده شده‌اند. مهندسی بافت قرنیه روشی مناسب و در حال رشد برای درمان نقایص قرنیه در نظر گرفته می‌شود [۲۰-۱۴]. طراحی داربست مناسب با خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب برای حمایت از سلول و بافت، اولین گام برای هرگونه کاربرد مهندسی بافت است. از مشکلات اصلی ساخت این ساختار در شرایط آزمایشگاهی، داشتن داربستی با استحکام مناسب با بافت طبیعی قرنیه است [۳۸-۳۳]. داربست‌های نانوالیاف زیست‌تخریب‌پذیر می‌توانند بهترین روش برای تقلید از ساختار قرنیه طبیعی، به منظور تهیه ساختاری مطلوب برای اتصال و تکثیر سلول، در نظر گرفته شوند؛ زیرا بافت نانوالیافی

بنابراین، به نظر می‌رسد همه انواع ترکیبات توانسته‌اند سطح مناسبی برای اتصال سلولی فراهم کنند، هرچند، در شکل ۶، مشاهده می‌شود که تجمع داربست‌های حاوی فاکتور رشد عروقی بیشتر از سلول‌هاست. در این تصویر، دیده می‌شود که اتصالاتی قوی بین یاخته‌های بنیادی لیம்பال قرنیه و داربست الیاف برقرار است. سلول‌ها به خوبی به این داربست‌ها متصل شده و روی آن گسترش و تکثیر یافته‌اند.



شکل ۶. تصویر میکروسکوپی به دست آمده از چسبندگی و کیفیت اتصال سلول‌ها روی داربست کلاژن/فیبروئین/آلوه‌ورا/حاوی فاکتور رشد عروقی

۳-۶- میزان تکثیر و سمیت سلولی

به منظور بررسی سمیت احتمالی داربست نانوالیافی تهیه شده در این مطالعه، از آزمون MTT استفاده شد. در شکل ۷، نتایج حاصل از ارزیابی سمیت سلولی، بعد از یک روز کشت سلول نشان داده شده است. نتایج ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که زنده‌مانی سلول‌ها در تمامی نمونه‌ها، از نمونه نانوالیافی شامل فیبروئین گرفته تا ترکیب آن با کلاژن، آلوه‌ورا و فاکتور رشد اندوتلیالی در دو درصد وزنی ۱۵ و ۳۰، بیش از ۸۵ درصد و در نتیجه، از این دیدگاه، قابل قبول است. اما براساس دیدگاه این آزمون، مشخص شد که زنده‌مانی نمونه حاوی فیبروئین/کلاژن با آلوه‌ورا و بدون آن بیشتر از بقیه نمونه‌هاست. براساس نتایج حاصل از یاخته‌سنجی شارشی^۱ یاخته‌های بنیادی لیம்பال قرنیه انسان، با توجه به این‌که این سلول‌ها درصد کمی از جمعیت

³ Fibroblastic

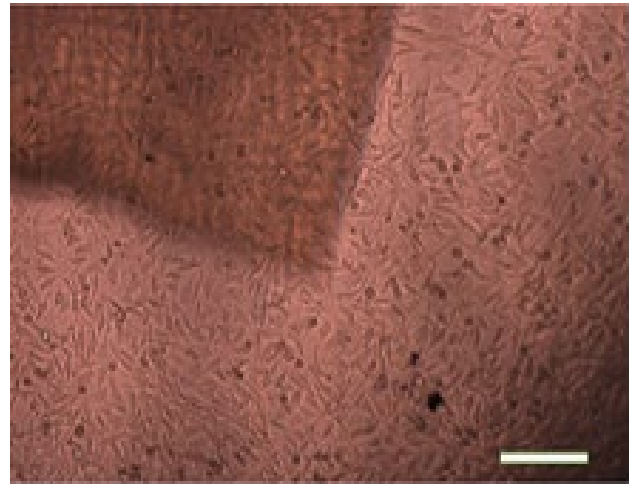
⁴ Lamella

¹ Flow Cytometry

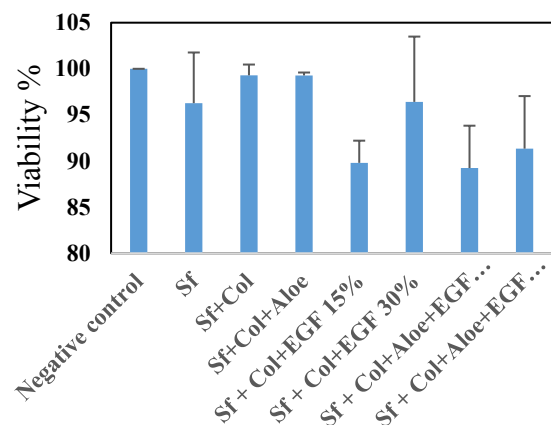
² Colony

نمونه‌های داربست نانوالیافی تهیه‌شده از ترکیب فیبروئین/کلاژن/آلوئه‌ورا/فاکتور رشد عروقی با استفاده از آزمون MTT نشان داده شده است. در بحث رهایش، فاکتور رشد عروقی بارگذاری‌شده در داخل داربست هم تأثیرگذار است. همان‌طوری که در نتایج این بخش مشاهده شد، غلظت فاکتور رشد رهایش‌یافته برای نمونه‌های ساخته‌شده بین ۳۰ تا ۶۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد. از طرفی، براساس گزارش‌های قبلی، در شرایط آزمایشگاهی برون‌تنی، میزان EGF موردنیاز برای رشتمان^۱ و مهاجرت سلول‌های پوششی قرنيه ۱۰ تا ۳۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر است. این نتیجه نشان می‌دهد که مقدار فاکتور رشد رهایش‌یافته از داربست (حاوی ۱۵ درصد فاکتور رشد عروقی) در بازه مناسبی است و براساس گزارش‌های پیشین، اثربخشی مطلوبی را نشان می‌دهد. این اثربخشی در نتایج مربوط به اتصال سلولی نیز به‌خوبی مشخص است، به‌طوری‌که سلول‌های کشت‌یافته روی داربست‌های حاوی فاکتور رشد با چگالی بیشتری روی سطح اتصال یافتند و مشاهدات نشان دادند که سلول‌ها، روی داربست نانوالیافی فیبروئین تنها نیز، اتصال خوبی دارند. به‌علاوه، براساس آزمون MTT، زنده‌مانی سلول‌ها روی انواع داربست‌های ساخته‌شده در این مطالعه بسیار مناسب بود، به‌گونه‌ای که زنده‌مانی حداقل ۸۵ درصد مشاهده شد. در کنار ویژگی‌های مطلوب پیش‌بینی‌شده برای داربست مناسب با بازسازی قرنيه، می‌توان قابلیت تمایز یاخته‌های بنیادی قرنيه به سلول‌های پوششی را از ویژگی‌های مهم آن به‌شمار آورد. اگر این داربست بتواند بدون استفاده از محیط تمایزی، موجب تمایز سلول‌های پوششی شود، می‌تواند گزینه مناسبی برای جایگزینی قرنيه در نظر گرفته شود. همچنین، قابلیت تمایزی داربست تهیه‌شده در این مطالعه بررسی شد و نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که داربست تهیه‌شده می‌تواند، حتی به‌تنهایی و بدون استفاده از محیط تمایزی، یاخته‌های بنیادی را به‌سمت تمایز به سلول‌های پوششی سوق دهد. بنابراین، از مجموع نتایج به‌دست‌آمده از روش‌های گوناگون ارزیابی ماده در این مطالعه، مشخص شد که داربست تهیه‌شده ویژگی‌های مطلوب موردنظر برای جایگزینی و بازسازی بافت قرنيه و همچنین قابلیت استفاده در این کاربرد را دارد. البته، به‌منظور اثبات عملکرد عملی این داربست، لازم

تولیدشده به این روش می‌تواند از شکل و عملکرد طبیعی ماتریس خارج‌سلولی تقلید کند [۲۶-۳۸].



شکل ۷. نتیجه میزان سمیت و میزان تکثیر با فیبروئین/کلاژن/عامل رشد



شکل ۸. نتیجه به‌دست‌آمده از آنالیز درصد زنده‌مانی سلول‌ها در مجاورت نمونه‌های داربست نانوالیافی تهیه‌شده از ترکیبات گوناگون شامل فیبروئین SF، فیبروئین/کلاژن SF+Col، فیبروئین/کلاژن/آلوئه‌ورا SF+Col+EGF و فیبروئین/کلاژن/آلوئه‌ورا/فاکتور رشد عروقی SF+Col+Alov+EGF با توجه به این‌که زی‌داربست قرنيه، به‌طور طبیعی، حاوی ایاف کلاژن همسوست، الکترورسی کلاژن نوع I روش مناسبی برای دستیابی به این ساختار است، درحالی‌که ایاف تصادفی برای تقلید از لایه‌های پوششی و اندوتلیال مفیدند. در شکل ۸، نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل زنده‌مانی سلول‌ها در مجاورت

¹ Mitosis

6. Ciolino, J. B., Dohlman, C. H., "Biologic keratoprosthesis materials", *International Ophthalmology Clinics*, Vol. 49, No. 1, (2009), 1. <https://doi.org/10.1097/HIO.0b013e3181924904>
7. Griffith, M., Harkin, D. G., "Recent advances in the design of artificial corneas", *Current Opinion in Ophthalmology*, Vol. 25, No. 3, (2014), 240-247. <https://doi.org/10.1097/ICU.0000000000000049>
8. Altman, G. H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R. L., Chen, J., Lu, H., Richmond, J., Kaplan, D. L., "Silk-based biomaterials", *Biomaterials*, Vol. 24, No. 3, (2003), 401-416. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00353-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00353-8)
9. Hazra, S., Nandi, S., Naskar, D., Guha, R., Chowdhury, S., Pradhan, N., Kundu, S. C., Konar, A., "Non-mulberry silk fibroin biomaterial for corneal regeneration", *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 1, (2016), 1-13. <https://doi.org/10.1038/srep21840>
10. Surjushe, A., Vasani, R., Saple, D. G., "Aloe vera: A short review", *Indian Journal of Dermatology*, Vol. 53, No. 4, (2008), 163-166. <https://doi.org/10.4103/0019-5154.44785>
11. Atiba, A., Wasfy, T., Abdo, W., Ghoneim, A., Kamal, T., Shukry, M., "Aloe vera gel facilitates re-epithelialization of corneal alkali burn in normal and diabetic rats", *Clinical Ophthalmology*, Vol. 9, (2015), 2019-2026. <http://dx.doi.org/10.2147/OPHTH.S90778>
12. Maurice, D. M., "The structure and transparency of the cornea", *The Journal of Physiology*, Vol. 136, No. 2, (1957), 263-286. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1957.sp005758>
13. Peterson, J. L., Ceresa, B. P., "Epidermal growth factor receptor expression in the corneal epithelium", *Cells*, Vol. 10, No. 9, (2021), 2409. <https://doi.org/10.3390/cells10092409>
14. Bayyouf, T., Thaler, S., Hofmann, J., Maurus, C., Spitzer, M. S., Bartz-Schmidt, K. U., Szurman, P., Yoeruek, E., "Decellularized bovine corneal posterior lamellae as carrier matrix for cultivated human corneal endothelial cells", *Current Eye Research*, Vol. 37, No. 3, (2012), 179-186. <https://doi.org/10.3109/02713683.2011.644382>
15. Madden, P. W., Lai, J. N., George, K. A., Giovenco, T., Harkin, D. G., Chirila, T. V., "Human corneal endothelial cell growth on a silk fibroin membrane", *Biomaterials*, Vol. 32, No. 17, (2011), 4076-4084. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.12.034>
16. Rezvani, M., Alahgholizadeh, E., Roshangar, L., "Synthesis of a macroporous glass-ceramic scaffold containing fluorapatite crystalline phase for bone substitutes", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 3, (2020), 47-54. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.113603>
17. Last, J. A., Thomasy, S. M., Croasdale, C. R., Russell, P., Murphy, C. J., "Compliance profile of the human cornea as measured by atomic force microscopy", *Micron*, Vol. 43, No. 12, (2012), 1293-1298. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2012.02.014>
18. Khalid, H., Iqbal, H., Zeeshan, R., Nasir, M., Sharif, F., Akram, M., Irfan, M., Khan, F. A., Chaudhry, A. A., Khan, A. F., "Silk fibroin/collagen 3D scaffolds loaded with TiO₂ nanoparticles for skin tissue regeneration", *Polymer Bulletin*, Vol. 78, No. 12, (2020), 7199-7218. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03475-y>
19. Yonesi, M., Garcia-Nieto, M., Guinea, G. V., Panetos, F., Pérez-Rigueiro, J., González-Nieto, D., "Silk fibroin: An ancient material for repairing the injured nervous system", *Pharmaceutics*, Vol. 13, No. 3, (2021), 429. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13030429>
20. Sadtler, K., Sing, A., Wolf, M. T., Wang, X., Pardoll, D. M., Elisseeff, J. H., "Design clinical translation and immunological response of biomaterials in regenerative medicine", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 7, (2016), 1-17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.40>
21. Michelacci, Y. M., "Collagens and proteoglycans of the corneal extracellular matrix", *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, Vol. 36, No. 8, (2003), 1037-1046. <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2003000800009>
22. Huo, Y., Jiang, B., Zheng, X., Chen, W., Xie, X., "Epidermal growth factor protects against ultraviolet damage in human corneal epithelial cells through inhibiting autophagy", *International Journal of Clinical Experimental Pathology*, Vol. 9, No. 9, (2016), 9008-9017. <https://e-century.us/files/ijcep/9/9/ijcep0022386.pdf>
23. Shoulders, M. D., Raines, R. T., "Collagen structure and stability", *The Annual Review of Biochemistry*, Vol. 78, (2009), 929-958. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>

است داربست مدنظر به صورت درون تنی به کار برده شود.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، داربستی برای مهندسی بافت لایه پوششی قرنیه بر پایه فیبروئین ابریشم و کلاژن حاوی آلوه‌ورا و فاکتور رشد عروقی به منزله عوامل کمک کننده و تحریک کننده برای ترمیم بهتر قرنیه تهیه شد. برای این منظور، داربست سه لایه نانوالیافی با ترکیبی از روش الکتروریسی و الکتروپاشش تهیه و با مشخصه یابی های مهندسی نظیر SEM، بررسی تخریب پذیری از روی کاهش وزن، زاویه تماس آب، رهائش فاکتور رشد و خواص مکانیکی ایستا و پویا و مشخصه یابی های زیستی نظیر اتصال سلولی، زنده ماندن سلول ها و پتانسیل تمایزی داربست بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که تهیه جایگزین، با ضخامت مناسب، ساختار نانوالیافی و خواص مهندسی و زیستی مناسب برای این کاربرد موفقیت آمیز بوده است. بنابراین، محصول تهیه شده می تواند جایگزین بالقوه و مناسبی برای ترمیم قرنیه آسیب دیده در نظر گرفته شود

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از راهنمایی های ارزنده استادان دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات که در تهیه این پژوهش حمایت بی دریغی داشتند، بی نهایت قدردان و سپاسگزارند.

مراجع

1. Ma, X. -Y., Bao, H. -J., Cui, L., Zou, J., "The graft of autologous adipose-derived stem cells in the corneal stroma after mechanical damage", *PLOS ONE*, Vol. 8, No. 10, (2013), e76103. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0076103>
2. Borene, M. L., Barocas, V. H., Hubel, A., "Mechanical and cellular changes during compaction of a collagen-sponge-based corneal stromal equivalent", *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 32, No. 2, (2004), 274-283. <https://link.springer.com/article/10.1023/B:ABME.0000012747.97620.3a>
3. Lin, H., Li, W., Dong, N., Chen, W., Liu, J., Chen, L., Yuan, H., Geng, Z., Liu, Z., "Changes in corneal epithelial layer inflammatory cells in aqueous tear-deficient dry eye", *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, Vol. 51, No. 1, (2010), 122-128. <https://doi.org/10.1167/iovs.09-3629>
4. Holan, V., Javorkova, E., "Mesenchymal stem cells, nanofiber scaffolds and ocular surface reconstruction", *Stem Cell Reviews and Reports*, Vol. 9, No. 5, (2013), 609-619. <https://doi.org/10.1007/s12015-013-9449-0>
5. Rodríguez-Vázquez, M., Vega-Ruiz, B., Ramos-Zúñiga, R., Saldaña-Koppel, D. A., Quiñones-Olvera, L. F., "Chitosan and its potential use as a scaffold for tissue engineering in regenerative medicine", *BioMed Research International*, (2015), 1-15. <https://doi.org/10.1155/2015/821279>

- (2000), 2506-2513. <https://iovs.arvojournals.org/article.aspx?articleid=2162181>
32. Akter, F., "Principles of tissue engineering" *Tissue engineering made easy*, Academic Press, (2016), 3-16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805361-4.00002-3>
 33. Esmaeilzadeh, J., Hesarakhi, S., Borhan, S., "In vivo assessments of the poly (d/l) lactide/polycaprolactone/bioactive glass nanocomposites for bioscrews application", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 7, No. 3, (2021), 17-22. <https://doi.org/10.30501/ACP.2021.286695.1061>
 34. Khalili, A., Naeimi, F., Fakhrizadeh, A. A., "Electrodeposited hydroxyapatite/graphene oxide/zirconia oxide composite coatings: Characterization and antibacterial activity", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 4, (2020), 8-14. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.233349.1037>
 35. Holan, V., Javorkova, E., Trosan, P., "The growth and delivery of mesenchymal and limbal stem cells using copolymer polyamide 6/12 nanofiber scaffolds", *Corneal Regenerative Medicine*, Springer, (2013), 187-199. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-432-6_13
 36. Oyegoke, T., Obadiah, E., Adah, F., Oguche, J. E., Timothy, G. T., Mantu, I. A., Ado, A. D., "Trends of progress in setting up biorefineries in developing countries: A review of bioethanol exploration in Nigeria", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 9, No. 1, (2021), 35-50. <https://doi.org/10.30501/jree.2021.278037.1197>
 37. Aydran, R., Haji Agha Alizade, H., Rasouli, M., Shadidi, B., "Simplex centroid mixture design for optimizing and promoting the anaerobic co-digestion performance of sheep blood and cheese whey", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 8, No. 3, (2021), 8-15. <https://doi.org/10.30501/jree.2021.251583.1151>
 38. Derakhshani, A., Hesarakhi, S., Nezafati, N., Azami, M., "Fabrication and evaluation of physical and biological properties of hydroxyethyl cellulose/hyaluronic acid-based scaffolds used for second-degree (partial-thickness) burns wounds healing", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 35-46. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.226575.1086>
 24. Higa, K., Takeshima, N., Moro, F., Kawakita, T., Kawashima, M., Demura, M., Shimazaki, J., Asakura, T., Tsubota, K., Shimmura, S., "Porous silk fibroin film as a transparent carrier for cultivated corneal epithelial sheets", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 22, No. 17, (2012), 2261-2276. <https://doi.org/10.1163/092050610X538218>
 25. Teichmann, J., Valtink, M., Nitschke, M., Gramm, S., Funk, R. H., Engelmann, K., Werner, C., "Tissue engineering of the corneal endothelium: A review of carrier materials", *Journal of Functional Biomaterials*, Vol. 4, No. 4, (2013), 178-208. <https://doi.org/10.3390/jfb4040178>
 26. Kong, B., Mi, S., "Electrospun scaffolds for corneal tissue engineering: A Review", *Materials*, Vol. 9, No. 8, (2016), 614. <https://doi.org/10.3390/ma9080614>
 27. Merrett, K., Fagerholm, P., McLaughlin, C. R., Dravida, S., Lagali, N., Shinozaki, N., Watsky, M. A., Munger, R., Kato, Y., Li, F., Marmo, C. J., Griffith, M., "Tissue-engineered recombinant human collagen-based corneal substitutes for implantation: performance of type I versus type III collagen", *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, Vol. 49, No. 9, (2008), 3887-3894. <https://doi.org/10.1167/iovs.07-1348>
 28. Curto, E. M., Labelle, A., Chandler, H. L., "Aloe vera: An in vitro study of effects on corneal wound closure and collagenase activity", *Veterinary Ophthalmology*, Vol. 17, No. 6, (2014), 403-410. <https://doi.org/10.1111/vop.12163>
 29. Bardag-Gorce, F., Oliva, J., Wood, A., Niihara, H., Makalinao, A., Sabino, S., Pan, D., Thropay, J., Sota, H., Niihara, Y., "Microarray analysis of oral mucosal epithelial cell sheet", *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 10, No. 6, (2013), 362-370. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0002939405009104>
 30. Connon, C. J., Nakamura, T., Quantock, A. J., Kinoshita, S., "The persistence of transplanted amniotic membrane in corneal stroma", *American Journal of Ophthalmology*, Vol. 141, No. 1, (2006), 190-192. <https://doi.org/10.1016/j.ajo.2005.08.027>
 31. Koizumi, N., Fullwood, N. J., Bairaktaris, G., Inatomi, T., Kinoshita, S., Quantock, A. J., "Cultivation of corneal epithelial cells on intact and denuded human amniotic membrane", *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, Vol. 41, No. 9,



Investigating of Structural Evolution of Diamond-Like Carbon Thin Film Applied by Ion Beam Deposition Technology under the Effect of Substrate Temperature

Saeid Mersagh Dezfuli ¹, Soheila Rouholahi ², Seyed Hojatollah Hosseini ^{3*}, Karim Zangeneh Madar ⁴, Mohammad Reza Ebrahimi Fordoei ²

¹ Ph. D. Student, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

² M. Sc., Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: nshosseini@mut.ac.ir (S. H. Hosseini)

Paper History:

Received: 2022-07-06

Revised in revised form: 2022-08-11

Scientific Accepted: 2022-09-08

Keywords:

Ion Beam Deposition,
Substrate Temperature,
Sp³ Bond,
Diamond-Like Carbon

Abstract The substrate temperature plays an important role in the mobility of carbon species as well as the formation and growth mechanism of the amorphous carbon layers with diamond-like characteristics. The amorphous carbon structure can be transformed into the diamond- and graphite-like structure under the effect of substrate temperature. Given that, this study aimed to investigate the structural evolution of the diamond-like carbon coating followed by changing the substrate temperature through the radio frequency direct ion beam deposition. In this regard, the substrate temperature values were obtained as 80, 110, and 140 °C for the deposition of DLC coatings. Raman and X-Ray Spectroscopy (XPS) analyzes were done to evaluate the structure and chemical composition of the coatings. To further investigate the thickness and roughness of the applied coatings, Atomic Force Microscopy (AFM) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) were used. According to the results, the lowest roughness value of the diamond-like carbon coating surface was obtained at the substrate temperature of 110 °C. In addition, the lowest value of I_D/I_G and the highest amount of sp³ bonding were obtained at the same substrate temperature.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233>

URL: https://www.jamt.ir/article_156378.html

1. INTRODUCTION

DLC is a metastable allotrope of carbon composed of a mixture of sp³- and sp²-hybridized carbon, which is incorporated into an amorphous matrix. Depending upon the DLC chemical composition, two types of layers can be identified: hydrogenated and hydrogen-free DLC. The hydrogenated films are deposited from the hydrocarbon sources [1, 2], or in the presence of hydrogen gas, and this deposition process can contain up to producing 60 % hydrogen. The factors that play key roles in determining the structural characteristics and properties of the DLC layers are the percentage of sp³ bonds, clustering of sp² phase, orientation and graphitic ordering of sp² clusters, and amount of hydrogen or other elements in the layer composition. Diamond-Like Carbon (DLC) coatings have received notable attention in different sectors such as aerospace, automotive, and medical industries owing to their ideal tribological characteristics such as high hardness, low wear rates, low friction coefficient, and chemical inertness [1-3]. Among these, coatings created through the ion beam deposition process enjoy unique practical advantages such as high adhesion among the applied layers, in-situ cleaning, control of residual stress resulting from controlling the parameters, increased density of the

layers, control of the grain structure, and low deposition temperatures. The structure of the diamond-like carbon layers is affected by the coating process while achievement of the optimal parameters through any process is of great importance. For this reason, this study evaluated the effect of the substrate temperature on the structural evolutions of the diamond-like carbon coating by the radio frequency ion beam deposition process.

2. MATERIALS AND METHODS

AA5083 Al alloy was used as the substrate in this study. The samples were polished using different grades of grinding papers (from #80 to #3000) followed by washing in an ultrasonic bath for 20 min at 40 °C and 40 kHz in acetone. For the deposition of diamond-like thin carbon layers, the ion beam deposition process with a radio frequency source was used. Methane gas (CH₄) with 99.99 % purity was used as the hydrocarbon precursor for the deposition of the diamond-like carbon coatings.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The substrate temperature affects both mobility and kinetic energy of carbon particles and species and

Please cite this article as: Mersagh Dezfuli, S., Rouholahi, S., Hosseini, S. H., Zangeneh Madar, K., Ebrahimi Fordoei, M. R., "Investigating of structural evolution of diamond-like carbon thin film applied by ion beam deposition technology under the effect of substrate temperature", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 31-42. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233>).



provide the conditions for subsurface penetration that leads an increase in the formation of sp^3 bonds in the structure. However, the substrate temperature can exhibit an opposite behavior and transform the structure into a graphite-like one. The results of the Raman analysis for the DLC coatings with substrate temperature variations are shown in Figure 1. According to the results, at the substrate temperature of 110 °C, the I_D/I_G ratio is equal to 0.62 while in the temperature range of 80-140 °C, it has a lower value. In addition, the position of the G peak at 110 °C is lower than that at two other temperatures. Based on the results, it can be concluded that at 110 °C, the amount of sp^3 bonds

increased, and the structure was transformed into the diamond-like one. In fact, the ions and atoms in the subsurface growth exhibited a better performance at the substrate temperature of 110 °C than that at the two other temperatures. At the substrate temperature of 140 °C, due to the greater mobility of the incident ions, the particles and carbon species moved from the subsurface positions to the higher layers, thus enhancing the formation of sp^2 bonds. On the contrary, at 80 °C, due to the lower temperature of the substrate, the ions had less penetrating power for the subsurface growth, hence the reduction of sp^3 bonds.

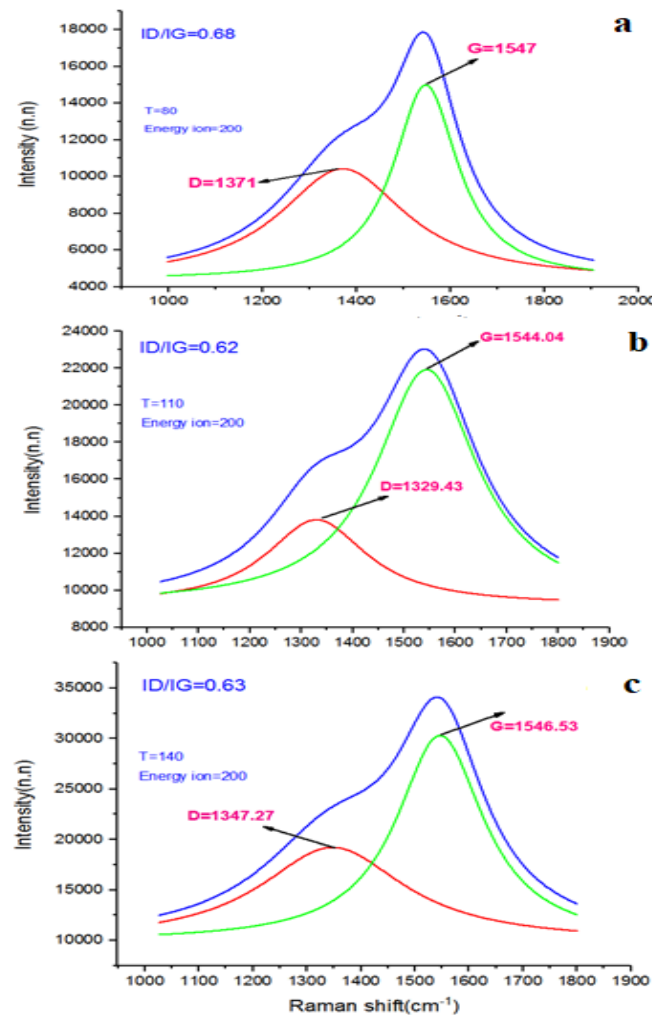


Figure 1. Raman spectrum of DLC films in substrate temperature: a) 80 °C, b) 110 °C and c) 140 °C

4. CONCLUSION

In this research, the effect of the substrate temperature on the structural evolution of diamond-like carbon coatings through the ion beam deposition process was investigated. The results of Raman analysis showed the lowest I_D/I_G ratio in the diamond-like carbon coating at the substrate temperature of 110 °C.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude and appreciation to the officials to the Vacuum lab in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

REFERENCES

- Robertson, J., "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering, R: Reports*, Vol. 37, No. 4-6, (2002), 129-281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
- Ferrari, A. C., Robertson, J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review, B*, Vol. 61, No. 20, (2000), 14095-14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Lifshitz, Y., Lempert, G. D., Grossman, E., "Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy", *Physical Review Letters*, Vol. 72, No. 17, (1994), 2753-2756. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2753>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تحولات ساختاری لایه نازک کربن شبه‌الماس ایجاد شده توسط فناوری رسوب‌دهی پرتو یونی تحت تأثیر دمای زیرلایه

سعید مرساق دزفولی^۱، سهیلا روح‌الهی^۲، سید حجت‌اله حسینی^{۳*}، کریم زنگنه‌مدار^۴، محمدرضا ابراهیمی فردویی^۲

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، تهران، ایران

^۲ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، تهران، ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، تهران، ایران

^۴ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۱۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۵/۲۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۶/۱۷

کلیدواژه‌ها:

رسوب‌دهی پرتو یونی،

دمای زیرلایه،

پیوند sp^3

کربن شبه‌الماس

چکیده دمای زیرلایه نقش مهمی در تحرک گونه‌های کربنی و سازوکار رشد و تشکیل لایه کربن آمورف با مشخصه شبه‌الماسه دارد. ساختار کربن آمورف تحت تأثیر دمای زیرلایه می‌تواند به سمت ساختار شبه‌الماسه و شبه‌گرافیت تغییر کند. از این رو در پژوهش حاضر، تغییرات ساختاری پوشش کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پارامتر دمای زیرلایه جهت لایه‌نشانی پوشش کربن شبه‌الماس، مقادیر ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. جهت ارزیابی ساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجادشده تحت تأثیر دمای زیرلایه، از آنالیزهای طیف‌سنجی رامان و فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) و برای ارزیابی ضخامت و زبری سطح پوشش‌های اعمالی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. مطابق با نتایج، کمترین مقدار زبری سطح پوشش کربن شبه‌الماس، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. همچنین کمترین مقدار I_D/I_G و بیشترین میزان پیوند sp^3 در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس بدست آمد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349543.1233> URL: https://www.jamt.ir/article_156378.html

۱- مقدمه

با مقدار هیدروژن ۱۰ تا ۴۰ درصد، کربن آمورف هیدروژنه تتراهدرا (ta-C:H) با درصد بالایی از پیوندهای sp^3 (۷۰ درصد) و مقدار کم هیدروژن، کربن آمورف عاری از هیدروژن (a-C) که حاوی مقدار زیادی پیوندهای sp^2 می‌باشد و کربن آمورف تتراهدرا (ta-C) با درصد بالایی از پیوندهای C-C به شکل sp^3 (تا ۹۰ درصد). در شکل (۱) طرحواره‌ای از ساختارهای مختلف کربن و کربن آمورف به صورت یک نمودار سه‌تایی نمایش داده شده است. این نمودار براساس سه پارامتر: پیوند sp^3 ، پیوند sp^2 و هیدروژن تعریف شده است [۱].

کربن شکل‌ها و دگرشکل‌های^۱ مختلفی مانند گرافیت، الماس و کربن آمورف دارد. آنچه سبب شده تا کربن دارای شکل‌های متفاوتی باشد، نحوه آرایش اتمی در ساختار و نوع پیوند میان اتم‌های آن است. یکی از ساختارهای کربن که ترکیبی از پیوندهای الماسه و گرافیت دارد، کربن آمورف است. کربن آمورف با درصد بالایی از پیوندهای نیمه‌پایدار sp^3 (الماسه)، کربن شبه‌الماس^۲ (DLC) نامیده می‌شود [۱ و ۲]. کربن شبه‌الماس انواع مختلفی دارد مانند: کربن آمورف هیدروژنه (a-C:H)

^۱ Allotrope

^۲ Diamond-Like Carbon

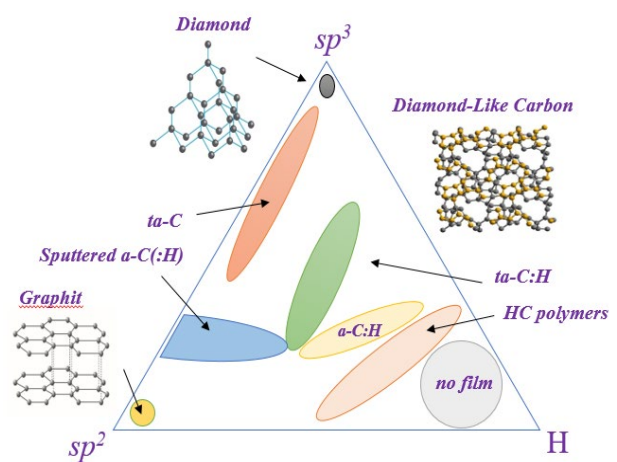
*عهده دار مکاتبات: سید حجت‌اله حسینی

پیوندهای sp^3 می‌شود، فرایند فیزیکی بمباران یونی می‌باشد [۱]. تاکنون سازوکارهای مختلفی برای نحوه تشکیل پیوند sp^3 و رشد لایه کربن آمورف ارائه شده است. اولین مدل پیشنهادی، مدل لیف‌شیتز^۵ است. او مشاهده کرد که رشد لایه‌های کربن شبه‌الماس به صورت زیرسطحی بوده و پیشنهاد کرد که پایه‌های sp^3 از طریق جابجایی ترجیحی پایه‌های sp^2 به وجود می‌آیند [۷]. در ادامه رابرتسون این مدل را توسعه داد و پیشنهاد کرد که سازوکار ایجاد پیوندهای sp^3 در ساختار کربن شبه‌الماس، از طریق رشد زیرسطحی در یک حجم محدود و با افزایش شبه‌پایدار چگالی می‌باشد [۱ و ۲]. توصیف سازوکار تشکیل لایه در مقیاس اتمی در فرایند لایه‌نشانی به این شرح است که گونه‌های یونی و اتمی در یک انرژی معین، توانایی نفوذ در سطح لایه را داشته و به زیر سطح نفوذ می‌کنند که مقدار انرژی لازم جهت انجام نفوذ، انرژی آستانه E_p نامیده می‌شود. انرژی مطرح شده دیگر، انرژی آستانه جابه‌جایی نفوذ یا E_d است که حداقل انرژی لازم برای یک یون برخوردکننده می‌باشد. به علاوه، سطح جامد به عنوان یک سد پتانسیل جاذب با ارتفاع E_B (انرژی پیوند سطحی) محسوب می‌شود؛ به این معنا که مانند انرژی پیوند سطحی عمل می‌کند. هنگام وارد شدن یک یون به داخل سطح این پتانسیل، انرژی جنبشی آن به اندازه E_B افزایش می‌یابد. بنابراین انرژی آستانه نفوذ در رابطه با یون‌های آزاد از رابطه زیر بدست می‌آید [۱، ۲ و ۸]:

$$E_p \approx E_d - E_B$$

حال چنانچه برخورد یون‌های کربن را با سطح کربن آمورف در نظر بگیریم، یون با انرژی کم، قدرت نفوذ به سطح را نخواهد داشت. در این صورت فقط به سطح متصل شده و در کمترین سطح انرژی یعنی sp^2 باقی خواهد ماند. اگر انرژی یون مقداری بالاتر از E_p باشد، این احتمال وجود دارد که یون به داخل سطح نفوذ کرده و وارد یک موقعیت زیرسطحی شود. نفوذ یون به داخل سطح، سبب افزایش چگالی موضعی شده و بنابراین پیوند موضعی اطراف آن اتم، بر طبق چگالی جدید اصلاح خواهد شد. بر طبق مدل گفته شده، در طی فرایند لایه‌نشانی، نفوذ

پوشش‌های کربن شبه‌الماس به دلیل دارا بودن مشخصه‌های تریبولوژیکی ایده‌آل همانند سختی بالا، نرخ ساییش و ضریب اصطکاک پایین و خنثایی شیمیایی، مورد توجه صنایع مختلفی از جمله صنایع هوافضا، خودروسازی و صنایع پزشکی قرار دارند [۴-۱]. عواملی که در تعیین مشخصه‌های ساختاری و خواص لایه‌های کربن شبه‌الماس نقش بسزایی دارند عبارت‌اند از: ۱- درصد پیوندهای sp^3 ، ۲- خوشه‌ای شدن فاز sp^3 ، ۳- جهت‌گیری و نظم گرافیتی خوشه‌های sp^2 و ۴- مقدار عنصر هیدروژن یا عناصر دیگر در ترکیب لایه [۱].



شکل ۱. طرحواره‌ای از نمودار سه‌تایی ساختارهای مختلف کربن آمورف [۱]

لایه‌نشانی پوشش‌های کربن شبه‌الماس توسط روش‌های مختلفی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار^۱ (CVD)، کندوپاش^۲، رسوب‌دهی لیزر پالسی^۳ (PLD)، رسوب‌دهی پرتو یونی^۴ (IBD) و ... انجام می‌شود [۵ و ۶]. در این میان، فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی از مزایای متعددی برخوردار است. دمای پایین رسوب‌دهی، عدم تغییر خواص در زیرلایه، چسبندگی بالای پوشش به زیرلایه، تکرارپذیری، ایجاد فصل مشترک قوی و بدون گرادیان در ترکیب شیمیایی و امکان رسیدن به دانسیته بالا در پوشش و ... از مزایای این فرایند است. همچنین در لایه‌های کربن آمورف با ویژگی‌های شبه‌الماسه، نیاز است تا در فرایند لایه‌نشانی، حداکثر پیوندهای کربن-کربن به صورت sp^3 در ساختار ایجاد شود. فرایند لایه‌نشانی که سبب تقویت

⁴ Ion Beam Deposition

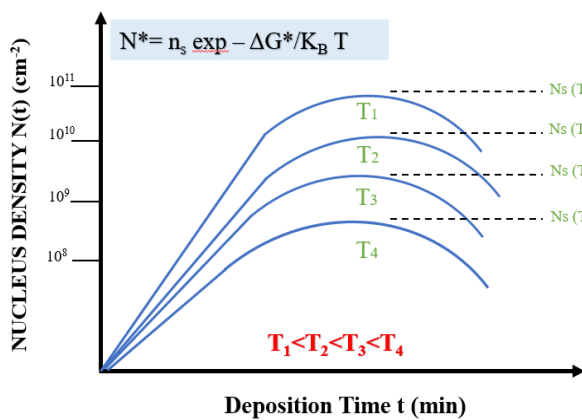
⁵ Lifshitz

¹ Chemical Vapor Deposition

² Sputtering

³ Pulsed Laser Deposition

زیرلایه و لایه تشکیل شده برخورد می‌کنند، در صورتی که دمای زیرلایه بالا باشد، گونه‌ها و ذرات رسیده به سطح، فرصت کافی را برای تغییر موقعیت دارند و زمان بیشتری را جهت تشکیل جوانه پایدار مصرف می‌کنند. در این صورت چگالی جوانه‌زنی، پایین خواهد بود؛ اما در دمای پایین زیرلایه، ذرات و گونه‌های برخوردی جهت جوانه‌زنی، فرصت کافی را برای تغییر موقعیت نخواهند داشت و بنابراین تشکیل جوانه‌های پایدار، سریع‌تر صورت گرفته و افزایش جوانه‌های پایدار در کنار هم، منجر به افزایش چگالی لایه می‌شود. این پدیده در لایه‌های کربن آمورف می‌تواند منجر به تقویت و تشکیل پیوندهای sp^3 شود.



شکل ۲. نمودار چگالی جوانه‌زنی با زمان و دمای زیرلایه [۱۲]

دمای زیرلایه نقش مهمی در ماهیت (sp^2/sp^3) لایه کربن آمورف و در نتیجه ارتباط مستقیم با سختی پوشش ایجاد شده دارد. تأثیر دمای زیرلایه بر ساختار لایه‌های کربن شبه‌الماس در فرایندهای رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار، بیشتر توسط فرایندهای قوس کاتدی و کندوپاش و یا به صورت بسیار اندک توسط فرایندهای ترکیبی با کمک پرتو یونی گزارش شده است که بیشتر اوقات بر روی زیرلایه‌های فولادی و یا سیلیکونی اعمال شده و گزارشی مبنی بر تأثیر دمای زیرلایه بر ساختار پوشش کربن شبه‌الماس توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مستقیم، ارائه نشده است. در این میان آلیاژ آلومینیوم AA5083 در بین آلیاژهای سری 5000، بالاترین خواص مکانیکی را دارد. این آلیاژ به دلیل سختی و مقاومت به سایش کم به صورت محدود در کاربردهای تریبولژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین در این پژوهش به مطالعه تأثیر دمای زیرلایه بر تحولات ساختاری لایه‌های کربن شبه‌الماس توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مستقیم بر روی آلیاژ آلومینیوم AA5083 پرداخته شده است که

یون‌های پرانرژی به لایه‌های سطحی و ورود آن‌ها به پایه‌های درون‌شبکه‌ای زیرسطحی، سبب افزایش شبه‌پایدار چگالی می‌شود که این امر به نوبه خود سبب افزایش پیوندهای sp^3 در ساختار خواهد شد. در واقع میزان پیوندهای sp^3 در لایه کربن آمورف از فرایند کشت زیرسطحی (رشد زیرسطحی) ناشی می‌شود که این امر وابسته به انرژی یون‌هاست [۱ و ۸]. در این میان، دمای زیرلایه نقش بسیار مؤثری در نحوه رشد و تشکیل لایه کربن آمورف دارد و می‌تواند در بهبود و یا تخریب لایه، نقش مؤثری داشته باشد. دمای زیرلایه حرکت و انرژی جنبشی اتم‌ها و گونه‌های تبخیری را تغییر داده و عملکرد آن به صورتی است که در دماهای پایین، به دلیل تحرک کمتر اتم‌ها، قدرت نفوذ کمتر بوده و اتم‌ها فقط توانایی چسبیدن به سطح لایه را دارند. با افزایش دمای زیرلایه، توانایی نفوذ به لایه‌های زیرین، به دلیل زیاد بودن انرژی و تحرک اتم‌ها بیشتر خواهد شد و بر طبق مدل کشت زیرسطحی، تعداد اتم‌های کربن در نواحی زیرسطحی افزایش می‌یابد [۹ و ۱۰]؛ بدین ترتیب اتم‌های نفوذکننده به زیر سطح، شرایط مناسبی را جهت تشکیل پیوندهای sp^3 به دست می‌آورند. در چنین موقعیتی با ایجاد پیوندهای sp^3 ، ساختار با افزایش شبه‌پایدار چگالی مواجه شده و در نهایت لایه نازک متراکمی از هیبریداسیون‌های sp^3 ایجاد می‌شود. در دماهای خیلی بالاتر، حرکت اتم‌های کربن به دام افتاده در موقعیت‌های زیرسطحی افزایش می‌یابد. در این مرحله تحرک زیاد گونه‌ها سبب بازگشت اتم‌ها یا واهلش اتم‌ها به سطح شده (واهلش به معنای بازگشت یک سیستم از حالت تحریک شده به حالت تعادل است) و فرایند رشد سطحی دنبال خواهد شد. در نهایت ساختاری که ایجاد می‌شود یک ساختار شبه‌گرافیت خواهد بود [۱۱]. مطابق تحقیقات، مشاهده شده که افزایش دمای زیرلایه، منجر به تقویت پیوندهای sp^2 در ساختار پوشش کربن شبه‌الماس می‌شود [۹ و ۱۰]؛ اما فرض بر این است که در دماهای پایین زیرلایه، تحرک‌پذیری گونه‌های کربنی پایین بوده و اگر $E_{ion} > E_p$ باشد، گونه‌ها در موقعیت‌های زیرسطحی به دام افتاده و در نتیجه، هم‌زمان با تشکیل فیلم غنی از پیوندهای sp^3 از طریق رشد زیرسطحی، چگالی افزایش می‌یابد [۷]. این پدیده می‌تواند با چگالی جوانه‌زنی نیز در تشابه و ارتباط باشد که در شکل (۲) در قالب یک نمودار نشان داده شده است [۱۲]؛ بر این اساس، زمانی که گونه‌های تبخیری دارای انرژی، به سطح

پوشش‌ها از آنالیزهای رامان و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس^۱ (XPS) و برای ارزیابی ضخامت و زبری سطح پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM) و نیروی اتمی^۳ (AFM) استفاده شد.

جدول ۱. مقادیر پارامترهای لایه‌نشانی در فرایند رسوب‌دهی پرتو

یونی

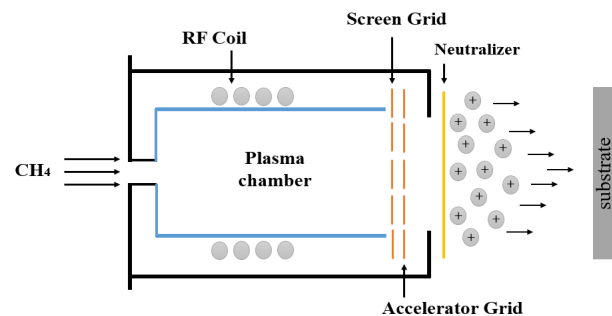
نمونه	نرخ شار گاز CH ₄ (sccm)	زمان رسوب‌دهی (دقیقه)	دمای زیرلایه (درجه سلسیوس)	انرژی یون (الکترون ولت)
DLC1	۱۸	۶۰	۸۰	۲۰۰
DLC2	۱۸	۶۰	۱۱۰	۲۰۰
DLC3	۱۸	۶۰	۱۴۰	۲۰۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز رامان

در این بخش متأثر از تغییر دمای زیرلایه، به بررسی تغییر پیوندهای sp^2 و sp^3 ، پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G ^۴ (FWHM) و مقدار I_D/I_G پرداخته شده است. مقدار نسبت پیوندهای sp^2/sp^3 می‌تواند خواص پوشش کربن شبه‌الماس از جمله چگالی و سختی را تحت تأثیر قرار دهد. پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G (FWHM) نیز مربوط به نظم ساختاری پوشش است. این پارامتر و موقعیت قله G ، بی‌نظمی موجود در ساختار پوشش کربن شبه‌الماس را نشان می‌دهد که ناشی از تغییر زوایا و اعوجاج در طول پیوندهاست. افزایش موقعیت قله G همواره به معنی افزایش بی‌نظمی است [۱ و ۲]. نتایج حاصل از آزمون رامان برای پوشش‌های کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه، در شکل (۴) نشان داده شده است. منحنی‌های طیف رامان با استفاده از تابع لورنتس برازش شده و دو قله G و D از یکدیگر تفکیک شده‌اند. مطابق منحنی‌ها، مشاهده می‌شود که با تغییر دمای زیرلایه، موقعیت قله G و مقدار I_D/I_G دچار تغییر می‌شود. باتوجه به نتایج، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار I_D/I_G (برابر با ۰/۶۲) و همچنین موقعیت قله G نسبت به

در پژوهش‌های پیشین مورد ارزیابی قرار نگرفته است. طرحواره‌ای از این فرایند، در شکل (۳) نشان داده شده است. عملکرد لایه‌نشانی توسط پرتو یونی مستقیم، به صورت تولید و استخراج یون است. یون‌ها توسط یک چشمه پلاسما تولید می‌شوند که در آن بخشی از اتم‌های گازی تحت تأثیر میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی به یون‌ها و الکترون‌ها تجزیه می‌شوند. برای بسیاری از کاربردهای چشمه یون، پلاسما در فشار حدود 10^{-3} تا 10^{-4} میلی‌بار ایجاد می‌شود. یون‌های تولیدشده به کمک یک سامانه استخراج الکتروستاتیک، شامل چند توری فلزی که در فواصل و پتانسیل‌های مشخصی نسبت به هم قرار دارند، از پلاسما استخراج شده و تحت تأثیر این اختلاف پتانسیل‌ها شتاب می‌گیرند و به صورت پرتو یون درمی‌آیند. به طور کلی یک چشمه یون از سه بخش اصلی: چشمه پلاسما، سامانه استخراج و خنثی‌ساز تشکیل شده است.



شکل ۳. طرح‌واره‌ای از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مستقیم (IBD)

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ آلومینیوم AA5083 به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها توسط سناده‌های شماره ۸۰ تا ۳۰۰۰ صیقل یافتند و سپس در حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با دمای ۴۰ درجه سلسیوس و بسامد ۴۰ کیلوهرتز در محلول استون شستشو داده شدند. جهت رسوب‌دهی لایه‌های نازک کربن شبه‌الماس از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی با منبع رادیو فرکانس و از گاز متان (CH_4) با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان پیش ماده هیدروکربنی پوشش‌های کربن شبه‌الماس، استفاده شد. در جدول (۱) مقادیر پارامترهای فرایندی آورده شده است. پس از اعمال پوشش‌های کربن شبه‌الماس، جهت ارزیابی ساختار پیوندی

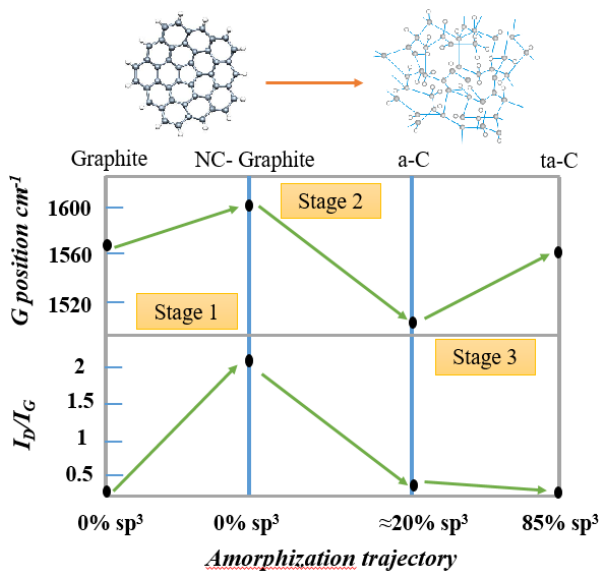
³ Atomic Force Microscope

⁴ Full Width at Half Maximum

¹ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

² Field Emission Scanning Electron Microscope

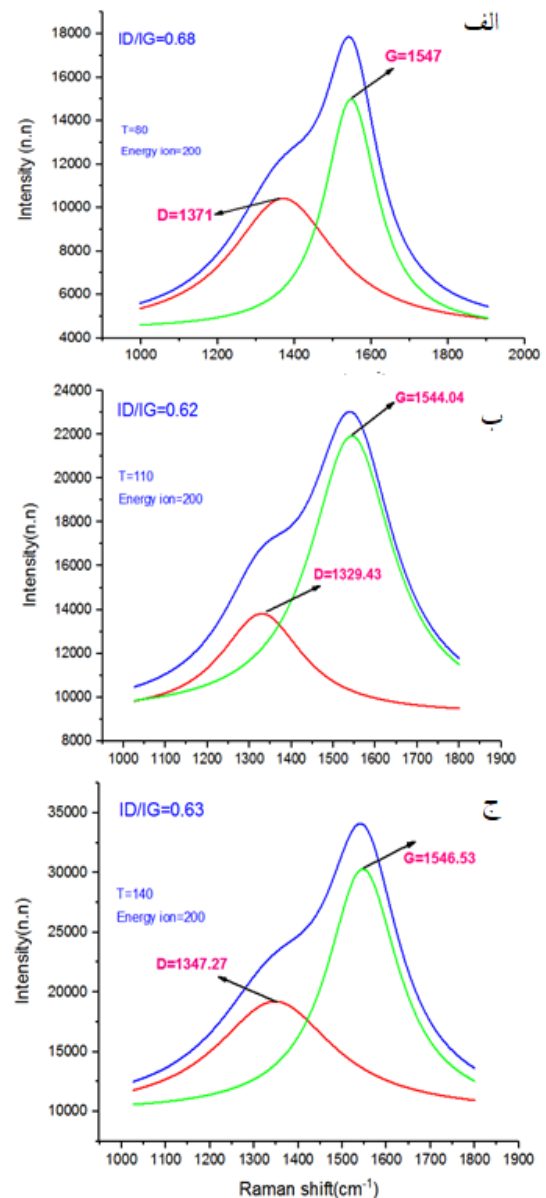
پیش رفته است. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار نسبت I_D/I_G و موقعیت قله G نسبت به دو دمای دیگر کاهش یافته است؛ در واقع با توجه به مدل سه‌مرحله‌ای می‌توان گفت مقدار پیوندهای sp^3 در ساختار این لایه افزایش یافته است. علت این امر براساس مدل کشت زیرسطحی، این است که در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، شرایط نفوذ به زیر سطح و رشد زیرسطحی، بهبود یافته و تشکیل پیوندهای sp^3 بیشتری را در ساختار نتیجه داده است.



شکل ۵. طرحواره روند تغییرات ساختاری گرافیت به کربن شبه‌الماس [۱]

باتوجه به مدل سه‌مرحله‌ای نیز می‌توان نتیجه گرفت که در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار پیوندهای sp^3 افزایش یافته و ساختار به سمت ساختار شبه‌الماسه پیش رفته است؛ در واقع در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس نسبت به دو دمای دیگر، عملکرد یونها و اتم‌ها در رشد زیرسطحی بهتر بوده است. در دمای زیرلایه ۱۴۰ درجه سلسیوس، ذرات و گونه‌های کربن به دلیل تحرک بیشتر یون‌های برخوردی، از موقعیت‌های زیرسطحی به لایه‌های بالاتر انتقال یافته و تشکیل پیوندهای sp^2 را تقویت کرده‌اند. در دمای ۸۰ درجه سلسیوس نیز به دلیل پایین بودن دمای زیرلایه، یونها قدرت نفوذ کمتری جهت رشد زیرسطحی داشته و ذرات در موقعیت‌های سطحی سبب تقویت پیوندهای sp^2 و کاهش پیوندهای sp^3 در ساختار پوشش کربن شبه‌الماس شده‌اند.

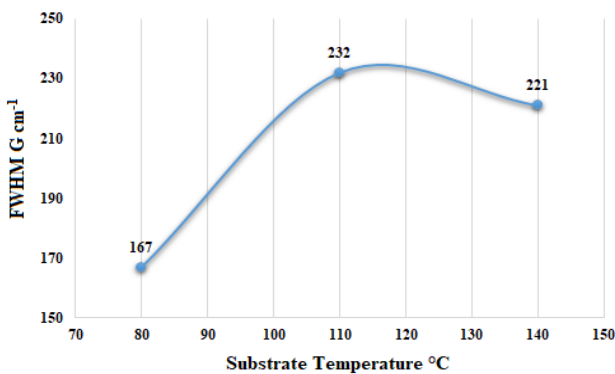
دو دمای ۸۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس کمتر است. تأثیر دمای زیرلایه بر ساختار پوشش کربن شبه‌الماس را می‌توان با مدل رشد زیرسطحی و همچنین مدل سه‌مرحله‌ای پیشنهاد شده توسط فراری^۱ توضیح داد [۱ و ۱۳]. در شکل (۵)، مدل سه‌مرحله‌ای از روند تغییرات ساختاری گرافیت به کربن شبه‌الماس به صورت طرحواره نشان داده شده است.



شکل ۴. طیف رامان پوشش‌های کربن شبه‌الماس (DLC) با دمای زیرلایه: الف) ۸۰، ب) ۱۱۰ و ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس

در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس، مقدار I_D/I_G و نیز موقعیت قله G نسبت به دو دمای دیگر بالاتر است. حال بر طبق مدل سه‌مرحله‌ای می‌توان گفت که ساختار به سمت گرافیت شدن

مقادیر $FWHM(G)$ پوشش‌های کربن شبه‌الماس با دمای زیرلایه ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به داده‌های بدست‌آمده، کمترین مقدار $FWHM(G)$ مربوط به دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس است که برابر با 167 cm^{-1} می‌باشد که نشانه کاهش بی‌نظمی و حضور خوشه‌های sp^2 بی‌نقص و عاری از تنش در ساختار است. در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله (G) برابر با 232 cm^{-1} می‌باشد که بیشترین مقدار نسبت به دو دمای دیگرست. در واقع با پهن شدن قله G ، ساختار پوشش به سمت ساختاری بی‌نظم‌تر پیش رفته است.



شکل ۷. تغییرات مقدار پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G در طیف رامان لایه‌های کربن شبه‌الماس برحسب دمای زیرلایه

۳-۲- نتایج آنالیز XPS

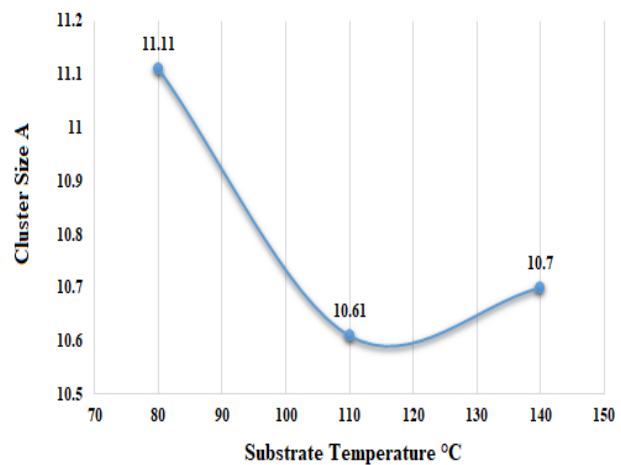
نتایج مربوط به آنالیز XPS پوشش‌های کربن شبه‌الماس در دماهای مختلف در شکل (۸) نشان داده شده است. پیک‌های $C1s$ و $O1s$ نشان‌دهنده وجود عناصر کربن و اکسیژن در لایه‌های تشکیل شده کربن شبه‌الماس است. مقدار عنصر کربن و اکسیژن در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس تقریباً برابر با ۷۹ و ۱۴ درصد، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس برابر با ۷۶ و ۱۷ درصد و در دمای زیرلایه ۱۴۰ درجه سلسیوس برابر با ۷۷ و ۱۴ درصد می‌باشد. موقعیت قله $C1s$ برای دماهای ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس به ترتیب در مقادیر $284/78$ ، $284/74$ و $284/66$ الکترون‌ولت و موقعیت قله $O1s$ در همین دماها به ترتیب در $532/27$ ، $532/05$ و $532/25$ الکترون‌ولت قرار گرفته است.

همچنین مقدار $FWHM(C1s)$ با تغییرات دمای زیرلایه در شکل (۹) نشان داده شده است.

با دستیابی به مقدار نسبت I_D/I_G از آنالیز رامان، می‌توان برای محاسبه اندازه خوشه‌های گرافیتی sp^2 در لایه‌های کربن شبه‌الماس (DLC) از رابطه زیر استفاده کرد [۱ و ۱۳]:

$$I_D/I_G = C(\lambda)L^2$$

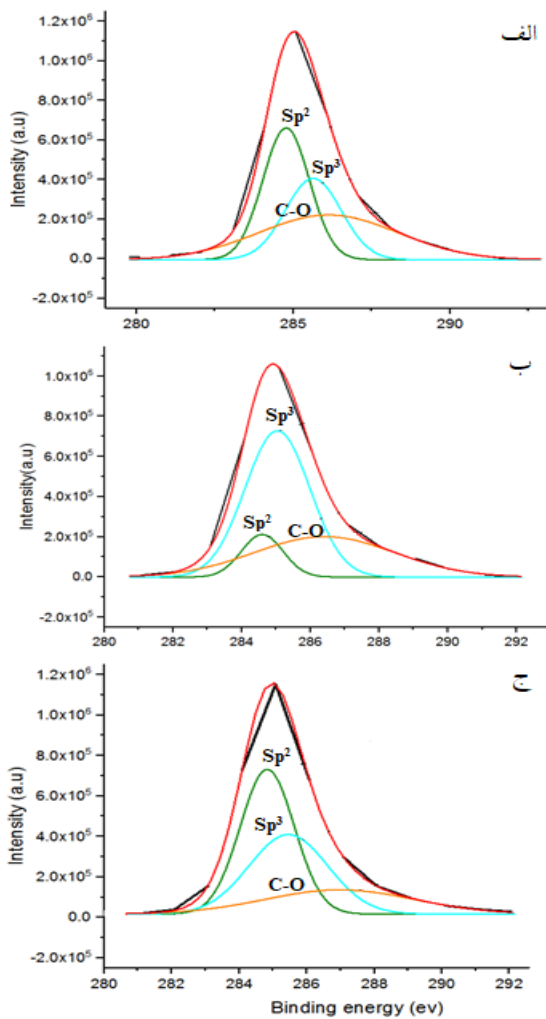
در این رابطه L اندازه خوشه‌های گرافیتی و $C(\lambda)$ یک عدد ثابت برابر با $0/0055$ است. اندازه خوشه‌های گرافیتی در پوشش‌های کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه، محاسبه شده و نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه خوشه‌ها یا جوانه‌ها در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، نسبت به دو دمای ۸۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس کمتر است؛ چرا که در این شرایط لایه‌نشانی، رشد زیرسطحی، مانع از رشد خوشه‌های گرافیتی شده است. مقدار خوشه‌های گرافیتی در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس بزرگ‌تر است؛ در واقع در این دما ساختار به سمت گرافیت شدن در حال پیشروی بوده و اندازه خوشه‌های گرافیت بزرگ‌تری را منجر شده است.



شکل ۶. اندازه خوشه‌های گرافیتی لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس

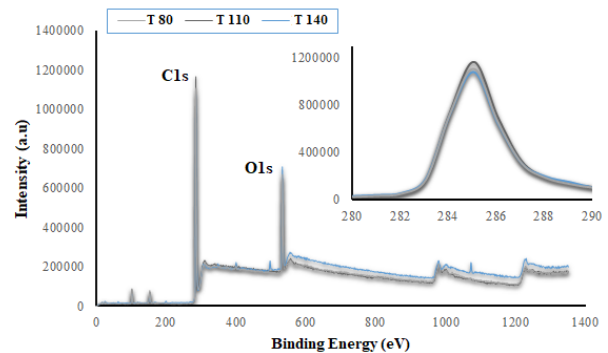
پارامتر مهم دیگر در طیف رامان، پهنا در نصف بیشینه ارتفاع قله G ($FWHM$) است که به نظم ساختاری ناشی از زاویه و طول پیوند وابسته است. کاهش $FWHM$ قله G ، نشانه کاهش درجه آمورف شدن و افزایش نظم لایه‌هاست. حضور خوشه‌های sp^2 بدون نقص و عاری از تنش موجب کاهش در $FWHM(G)$ طیف رامان لایه‌های کربن شبه‌الماس می‌شود [۱ و ۱۳].

به ترتیب برابر با ۵۶ و ۱۰ درصد است و مقدار پیوندهای C-O نیز ۳۳ درصد می‌باشد. همچنین در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس مقادیر سه پیوند sp^3 ، sp^2 و C-O به ترتیب برابر با ۴۴، ۳۵ و ۲۰ درصد است؛ از این رو، بیشترین مشخصه‌های شبه‌الماسه در ساختار لایه کربنی، در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود.

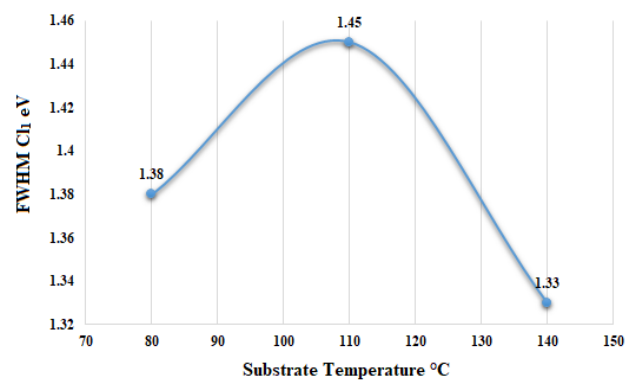


شکل ۱۰. تجزیه قله C1s برای پوشش‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: الف) ۸۰، ب) ۱۱۰ و ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس

در راستای تطابق نتایج بدست‌آمده از آنالیزهای رامان و XPS، تغییرات اندازه خوشه‌های گرافیتی و مقدار sp^2/sp^3 برحسب دمای زیرلایه در شکل (۱۱) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه خوشه‌های گرافیتی رابطه مستقیمی با نسبت sp^2/sp^3 دارد و بیشترین مقدار نسبت sp^2/sp^3 در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود [۱۳]. بنابراین باتوجه به رابطه $\frac{ID}{IG} = \frac{sp^2}{sp^3}$ ، می‌توان گفت که اندازه خوشه‌ها در این دما بزرگ‌تر است.



شکل ۸. طیف XPS لایه‌های DLC در دماهای مختلف زیرلایه

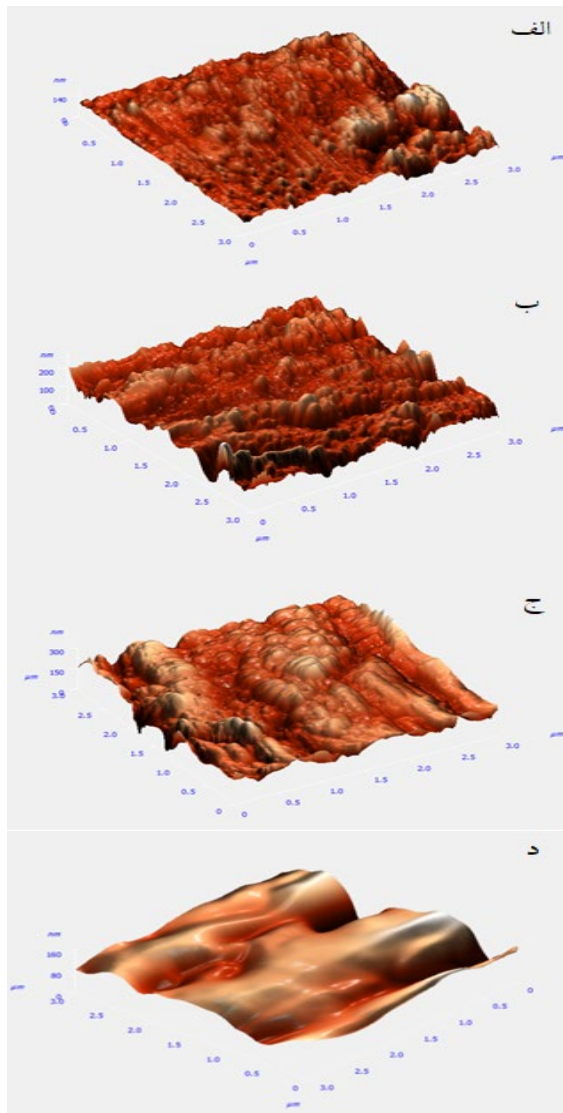


شکل ۹. تغییرات مقدار FWHM (C1s) با دمای زیرلایه

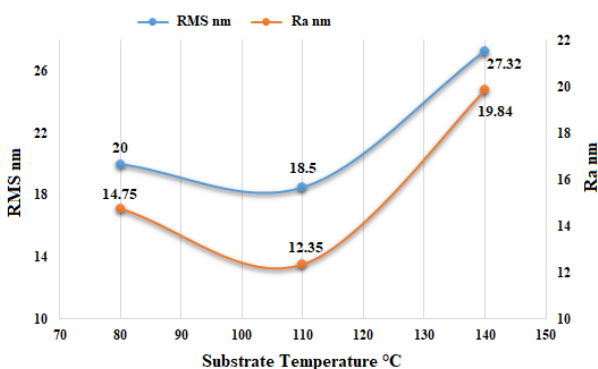
هرچه موقعیت پیک C1s و همچنین مقدار FWHM (C1s) افزایش یابد، نشانه‌ای از تبدیل پیوندهای sp^2 به sp^3 است. هر قدر موقعیت قله C1s به سمت انرژی‌های پایین‌تر می‌رود و پهنای (FWHM) کمتر می‌شود، ساختار لایه دارای پیوندهای sp^2 بیشتری می‌شود. برای بدست آوردن درصد پیوندهای sp^2 و sp^3 ، قله C1s در سه دمای زیرلایه به وسیله تابع گوسین به سه قله مجزا تجزیه و در شکل (۱۰) نشان داده شده است. قله مربوط به پیوندهای sp^3 در انرژی حدود ۲۸۵/۶۳-۲۸۵/۰۳ الکترون‌ولت، قله پیوندهای sp^2 در انرژی تقریبی ۲۸۴/۸۳-۲۸۴/۵۹ الکترون‌ولت و همچنین قله C-O (پیوند اکسیژن و کربن) در انرژی حدود ۲۸۶/۹۷-۲۸۶/۱۱ الکترون‌ولت ایجاد شده است [۱۴].

باتوجه به داده‌های بدست‌آمده از آنالیز XPS، در دمای زیرلایه ۸۰ درجه سلسیوس، مقدار پیوندهای sp^2 ، sp^3 و C-O به ترتیب برابر با ۳۶، ۲۶ و ۳۶ درصد است که دارای کمترین مقدار پیوند sp^3 در بین دو پوشش دیگر می‌باشد. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار پیوند sp^3 و کمترین مقدار پیوند sp^2 در ساختار حضور دارد و مقدار این دو پیوند

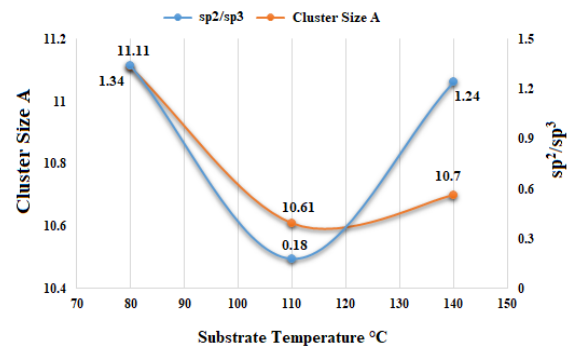
پیوندهای sp^3 بیشتری در ساختار شده است و به‌موجب این تغییر ساختاری در پوشش، اندازه خوشه‌های گرافیتی کاهش یافته و زبری نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲. تصاویر AFM لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: (الف) ۸۰، (ب) ۱۱۰، (ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس و (د) آلیاژ AA5083



شکل ۱۳. تغییرات زبری سطح لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: (الف) ۸۰، (ب) ۱۱۰ و (ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس



شکل ۱۱. تغییرات اندازه خوشه‌های گرافیتی و نسبت sp^2/sp^3 برحسب دمای زیرلایه

۳-۳- نتایج آنالیز AFM

تصاویر AFM از سطح لایه‌های کربن شبه‌الماس در دماهای مختلف زیرلایه در مقیاس ۳ در ۳ میکرون در شکل (۱۲) و مقادیر زبری سطح (RMS, R_a) برحسب تغییر دمای زیرلایه در شکل (۱۳) آورده شده است. زبری سطح (R_a) زیرلایه برابر با ۱۷ نانومتر است.

میزان زبری سطح لایه‌ها می‌تواند واکنش سطح با محیط اطراف خود را پیش‌بینی کند؛ به‌طوری‌که هرچه میزان زبری سطح بیشتر باشد، میزان اصطکاک، آسیب‌دیدگی و تخریب‌پذیری بیشتر می‌شود [۱۵]. با توجه به تصاویر AFM در دمای زیرلایه ۸۰ و ۱۱۰ درجه سلسیوس، سطح پوشش کربن شبه‌الماس صاف‌تر بوده و داده‌های نمودار شکل (۱۳) نشان می‌دهند که با افزایش دمای زیرلایه، ابتدا مقدار زبری سطح کاهش و سپس افزایش می‌یابد. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مقدار زبری سطح از دو پوشش دیگر کمتر است. در پوشش‌های کربن شبه‌الماس علاوه بر ریخت‌شناسی سطح زیرلایه، عواملی همچون ضخامت و ساختار لایه، ریخت‌شناسی سطح پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در واقع در رابطه با ساختار، دو پارامتر پیوندهای sp^3 و خوشه‌های sp^2 از عوامل مهم در تعیین ویژگی‌های سطح پوشش‌های کربن شبه‌الماس می‌باشند. براین اساس، هرچه مقدار پیوندهای sp^3 در ساختار پوشش افزایش یابد، زبری سطح کاهش می‌یابد. همچنین هرچه اندازه خوشه‌های گرافیتی در ساختار افزایش یابد، زبری سطح نیز افزایش می‌یابد. با توجه به مطالب گفته‌شده، کاهش زبری سطح در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به دلیل مقدار بیشتر پیوندهای sp^3 در ساختار است. در واقع، دمای زیرلایه ذکرشده، سبب بهبود تحرک یون‌ها و تقویت رشد زیرسطحی و ایجاد

۳-۴- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های کربن شبه‌الماس با تغییر دمای زیرلایه در شکل (۱۴) نشان داده شده است. مطابق با تصاویر سطح مقطع پوشش‌ها، چسبندگی و ایجاد پیوند پوشش با زیرلایه، به‌وضوح قابل مشاهده است. همچنین ضخامت پوشش‌های بدست‌آمده، اختلاف قابل توجهی باهم ندارند. با توجه به تصاویر، مشاهده می‌شود که با افزایش دمای زیرلایه، ضخامت پوشش‌ها کاهش یافته است. افزایش دمای زیرلایه موجب افزایش تحرک ذرات برخوردی و گونه‌های تبخیری می‌شود و افزایش انرژی جنبشی اتم‌ها شرایطی را ایجاد می‌کند که اتم‌ها به‌راحتی از سطح لایه کنده شوند. این پدیده می‌تواند در کاهش ضخامت پوشش کربن شبه‌الماس با افزایش دمای زیرلایه مؤثر باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تغییرات ساختاری کربن شبه‌الماس براساس سازوکار رشد و تشکیل لایه نازک کربن آمورف، تحت تأثیر دمای زیرلایه توسط فرایند لایه‌نشانی پرتو یونی، بررسی و مطالعه شد. پارامتر دمای زیرلایه برای اعمال پوشش‌ها، برابر با ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. نتایج کلی حاصل از این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

۱- جهت تشکیل پیوند sp^3 و رشد لایه‌های کربن آمورف غنی از پیوندهای الماسه، رشد یا کشت زیرسطحی باید رخ دهد و این پدیده به‌شدت به شرایط لایه‌نشانی و انرژی بهینه گونه‌های کربنی بستگی دارد.

۲- مطابق نتایج آنالیز رامان، کمترین مقدار I_D/I_G در پوشش کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. اندازه خوشه‌های گرافیتی در این دمای زیرلایه، دارای کمترین اندازه و برابر با $10/61$ آنگستروم بود. در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، مقدار $FWHM (G)$ برابر با 232 cm^{-1} بود که بیشترین مقدار نسبت به دو دمای دیگر است. در واقع افزایش پهنای قله G در این دما، نشان‌دهنده ساختاری بی‌نظم‌تر و پیشروی به سمت ساختار شبه‌الماسه می‌باشد.

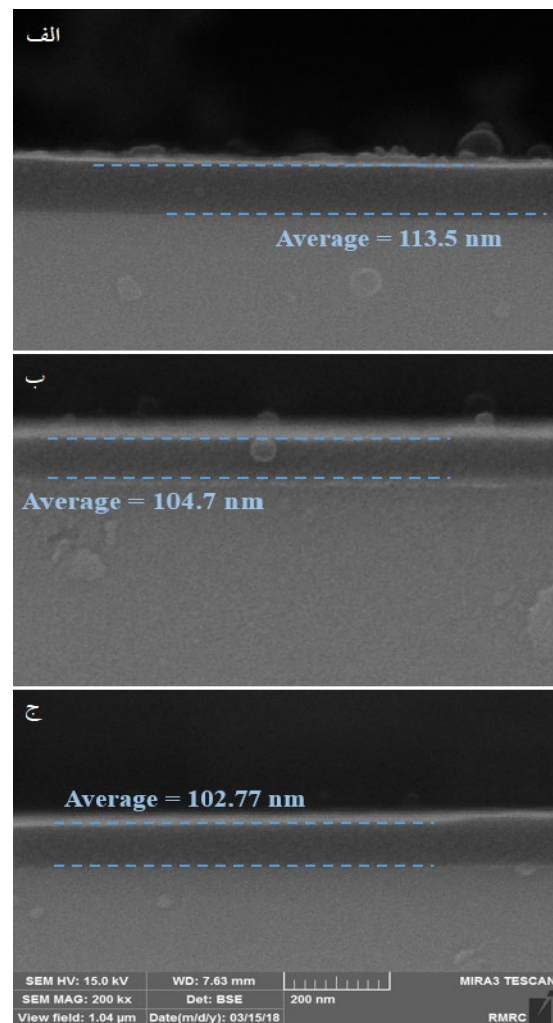
۳- با توجه نتایج آنالیز XPS، پوشش کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه ۱۱۰ درجه سلسیوس، بیشترین مقدار پیوندهای sp^3 و کمترین مقدار پیوندهای sp^2 را دارا بود. مقدار این دو پیوند در پوشش کربن شبه‌الماس به ترتیب برابر با $56/06$ و $10/46$ درصد بود.

۴- مطابق نتایج AFM، پوشش کربن شبه‌الماس در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس دارای کمترین زبری سطح ($Ra=12.35$) نانومتر) به دلیل مقدار بیشتر پیوندهای sp^3 در ساختار بود.

۵- با توجه به تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های کربن شبه‌الماس، چسبندگی و ایجاد پیوند پوشش با زیرلایه به‌وضوح قابل مشاهده بود.

۵- سپاسگزاری

از مسئول محترم آزمایشگاه لایه‌نشانی در خا دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران جهت همکاری در این پژوهش بسیار سپاسگزاریم.



شکل ۱۴. تصاویر FESEM از لایه‌های کربن شبه‌الماس در دمای زیرلایه: الف) ۸۰، ب) ۱۱۰ و ج) ۱۴۰ درجه سلسیوس

مراجع

9. Chowdhury, S., Laugier, M. T., Rahman, I. Z., "Effects of substrate temperature on bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon films", *Thin Solid Films*, Vol. 447-448, (2004), 174-180. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01076-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01076-9)
10. Kanda, K., Shimizugawa, Y., Haruyama, Y., Yamada, I., Matsui, S., Kitagawa, T., Tsubakino, H., Gejo, T., "NEXAFS study on substrate temperature dependence of DLC films formed by Ar cluster ion beam assisted deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 206, (2003), 880-883. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00888-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00888-7)
11. Lifshitz, Y., Lempert, G. D., Grossman, E., "Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy", *Physical Review Letters*, Vol. 72, No. 17, (1994), 2753-2756. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2753>
12. Eckertova, L., *Physics of Thin Films*, New York, Plenum Press, (1977).
13. Ferrari, A. C., Robertson, J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review, B*, Vol. 61, No. 20, (2000), 14095-14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
14. Ahmed, S. K. F., Moon, M. W., Lee, K. R., "Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films", *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 14, (2009), 4035-4038. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.135>
15. Mersagh Dezfuli, S., Sabzi, M., "Review of the effect of presence of yttria and benzotriazole inhibitor factor on electrochemical properties and activation of self-healing mechanism in alumina-based coatings", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 4, (2019), 75-92. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.84402>
1. Robertson, J., "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering, R: Reports*, Vol. 37, No. 4-6, (2002), 129-281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
2. Bewilogua, K., Hofmann, D., "History of diamond-like carbon films-From first experiments to worldwide applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 242, (2014), 214-225. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031>
3. Marks, N. A., "Thin film deposition of tetrahedral amorphous carbon: A molecular dynamics study", *Diamond and Related Material*, Vol. 14, No. 8, (2005), 1223-1231. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.047>
4. Gotzmann, G., Beckmann, J., Wetzel, C., Scholz, B., Herrmann, U., Neunzehn, J., "Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 311, (2017), 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.080>
5. Wänstrand, O., Larsson, M., Hedenqvist, P., "Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 111, No. 2-3, (1999), 247-254. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00821-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00821-4)
6. Yu, W., Wang, J., Huang, W., Cui, L., Wang, L., "Improving high temperature tribological performances of Si doped diamond-like carbon by using W interlayer", *Tribology International*, Vol. 146, (2020), 106241. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106241>
7. Lifshitz, Y., "Diamond-like carbon - present status", *Diamond and Related Materials*, Vol. 8, No. 8-9, (1999), 1659-1676. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00087-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00087-4)
8. Robertson, J., "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H", *Diamond and Related Materials*, Vol. 3, No. 4-6, (1994), 361-368. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90186-4)



Evaluation of Corrosion Resistance of Ni-Co/Gr Nanocomposite Coating Applied on Carbon Steel Substrate by Electro-Deposition Method under Pulse-Reverse Current

Mohammad Reza Akbarpour^{1*}, Farid Gharibi Asl², Hadi Rashedi³, Fatemeh Sadat Torknik⁴

¹ Associate Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran

² M. Sc. Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

³ M. Sc. Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran

⁴ Ph. D., Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding Author's Email: akbarpour@maragheh.ac.ir (M. R. Akbarpour)

Paper History:

Received: 2021-08-12

Revised in revised form: 2021-09-15

Scientific Accepted: 2021-09-16

Keywords:

Coating,
Nanocomposite,
Electroplating,
Graphene

Abstract

In this research, Ni-Co/Gr nanocomposite coating was applied on a low carbon steel substrate based on electrodeposition method under pulse-reverse current using watt plating solution in the presence of saccharin with 0.05 g/L graphene. For better graphene distribution, the plating solution was sonicated. The microstructure of the coating was examined by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction, and its corrosion resistance was assessed by polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis. The results showed that the coating included Ni-Co/Gr alloy with a smooth surface morphology and contained about 26 % by weight of cobalt. Graphene reinforcing particles were co-deposited on the surface. The average grain size of the Ni-Co/graphene composite coating was obtained as about 7 nm, indicating the formation of a very fine-grained structure. The hardness value of the sample increased from 220 HV (microhardness of the substrate) up to 496 HV followed by nanocomposite coating application. The results of the corrosion tests showed that the corrosion resistance of the coated sample was much higher than that of the uncoated steel. As a result of applying this coating, the corrosion rate decreased from 0.611 mm/y to 0.0029 mm/y.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.299055.1190>

URL: https://www.jamt.ir/article_149522.html

1. INTRODUCTION

Pulse current electrodeposition method is a new method for plating metals, alloys, and Metal Matrix Composites (MMC). This method can guarantee more advantages than its Direct Current (DC) counterpart. Pulse current (PC) and Reverse Pulse Current (PRC) methods increase the deposition rate and form a microstructure with more uniform and granular deposits that consequently, compared to the DC method, can notably improve the corrosion resistance and increase the mechanical properties. For this reason, in recent years, PRC and PC electrodeposition methods have received considerable academic attention [1]. For instance, Liu et al [2], through synthesis of Co/GO nanocomposite coating, concluded that addition of graphene nanosheets to the cobalt matrix could affect the morphology, phase structure, average grain size, and corrosion and wear properties. Kumar et al. [3] produced nickel-graphene coating by electroplating and showed that the presence of graphene in the nickel coating by electroplating increased the nucleation rate and decreased the growth rate of the coating, thus decreasing

the average grain size which in turn led to the improved performance of the coating against corrosion.

In this research, nickel-cobalt/graphene nanocomposite coating with constant graphene concentration was applied on a low carbon steel using reverse pulsed current, and the microstructure, corrosion properties and hardness of the coating were investigated as well.

2. MATERIALS AND METHODS

A 99.9 % pure nickel sheet with dimensions of 50 mm × 30 mm × 3 mm and a carbon steel with the cross-section dimensions of 2 × 2 cm² were used as the anode and cathode (substrate), respectively. Graphene powder with an average diameter of 5 microns and specific surface area of 300 m²/g (XG sciences, grade C) was used as the reinforcement.

The substrate was grinded before being placed in the electrolyte. Then, it was washed with distilled water and placed in 10 % hydrochloric acid for 20 seconds to be deoxidized. Next, the sample was placed in the Watts electrolyte solution, and electrodeposition was performed through the PRC method at the temperature

Please cite this article as: Akbarpour, M. R., Gharibi Asl, F., Rashedi, H., Torknik, F. S., "Evaluation of corrosion resistance of Ni-Co/Gr nanocomposite coating applied on carbon steel substrate by electro-deposition method under pulse-reverse current", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 43-55. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.299055.1190>).



of 25 °C and pH = 3.5, current density of 7.5 A/dm², and speed of 400 rpm for 20 minutes on a hot plate.

For microstructural analysis, AFM test, the Field Emission Scanning Electron Microscope (VEGA XMU-TESCAN, FESEM), Atomic Force Microscope (ICON, Bruker, AFM), and X-ray diffraction ((D8) advanced Bruker) were used. To analyze the corrosion behavior, a potentiostat-galvanostat-impedance analyzer (VSP300 Potentiostat-Galvanostat) was used. Olympus micro-hardness tester FM-700 was also used to measure hardness under the load of 50 g based on the Vickers hardness testing method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructure analysis

In Figures 1 (a-c), Scanning Electron Microscope (SEM) images of the nickel-cobalt/graphene composite coating are depicted at three different magnifications. Given the morphology depicted in these images, the Ni-Co coating has a uniform surface. As shown in Figure 1 (d), the graphene reinforcing particles are placed in the matrix of the coating, thus confirming the presence of graphene sheets in the nickel-cobalt matrix.

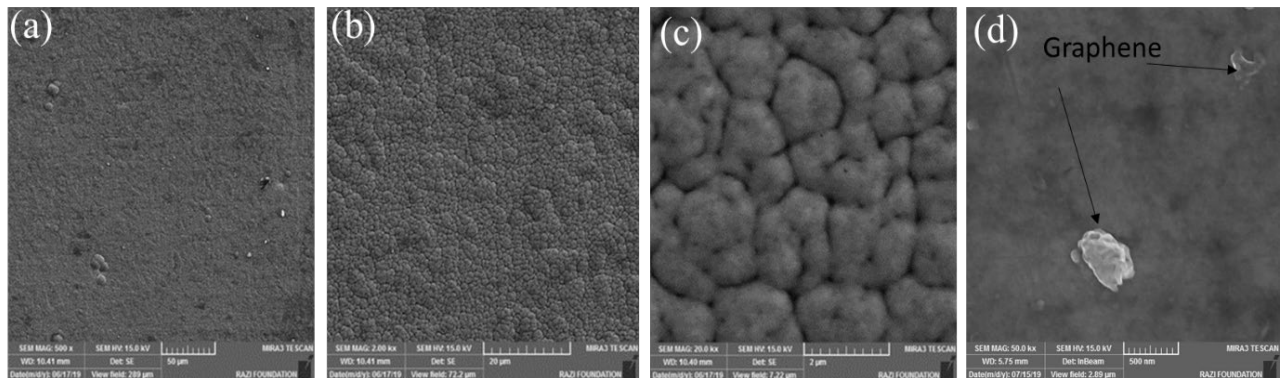


Figure 1. SEM images, (a to c): nickel-cobalt/graphene composite coating at three different magnifications and (d) high-magnification SEM image of graphene sheets on the coating surface

3.2. Corrosion behavior of nanocomposite coating

Figure 2 shows the polarization potentiodynamic curve of the uncoated and coated steel samples in the 3.5% NaCl solution. The corrosion data of the corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), corrosion rate, and polarization resistance were extracted from the polarization diagrams using Nova software, the results of which are listed in Table 1. According to this table, the coated steel sample enjoys a nobler corrosion potential than the uncoated steel while the corrosion current density of the coating decreased from 1.2×10^{-5} to 1.12×10^{-6} . The decrease in the corrosion current density is indicative of the increase in the corrosion resistance of the coated sample, compared to that of the steel [4]. In addition, the corrosion rate decreased from 0.611 to 0.0029 mm/year, which is a very significant amount.

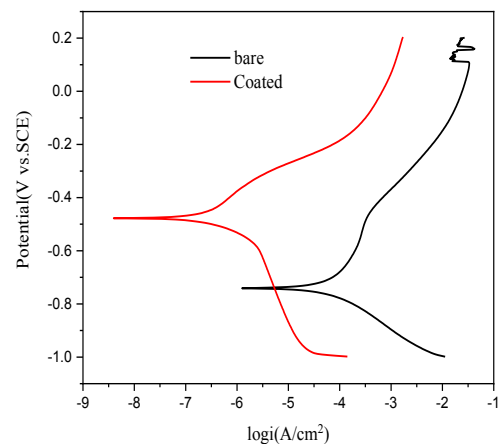


Figure 2. Potentiodynamic curves of the steel polarization without and with nickel-cobalt composite coating

Table 1. Corrosion data obtained from polarization diagrams

Sample	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (v)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω .cm ²)
Steel	2.1×10^{-5}	-0.74	4.3×10^{-2}	1.48×10^3
Coating	1.1×10^{-6}	-0.47	2.9×10^{-3}	2.62×10^4

4. CONCLUSION

In this research, Ni-Co/Gr nanocomposite coating was successfully applied on the carbon steel substrate based on electrodeposition method, under reverse pulsed current, using Watts plating solution. The sample hardness increased from 220 Hv (hardness of steel) up to 496 Hv by creating a nanocomposite coating. The corrosion resistance of the steel sample greatly increased by applying Ni-Co/Gr nanocomposite coating.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the financial support of University of Maragheh for this research.

REFERENCES

- Borkar, T., Harimkar, S., "Microstructure and wear behaviour of pulse electrodeposited Ni-CNT composite coatings", *Surface Engineering*, Vol. 27, No. 7, (2011), 524-530. <https://doi.org/10.1179/1743294410Y.0000000001>

-
2. Liu, C., Su, F., Liang, J., "Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance", *Applied Surface Science*, Vol. 351, (2015), 889-896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.018>
 3. Kumar, C. M. P., Venkatesha, T. V., Shabadi, R., "Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 4, (2013), 1477-1483. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.064>
 4. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., Arenas, M. A., "Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, (2015), 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.010>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی میزان مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr تهیه شده به روش رسوبدهی الکتریکی تحت جریان پالسی معکوس روی زیرلایه فولاد کربنی

محمد رضا اکبرپور^{۱*}، فرید غریبی اصل^۲، هادی راشدی^۳، فاطمه سادات ترک نیک^۴

^۱دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، تهران، ایران

^۳دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

^۴دکتری تخصصی، پژوهشگاه نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۵/۲۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۲۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۵

کلیدواژه‌ها:

پوشش‌دهی،

نانوکامپوزیت،

آبکاری الکتریکی،

گرافن

چکیده در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr روی زیرلایه فولاد کم کربن به روش آبکاری الکتریکی تحت جریان پالسی معکوس با استفاده از محلول آبکاری وات و در حضور ساخرین همراه با ۰/۰۵ گرم بر لیتر گرافن اعمال شد. به منظور توزیع بهتر گرافن، محلول آبکاری، در حین پوشش‌دهی، تحت اولتراسونیک قرار گرفت. ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش پرتو ایکس و مقاومت به خوردگی آن به وسیله آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج نشان دادند پوشش تشکیل شده از آلیاژ نیکل - کبالت دارای سطحی صاف و هموار و حاوی حدود ۲۶ درصد وزنی کبالت است که ذرات تقویت کننده گرافن در زمینه پوشش جایگذاری شده‌اند. متوسط اندازه دانه‌های پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، حدود ۷ نانومتر بود که تشکیل پوشش با ساختار بسیار ریزدانه را نشان می‌داد. سختی نمونه، با ایجاد پوشش نانوکامپوزیت، از ۲۲۰ HV (سختی فولاد) به ۴۹۶ HV افزایش یافت. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده، از فولاد بدون پوشش بسیار بیشتر است و در اثر اعمال این پوشش، نرخ خوردگی از ۰/۶۱۱ mm/year به ۰/۰۲۹ mm/year کاهش یافته است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.299055.1190> URL: https://www.jamt.ir/article_149522.html

۱- مقدمه

مانند Ni، Cu، Zn و پوشش‌های آلیاژی مانند Ni-Co و Ni-Zn است [۲]. پوشش‌دهی فلزات از روش‌هایی است که برای افزایش عمر فلز در برابر سایش و خوردگی، لایه‌ای فلزی روی فلز زیرلایه رسوب داده می‌شود. فلزات، آلیاژها و لایه‌های کامپوزیت می‌توانند به صورت تک‌لایه و چندلایه رسوب‌گذاری شوند. در سال‌های اخیر، فلزات گروه آهنی (نیکل، کبالت و آهن)، به دلیل خواص مغناطیسی خوب [۳] و مقاومت بالا در مقابل خوردگی [۴]، توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند. در میان فرایندهای مختلف پوشش‌دهی، فرایند آبکاری الکتریکی،

فولادها، به دلیل مقاومت مکانیکی بالا، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع دارند. اما به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی، هنگام قرار گرفتن در محیط‌های مرطوب یا محیط‌هایی با pH اسیدی یا بازی و دمای بالا، دچار خوردگی می‌شوند [۱]. بنابراین، نیاز به محافظت فولاد در برابر خوردگی احساس می‌شود. برای محافظت از سطوح فولادی، روش‌های مختلفی وجود دارد. از جمله مهم‌ترین آن‌ها، استفاده از پوشش‌های فلزی

*عهده دار مکاتبات: محمد رضا اکبرپور

نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۴۱-۳۷۲۷۱۶۱، دورنگار: ۰۴۱-۳۷۲۷۱۶۱

پیام‌نگار: akbarpour@maragheh.ac.ir

موادی است که تاکنون آزمایش شده است. استحکام شکست گرافن، دویست برابر بیشتر از فولاد است [۲۳].

رسوب‌دهی الکتریکی، به روش جریان‌دهی پالسی، روشی جدید در آبکاری فلزات، آلیاژها و کامپوزیت‌های زمینه‌فلزی^۲ (MMC) است. این روش، در مقایسه با روش جریان مستقیم^۳ (DC)، دسترسی بیشتری به پارامترهای آبکاری الکتریکی دارد. جریان‌دهی به روش پالسی^۴ (PC) و پالسی معکوس^۵ (PRC) می‌تواند نرخ رسوب‌گذاری را افزایش و ریزساختاری با رسوبات یکنواخت‌تر و دانه‌ریزتر تشکیل دهد و در نتیجه، در مقایسه با روش جریان مستقیم (DC)، مقاومت به خوردگی و افزایش خواص مکانیکی را بهبود بخشد. به همین دلیل، در سال‌های اخیر، جریان‌دهی به روش پالسی و پالسی معکوس (PRC, PC) توجه فراوانی را به خود جلب کرده است [۲۴].

لیو^۶ و همکاران [۲۵]، با ساخت پوشش نانوکامپوزیت Co/GO، نتیجه گرفتند که افزودن نانورقه‌های گرافن به زمینه کبالت، در ریخت‌شناسی، ساختار فازی، متوسط اندازه دانه و خواص خوردگی و سایشی تأثیر می‌گذارد.

کومار^۷ و همکاران [۲۶]، پوشش نیکل - گرافن را به روش رسوب‌دهی الکتریکی تولید کردند و نشان دادند که وجود گرافن در پوشش‌دهی نیکل به روش آبکاری الکتریکی، سرعت هسته‌زایی را افزایش و سرعت رشد پوشش را کاهش می‌دهد. بنابراین، باعث می‌شود اندازه متوسط دانه‌ها کاهش یابد. این کاهش اندازه دانه به بهبود عملکرد پوشش در برابر خوردگی می‌انجامد.

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن روی فولاد کم‌کربن با استفاده از جریان پالسی معکوس اعمال و ریزساختار و خواص خوردگی و سختی پوشش بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

در جدول ۱، ساخته‌شدن پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن در حمام وات و با ترکیب الکترولیت نشان

به دلیل صرفه اقتصادی، راندمان بالا و سادگی فرایند تولید، در مقایسه با سایر فرایندهای پوشش‌دهی مانند رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) و اسپری، روش مطلوب‌تری به‌شمار می‌رود [۵]. به‌طور کلی، نیکل می‌تواند از طریق دو نوع الکترولیت سولفات (سولفامات) و حمام نوع وات، که حاوی سولفات نیکل، کلرید نیکل و بوریک اسید است، رسوب‌گذاری شود. حمام الکترولیت، افزون بر این‌که حاوی یون‌های فلزی است، حاوی عوامل افزودنی دیگری است که در حین آبکاری می‌توانند به محلول افزوده شوند [۶]. گزارش‌های متعددی در خصوص پوشش نیکل رسوب‌گذاری شده به روش آبکاری الکتریکی در سطح فولاد وجود دارد و این پوشش، کاربرد گسترده‌ای در محافظت فلز در برابر خوردگی دارد [۷]. گلدنسکی^۱ و همکاران [۸] مطالعاتی انجام دادند که نشان داد افزودن کبالت به نیکل، طی فرایند آبکاری الکتریکی، باعث افزایش استحکام، خواص مغناطیسی، سختی، چسبندگی، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر سایش و خوردگی می‌شود. به همین دلیل، پوشش‌های نیکل - کبالت جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت هستند [۹-۱۱]. به‌منظور بهبود و ارتقای خواص فوق می‌توان با افزودن نانوذرات در پوشش‌های فلزی خالص و آلیاژی، پوشش‌های کامپوزیتی ایجاد کرد [۱۲-۱۷].

کامپوزیت‌های زمینه‌فلزی تولیدشده به روش آبکاری الکتریکی می‌توانند با رسوب‌گذاری هم‌زمان ذرات ریزسرامیکی یا پلیمری درون زمینه فلزی، توسط حمام الکترولیت تهیه شوند [۱۸]. توزیع یکنواخت و مقادیر بهینه ذرات شرکت‌کننده در زمینه برای بهبود خواص پوشش ضروری است. افزودن ذرات فاز دوم با اندازه و غلظت‌های مختلف می‌تواند در خواص نهایی پوشش تأثیر بگذارد [۱۹].

کشف نانومواد کربنی، به دلیل کارایی و ویژگی‌های مناسبی که در زمینه‌های گوناگون داشتند، توجه بسیاری را به خود جلب کرد. از انواع آلوتروپ‌های کربن می‌توان به نانولوله‌های کربنی [۲۰]، گرافیت [۲۱] و گرافن [۲۲] اشاره کرد. در سال ۲۰۰۴، گرافن از لایه‌برداری گرافیت به‌دست آمد. گرافن، لایه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن است و از قدرتمندترین

⁵ Reverse Pulse Current (RPC)

⁶ Liu

⁷ Kumar

¹ Golodnitsky

² Metal Matrix Composite (MMC)

³ Direct Current (DC)

⁴ Pulse Current (PC)

داده شده است. نمک‌های فلزی، به نسبت معین (جدول ۱)، به آب مقطر اضافه شدند و توسط همزن مغناطیسی، در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه، مخلوط شدند. از یک ورق نیکل با خلوص ۹۹/۹ درصد و ابعاد $3 \times 30 \times 50$ میلی‌متر، به‌عنوان آند و یک فولاد کم‌کربن با سطح مقطع 1×1 سانتی‌متر مربع، به‌عنوان کاتد (زیرلایه) استفاده شد. همچنین، از پودر گرافن، با متوسط قطر ۲ میکرون و سطح ویژه $750 \text{ m}^2/\text{g}$ (XG sciences, grade C)، به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده شد.

برای آماده‌سازی زیرلایه، ابتدا نمونه مورد نظر، با استفاده از کاغذ سنباده، تا شماره ۵۰۰۰ سنباده‌زنی شد. به مدت ۵ دقیقه، برای تمیزکاری سطح، داخل استون تحت اولتراسونیک قرار گرفت و سپس زیرلایه، به‌منظور چربی‌زدایی، توسط محلول $\text{NaOH } 30\text{g/L}$ ، $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 50 \text{g/L}$ ، $\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O } 50\text{g/L}$ ، پس از افزودن گرافن درون حمام، محلول الکترولیت، به‌منظور توزیع یکنواخت و جلوگیری از کلوخه‌شدن گرافن، به مدت یک ساعت، تحت اولتراسونیک قرار گرفت. سپس، نمونه درون محلول الکترولیت قرار داده شد و جریان‌دهی به روش پالسی معکوس (PRC)، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $\text{pH} = 3.5$ ، با دانسیته جریان $7/5 \text{ A/dm}^2$ ، به مدت ۲۰ دقیقه، روی اجاق بشقابی^۱ با سرعت ۴۰۰ rpm انجام شد.

جدول ۱. ترکیب حمام آبکاری کامپوزیت Ni-Co/Gr

Composition	Content (g/L)	شرکت سازنده
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۳۰۰	Merck, Germany
$\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۴۰	Merck, Germany
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۳۰	Merck, Germany
H_3BO_3	۴۰	LOBA Chemie, India
SDS	۰/۵	LOBA Chemie, India
Saccharin	۱	LOBA Chemie, India
Graphene	۰/۰۵	XGSciences, USA

برای آنالیز ریزساختاری، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (VEGA XMU-TESCAN, FESEM)، برای آزمون AFM، از میکروسکوپ نیروی اتمی^۳ (ICON, Bruker, AFM) و برای آنالیز فازی و بررسی بافت پوشش، از پراش پرتو ایکس^۴ (D8 advanced Bruker) استفاده شد. برای آنالیز رفتار خوردگی، از دستگاه پتانسیواستات-گالوانو استات-امپدانس آنالایزر^۵ (VSP300 Potentiostat-Galvanostat) استفاده شد. برای اندازه‌گیری میزان سختی از دستگاه Olympus

میکروسختی‌سنج (micro-hardness tester FM-700)، تحت بار ۵۰ گرم و به روش سختی‌سنجی ویکرز^۶ استفاده شد. برای محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه، از معادله شرر به‌صورت رابطه (۱) و (۲) استفاده شد [۲۷].

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \beta \cos(\theta_B) / 4 \sin(\theta_B) \quad (2)$$

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

⁵ Potentiostat-Galvanostat-Impedance Analyzer

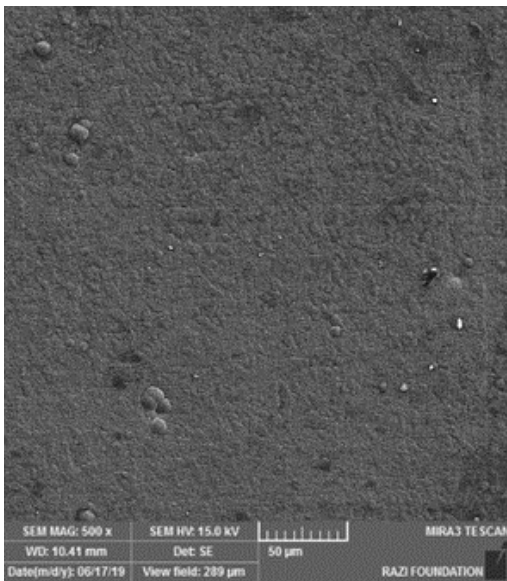
⁶ Vickers Hardness

¹ Hotplate

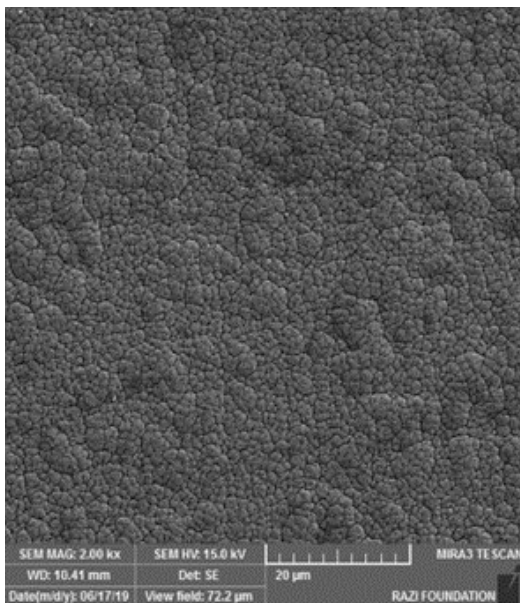
² Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

³ Atomic Force Microscope (AFM)

در مرحله اول، ذرات به صورت سست روی سطح کاتد جذب می شوند که مقدار ذرات جذب شده در پوشش، متناسب با غلظت ذرات در محلول است. در مرحله دوم، ذرات به صورت برگشت ناپذیر جذب می شوند. گزارش ها نشان می دهد که جذب نانوذرات روی سطح کاتد، پلاریزاسیون کاتدی را افزایش می دهد و همزمان از رشد بلورهای فلزی نیکل - کبالت، جلوگیری می کند [۲۹]. در نهایت، پوشش، روی فولاد تشکیل می شود.



(الف)



(ب)

در این رابطه، D ، اندازه دانه، λ طول موج پرتو ایکس ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$)، K ، ثابت شرر ($k=0.9$)، θ ، زاویه پراش، β ، پهنای پیک (FWHM) و ϵ ، میکرو کرنش شبکه را نشان می دهند.

برای تعیین مقادیر نسبی بافت بلورنگاری مرتبط با پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، ضرایب بافت قله های غالب (hkl)، در الگوی XRD، طبق رابطه (۳) محاسبه شد [۲۸].

$$TC(h_i k_i l_i) = \frac{N \times \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}}{\sum_{i=1}^N \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه، $I(hkl)$ ، شدت پراش های نمونه مورد مطالعه (hkl) است، $I_0(hkl)$ استاندارد شدت پراش نمونه پودری نیکل و n ، تعداد بازتاب های استفاده شده در محاسبات را نشان می دهند.

۳- نتایج و بحث

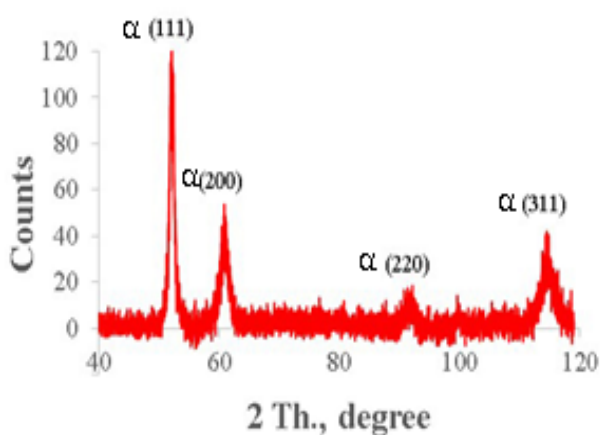
۳-۱- آنالیز ریزساختار

در شکل ۱ (الف-ج)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن در سه بزرگنمایی مختلف، به منظور مشاهده و بررسی منافذ سطحی پوشش، نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد پوشش تشکیل شده از آلیاژ نیکل - کبالت، از نظر ریخت شناسی، دارای سطحی یکنواخت است و همان طور که در تصویر شکل ۱ (د) مشخص شده، ذرات تقویت کننده گرافن در بافت زمینه پوشش جایگذاری شده اند. تصویر شکل ۱ (د)، حضور ورقه های گرافن را در زمینه نیکل - کبالت تصدیق می کند. شکل ۲، آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (EDX) و ترکیب شیمیایی پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن را نشان می دهد. مشاهده می شود که عناصر نیکل، کبالت و کربن در ترکیب شیمیایی پوشش حضور دارند. گوگلیلمی^۲ و همکاران [۳۰]، درباره آبکاری به روش سنتی، بیان کردند که ذرات معلق در حمام الکترولیت، درون پوشش کامپوزیت، در دو مرحله رسوب گذاری می شوند.

² Guglielmi

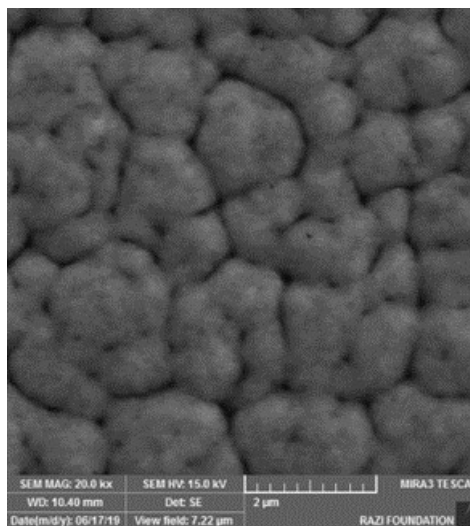
¹ Energy Dispersive X-Ray (EDX)

در شکل ۳، آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن تحت جریان‌دهی PRC ارائه شده است. قله‌های پراش XRD در 2θ برابر 52.1° ، 60.0° ، 91.7° و 123.1° ، به ترتیب، مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است. محلول جامد سنتز شده دارای ساختار تک‌فاز α با ساختار بلوری^۱ (FCC) است (JCPDS 96-901-2965). به دلیل مقدار کم گرافن افزوده شده در حمام (۰/۰۵ گرم بر لیتر) و پخش مناسب صفحات گرافنی، قله مربوط به گرافن در طرح XRD مشاهده نمی‌شود [۳۱ و ۳۲].

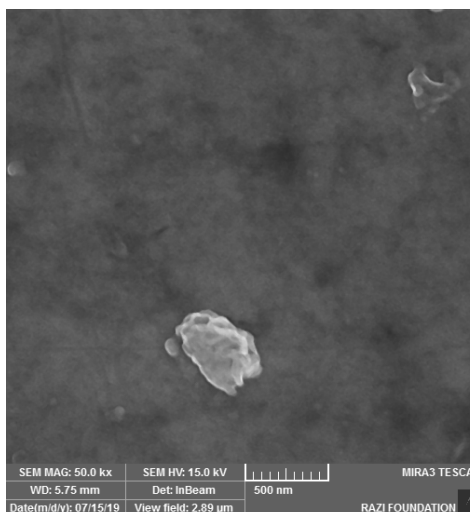


شکل ۳. الگوی XRD پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

در جدول ۲، اندازه دانه و میکروکرنش شبکه نشان داده شده‌اند. میکروکرنش شبکه می‌تواند در پهنای قله تأثیر بگذارد. اندازه دانه پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، ۷ نانومتر به دست آمد که پوششی با ساختار بسیار ریزدانه را نشان می‌دهد. مطالعاتی مشابه در این خصوص انجام شده که نشان می‌دهند افزودن ساخارین در حمام الکترولیت، اندازه دانه رسوب نیکل - کبالت را کاهش می‌دهد [۳۳]. بخشی از این اندازه ریزدانه به دلیل حضور ساخارین در ترکیب حمام است [۳۴]. سختی نمونه فولاد، با ایجاد پوشش نانوکامپوزیت، از ۲۲۰ HV به ۴۹۶ HV افزایش یافته است. ضریب بافت پوشش کامپوزیت تحت جریان پالسی معکوس (PRC) محاسبه شده است (جدول ۳). با توجه به آنالیز XRD، قله تیز، مربوط به صفحه (۱۱۱) است. با توجه به جدول ۳، مشخص است جهت‌گیری مرجح در صفحات (۱۱۱) و (۳۱۱) ایجاد شده است.



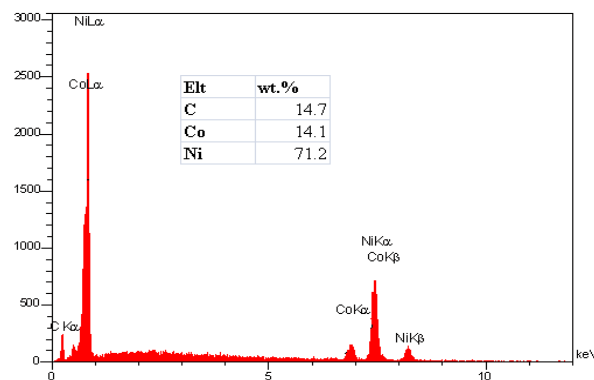
(ج)



(د)

شکل ۱. (الف-ج): تصاویر SEM پوشش کامپوزیت

نیکل - کبالت/گرافن در سه بزرگ‌نمایی مختلف و (د) تصویر SEM با بزرگ‌نمایی بالا از ورقه‌های گرافن در سطح پوشش



شکل ۲. آنالیز EDX و میزان اجزای موجود در پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

^۱ Face-Centered Cubic (FCC)

در شکل ۴، توپوگرافی و زبری سطح پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr تهیه شده به روش PRC در ابعاد $50 \times 50 \mu m$ نشان داده شده است. آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی^۱ (AFM) از سه نقطه از سطح نمونه، به صورت تصادفی، انجام شد. مقادیر متوسط زبری در جدول ۴ ارائه شده است. این نمونه، از نظر زبری میانگین^۲ (Ra) و ریشه دوم میانگین حسابی توان های دوم همه مقادیر ممکن یک تابع^۳ (RMS)، دارای زبری حدود ۵۴ نانومتر است که مقادیر زبری پایین را نشان می دهد؛ یعنی سطح نسبتاً صاف و هموار است. زبری پایین در AFM، به معنای کاهش عیوبی مانند ریز ترک ها و حفره ها است. بنابراین، زبری پایین میزان مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می دهد [۳۵].

۳-۲- رفتار خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی

در شکل ۵، منحنی پتانسیودینامیک پلاریزاسیون نمونه های فولاد بدون پوشش و با پوشش در محلول ۳/۵ درصد NaCl نشان داده شده است. داده های خوردگی پتانسیل خوردگی (Ecorr)، دانسیته جریان خوردگی (icorr)، نرخ خوردگی و مقاومت به پلاریزاسیون از نمودارهای پلاریزاسیون توسط نرم افزار نوا استخراج و در جدول ۵ ذکر شده است. مشاهده می شود که نمونه فولادی پوشش داده شده، در مقایسه با فولاد بدون پوشش، پتانسیل خوردگی بسیار نوبل تر (نجیب تری) دارد و همچنین، دانسیته جریان خوردگی پوشش نیز از $10^{-5} \times 2/1$ به $10^{-6} \times 1/12$ کاهش یافته است. کاهش دانسیته جریان خوردگی، به معنای افزایش مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به فولاد است [۳۶]. همچنین، نرخ خوردگی از $0/611$ به $0/0029$ میلی متر بر سال کاهش یافته است که مقدار بسیار قابل توجهی است. یعنی پوشش تشکیل شده روی فولاد، به عنوان لایه ای محافظ، از واکنش و تماس سطح زیر لایه با محیط خوردنده جلوگیری می کند یا به عبارتی، در برابر محیط خوردنده و سطح فلز مانند سد عمل می کند. نتایج نشان می دهد استفاده از پوشش نانوکامپوزیت نیکل - کبالت / گرافن، مقاومت در برابر پلاریزاسیون فولاد را به طور چشمگیری افزایش داده است.

جدول ۲. ویژگی های ریزساختاری پوشش نیکل - کبالت

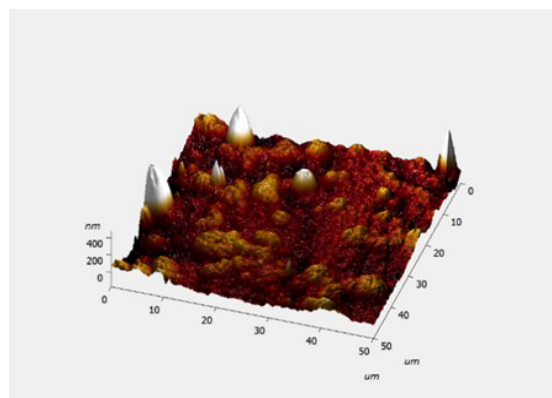
فازها	میکرو کرنش شبکه (%)	اندازه دانه (نانومتر)	-
α	۰/۷۸	۷	پوشش

جدول ۳. ضریب بافت پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت / گرافن

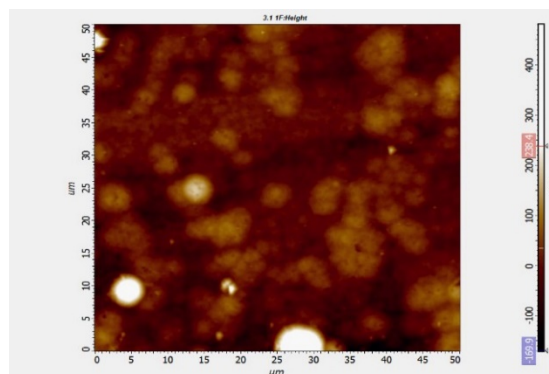
-	صفحات بلوری			
	۱۱۱	۲۰۰	۲۲۰	۳۱۱
پوشش	۱/۱۶	۰/۹۹	۰/۳۸	۱/۳۷

جدول ۴. اعداد زبری پوشش نیکل - کبالت / گرافن

-	Ra (nm)	RMS (nm)
پوشش	۵۴	۷۷



(الف)



(ب)

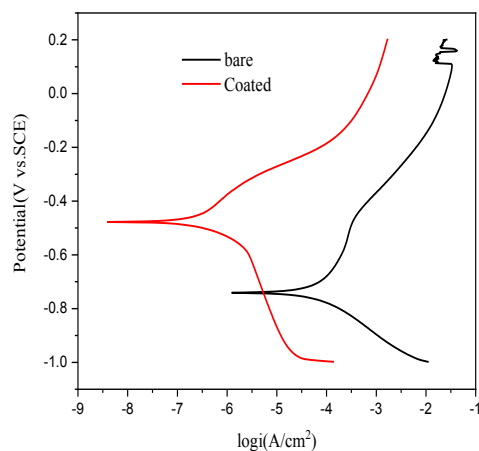
شکل ۴. تصاویر AFM (الف) سه بعدی و (ب) دوبعدی از سطح پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت / گرافن

³ Root Mean Square (RMS)

¹ Atomic Force Microscopy (AFM)

² Roughness Average (Ra)

در این رابطه، k ، ثابت است (3270 mol/A) و M و n و ρ ، به ترتیب، جرم مولی، تعداد شارژ و دانسیته زیرلایه هستند.



شکل ۵. منحنی های پتانسیودینامیک پلاریزاسیون فولاد بدون

پوشش دهی و با پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن

خوردگی در طی دو سازوکار رخ می دهد. اول این که نانوذرات به صورت حامل های فیزیکی خنثی عمل می کنند و عیوب خوردگی را می پوشانند و در نتیجه، مقاومت به خوردگی نیز بهبود می یابد. دوم این که توزیع نانوذرات در لایه های نیکل، میکروسول ها بسیاری را تشکیل می دهند، به طوری که نانوذرات به صورت آند و نیکل به صورت کاتد عمل می کند و در نتیجه، پلاریزاسیون آندی را تسهیل می کنند. بنابراین، حضور نانوذرات گرافن، مانع خوردگی های موضعی می شود. پتانسیل خوردگی پارامتری ترمودینامیکی است، در حالی که جریان خوردگی پارامتری سینتیکی^۱ است [۳۷]. بر اساس رابطه (۴)، با استفاده از جریان خوردگی، نرخ خوردگی را می توان محاسبه کرد [۳۸]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{KM}{n\rho} \times i_{\text{corr}} \quad (4)$$

جدول ۵. داده های خوردگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون

نمونه	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (v)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Steel	$2/1 \times 10^{-5}$	-۰/۷۴	$4/3 \times 10^{-2}$	$1/48 \times 10^3$
Coating	$1/12 \times 10^{-6}$	-۰/۴۷	$2/9 \times 10^{-3}$	$2/6250 \times 10^4$

خازن و R_{ct} ، مقاومت انتقال بار را نشان می دهند. پارامترهای خوردگی، توسط نرم افزار $ZView$ ، از منحنی های نایکوئیست استخراج شده و در جدول ۶ فهرست شده اند. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می تواند میزان خوردگی الکتروشیمیایی را نشان دهد. مقدار R_s (مقاومت محلول)، برای هر دو نمونه، تقریباً یکسان است، چون آزمون در یک محلول انجام شده است. هرچه مقاومت انتقال بار (R_{ct}) کمتر باشد، نرخ خوردگی بیشتر خواهد بود [۳۹]. مقدار R_{ct} نمونه پوشش داده شده، از $1763 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ به $2830 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ افزایش یافته است. این مسئله نشان می دهد مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده بیشتر از فولاد بدون پوشش است. در شکل ۷، این پدیده، با منحنی $\log Z$ و بر حسب $\log f$ تأیید شده است. مقدار Z نمونه پوشش دار، در تمامی بسامدها، بیشترین مقدار است. $CPEdl$ ، کاهش چشمگیری، از $10^{-3} \times 1/1$ به $10^{-5} \times 7/06$ ، داشته است. با کاهش $CPEdl$

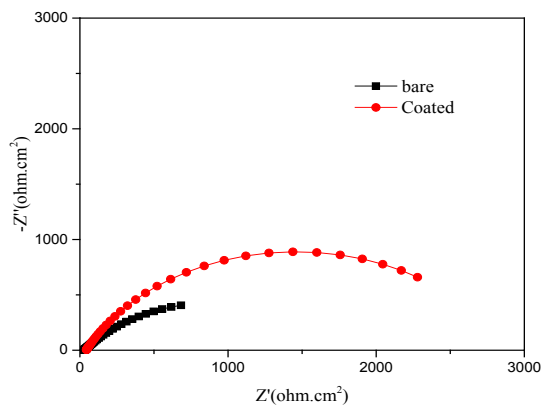
به منظور بررسی بیشتر رفتار خوردگی پوشش، از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲ (EIS) استفاده شد. خواص الکتروشیمیایی نمونه فولادی و نمونه پوشش داده شده، بعد از غوطه وری به مدت یک ساعت درون محلول ۳/۵ درصد NaCl، با نمودارهای نایکوئیست و بُد، تخمین زده شد. در شکل ۶، منحنی های نایکوئیست فولاد و پوشش نشان داده شده است. نمونه پوشش داده شده به صورت قوس نیم دایره است. در شکل ۷، نمودارهای بُد حاصل از داده های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داده شده اند. منحنی های فاز مربوط به هر دو نمونه، نشان دهنده تابع اکسپوننسیال هستند که به معنای وجود ثابتی زمانی در مدار معادل (شکل ۸) است و منحنی نمونه پوشش دار، بلندتر و گسترده تر (حدوداً ۵۵ درجه) از نمونه فولادی است. این مسئله به رفتار خازنی خالص نسبت داده می شود. در شکل ۸، مدار معادل فولاد و پوشش نشان داده شده است. در شکل ۸، R_s ، مقاومت محلول، $CPEdl$ ، ظرفیت دولایه

² Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

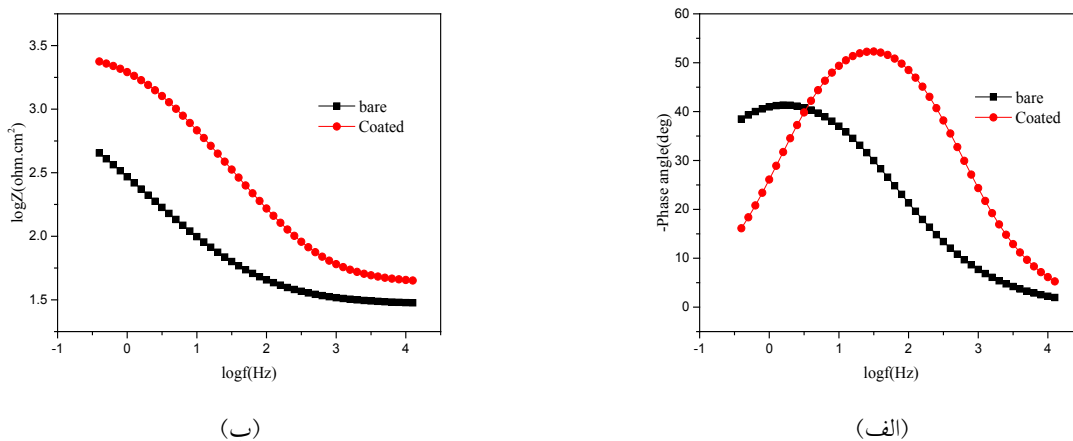
¹ Kinetics

یکنواخت ورقه های گرافن در زمینه نیکل، ریزحفره ها، درزها و شکافها را پر می کند و مقاومت به خوردگی و سختی را بهبود می بخشد.

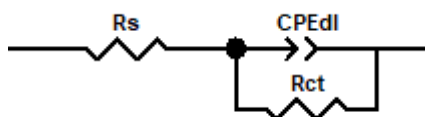
مقاومت به خوردگی افزایش یافته است [۴۰]. نتایج حاصل از EIS، کاملاً با داده های پلاریزاسیون مطابقت دارد. بر این اساس، عبدالجبار^۱ و همکاران [۴۱]، با بررسی ساخت پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت، نتیجه گرفتند که توزیع



شکل ۶. نمودارهای نایکوئیست فولاد بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده



شکل ۷. نمودارهای بُد (Bode) حاصل از داده های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)



شکل ۸. مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای آنالیز داده های EIS

جدول ۶. داده های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

نمونه	Rs (ohm.cm ²)	Rct (ohm.cm ²)	CPEdl
Steel	۳۰/۱۶	۱۷۶۳	$۱/۱ \times ۱۰^{-۳}$
Coating	۴۲/۶۸	۲۸۳۰	$۷/۰۶ \times ۱۰^{-۵}$

^۱ Abdul Jabbar

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr، روی زیرلایه فولاد کربنی، به روش الکتروپوزیشن^۱، تحت جریان پالسی معکوس، با استفاده از محلول آبکاری وات با موفقیت اعمال شد. ریزساختار پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش پرتو ایکس و مقاومت به خوردگی آن توسط آزمون‌های تافل و امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج حاصل به شرح زیر است:

۱- پوشش تشکیل شده از آلیاژ Ni-Co، از نظر ریخت‌شناسی، دارای سطحی صاف و هموار و حاوی حدود ۲۶ درصد وزنی کبالت است، به طوری که ذرات تقویت کننده گرافن در زمینه پوشش جایگذاری شده‌اند.

۲- متوسط اندازه دانه‌های پوشش کامپوزیت نیکل - کبالت/گرافن، حدوداً ۷ نانومتر است که نشان می‌دهد این پوشش، ساختار بسیار ریزدانه‌ای دارد.

۳- سختی نمونه، با ایجاد پوشش نانوکامپوزیت، از ۲۲۰ Hv (سختی فولاد) به ۴۹۶ Hv، افزایش یافت.

۴- مقاومت به خوردگی نمونه فولادی، با اعمال پوشش نانوکامپوزیت Ni-Co/Gr، به شدت افزایش یافت. در اثر اعمال این پوشش، نرخ خوردگی از $6/11 \times 10^{-1}$ به $2/9 \times 10^{-3}$ میلی‌متر بر سال کاهش یافت.

۵- سپاسگزاری

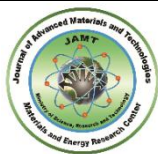
بدین وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه مراغه تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., Daud, A. R., Kamarudin, S. K., "On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 2, (2010), 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.009>
2. Venkatesha, T. V., Chandrappa, K. G., "Effect of surfactants on co-deposition of B 4C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. (8-9), (2012), 2249-2257. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.075>
3. Wang, Y., Wang, W., Ding, X., Yu, D., "Multilayer-structured Ni-Co-Fe-P/polyaniline/polyimide composite fabric for robust electromagnetic shielding with low reflection characteristic",
4. Bakhit, B., Akbari, A., "Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings: Electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 10, No. 2, (2013), 285-295. <https://doi.org/10.1007/s11998-012-9437-3>
5. Karimzadeh, A., Aliofkhaezai, M., Walsh, F. C., "A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications", *Surface and Coatings Technoogy*, Vol. 372, (2019), 463-498. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.079>
6. Raja, M., Ramesh Babu, G. N. K., Maharaja, J., Sekar, R., "Electrodeposition and characterisation of Ni-TiC nanocomposite using Watts bath", *Surface Engineering*, Vol. 30, No. 10, (2014), 697-701. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000265>
7. Qin, L. Y., Lian, J. S., Jiang, Q., "Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni", *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, Vol. 20, No. 1, (2010), 82-89. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60101-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60101-1)
8. Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Ulus, A., "The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 17, (2002), 2707-2714. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00135-4)
9. Wang, Y., Tay, S. L., Wei, S., Xiong, C., Gao, W., Shakoor, R. A., Kahraman, R., "Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel", *Jouranal of Alloys Compounds*, Vol. 649, (2015), 222-228. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.147>
10. Lupi, C., Dell'Era, A., Pasquali, M., Imperatori, P., "Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni-Co alloy coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 23-24, (2011), 5394-5399. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.002>
11. Sheng, M., Lv, C., Hong, L., Shao, M., Wan, K., Lv, F., "The influence of ultrasonic frequency on the properties of Ni-Co coatings prepared by ultrasound-assisted electrodeposition", *Acta Metallurgica Sinica. (English Lett.)*, Vol. 26, No. 6, (2013), 735-741. <https://doi.org/10.1007/s40195-013-0162-4>
12. Xu, M., Zhu, S., Ding, H., Qi, X., "Influence of electric contact strengthening on the microstructure and properties of electro brush plating Ni-P/nano-WC composite coatings", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 62, (2017), 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.10.017>
13. Li, H., He, Y., He, T., Qing, D., Luo, F., Fan, Y., Chen, X., "Ni-W/BN(h) electrodeposited nanocomposite coating with functionally graded microstructure", *Jouranal of Alloys Compounds*, Vol. 704, (2017), 32-43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.037>
14. Özkan, S., Hapçı, G., Orhan, G., Kazmanlı, K., "Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 232, (2013), 734-741. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.089.15>
15. Wang, Y., Shen, L., Qiu, M., Tian, Z., Liu, X., Zhuo, W., "Jet electrodeposition of Ni-SiO₂ nanocomposite coatings with online friction and its performance", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, No. 10, (2016), D579-D584. <https://doi.org/10.1149/2.0241610jes>
16. Akbarpour, M. R., Leisi Azar, F., Alipour, S., "Fabrication of nanostructured Cu matrix nanocomposites by high energy mechanical milling and spark plasma sintering", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 1, No. 3, (2015), 39-43.
17. Alizadeh, M., Soltani, M., Kazemzadeh, A., Faeghinia, A., Ebadzadeh, T., "Investigation of addition of CNT and sintering process on microstructure and mechanical properties of Al-Si₃N₄-CNT nano composite", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 39-48. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.99427>
18. Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M. J., Kot, M., "Ni-W/ZrO₂ nanocomposites obtained by ultrasonic DC

¹ Electrode Position

31. Algul, H., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Çetinkaya, T., Akbulut, H., Alp, A., "The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel-graphene nanocomposites", *Applied Surface Science*, Vol. 359, (2015), 340-348. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.139>
32. Zhang, H., Zhang, N., Fang, F., "Fabrication of high-performance nickel/graphene oxide composite coatings using ultrasonic-assisted electrodeposition", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 62, (2020), 104858. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104858>
33. Zhang, H., Zhang, N., Fang, F., "Synergistic effect of surfactant and saccharin on dispersion and crystal refinement for electrodeposition of nanocrystalline nickel/graphene oxide composite", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 402, (2020), 126292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126292>
34. Góral, A., "Nanoscale structural defects in electrodeposited Ni/Al₂O₃ composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 319, (2017), 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.061>
35. Li, R., Hou, Y., Dong, Q., Su, P., Ju, P., Liang, J., "Wear and corrosion resistance of Co-P coatings: The effects of current modes", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 8, No. 2, (2018), 895-903. <https://doi.org/10.1039/c7ra10830c>
36. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., Arenas, M. A., "Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 276, (2015), 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.010>
37. Wang, W., Yuan, T., Li, R., Zhu, X., Li, H., Lin, W., Zheng, D., "Electrochemical corrosion behaviors of Pb-Ag anodes by electric current pulse assisted casting", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 847, No. 4, (2019), 113250. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113250>
38. Xu, H., Zang, J., Yuan, Y., Tian, P., Wang, Y., "In situ preparation of graphene coating bonded to stainless steel substrate via Cr-C bonding for excellent anticorrosion and wear resistant", *Applied Surface Science*, Vol. 492, No. 2, (2019), 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.197>
39. Ranjith, B., Paruthimal Kalaigan, G., "Ni-Co-TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath", *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 1, (2010), 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.029>
40. Imaz, N., Ostra, M., Vidal, M., Díez, J. A., Sarret, M., García-Lecina, E., "Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution", *Corrosion Science*, Vol. 78, (2014), 251-259. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.005>
41. Jabbar, A., Yasin, G., Khan, W. Q., Anwar, M. Y., Korai, R. M., Nizam, M. N., Muhyodin, G., "Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 7, No. 49, (2017), 31100-31109. <https://doi.org/10.1039/c6ra28755g>
19. Mahidashti, Z., Aliofkhaezrai, M., Lotfi, N., "Review of nickel-based electrodeposited tribo-coatings", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 71, No. 2, (2018), 257-295. <https://doi.org/10.1007/s12666-017-1175-x>
20. Akhtar, M. S., An, Z., Toda, M., Ono, T., "Electrodeposition and characterization of nickel-carbon nanotube composite thin films with high carbon nanotube content", *Proceedings of 2016 IEEE. 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, Sendai, Japan, (2016), 904-906. <https://doi.org/10.1109/NANO.2016.7751464>
21. Lapinski, J., Pletcher, D., Walsh, F. C., "The electrodeposition of nickel-graphite composite layers", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 21-22, (2011), 5205-5209. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.030>
22. Liu, T., Shao, G., Ji, M., "Electrodeposition of Ni(OH)₂/Ni/graphene composites under supergravity field for supercapacitor application", *Materials Letters*, Vol. 122, (2014), 273-276. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.035>
23. Chen, L., Tang, Y., Wang, K., Liu, C., Luo, S., "Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application", *Electrochemistry Communications*, Vol. 13, No. 2, (2011), 133-137. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.033>
24. Borkar, T., Harimkar, S., "Microstructure and wear behaviour of pulse electrodeposited Ni-CNT composite coatings", *Surface Engineering*, Vol. 27, No. 7, (2011), 524-530. <https://doi.org/10.1179/1743294410Y.0000000001>
25. Liu, C., Su, F., Liang, J., "Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance", *Applied Surface Science*, Vol. 351, (2015), 889-896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.018>
26. Kumar, C. M. P., Venkatesha, T. V., Shabadi, R., "Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 4, (2013), 1477-1483. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.064>
27. Borkar, T., Harimkar, S. P., "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 17-18, (2011), 4124-4134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.057>
28. Bahrami, F., Amini, R., Taghvaei, A. H., "Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni-based nanocomposite coatings reinforced with Ni₆₀Cr₁₀Ta₁₀P₁₆B₄ metallic glass particles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 714, (2017), 530-536. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.069>
29. Hefhawy, A., Elkhoshkhany, N., Essam, A., "Ni-TiN and Ni-Co-TiN composite coatings for corrosion protection: fabrication and electrochemical characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 735, (2018), 600-606. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.169>
30. Guglielmi, N., "Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 119, No. 8, (1971), 1009-1012.



E-Design and Fabrication of 3D-Printed Polycaprolactone/Poly Lactic-co-Glycolic Acid Hybrid Scaffold Containing Alginate Nanoparticles for Cartilage Tissue Engineering Applications

Babak Pourmollaabbassi ¹, Hamid Mahdavi ^{2*}, Shahrokh Shojaee ³, Hossien Salehi Rozveh ⁴, Ali Valiani ⁴

¹ Ph. D. Student, Department of Biomedical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, P. O. Box:13185/768, Tehran, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Novel Drug Delivery Systems, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Biomedical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, P. O. Box:13185/768, Tehran, Tehran, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Anatomical and Molecular Biology Sciences, School of Medicine, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Isfahan, Iran

*Corresponding Author's Email: h.mahdavi@ippi.ac.ir (H. Mahdavi)

Paper History:

Received: 2021-12-29

Revised in revised form: 2022-02-06

Scientific Accepted: 2022-03-05

Keywords:

3D Printing,
Alginate,
Polycaprolactone,
Polylactic Acid,
Tissue Engineering

Abstract The most important strategy in tissue engineering is the relationship between the three components of biomaterials, living cells, and biologically active molecules suitable for tissue regeneration. To be clinically effective, these environments must replicate, as closely as possible, the main characteristics of the native Extracellular Matrix (ECM) on a cellular scale. Tissue engineering is generally employed to create hybrid scaffolding to support cartilage tissue regeneration using fabrication 3D printing techniques. The current study designed a three-dimensional scaffold using FDA-approved Polycaprolactone/Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PCL/PLGA) polymers. Then, 40 and 45 (w/w) alginate nanoparticles were added to the bio-ink to improve the printability, mechanical properties, and biocompatibility of the scaffolds. Finally, 3D-printed scaffolds were evaluated using mechanical properties, surface hydrophilicity, water absorption, biodegradability, surface morphology, and cell viability. The results showed that increasing the percentage of alginate nanoparticles in the bio-ink would increase the percentage of porosity, surface hydrophilicity, mechanical properties, cell viability, and printability. In addition, water absorption and compression modules of PCL/PLGA 3D-printed scaffolds containing 45 % alginate were optimized, compared to those of other groups, hence used as bio-ink in 3D printing of scaffolds in tissue engineering defects.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.321697.1206>

URL: https://www.jamt.ir/article_167936.html

1. INTRODUCTION

During the past two decades, different techniques in tissue engineering such as extracting cells from new cell sources, synthesis of advanced biomaterials and biocopying, and discovery of new drugs and medical development in the field of biological structural constructions led to the discovery of new treatment solutions in order to repair and regenerate the damaged tissue [1-2]. According to the conducted studies, not only can chondrocytes maintain their phenotype after seeding on 3D-printed scaffolds, but they significantly enhance articular cartilage regeneration [3]. In tissue engineering, additive manufacturing techniques were used to achieve structures with open and regular porosity, high structural complexity, and flexible designs [4-5].

In this research, for the first time, composite bio-ink based on synthetic polymer materials PCL, PLGA, and natural polymer of alginate nanoparticles were used for extrusion-based 3D printing in order to obtain optimal properties for 3D-printed scaffolds.

2. MATERIALS AND METHODS

To prepare and optimize the bio-inks that are suitable for 3D printing scaffolds, PCL was dissolved in three ml of chloroform and mixed using a magnetic stirrer for an hour. PLGA was added to the solution and mixed for two hours at 35 °C to obtain a homogeneous polymer solution. Alginate nanoparticles with the weight percentages of 40 % and 45 % (w/w) were added as fillers to the base polymer composition. Specifications of the 3D-printed scaffolds are as follows: side length = 20 mm (12 strands, distance between strands 1 mm) and total height = 5 mm (25 layers, 300 μm/layer). Different inks were ejected through a nozzle with an inner diameter of 420 μm. The movement speed of the nozzle head and the dose speed of the ink output were 1.85 mms⁻¹ and 0.0099 mms⁻¹, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 depicts the SEM images of chondrocytes attached to the 3D printed scaffolds on Day 7 of cell study. Chondrocytes adhere well to the surface of

Please cite this article as: Pourmollaabbassi, B., Mahdavi, H., Shojaee, Sh., Salehi Rozveh, H., Valiani, A., "E-Design and fabrication of 3D-printed polycaprolactone/poly lactic-co-glycolic acid hybrid scaffold containing alginate nanoparticles for cartilage tissue engineering applications", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 57-74. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.321697.1206>).



PPA40 and PPA45 scaffolds and formed elongated cell pike. However, the cell adhesion to the surface of the scaffold containing 45 % alginate nanoparticles significantly increased, compared to the scaffolds containing 40 % alginate nanoparticles. The adhesion and elongation of chondrocytes during the cell culture study confirm the optimal porosity percentage and appropriate distance between the filament size and mesh network which allows the cells to bridge the filament, considering that large mesh spacing and size negatively

affect the cell growth [6]. According to the results obtained from the morphological view of chondrocytes, this level of cell attachment can be attributed to the appropriate level of hydrophilicity of the scaffolds which leads to the interaction between the scaffold and cell surface and creates suitable conditions for the formation of receptors due to the presence of hydrophilic functional groups. The cell surface is 3D printed in the direction of connecting chondrocyte cells to the surface of scaffolds [6].

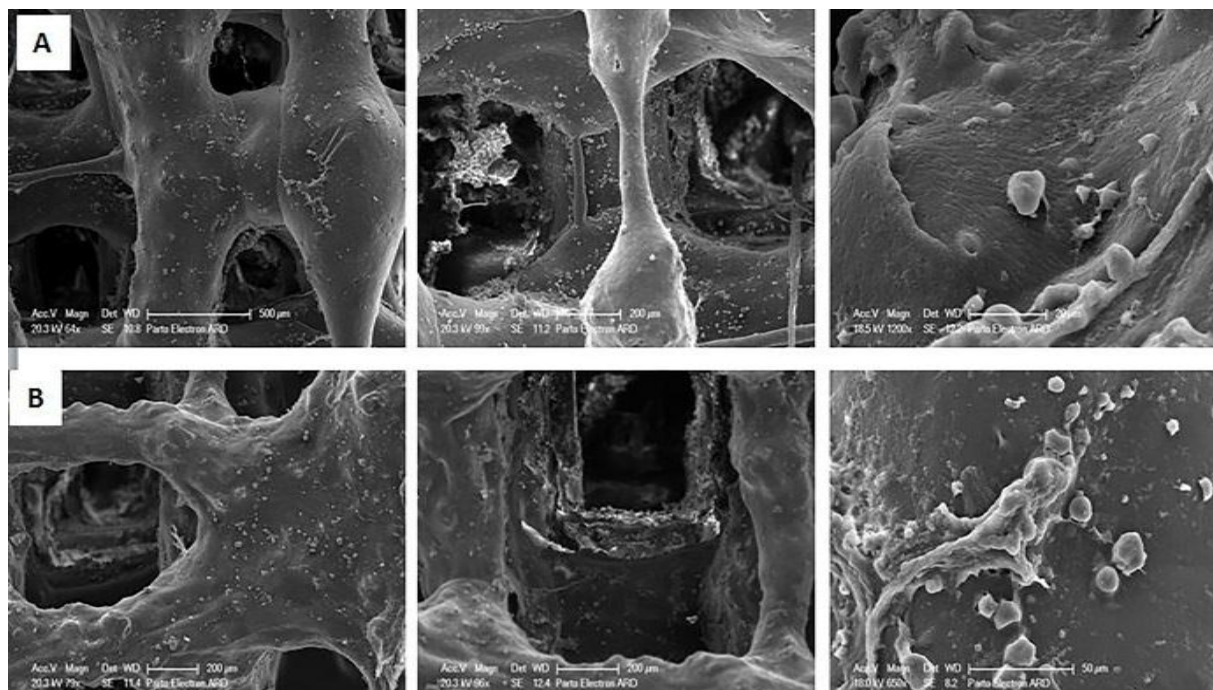


Figure 1. SEM images of the adhesion and morphology of chondrocytes on 3D printed scaffolds: (a) image of scaffold surface containing 40 % alginate nanoparticles, and (b) image of scaffold surface containing 45 % alginate nanoparticles

4. CONCLUSION

Fabrication of PCL/PLGA scaffolds containing 45 % alginate shows the optimal water absorption and compression modules that can be used as a bio-ink in the 3D printing of scaffolds in tissue engineering defects. According to the findings, increasing the percentage of alginate nanoparticles in the bio-ink would in turn increase the percentage of porosity, surface hydrophilicity, mechanical properties, cell viability, and printability.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Dr. Mohsen Satash Mehr, a member of the Faculty of New Technologies in Medicine, Isfahan University of Medical Sciences for their sincere efforts to provide equipment for the advancement of this research work.

REFERENCES

1. Melchels, F. P. W., Domingos, M. A. N., Klein, T. J., Malda, J., Bartolo, P. J., Huttmacher, D. W., "Additive manufacturing of tissues and organs", *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, No. 8,

(2012), 1079-1104.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.11.007>

2. Ranga, A., Lutolf, M. P., "High-throughput approaches for the analysis of extrinsic regulators of stem cell fate", *Current Opinion in Cell Biology*, Vol. 24, No. 2, (2012), 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.ceb.2012.01.006>
3. Conoscenti, G., Schneider, T., Staelzel, K., Pavia, F. C., Brucato, V., Goegele, C., La Carrubba, V., Schulze-Tanzil, G., "PLLA scaffolds produced by thermally induced phase separation (TIPS) allow human chondrocyte growth and extracellular matrix formation dependent on pore size", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 80, (2017), 449-459. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.011>
4. Setayeshmehr, M., Esfandiari, E., Hashemibeni, B., Tavakoli, A. H., Rafienia, M., Samadi Kuchaksaraei, A., Moroni, L., Joghataei, M. T., "Chondrogenesis of human adipose-derived mesenchymal stromal cells on the [devalitized costal cartilage matrix/poly (vinyl alcohol)/fibrin] hybrid scaffolds", *European Polymer Journal*, Vol. 118, (2019), 528-541. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.044>
5. Chua, C. K., Leong, K. F., An, J., "Introduction to rapid prototyping of biomaterials", *Rapid Prototyping of Biomaterials*, Woodhead Publishing, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102663-2.00001-0>
6. Szymański, T., Mieloch, A. A., Richter, M., Trzeciak, T., Florek, E., Rybka, J. D., Giersig, M., "Utilization of carbon nanotubes in manufacturing of 3D cartilage and bone scaffolds", *Materials*, 2020 Jan;13(18):4039. <https://doi.org/10.3390/ma13184039>



مقاله کامل پژوهشی

طراحی و ساخت داربست هیبرید چاپ سه بعدی

پلی کاپرولاکتون/پلی لاکتیک - کو - گلیکولیک اسید حاوی نانوذرات آلژینات به منظور
به کارگیری در مهندسی بافت غضروف

بابک پورملاعباسی^۱، حمید مهدوی^{۲*}، شاهرخ شجاعی^۳، حسین صالحی رزوه^۴، علی والیانی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی پزشکی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران

^۲ استادیار، گروه سامانه‌های نوین دارورسانی، پژوهشگاه بسپار و پتروشیمی ایران، تهران، تهران، ایران

^۳ استادیار، گروه مهندسی پزشکی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران

^۴ دانشیار، گروه علوم تشریحی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده مهم‌ترین راهبرد در مهندسی بافت، ارتباط بین سه جزء زیست‌ماده، یاخته‌های زنده و مولکول‌های فعال

زیستی به منظور ساخت محیط‌های نسخه‌برداری شده از شرایط بافت آسیب‌دیده و سپس ترویج بافت با هدف ترمیم و بازسازی است. برای اثرگذاری بالینی، این محیط‌ها باید تا حد امکان ویژگی‌های اصلی ماتریس خارج یاخته‌ای (ECM) را در مقیاس یاخته‌ای تکرار کنند. مهندسی بافت توانسته است داربست‌های هیبریدی را برای حمایت از بازسازی بافت غضروف با استفاده از روش‌های چاپ سه بعدی طراحی کند. در این مطالعه، داربست‌های سه بعدی با استفاده از پلی کاپرولاکتون/پلی لاکتیک - کو - گلیکولیک اسید (PCL/PLGA) مورد تأیید FDA طراحی شدند. در ادامه، نانوذرات آلژینات با غلظت‌های ۴۰ و ۴۵ (درصدوزنی)، به منظور بهبود چاپ پذیری، خواص مکانیکی و بررسی زیست‌سازگاری داربست‌ها، به جوهر زیستی اضافه شد. در نهایت، داربست‌های چاپ سه بعدی، براساس خواص مکانیکی، میزان آب دوستی سطح، میزان جذب آب، زیست‌تخریب پذیری، ریخت‌شناسی سطوح و میزان مانایی یاخته‌ای ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که افزایش درصد نانوذرات آلژینات در جوهر زیستی سبب افزایش درصد تخلخل‌ها، آب دوستی سطح، افزایش خواص مکانیکی، مانایی یاخته و قابلیت چاپ پذیری می‌شود. همچنین، نتایج نشان داد که جذب آب و مدول فشاری در داربست‌های PCL/PLGA چاپ سه بعدی حاوی ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات، بهینه‌تر از گروه‌های دیگر است و این جوهر زیستی می‌تواند در چاپ سه بعدی داربست‌های به کاررفته برای رفع نواقص مهندسی بافت استفاده شود.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۰/۰۸

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۱/۱۷

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴

کلیدواژه‌ها:

چاپ سه بعدی،

آلژینات،

پلی کاپرولاکتون،

پلی لاکتیک اسید،

مهندسی بافت



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.321697.1206>

URL: https://www.jamt.ir/article_167936.html

۱- مقدمه

داروهای جدید و توسعه در زمینه ساخت‌های سازه‌ای زیستی (سبب شده است راهکارهای درمانی جدیدی برای ترمیم و بازسازی بافت آسیب‌دیده کشف شوند [۱-۲]. راهکارهای درمانی حاضر در زمینه مهندسی بافت^۱ و پزشکی ترمیمی یا

طی دو دهه گذشته، به کارگیری روش‌های گوناگون در حوزه مهندسی بافت (نظیر استخراج یاخته از منابع یاخته‌ای جدید، سنتز زیست‌مواد پیشرفته و نسخه‌برداری زیستی، کشف

^۱ Tissue Engineering

*عهده دار مکاتبات: حمید مهدوی

نشانی: ایران، تهران، تهران، پژوهشگاه بسپار و پتروشیمی ایران، گروه سامانه‌های نوین دارورسانی، تلفن: ۰۲۱-۴۸۶۶۲۵۰۷، دورنگار: -

پیام‌نگار: h.mahdavi@ippi.ac.ir

روی داربست‌های چاپ سه‌بعدی حفظ کنند، می‌توانند بازسازی غضروف مفصلی را نیز میزان چشمگیری افزایش دهند [۱۴]. در مهندسی بافت، از روش‌های ساخت افزایشی برای دستیابی به سازه‌هایی با تخلخل باز و منظم، پیچیدگی ساختاری بالا و طرح‌های انعطاف‌پذیر استفاده می‌شود [۱۵-۱۶]. در سال‌های اخیر، به روش‌های ساخت افزایشی، به‌مثابه یکی از روش‌های ساخت داربست‌ها با پیچیدگی‌های ساختاری سه‌بعدی، در مهندسی بافت توجه شده است. قابلیت کنترل لایه‌های داخلی و خارجی از یک لایه به لایه بعدی، دقت و سرعت بالا در اجرای کار، استفاده از شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای و انعطاف‌پذیری در اجرای شکل‌های داربست‌ها از مهم‌ترین ویژگی‌های چاپ سه‌بعدی شناخته شده است [۱۷-۱۸]. چاپگرهای سه‌بعدی می‌توانند این ساختارهای سه‌بعدی را از طریق کنترل جوهرهای حاوی فلزات، بسپارها، سرامیک‌ها یا چندسازه‌ها^{۱۱} تشکیل دهند [۱۹]. داربست‌های چاپ سه‌بعدی، از طریق کنترل ریخت‌شناسی درشت‌تخلخل^{۱۲}ها، سبب تسریع تبادل مواد مغذی و تأثیر فراوان در رشد و بقای یاخته‌ها می‌شوند [۲۰]. در چاپ سه‌بعدی، تکرارپذیری و بهره‌وری برای کاربردهای مهندسی بافت بسیار حیاتی است، زیرا معمولاً مجموعه‌ای از نمونه‌ها باید با زیست‌سازگاری بالا برای شرایط برون‌تنی^{۱۳} و درون‌تنی^{۱۴} آماده شوند [۲۱]. بر این اساس، چاپ سه‌بعدی برون‌ریزی^{۱۵} روشی است که از طریق آن، جوهرهای زیستی، با اعمال فشار کنترل‌شده بر بستر پایه^{۱۶}، از یک نازل خارج می‌شوند [۲۲]. در چاپ سه‌بعدی برون‌ریزی، باید الیاف سه‌بعدی برای چاپ ارزیابی و بهینه‌سازی شوند تا گرانروی جوهر زیستی و شارش‌شناسی^{۱۷} بسپار (بررسی جریان و تغییر شکل جوهر زیستی تحت تأثیر تنش اعمال‌شده) در جهت چاپ سه‌بعدی با تفکیک‌پذیری بالا امکان‌پذیر شود. همچنین، محلول‌های بسپاری گران‌رو^{۱۸} یا گران‌روی‌کشسانی^{۱۹} دارای دمای عملیاتی‌اند

بازساختی^۱ در سه گروه دسته‌بندی می‌شوند: ۱) درمان بر مبنای یاخته، ۲) درمان با داربست‌های بدون یاخته و ۳) کاشت سازه‌های حاوی یاخته [۳].

مهم‌ترین راهبرد در مهندسی بافت، ارتباط بین سه جزء زیست‌ماده، یاخته‌های زنده و مولکول‌های فعال زیستی به‌منظور ساخت محیط‌های سنتزی و نسخه‌برداری‌شده از شرایط بافت آسیب‌دیده و سپس ترویج بافت با هدف ترمیم و بازسازی است. به‌منظور تأثیرگذاری بالینی، چنین محیط‌هایی باید نزدیک به محیط نسخه‌برداری‌شده از ماتریس خارج یاخته‌ای^۲ (ECM) و در مقیاس‌های یاخته‌ای باشند [۴-۷]. آسیب‌های غضروف مفصلی که از افزایش سن، ضربه، آماس مفصل^۳ و سایر بیماری‌های سوخت‌وسازی^۴ نشأت می‌گیرند، زندگی بیمار را تحت تأثیر قرار می‌دهند. غضروف که بافتی همبند به‌شمار می‌رود، به‌دلیل نداشتن عصب و عروق، به‌راحتی بازسازی نمی‌شود. برای پیشگیری از آسیب‌های غضروف مفصلی و درمان آن‌ها، راهکارهایی مانند ریزشکستگی^۵، مفصل‌سازی^۶، ساپنده، دبریدمان آرتروسکوپی^۷ و روش‌های ترمیمی کاشت یاخته غضروفی خودپیوندینه^۸ پیشنهاد می‌شود [۸-۹]. البته، هریک از راهکارهای درمانی یادشده محدودیت‌هایی دارند، از جمله نقص در ساختار غضروف و ضعیف‌شدن بافت غضروف در طول زمان [۱۰]. برای مثال، پیوند یاخته‌غضروفی^۹، با وجود نتایج مثبت، به اهداکننده نیاز دارد و جراحی از طریق فرایند تهاجمی و آسیب ثانویه، به‌طور کلی آسیب در مقیاس بزرگ، انجام می‌شود [۱۱-۱۲]. در دهه‌های گذشته، مهندسی بافت، از طریق کنترل معماری داربست‌های چاپ سه‌بعدی و با استفاده از یاخته‌های بنیادی میان‌آکنه‌ای^{۱۰} در دسترس، فاکتورهای رشد و ارتباط مناسب بین آن‌ها، راهکارهایی نزدیک به کاربردهای بالینی ارائه کرده است [۱۳]. مطالعات نشان می‌دهند که یاخته‌های غضروفی، نه‌تنها می‌توانند شکل ظاهری خود را پس از کاشت

¹¹ Composite

¹² Macroporous

¹³ In vitro

¹⁴ In vivo

¹⁵ Extrusion

¹⁶ Stage

¹⁷ Rheology

¹⁸ Viscous

¹⁹ Viscoelastic

¹ Regenerative Medicine

² Extraellular Matrix

³ Arthritis

⁴ Metabolic

⁵ Microfracture

⁶ Arthroplasty

⁷ Arthroscopic Debridement

⁸ Autologous

⁹ Chondrocyte

¹⁰ Mesenchymal

فعال به PLGA پاسخ می‌دهند و سطح مواد را تخریب می‌کنند [۴۳-۴۶]. داربست PCL/PLGA^{۱۰} دارای استحکام مکانیکی، پایداری ساختاری و تکثیر یاخته‌ای مناسب برای بازسازی بافت است [۴۷]. نتایج نشان داده‌اند که ساختارهای چاپ سه‌بعدی با استفاده از PP، در طول ۱۴ روز کشت یاخته‌ای، می‌توانند در بهبود رفتار یاخته‌ای در درازمدت بسیار تأثیرگذار باشند [۴۸-۵۰].

آلژینات بسیاری طبیعی است که به دلیل کنترل نسبتاً بالا بر تشکیل ساختارهای بسیار متخلخل که انتشار مولکول‌های بزرگ در داخل و خارج از آب‌ژل^{۱۱} را تسهیل می‌کنند، کاربرد گسترده‌ای در مهندسی بافت دارد [۵۱-۵۴]. آلژینات ویژگی‌های زیستی مطلوبی دارد و می‌تواند بسیار متورم شود. همچنین، محیطی سه‌بعدی پدید می‌آورد که از آن طریق می‌تواند آب فراوانی را در خود نگه دارد. علاوه بر این، آلژینات می‌تواند تکثیر و تمایز یاخته‌های فاکتورهای رشد مشابه بافت‌های زیستی را تسهیل کند [۵۵-۵۶]. آلژینات آب‌زلی است که هنگام ایجاد ساختار سه‌بعدی یکنواخت، در کنترل پارامترهای چاپ سه‌بعدی محدودیت‌هایی دارد. به‌عنوان مثال، آلژینات، در غلظت‌های بسیار بالا، موجب عملکردهای زیستی پایین‌تر می‌شود و در غلظت‌های بسیار پایین، یکپارچگی ساختاری سازه‌ها را به‌خطر می‌اندازد. محدودیت دیگر آلژینات این است که هنگام بارگذاری مکانیکی، شکنندگی بالا و خاصیت ارتجاعی کمی دارد [۵۷-۵۹]. برای حل این مشکلات، آب‌ژل‌هایی مانند آلژینات باید با بسپارهای مصنوعی مانند PCL و PLGA ادغام شوند [۶۰]. کوندو^{۱۲} و همکاران نشان داده‌اند که داربست‌های چاپ سه‌بعدی PCL/Alginate، که حاوی یاخته‌غضروفی و فاکتور رشد TGFβ هستند، سبب سنتز ماتریس خارج یاخته‌ای (ECM) و ترشح گلیکوزآمینوگلیکان^{۱۳} (GAG) بالا می‌شوند و واکنش مطلوبی از خود نشان می‌دهند [۶۱].

هدف از این مطالعه، در گام اول، بررسی و رسیدن به درصد غلظت‌های بهینه از جوهر زیستی نانوچندسازه‌ای متشکل

[۲۳-۲۴]. چاپ سه‌بعدی برون‌ریزی مبتنی بر محلول^۱ (SBE) برای چاپ بسپارهای مصنوعی مانند پلی - ال - لاکتید اسید^۲ (PLLA)، پلی‌کاپرولاکتون^۳ (PCL) و پلی‌لاکتیک کو - گلیکولیک اسید^۴ (PLGA) و بسپارهای طبیعی مانند آلژینات^۵ و کیتوسان^۶ استفاده شده است [۲۵-۲۶]. پلی‌کاپرولاکتون یکی از معروف‌ترین بسپارهای مصنوعی مورد تأیید FDA برای کاربردهای مهندسی بافت است [۲۷]. این بسپار در بیشتر حلال‌های آلی دارای استحکام مکانیکی بالا، زیست‌تخریب‌پذیری^۷، زیست‌سازگاری^۸، نقطه ذوب پایین (۶۰ درجه سلسیوس)، حلالیت مناسب و قابلیت شکل‌دهی با روش‌های گوناگون است [۲۸-۲۹]. قابلیت چاپ سه‌بعدی، انجام سریع پس از برون‌ریزی، زیست‌سازگاری و استحکام مکانیکی مناسب، دلیل اصلی انتخاب پلی‌کاپرولاکتان (PCL) برای ساخت الیاف سه‌بعدی است [۳۰]. با این حال، سازه‌های چاپ سه‌بعدی مبتنی بر PCL دارای محدودیت‌هایی مانند نرخ تخریب آهسته پس از کاشت [۳۱]، عملکرد زیستی محدود در بازسازی بافت‌های نرم [۳۲]، تخلخل محدود، زبری سطح و استحکام پایین در کاربردهای داربست‌های بافت غضروف‌اند [۳۳]. به‌منظور غلبه بر محدودیت‌های اشاره‌شده، پلی‌کاپرولاکتان را می‌توان با بسپارهای طبیعی یا مصنوعی مانند کلاژن [۳۴]، کیتوسان [۳۵]، پلی‌لاکتیک - کو - گلیکولیک اسید (PLGA) چندسازه کرد [۳۶]. ذرات غضروف [۳۸] دارای ترکیبات بسیاری، با استفاده از ماتریس‌های یاخته‌زدایی‌شده مانند زیرمخاط روده (dSIS) [۳۷]، قابلیت چاپ را بهبود می‌بخشند، در ریخت‌شناسی داربست نیز تأثیر می‌گذارند [۳۸]. PLGA که بسپاری مصنوعی است، به دلیل زیست‌سازگاری و تخریب زیستی مناسب و همچنین پشتیبانی از چسبندگی و تکثیر یاخته‌ای، کاربرد گسترده‌ای در زیست‌پزشکی دارد [۳۹-۴۱]. PLGA مورد تأیید FDA و غیرسمی است، اما انتشار محصولات اسیدی ناشی از تخریب مانند لاکتات می‌تواند به التهاب موضعی بینجامد [۴۲]. مطالعات نشان می‌دهند که درشت‌خوارها^۹ به‌طور

⁸ Biocompatibility

⁹ Macrophage

¹⁰ PCL/PLGA

¹¹ Hydrogel

¹² Kundu

¹³ Glycosaminoglycan

¹ Solution Based Extrusion

² Poly-L-Lactic Acid

³ Polycaprolactone

⁴ Poly Lactic-co-Glycolic Acid

⁵ Alginate

⁶ Chitosan

⁷ Biodegradation

به‌دست آمدن پودری به اندازه نانو، در آسیاب گلوله‌ای (FRITSCH, FP4, USA) با سرعت ۴۲۵ دور در دقیقه و سرعت ۲۱۲ دور در دقیقه، به مدت سه ساعت و نیم قرار داده شدند و سپس، از داخل اندازه غربال ۱۵۰ میکرون عبور داده شدند.

۲-۲- چاپ سه‌بعدی داربست‌ها

پلی‌کاپرولاکتون (Mn=45,000 g/mol, from Sigma-) و لاکتیک - کو - گلیکولیک (Aldrich (St. Louis, MO, USA)) برای تهیه و بهینه‌سازی جوهرهای زیستی مناسب برای داربست‌های چاپ سه‌بعدی، ابتدا، ۱/۰۵ گرم P در ۳ میلی‌لیتر کلروفرم حل شد؛ سپس این مواد، با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، به مدت یک ساعت مخلوط شدند. ۰/۴۵ گرم PLGA به محلول P اضافه شد و این دو، به مدت ۲ ساعت، در دمای ۳۵ درجه سلسیوس با هم مخلوط شدند تا محلول بسپاری همگنی به‌دست آید. به‌منظور دستیابی به جوهر زیستی بهینه، نانوذرات آلژینات با درصدهای ۴۰ و ۴۵ درصد وزنی، به‌عنوان پرکننده، به ترکیب بسپاری پایه اضافه شد. درنهایت، جوهرهای زیستی چندسازه‌PP همراه با نانوذرات آلژینات، با استفاده از چاپگر سه‌بعدی محلول پایه برون‌ریزی (Abtin II، ایران)، چاپ سه‌بعدی شدند. سه گروه داربست متخلخل شامل P، 40 % PCL/PLGA/Alginate و (PPA40) و 45 % PCL/PLGA/Alginate (PPA45) تهیه شدند. نکته مهم این بود که تنظیمات چاپ سه‌بعدی مورداستفاده برای ساخت این داربست‌ها بهینه‌سازی شد و بهترین ساختار به‌دست آمد. مشخصات داربست‌های چاپ سه‌بعدی عبارت است از طول ضلع ۲۰ میلی‌متر (۱۲ رشته، فاصله بین رشته‌ها یک میلی‌متر) و ارتفاع کل ۵ میلی‌متر (۲۵ لایه، ۳۰۰ میکرومتر/لایه). جوهرهای گوناگون، از طریق نازلی با قطر داخلی ۴۲۰ میکرومتر، خارج شدند. سرعت حرکت سر نازل $1/85 \text{ mms}^{-1}$ و سرعت چنده^۵ خروجی جوهر $0/099 \text{ mms}^{-1}$ بود.

از PP است که دارای غلظت‌های گوناگون نانوذرات آلژینات به‌عنوان پرکننده طبیعی باشد و از ماتریس خارج یاخته‌ای غضروف برای چاپ سه‌بعدی داربست از طریق روش چاپ سه‌بعدی محلول مبتنی بر برون‌ریزی در دسترس‌تر و ارزان‌قیمت‌تر بهره برد؛ در گام دوم، دستیابی به ساختار پایه سه‌بعدی با تخلخل باز و به‌هم‌پیوسته است و در گام سوم، ارزیابی خواص فیزیکی، مکانیکی و مانایی یاخته داربست‌های چاپ سه‌بعدی است.

در مطالعات پیشین، از PP برای طراحی داربست‌های چاپ سه‌بعدی تحت دمای ذوبی استفاده شده، اما کاستی‌های مختلفی نیز از نظر خواص شیمی‌فیزیکی و زیستی وجود داشته‌اند [۶۲]. در این تحقیق، برای اولین بار، جوهر زیستی چندسازه‌ای، براساس مواد بسپاری مصنوعی PCL، PLGA و بسپار طبیعی به‌دست‌آمده از نانوذرات آلژینات، برای چاپ سه‌بعدی محلول مبتنی بر برون‌ریزی با هدف صورت‌بندی و بهینه‌سازی داربست‌های چاپ سه‌بعدی در مهندسی بافت غضروف استفاده شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه نانوذرات آلژینات

محلول آلژینات ۱/۵ درصد حجمی، با حل کردن پودر آلژینات (Sigma, 9005-38-3) در محلول کلرید سدیم ۰/۹ درصد، تهیه شد. برای از بین بردن آلاینده‌ها، محلول آلژینات از صافی^۱ با منافذ ۰/۲ میکرومتر عبور داده شد و سپس، با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، به مدت ۲ ساعت، هم‌زده شد. به‌منظور تهیه دانه‌های آلژینات، تعلیق آلژینات سدیم، از طریق سوزن سنج^۲ ۲۳، به محلول ۱۰۲ میلی‌مولار CaCl_2 منتقل شد (Merck, 10043-52-4). دانه‌های آلژینات، پس از ۱۵ دقیقه، دو بار، با محلول شور (سالین)^۳ ۰/۹ درصد شسته شدند [۶۳]. پس از آن، به مدت یک شبانه‌روز، در دمای منفی ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند و با استفاده از دستگاه خشک‌کن انجمادی (منیفولد، F.D-V-450)، خشک شدند تا آب کاملاً از آن‌ها خارج شود. درنهایت، برای تبدیل شدن به نانوذرات آلژینات و

⁴ Lyophilize

⁵ Dose

¹ Filter

² Needle Gauge

³ Saline

۲-۳- خصوصیات داربست‌ها

تخریب (W_{Loss}) به صورت زیر تعریف شد:

$$W_{Loss} \% = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100 \quad (2)$$

۲-۳-۴- آزمون طیف‌شناسی تبدیل فوریه زیرقرمز (ATR-FTIR)

با استفاده از طیف‌شناسی تبدیل فوریه زیرقرمز^۶ (ATR-FTIR) در طیف‌سنج JASCO-6300 FT-IR (ساخت ژاپن)، صفحه شیشه ای آزمایشگاهی بسیاری از همه گروه‌ها تهیه شد و طیف‌ها در محدوده ۳۵۰ تا ۴۰۰۰ عکس سانتیمتر^{-۱} (cm⁻¹) ثبت شدند.

۲-۳-۵- آزمون پراکندگی نور پویا (DLS)

میزان توزیع اندازه نانوذرات آلژینات سدیم پراکنده در آب دو بار تقطیر، از طریق روش پراکندگی نور پویا^۷ (DLS) و با استفاده از دستگاه (HORIBA SZ-100، ژاپن) به دست آمد.

۲-۳-۶- خواص مکانیکی داربست‌های چاپ سه‌بعدی

نمونه‌های استوانه‌ای، با قطر ۳ میلی‌متر و ارتفاع ۵ میلی‌متر، توسط سوراخ‌کن بافت‌برداری تهیه شدند. سپس، به منظور تحلیل مدول فشاری داربست‌های چاپ سه‌بعدی، از دستگاه آزمایش مکانیکی (walter+bai, Switzerland) با بارسنج^۸ ۵۰ نیوتن در حالت خشک و در دمای اتاق استفاده شد. بار، به صورت عمودی و با سرعت ضربدری یک میلی‌متر در دقیقه، فشرده شد تا این‌که ضخامت اصلی داربست‌ها تا ۷۰ درصد کاهش یافت. سپس مدول فشار برای تمام گروه داربست‌های چاپ سه‌بعدی در کرنش فشاری ۱۰ درصد از شیب بخش خطی منحنی تنش - کرنش (n=3) محاسبه شد [۶۵-۶۸].

۲-۳-۷- ریخت‌شناسی و مطالعه سطحی

ویژگی‌های عارضه‌نگاشتی^۹ و اتصالات متخلخل داربست‌های چاپ سه‌بعدی PPA40 و PPA45 با استفاده از

۲-۳-۱- آزمون زاویه تماس

زاویه تماس آب^۱ (WCA) داربست‌ها، با استفاده از زاویه تماس (CA-ES10)، اندازه‌گیری شد. در این اندازه‌گیری، از مدل نظریه کیسی - باکسر^۲ استفاده شد [۹۱]. سپس، قطره‌ای آب در بالای سطح داربست انداخته و پس از ۱۵ ثانیه، در دمای اتاق، از آن عکس گرفته شد. اندازه قطره حدود ۴ میکرولیتر و آزمایش ۴ بار تکرار شد.

۲-۳-۲- ظرفیت جذب آب داربست‌ها

ظرفیت جذب آب داربست‌های چاپ سه‌بعدی نانوجندسازه‌ای، از طریق روشی که قبلاً گزارش شده بود، طبق استاندارد ASTM D570-98، اندازه‌گیری شد [۶۴]. به طور خلاصه، وزن خشک نمونه‌ها، با ۳ تکرار (W_d) و با استفاده از ترازوی دیجیتال، تعیین شد. نمونه‌ها، در ۱۰ میلی‌لیتر سالین بافر فسفات^۳ (PBS) (۱۰ میلی‌مولار، pH = ۷/۴)، در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، در مقاطع زمانی مختلف (۱، ۷، ۱۴، ۲۴ و ۴۸ ساعت) غوطه‌ور شدند. وزن خیس نمونه‌ها (W_w)، پس از برداشتن قطرات آب روی داربست‌ها با استفاده از کاغذ صافی، تعیین و ثبت شد. در نهایت، ظرفیت جذب آب (W_a) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$W_a \% = ((W_w - W_d) / W_d) \times 100 \quad (1)$$

۲-۳-۳- آزمون زیست تخریب پذیری

داربست‌ها، با استفاده از سوراخ‌کن بافت‌برداری^۴ ۲ میلی‌متری، بریده شدند. وزن اولیه نمونه‌ها (W_0) اندازه‌گیری شد و در ۵ میلی‌لیتر PBS (۰/۰۱ مولار، pH = ۷/۴) و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس در طول آزمایش، به مدت ۱۲ هفته، گرم‌خانه‌گذاری^۵ شدند. در پایان، از هر نقطه زمانی تخریب (هفتگی)، در هر گروه، ۳ نمونه (n=3) خارج و با آب مقطر کاملاً شسته شد و هریک، در دمای اتاق، با وزن ثابت (W_t) در خلأ خشک شدند. درجه

⁶ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

⁷ Dynamic Light Scattering

⁸ Load Cell

⁹ Topographic

¹ Water Contact Angle

² Cassie-Baxter

³ Phosphate-Buffered Saline (PBS)

⁴ Biopsy Punch

⁵ Incubate

استفاده شد. محیط کشت ابتدا کشیده شد و به میزان ۴۰۰ میکرولیتر، در چاهک‌های مخصوص محلول MTT با غلظت ۰/۵ میکروگرم در میلی‌لیتر، در ظرف کشت ۲۴ چاهکی قرار گرفت (n=3). سپس، هر ظرف، در گرم‌خانه، با ۵ درصد CO₂ و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، به مدت ۴ ساعت گرم‌خانه‌گذاری شد. سپس، محلول MTT برداشته شد و یک میلی‌لیتر دی‌متیل سولفوکسید^۷ (DMSO) برای حل کردن بلورهای فورمازان در چاهک‌ها اضافه شد. در نهایت، پس از پیست کردن تعلیق هر داربست و انتقال ۱۰۰ میکرولیتر مایع رویی به ظرف ۹۶ چاهکی، شدت نوری، با طول موج ۵۷۰ نانومتر، توسط دستگاه خوانش رنگ^۸ ثبت شد. داده‌ها به صورت میانگین \pm انحراف معیار (SD) و از طریق معادله زیر گزارش شده‌اند [۷۷-۷۹]:

$$(5) \quad \text{غلظت نوری جذب شده توسط سلول} \times 100 = \frac{\text{غلظت نوری جذب شده توسط سلول}}{\text{غلظت نوری گروه کنترل}} (\%) \text{ مانایی سلول}$$

۲-۳-۱۰- چسبندگی و ریخت‌شناسی یاخته‌ای

به منظور بررسی چسبندگی و ریخت‌شناسی یاخته‌ای به سطوح دو گروه داربست چاپ سه‌بعدی PPA40 و PPA45، میزان $10^5 \times 1$ یاخته‌غضروفی روی هر گروه داربست چاپ سه‌بعدی قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت گرم‌خانه‌گذاری شدند. پس از حذف محیط کشت، داربست‌ها دو بار با PBS شست‌وشو و با محلول گلو تار آلدئید ۴ درصد تثبیت شدند. به منظور مشاهده چسبندگی و ریخت‌شناسی یاخته‌های غضروفی از طریق تصاویر SEM، داربست‌ها در محلول‌های الکلی درجه‌بندی شده قرار گرفتند و با استفاده از طلا پوشانده شدند.

۲-۳-۱۱- تحلیل آماری

تمام داده‌های آماری به صورت میانگین \pm انحراف معیار بیان شد. تجزیه و تحلیل آماری گروه‌های گوناگون داده‌ها با استفاده از آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه^۹ (ANOVA) و

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) JEOL JSM-5200 مشاهده شد. تحلیل‌ها همراه با مطالعات SEM انجام پذیرفت. یک داربست استوانه‌ای از هر گروه به طور تصادفی انتخاب و با میکروتوم^۲ از وسط بریده شد. این مقاطع با یک لایه نازک از طلا، با استفاده از دستگاه کندوپاش، به مدت ۵ دقیقه قبل از مشاهده با میکروسکوپ الکترونی روبشی، پوشانده شدند [۶۹-۷۰].

۲-۳-۸- تحلیل اندازه حفره‌ها و درصد تخلخل

تخلخل داربست، با استفاده از اصل ارشمیدس، در آب دو بار تقطیر ارزیابی شد [۸۹]. به طور خلاصه، W_{sat} به معنای وزن داربست اشباع‌شده از آب و W_{dry} به معنای وزن خشک داربست است و W_{sus} وزن داربست معلق در آب را نشان می‌دهد (n=3). درصد تخلخل نیز از طریق زیر محاسبه شد:

$$(6) \quad \text{درصد تخلخل} = \frac{(W_{sat} - W_{dry})}{(W_{sat} - W_{sus})} \times 100 \%$$

تجزیه و تحلیل اندازه منافذ، قطر رشته و فاصله بین رشته‌ها

توسط نرم‌افزار MATLAB انجام شد.

۲-۳-۹- قابلیت مانایی یاخته‌ای روی داربست‌های چاپ سه‌بعدی

مانایی یا زنده ماندن^۳ یاخته‌های غضروفی، با استفاده از آزمون MTT^۴ و براساس استاندارد ISO-10993-5:2009، در روزهای ۱، ۳ و ۷ کشت یاخته‌ای، ارزیابی شد [۹۰]. داربست‌های چاپ سه‌بعدی به صورت استوانه‌ای برای کشت یاخته‌ای آماده شدند و با اتانول ۷۰ درصد و نور UV سترون^۵ شدند. داربست‌ها، به مدت یک شبانه‌روز، در محیط کشت قرار داده شدند. غضروف دنده‌ای انسان به دست آمده از مطالعه قبلی، مجدداً، از حالت انجماد خارج و برای کشت روی داربست‌ها عبور داده شد [۷۷]. محیط کشت DMEM^۶ کم گلوکز همراه با ۱۰ درصد FBS و $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ از پنی‌سیلین - استرپتومایسین

⁵ Sterile

⁶ Dulbecco's Modified Eagle Medium

⁷ DiMethyl Sulfoxide

⁸ ELISA device

⁹ One-Way Analysis of Variance

¹ Scanning Electron Microscope

² Microtome

³ Viability

⁴ 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide

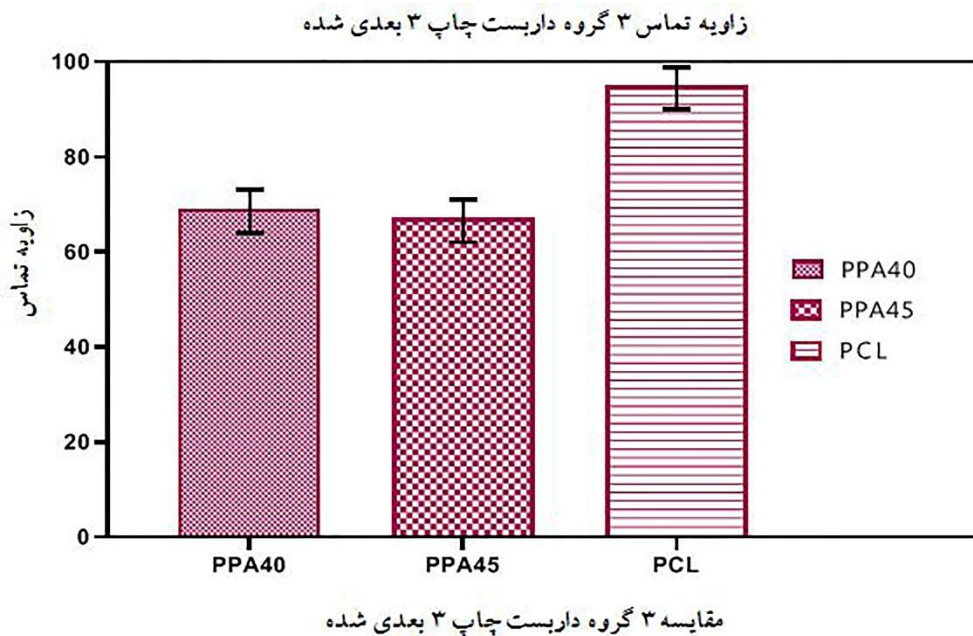
معنی دار است ($p < 0/05$) (شکل ١). براساس داده‌های گزارش شده، زاویه تماس بسیار آب‌گریز PCL حدود ١١٨ است [٧١]. PLGA، به دلیل وجود واحدهای گلیکولیدی، آب‌گریزی کمتری دارد که آب‌دوست‌تر از واحدهای لاکتید در نظر گرفته می‌شود. وجود نانوذرات آلژینات ترکیب شده با PP موجب شده است آب‌دوستی داربست‌های چاپ سه‌بعدی PPA40 و PPA45 بیشتر از داربست P باشد؛ زیرا آلژینات سدیم باعث افزایش آب‌دوستی سطح می‌شود. همچنین، به دلیل بیشتر بودن غلظت آلژینات در داربست چاپ سه‌بعدی PPA45، در مقایسه با PPA40، میزان آب‌دوستی آن افزایش یافته است.

آزمون کمترین تفاوت معنی‌دار^١ (LSD) با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ١١/٥ انجام شد. مقادیر دارای $p < 0/05$ از نظر آماری، معنادار در نظر گرفته شدند.

٣- نتایج و بحث

٣-١- آزمون زاویه تماس

در شکل ١، نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری WCA برای داربست‌های مختلف چاپ سه‌بعدی نشان داده شده‌اند. این نتایج نشان دادند که زاویه تماس P معادل $93/94 \pm 4/41$ ، زاویه تماس PPA45 معادل $67/30 \pm 3/78$ و زاویه تماس PPA40 معادل $1/51 \pm 69/14$ است و تفاوت بین زوایای تماس داربست‌ها



شکل ١. زاویه تماس داربست‌های چاپ سه‌بعدی P، PPA45 و PPA40

داربست‌های چاپ سه‌بعدی نشان داده شده است. با اضافه شدن آلژینات و افزایش غلظت، جذب آب PPA45 بیشتر از PPA40 بود (شکل ٢). بنابراین، وجود نانو ذرات آلژیناتی می‌تواند محیط کشت را جذب و نفوذ مناسب مواد مغذی را تسهیل کند و زیست و بقای یاخته‌ها را افزایش دهد. توانایی جذب آب نهایی داربست با قابلیت اتصال به منافذ، تخلخل و کیفیت مواد داربست مرتبط است [٧٣]. علاوه بر این، سرعت بالای جذب آب در داربست PPA45 به واسطه افزایش درصد نانوذرات آلژینات انجام می‌شود. آب‌دوستی بالای داربست چاپ سه‌بعدی

٣-٢- ظرفیت جذب آب داربست‌ها

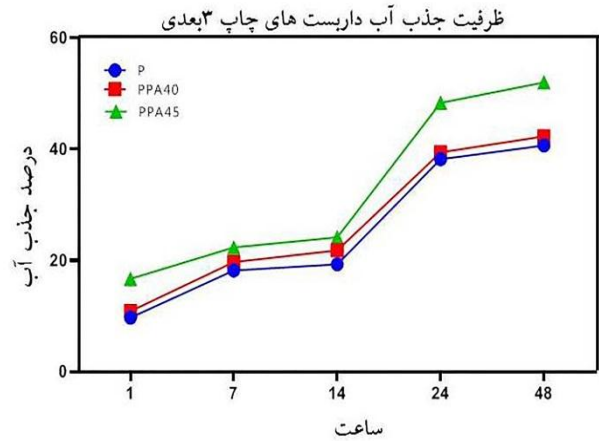
تجزیه زیستی عامل مهمی در ارزیابی بازسازی غضروف است. از آنجاکه ظرفیت جذب آب بیشتر می‌تواند به تجزیه زیستی بیشتر بینجامد، نانوذرات آلژینات، برای بهبود جذب آب و تجزیه زیستی داربست‌های سه‌بعدی، به داربست‌های بسیاری اضافه شدند. جذب آب عمدتاً عاملی اساسی در تخریب داربست در نظر گرفته می‌شود. همچنین، از سنجش جذب آب برای ارزیابی غیرمستقیم اتصال بین منافذ داربست‌های ساخته شده استفاده می‌شود [٧٢]. در شکل ٢، درصد جذب آب

¹ Least Significant Difference

۳-۳- آزمون زیست تخریب پذیری

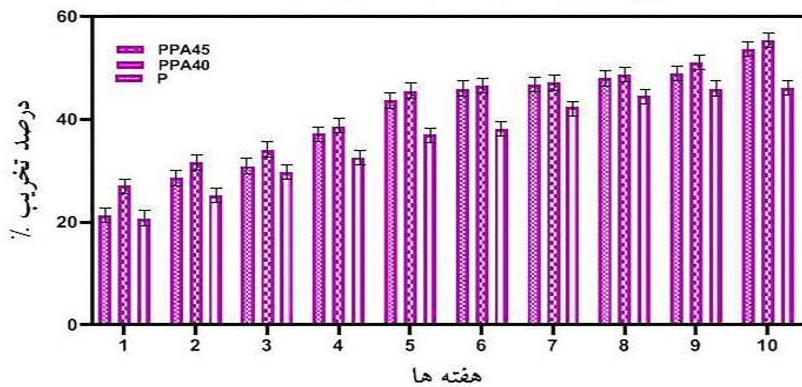
داربست‌های حاوی نانوذرات آلژینات ۴۵ درصد، در مقایسه با داربست‌های چاپ سه‌بعدی ۴۰ درصد و P، میزان تخریب بالاتری داشتند. از هفته اول تا هفته پنجم، داربست‌های حاوی نانوذرات آلژینات کاهش وزن چشمگیری را نشان دادند، در حالی که داربست‌های P به آرامی وزن کم کردند (شکل ۳). به همین ترتیب، در هفته نهم، کاهش وزن داربست‌ها با نانوذرات آلژینات تا هفته دهم تشدید شد. افزایش میزان تخریب در داربست‌های چاپ سه‌بعدی حاوی نانوذرات آلژینات، در مقایسه با داربست P، نشان می‌دهد که علاوه بر افزایش آب‌دوستی، پتانسیل بالای آن می‌تواند موجب کاربرد گسترده آن در مهندسی بافت غضروف شود. نانوذرات آلژینات، به دلیل تورم و جذب آب، می‌توانند به محیط کاراندام‌شناختی^۱ و رشد یاخته‌های غضروف و ترمیم آن کمک کنند ($p < 0/0001$).

PPA45 به محیط اجازه می‌دهد تا به منافذ داخلی برسد و باعث انتشار آسان مواد مغذی و ترویج رشد و تکثیر یاخته‌ای، به‌ویژه در گروه نانوذرات آلژینات ۴۵ درصد شود ($p < 0/0001$) [۷۴].



شکل ۲. ظرفیت جذب آب داربست‌های چاپ سه‌بعدی P، PPA45 و PPA40

نرخ تخریب ۳ گروه داربست چاپ سه‌بعدی شده



شکل ۳. آزمون زیست تخریب پذیری داربست‌های چاپ سه‌بعدی P، PPA45 و PPA40

نانوذرات آلژینات، مربوط به گروه C-OH کششی است [۷۷]. حضور قله، در محدوده 1365 cm^{-1} ، در همه نمونه‌ها، تغییر شکل پیوند O-H ناشی از برهم‌کنش میان اجزای موجود در ساختار چندسازه و هم‌پوشانی با پیوند C-O کششی متقارن در این محدوده را نشان می‌دهد. قله‌های ضعیف، در محدوده $1463-1468 \text{ cm}^{-1}$ ، در تمامی طیف‌ها، مربوط به پیوند نامتقارن کششی C=O و پیوند C-H (مربوط به گروه متیل) موجود در ساختار بسپارهای چندسازه‌اند [۷۸]. قله قوی، در 1720 cm^{-1} ، در تمامی طیف‌ها، پیوندهای استری موجود در ساختار بسپارهای چندسازه را نشان می‌دهد که با پیوند کششی C=O هم‌پوشانی

۳-۴- آزمون طیف‌شناسی تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR)

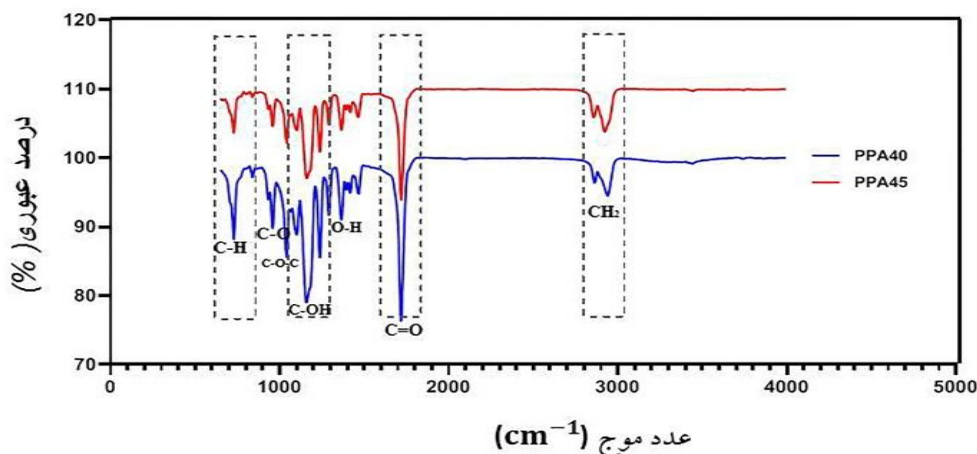
وجود قله، در محدوده 727 cm^{-1} در هر دو طیف، مربوط به پیوند C-H کششی است (شکل ۴). حضور قله در محدوده $932-957 \text{ cm}^{-1}$ می‌تواند مربوط به پیوند C-O در ساختار PP و پیوند واحدهای مونورونیک و گلورونیک موجود در ساختار آلژینات باشد [۷۵]. حضور قله در محدوده 1042 cm^{-1} بیانگر پیوند C-O-C (اتری) کششی مربوط به پیوند گلورونیک و مونورونیک در ساختار آلژینات و پیوند C-CH₃ ناشی از حضور PLGA در ساختار چندسازه است [۷۶]. قله نسبتاً قوی، در طول موج $1157-1182 \text{ cm}^{-1}$ ، در نمونه حاوی ۴۰ و ۴۵ درصد

¹ Physiologic

یافته است. حضور قله، در محدوده $2937-2860 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط است [۷۹].

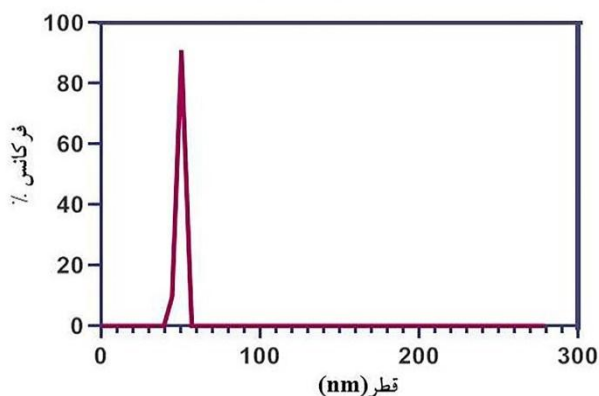
به هم‌پوشانی پیوند متقارن کششی CH_2 و پیوند کششی C-H

FTIR داربست‌های چاپ ۳ بعدی



شکل ۴. آزمون FTIR داربست‌های چاپ سه‌بعدی PPA40 و PPA45

DLS نانو ذرات آلزینات



شکل ۵. توزیع اندازه ذرات نانو ذرات آلزینات

۳-۶- خواص مکانیکی داربست‌های چاپ سه‌بعدی

در شکل ۶، خواص مکانیکی داربست‌های چاپ سه‌بعدی PPA40 و PPA45 ارزیابی شدند. خواص مکانیکی داربست‌های چاپ سه‌بعدی می‌توانند به ارتقای بذریابی ساخته و کیفیت رشد و تکثیر یاخته کمک کنند. برای مثال، وجود مدول فشاری برای تغییر خواص مکانیکی داربست ضروری است و به بازسازی موفق بافت منجر می‌شود [۸۵]. از مقایسه داربست‌ها با پرکننده‌های آلزینات ۴۵ و ۴۰ درصد، می‌توان دریافت که با افزایش مقدار آلزینات، مقاومت مکانیکی داربست نیز افزایش می‌یابد. مدول فشاری برای داربست‌های حاوی ۴۰ و ۴۵ درصد

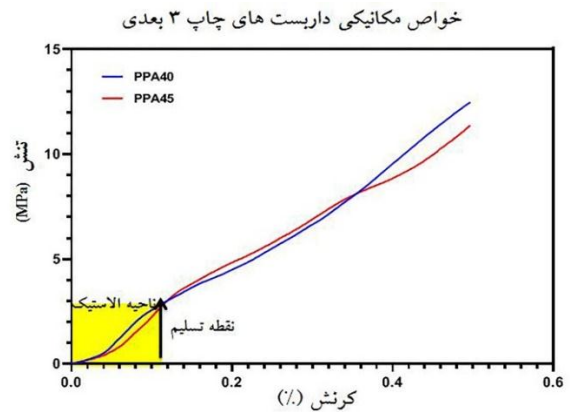
۳-۵- آزمون پراکنندگی نور پویا (DLS)

در شکل ۵ که داده‌های حاصل از تجزیه و تحلیل DLS را نشان می‌دهد، اندازه نانو ذرات آلزینات در محیط آبی به دست آمده است. توزیع درصد وزنی حجمی نشانه حضور جمعیت ذرات با میانگین قطر $67/9$ نانومتر ($SD=2/6$ نانومتر) است. آب‌ذله‌های نانوچندسازه‌ای در آب، با پیوندهای شیمیایی یا فیزیکی بسیارها در حضور نانو ذرات مربوطه، تهیه می‌شوند. نانو ذرات، در مقایسه با بسیارها، سبب بهبود خصوصیات چندسازه‌ها می‌شوند و می‌توانند مواد را به صورت لایه‌ای کنار هم قرار دهند [۸۰]. داربست‌های ساخته شده با نانو ذرات آلزینات چندشاخه^۱ نسبت به داربست‌های تنها بسیاری شده سبب افزایش خصوصیات شیمی فیزیکی داربست‌ها گردیده اند [۸۱]. وجود گروه‌های OH و COOH در ساختار آلزینات سبب می‌شود با زنجیره‌های بسیاری دیگر اتصال برقرار کنند [۸۲]. ادغام نانو ذرات کاربردی در ماتریس بسیاری آلی، نه تنها خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و نوری آب‌ذله را افزایش می‌دهد، خواص زیستی در ژل نیز را بهبود می‌بخشد [۸۳]. بنابراین، گنجاندن نانو ذرات آلزینات، در این ماتریس، خواص داربست را بهبود بخشیده و زیست‌سازگاری و توانایی انتقال مواد مغذی را افزایش می‌دهد [۸۴].

¹ Hyperbranche

است. هرچه ابعاد به طرح ایده‌آل نزدیک‌تر باشند، پایداری ابعادی بیشتر است. در شکل ۷، ریخت‌شناسی سطح و مقطع برش‌داده‌شده داربست‌های چاپ سه‌بعدی چاپ‌پذیری با غلظت‌های ۴۰ و ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات ارائه شده است. داربست‌های چاپ سه‌بعدی، با غلظت ۴۰ درصد آلژینات، چاپ‌پذیری ضعیفی از خود نشان دادند (شکل ۷ و ۸)؛ زیرا گرانروی کم و جمع‌شدگی زیاد و همگن‌نشدن آلژینات با جوهر بسیاری، ساختار گلوله‌گلوله‌شده (سوزن مسدودشده) و انسجام ساختاری در رشته‌ها، در مقطعی از زمان چاپ، رخ نداد. از طرفی، در تصاویر مقطع برش‌داده‌شده، فشرده‌شدن هر دو لایه چاپ‌شده در یکدیگر به‌خوبی مشهود است که این امر باعث کاهش ارتفاع لایه‌ها و کل داربست شده است. نتایج نشان دادند که داربست چاپ سه‌بعدی با غلظت ۴۵ درصد، گرانروی بالایی دارد و باعث ترکیب‌شدن مناسب جوهر بسیاری با پرکننده آلژینات با غلظت ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات و چاپ یکنواخت رشته‌های حاصل از جوهر زیستی و درنهایت افزایش قابلیت چاپ‌پذیری می‌شود. در تصاویر مقطع برش‌داده‌شده با حضور پرکننده نانوذرات آلژینات ۴۵ درصد، فشرده‌گی هر دو لایه دیده نمی‌شود و داربست سه‌بعدی دارای بُعد مناسب همراه با استحکام نقاط اتصال بین رشته‌هاست (شکل ۷(c-d)).

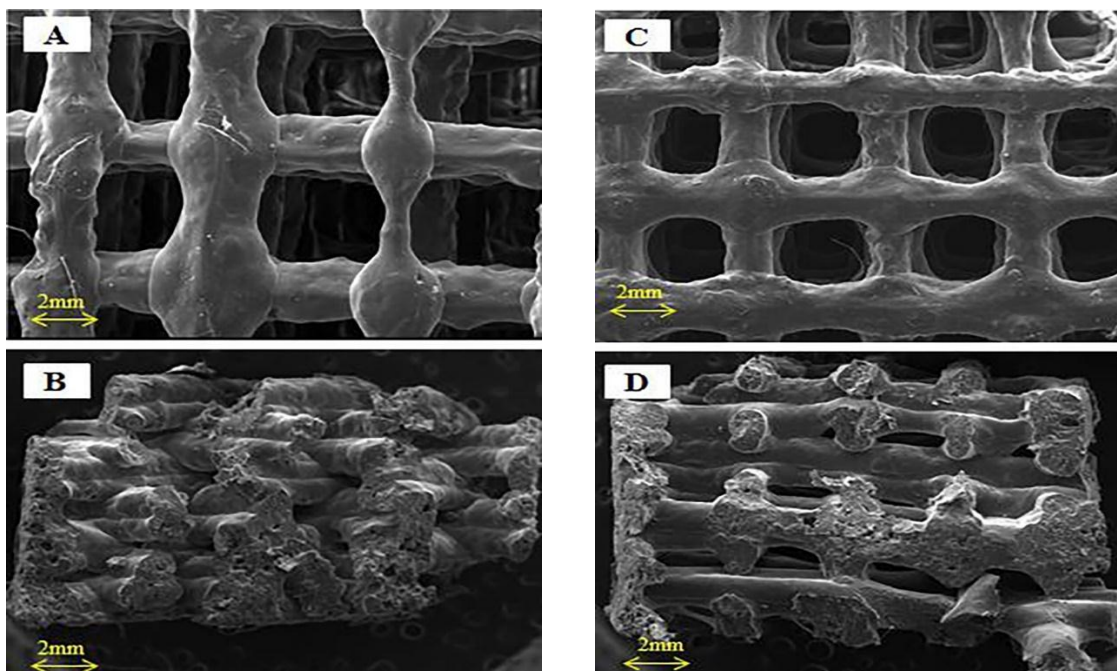
نانوذرات آلژینات، به‌ترتیب، ۰/۹۱۴۳ و ۰/۱۰۱۴ مگاپاسکال است (n=۳). خواص مکانیکی داربست‌های چاپ سه‌بعدی PPA45 بیشتر از داربست PPA40 است.



شکل ۶. منحنی‌های تنش-کرنش که داربست‌های چاپ سه‌بعدی را نشان می‌دهند

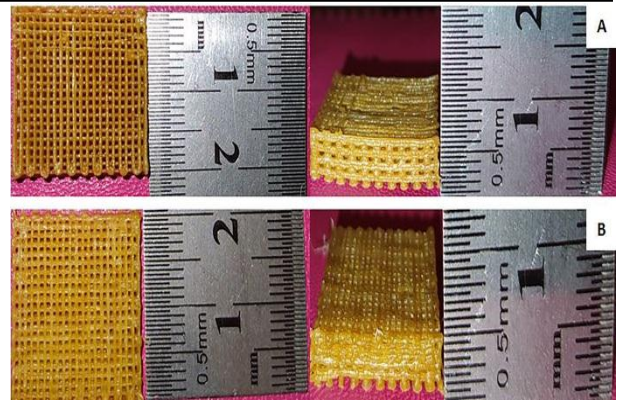
۳-۷- بررسی ریخت‌شناسی داربست‌های چاپ سه‌بعدی

در شکل ۷، تصویر SEM داربست چاپ سه‌بعدی ارائه شده است. همچنین، قابلیت چاپ و پایداری ابعادی داربست‌ها با غلظت‌های ۴۰ و ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات در این شکل قابل مشاهده است. قابلیت چاپ به معنای سهولت چاپ مواد، بدون گرفتگی یا جریان بالای مواد در طول چاپ است. ثبات ابعادی نیز به معنای شکل داربست‌های چاپ‌شده پس از چاپ



شکل ۷. تصاویر SEM از داربست‌های چاپ سه‌بعدی: تصویر از سطح داربست و مقطع برش‌داده‌شده حاوی ۴۰ درصد نانوذرات آلژینات (a-b) و تصویر از سطح داربست و مقطع برش‌داده‌شده حاوی ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات (c-d)

مشخصات داربست‌های چاپ سه‌بعدی برای PP حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات آلژینات با ساختارهای متخلخل و ریخت‌شناسی ساختاری نشان داده شده است. در چاپ سه‌بعدی داربست PPA40، فاصله و قطر رشته، قطر مش و درصد تخلخل، به ترتیب، $680/68$ ، $363/86$ ، $632/19$ میکرومتر و $47/22$ درصد بود. قطر رشته‌ها بسیار کمتر از قطر نازل (420 میکرومتر) بود که ضعیف بودن دقت چاپ پایین و تنظیم نظم تخلخل‌ها را نشان می‌دهد. در داربست چاپ سه‌بعدی PPA45، فاصله و قطر رشته، قطر مشبک^۱ و درصد تخلخل، به ترتیب، $642/72$ ، 85 و $632/19$ میکرومتر و $53/23$ درصد بود. چاپ با پرکننده نانوذرات آلژینات 45 درصد دارای رشته‌های یکنواخت و صاف با قطری نزدیک به قطر نازل بود که بالابودن دقت و پایداری ساختاری را نشان می‌دهد.



شکل ۸. تصاویر از سطح و ارتفاع داربست‌های چاپ سه‌بعدی (A: PPA40-B: PPA45)

۳-۸- آنالیز اندازه حفره‌ها و درصد تخلخل

با تنظیم مناسب پارامترهای چاپ، ویژگی‌های ساختار داربست‌های سه‌بعدی مانند قطر رشته، اندازه منافذ و شکل منافذ بین رشته‌ها را می‌توان به‌خوبی حفظ کرد. این ویژگی‌ها برای رشد یاخته‌ای و بازسازی بافت بسیار مهم‌اند. در جدول ۱،

جدول ۱. تحلیل اندازه حفره‌ها و درصد تخلخل

نوع داربست	فاصله رشته‌ها	فاصله	قطر مش	درصد تخلخل (%)
PPA40	$680/68 \mu\text{m} \pm 100/86$	$363/86 \mu\text{m} \pm 86/6$	$632/19 \mu\text{m} \pm 81/53$	$47/22 \mu\text{m} \pm 4/23$
PPA45	$642/72 \mu\text{m} \pm 64/85$	$402/85 \mu\text{m} \pm 63/95$	$632/43 \mu\text{m} \pm 44/19$	$53/23 \mu\text{m} \pm 5/60$

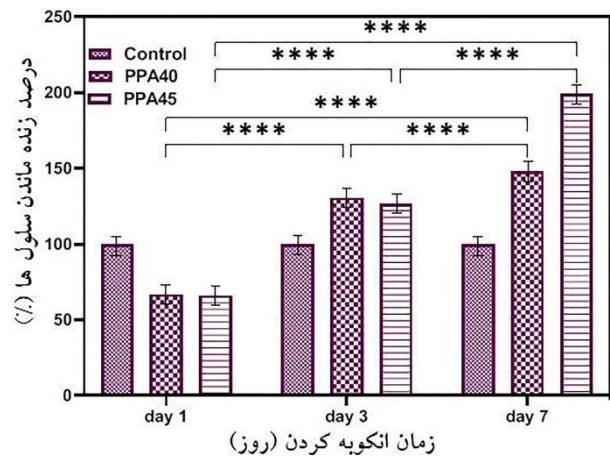
که چندسازه PP از بالاترین زنده‌ماندن یاخته پشتیبانی می‌کند [۸۸]. علاوه بر این، حضور β -d-مانورونیک اسید (واحد M) و اسید α -L-گولورونیک (واحد G) و گروه‌های کربوکسیل مربوط به آلژینات می‌تواند موقعیت‌هایی را برای شناسایی و اتصال یاخته فراهم کند. حضور آلژینات در محیط کشت سبب تورم در سطح داربست شده و باعث می‌شود مواد مغذی به‌صورت کنترل‌شده در اختیار یاخته‌های غضروف قرار گیرند. از طرفی، می‌توان استنباط کرد که تورم ناشی از محیط کشت در تکثیر و رشد یاخته‌های غضروف‌ها مؤثر بوده است که این امر در داربست چاپ سه‌بعدی PPA45 مشهودتر از داربست چاپ سه‌بعدی PPA40 است ($p < 0/0001$). در این مطالعه، گروه کنترل در ته چاهک‌ها به‌ازای روزهای ۱، ۳ و ۷ از کشت و بدون داربست در نظر گرفته شد [۹۳].

۳-۹- مانایی یاخته روی داربست‌های چاپ سه‌بعدی

داربست چاپ سه‌بعدی در تسهیل چسبندگی، تکثیر و تمایز یاخته‌ای بسیار تأثیرگذار و مهم است [۸۶]. زیست‌سازگاری داربست‌های چاپ سه‌بعدی در شرایط آزمایشگاهی بررسی شد. آزمون MTT، پس از ۱، ۳ و ۷ روز زنده‌ماندن یاخته‌های غضروفی در داربست‌های چاپ سه‌بعدی با پرکننده نانوذرات آلژینات، با غلظت‌های ۴۰ و ۴۵ درصد، انجام شد (شکل ۹). درصد تخلخل داربست‌ها در چسبندگی و تکثیر یاخته‌ها بسیار اهمیت دارد [۸۷]. در این مطالعه، تمام غلظت‌های استفاده‌شده از نانوذرات آلژینات برای یاخته‌های غضروف، زیست‌سازگار بودند. حضور نانوذرات آلژینات با افزایش آب‌دوستی و رفتار چسبندگی یاخته و تکثیر بهتر یاخته‌ها رابطه مستقیم داشت، زیرا P ماده‌ای آب‌گریز است و از اتصال یاخته‌ای بالا پشتیبانی نمی‌کند. در این پژوهش، نشان داده شد

¹ Mesh

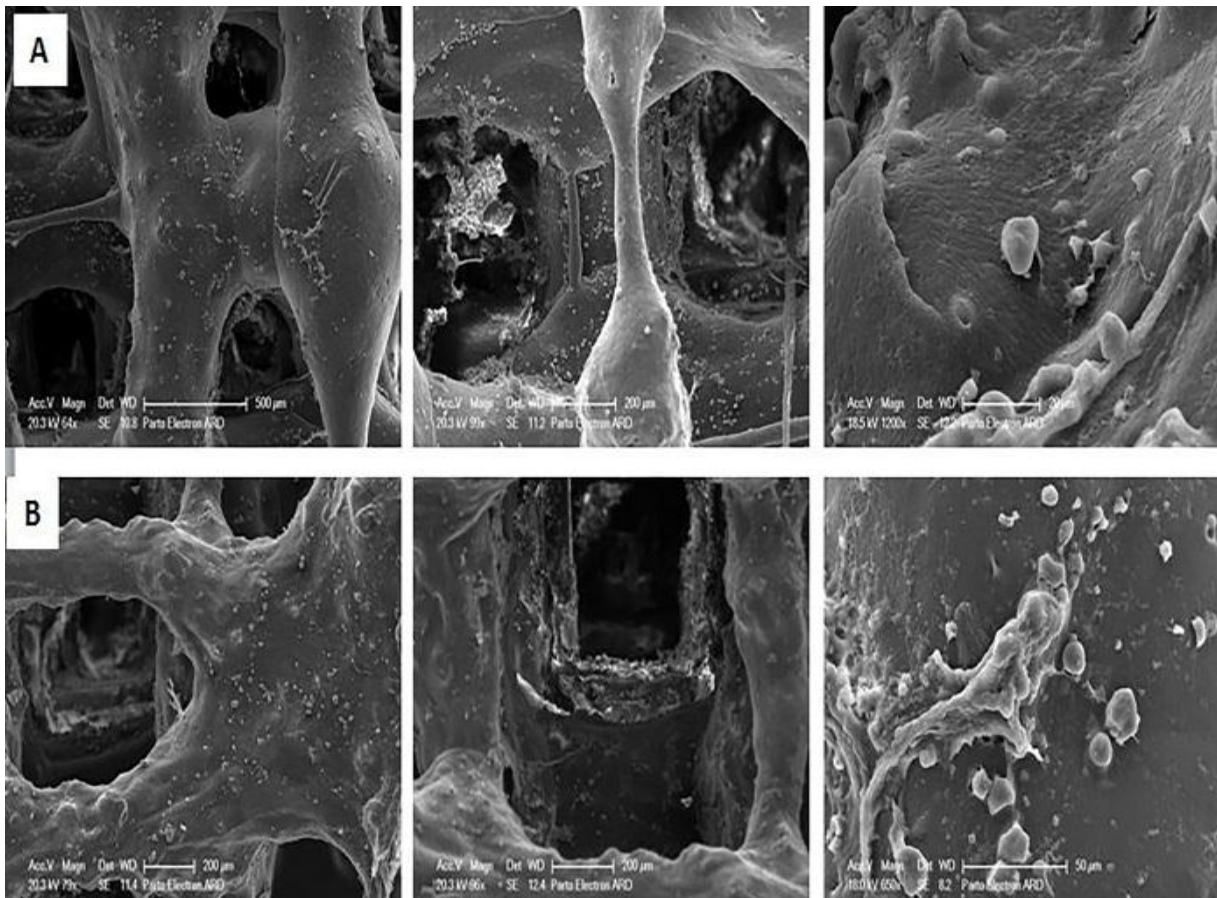
غضروفی به‌خوبی روی سطح داربست‌های PPA45 و PPA40 چسبیده و زوائد کشیده یاخته‌ای را تشکیل داده‌اند. با این حال، چسبندگی یاخته‌ای روی سطح داربست حاوی ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات بیشتر از داربست‌های حاوی ۴۰ درصد نانوذرات آلژینات بود. چسبندگی و کشیدگی یاخته‌های غضروفی، در طول مطالعه کشت یاخته‌ای، درصد تخلخل مطلوب و فاصله مناسب بین اندازه رشته و شبکه مشبک‌ها را نشان می‌دهد که به یاخته‌ها اجازه می‌دهد روی رشته پل بزنند. اما، اگر فاصله و اندازه مشبک زیاد باشد، در رشد یاخته تأثیر منفی دارد [۹۲]. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از نمای ریخت‌شناسی یاخته‌های غضروفی، این سطح از اتصال یاخته‌ای را می‌توان به سطح مناسب آب‌دوستی داربست‌ها نسبت داد که به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست، می‌تواند به برهم‌کنش بین سطح داربست و سطح یاخته‌ای و ایجاد شرایط مناسب برای تشکیل گیرنده‌های سطح یاخته در جهت اتصال یاخته‌های غضروفی به سطح داربست‌های چاپ سه‌بعدی منجر شود [۹۲].



شکل ۹. مانایی یاخته در داربست‌های چاپ سه‌بعدی در ۱، ۳ و ۷ روز

۱۰-۳- چسبندگی و ریخت‌شناسی یاخته‌ای

تفاوت معناداری بین نتایج اتصال یاخته‌ای دو گروه داربست مشاهده شد. یاخته‌ها به شدت روی سطوح داربست سه‌بعدی چسبیدند. در شکل ۱۰، تصاویر SEM از یاخته‌های غضروفی متصل به داربست‌های چاپ سه‌بعدی، در روز هفتم مطالعه یاخته‌ای، ارائه شده است. با توجه به شکل ۹، یاخته‌های



شکل ۱۰. تصاویر SEM حاصل از چسبندگی و ریخت‌شناسی یاخته‌های غضروفی روی داربست‌های چاپ سه‌بعدی: تصویر از سطح داربست حاوی ۴۰ درصد نانوذرات آلژینات (A) و تصویر از سطح داربست حاوی ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات (B)

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، داربست‌ها با غلظت‌های مختلف نانوذرات آلژینات ۴۰ و ۴۵ درصد، به‌عنوان پرکننده، چاپ سه‌بعدی شدند. با توجه به قابلیت چاپ این دو گروه از غلظت‌های آلژینات، می‌توان گفت که داربست‌های حاوی ۴۵ درصد نانوذرات آلژینات قابلیت چاپ بیشتری را از خود نشان دادند. به عبارت دیگر، چاپ آلژینات ۴۵ درصد، بدون گرفتگی نازل یا ازدست دادن ثبات ابعادی داربست، آسان‌تر بود. از طرفی، حضور نانوذرات آلژینات در کنار بسپارهای پایه به‌کاررفته سبب افزایش PP آب‌دوستی داربست شد. افزایش میزان تخلخل و یکنواخت شدن قطر رشته‌ها سبب حفظ ساختار داربست و به‌تبع آن، تأثیرگذاری در انتقال مواد مغذی به یاخته شد. با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده از میزان جذب آب، تخلخل، آزمون مکانیکی و تکثیر یاخته‌های غضروفی، پرکننده ۴۵ درصدی نانوذرات آلژینات دارای مناسب‌ترین غلظت نانوذرات آلژینات به‌عنوان پرکننده در چاپ سه‌بعدی داربست بود. ارزیابی خواص مکانیکی داربست‌ها نشان داد که مقاومت فشاری داربست PPA45 بیشتر از داربست‌های 40 PPA و P است. به عبارت دیگر، داربست‌های ساخته‌شده مبتنی بر PPA45، زیست‌سازگارتر و برای ایجاد تکیه‌گاه مکانیکی و فراهم کردن زمان کافی برای بازسازی آسیب‌های بافت غضروف، مناسب‌تر بودند. داشتن استحکام مکانیکی کافی می‌توانست علاوه بر حمایت از تکثیر یاخته‌ای، در بیان و ترشح ماتریس خارج یاخته‌ای و ترمیم بافتی نیز اثرگذار باشد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از داربست چاپ سه‌بعدی PPA45، می‌توان آن را برای مطالعات یاخته‌ای و بررسی رفتار یاخته‌ای در مطالعات آتی به‌کار برد. نتایج به‌دست‌آمده از تصاویر SEM سطح داربست‌ها، نشان داد که حضور ۴۵ درصدی نانوذرات آلژینات، علاوه بر افزایش انسجام رشته‌ها، در میزان نفوذ یاخته‌غضروفی‌ها به داخل تخلخل‌ها نیز اثر مثبتی داشته و زوائد یاخته‌ای بیشتر کشیده شده‌اند. همچنین، یاخته‌ای که ECM در آن ترشح می‌شود میزان تأثیر خصوصیات سطح در رفتار یاخته‌ای یاخته‌های غضروفی را نشان می‌دهد. وجود نقاط اتصال و پل زدن رشته‌ها سبب شد تا یاخته‌ها، پس از بذرپاشی در نقاط یادشده، به‌خوبی به هم بچسبند و ریخت‌شناسی کشیده‌ایی همراه با ترشح ECM را نشان دهند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان نهایت تشکر و قدردانی خود را از تلاش و زحمات جناب آقای دکتر محسن ستایش مهر، عضو هیئت علمی دانشکده فناوری‌های نوین در پزشکی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اعلام می‌دارند.

مراجع

- Melchels, F. P. W., Domingos, M. A. N., Klein, T. J., Malda, J., Bartolo, P. J., Huttmacher, D. W., "Additive manufacturing of tissues and organs", *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, No. 8, (2012), 1079-1104. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.11.007>
- Ranga, A., Lutolf, M. P., "High-throughput approaches for the analysis of extrinsic regulators of stem cell fate", *Current Opinion in Cell Biology*, Vol. 24, No. 2, (2012), 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.ccb.2012.01.006>
- Khademhosseini, A., Langer, R., Borenstein, J., Vacanti, J. P., "Microscale technologies for tissue engineering and biology", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 103, No. 8, (2006), 2480-2487. <https://doi.org/10.1073/pnas.0507681102>
- Tuan, R. S., Boland, G., Tuli, R., "Adult mesenchymal stem cells and cellbased tissue engineering", *Arthritis Research and Therapy*, Vol. 5, No. 1, (2003), 1-14. <https://doi.org/10.1186/ar991>
- Newman, D. J., Cragg, G. M., "Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010", *Journal of Natural Products*, Vol. 75, No. 3, (2012), 311-335. <https://doi.org/10.1021/np200906s>
- Ma, P. X., "Biomimetic materials for tissue engineering", *Advanced Drug Delivery Review*, Vol. 60, No. 2, (2008), 184-198. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.08.041>
- Pereira, R. F., Barrias, C. C., Granja, P. L., Bartolo, P. J., "Advanced biofabrication strategies for skin regeneration and repair", *Nanomedicine*, Vol. 8, No. 4, (2013), 603-621. <https://doi.org/10.2217/nmm.13.50>
- Brittberg, M., "Cell carriers as the next generation of cell therapy for cartilage repair: A review of the matrix-induced autologous chondrocyte implantation procedure", *The American Journal of Sports Medicine*, Vol. 38, No. 6, (2010), 1259-1271. <https://doi.org/10.1177/0363546509346395>
- Bentley, G., Biant, L. C., Vijayan, S., Macmull, S., Skinner, J. A., Carrington, R. W., "Minimum ten-year results of a prospective randomised study of autologous chondrocyte implantation versus mosaicplasty for symptomatic articular cartilage lesions of the knee", *The Journal of Bone and Joint Surgery, British Volume*, Vol. 94, No. 4, (2012), 504-509. <https://doi.org/10.1302/0301-620X.94B4.27495>
- Adkisson IV, H. D., Martin, J. A., Amendola, R. L., Milliman, C., Mauch, K. A., Katwal, A. B., Seyedin, M., Amendola, A., Streeter, P. R., Buckwalter, J. A., "The potential of human allogeneic juvenile chondrocytes for restoration of articular cartilage", *The American Journal of Sports Medicine*, Vol. 38, No. 7, (2010), 1324-1333. <https://doi.org/10.1177/0363546510361950>
- Negrin, L., Kutscha-Lissberg, F., Gartlehner, G., Vecsei, V., "Clinical outcome after microfracture of the knee: A meta-analysis of before/after-data of controlled studies", *International Orthopaedics*, Vol. 36, No. 1, (2012), 43-50. <https://doi.org/10.1007/s00264-011-1364-x>
- Kreuz, P. C., Steinwachs, M. R., Erggelet, C., Krause, S. J., Konrad, G., Uhl, M., Südkamp, N., "Results after microfracture of full-thickness chondral defects in different compartments in the knee", *Osteoarthritis and Cartilage*, Vol. 14, No. 11, (2006), 1119-1125. <https://doi.org/10.1016/j.joca.2006.05.003>
- Xu, J., Fang, Q., Liu, Y., Zhou, Y., Ye, Z., Tan, W. S., "In situ ornamenting poly (ϵ -caprolactone) electrospun fibers with different fiber diameters using chondrocyte-derived extracellular matrix for chondrogenesis of mesenchymal stem cells", *Colloids*

- "In vitro and animal study of novel nano-hydroxyapatite/poly (ϵ -caprolactone) composite scaffolds fabricated by layer manufacturing process", *Tissue Engineering, Part A*, Vol. 15, No. 5, (2009), 977-989. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2008.0190>
29. Holländer, J., Genina, N., Jukarainen, H., Khajehian, M., Rosling, A., Mäkilä, E., Sandler, N., "Three-dimensional printed PCL-based implantable prototypes of medical devices for controlled drug delivery", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 105, No. 9, (2016), 2665-2676. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2015.12.012>
 30. Honarvar, A., Karbasi, S., Hashemibeni, B., Setayeshmehr, M., Kazemi, M., Valiani, A., "Effects of cartilage acellular solubilised ECM on physicochemical and biological properties of polycaprolactone/fibrin hybrid scaffold fabricated by 3D-printing and salt-leaching methods", *Materials Technology*, (2020), 1-9. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1824148>
 31. Kwon, D. Y., Kwon, J. S., Park, S. H., Park, J. H., Jang, S. H., Yin, X. Y., Yun, J. H., Kim, J. H., Min, B. H., Lee, J. H., Kim, W. D., "A computer-designed scaffold for bone regeneration within cranial defect using human dental pulp stem cells", *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 1, (2015), 1-6. <https://doi.org/10.1038/srep12721>
 32. Bonzani, I. C., George, J. H., Stevens, M. M., "Novel materials for bone and cartilage regeneration", *Current Opinion in Chemical Biology*, Vol. 10, No. 6, (2006), 568-575. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2006.09.009>
 33. Kolan, K. C., Li, W., Althage, R. A., Semon, J. A., Day, D. E., Leu, M. C., "Solvent and melt based extrusion 3D printing of polycaprolactone bioactive glass composite for tissue engineering", *Proceedings of the 3rd International Conference on Progress in Additive Manufacturing*, Singapore, (2018), 14-17. <https://doi.org/10.25341/D4B018>
 34. Lin, K. F., He, S., Song, Y., Wang, C. M., Gao, Y., Li, J. Q., Tang, P., Wang, Z., Bi, L., Pei, G. X., "Low-temperature additive manufacturing of biomimic three-dimensional hydroxyapatite/collagen scaffolds for bone regeneration", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 11, (2016), 6905-6916. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00815>
 35. Lee, H., Kim, G., "Cryogenically fabricated three-dimensional chitosan scaffolds with pore size-controlled structures for biomedical applications", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 85, No. 4, (2011), 817-823. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.001>
 36. Zhang, T., Zhang, H., Zhang, L., Jia, S., Liu, J., Xiong, Z., Sun, W., "Biomimetic design and fabrication of multilayered osteochondral scaffolds by low-temperature deposition manufacturing and thermal-induced phase-separation techniques", *Biofabrication*, Vol. 9, No. 2, (2017), 025021. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/aa7078>
 37. Shi, L., Hu, Y., Ullah, M. W., Ou, H., Zhang, W., Xiong, L., Zhang, X., "Cryogenic free-form extrusion bioprinting of decellularized small intestinal submucosa for potential applications in skin tissue engineering", *Biofabrication*, Vol. 11, No. 3, (2019), 035023. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab15a9>
 38. Ghosouri, S., Setayeshmehr, M., Taheri-Kafrani, A., Valiani, A., "Cartilage particles can promote chondrogenesis of adipose-derived stromal cells on poly (ϵ -caprolactone)/fibrin hybrid constructs prepared via sandwich model", *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*, Vol. 47, (2020), 63-74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBBE.47.63>
 39. Zhang, W., Ullah, I., Shi, L., Zhang, Y., Ou, H., Zhou, J., Ullah, M. W., Zhang, X., Li, W., "Fabrication and characterization of porous polycaprolactone scaffold via extrusion-based cryogenic 3D printing for tissue engineering", *Materials & Design*, Vol. 180, (2019), 107946. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107946>
 40. Makadia, H. K., Siegel, S. J., "Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) as biodegradable controlled drug delivery carrier", *Polymers*, Vol. 3, No. 3, (2011), 1377-1397. <https://doi.org/10.3390/polym3031377>
 41. Kamaly, N., Yameen, B., Wu, J., Farokhzad, O. C., "Degradable controlled-release polymers and polymeric nanoparticles: mechanisms of controlling drug release", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 4, (2016), 2602-2663. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00346>
 42. Gorji, M., Zargar, A., Setayeshmehr, M., Ghasemi, N., Soleimani, M., Kazemi, M., Hashemibeni, B., "Releasing and structural/mechanical properties of nano-particle/punica granatum (pomegranate) in poly (lactic-co-glycolic) acid/fibrin as nano-*and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 197, (2021), 111374. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111374>
 14. Conoscenti, G., Schneider, T., Stoelzel, K., Pavia, F. C., Brucato, V., Goegele, C., La Carrubba, V., Schulze-Tanzil, G., "PLLA scaffolds produced by thermally induced phase separation (TIPS) allow human chondrocyte growth and extracellular matrix formation dependent on pore size", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 80, (2017), 449-459. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.011>
 15. Setayeshmehr, M., Esfandiari, E., Hashemibeni, B., Tavakoli, A. H., Rafienia, M., Samadi Kuchaksaraei, A., Moroni, L., Joghataei, M. T., "Chondrogenesis of human adipose-derived mesenchymal stromal cells on the [devitalized costal cartilage matrix/poly (vinyl alcohol)/fibrin] hybrid scaffolds", *European Polymer Journal*, Vol. 118, (2019), 528-541. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.044>
 16. Chua, C. K., Leong, K. F., An, J., "Introduction to rapid prototyping of biomaterials", *Rapid Prototyping of Biomaterials*, Woodhead Publishing, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102663-2.00001-0>
 17. Hong, S., Sycks, D., Chan, H. F., Lin, S., Lopez, G. P., Guilak, F., Leong, K. W., Zhao, X., "3D printing of highly stretchable and tough hydrogels into complex, cellularized structures", *Advanced Materials*, Vol. 27, No. 27, (2015), 4035-4040. <https://doi.org/10.1002/adma.201501099>
 18. Chen, L., Tang, X., Xie, P., Xu, J., Chen, Z., Cai, Z., He, P., Zhou, H., Zhang, D., Fan, T., "3D printing of artificial leaf with tunable hierarchical porosity for CO₂ photoreduction", *Chemistry of Materials*, Vol. 30, No. 3, (2018), 799-806. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04313>
 19. Berry, D. B., You, S., Warner, J., Frank, L. R., Chen, S., Ward, S. R., "A 3D tissue-printing approach for validation of diffusion tensor imaging in skeletal muscle", *Tissue Engineering, Part A*, Vol. 23, No. 17-18, (2017), 980-988. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2016.0438>
 20. Clark, E. A., Alexander, M. R., Irvine, D. J., Roberts, C. J., Wallace, M. J., Sharpe, S., Yoo, J., Hague, R. J., Tuck, C. J., Wildman, R. D., "3D printing of tablets using inkjet with UV photoinitiation", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 529, No. 1-2, (2017), 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.085>
 21. Vaezi, M., Zhong, G., Kalami, H., Yang, S., "Extrusion-based 3D printing technologies for 3D scaffold engineering", *Functional 3D Tissue Engineering Scaffolds*, Woodhead Publishing, (2018), 235-254. <https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1725764>
 22. Kirchmayer, D. M., Gorkin Iii, R., "An overview of the suitability of hydrogel-forming polymers for extrusion-based 3D-printing", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 3, No. 20, (2015), 4105-4117. <https://doi.org/10.1039/C5TB00393H>
 23. Landers, R., Pfister, A., Hübner, U., John, H., Schmelzeisen, R., Mühlaupt, R., "Fabrication of soft tissue engineering scaffolds by means of rapid prototyping techniques", *Journal of Materials Science*, Vol. 37, No. 15, (2002), 3107-3116. <https://doi.org/10.1023/A:1016189724389>
 24. Trachtenberg, J. E., Placone, J. K., Smith, B. T., Piard, C. M., Santoro, M., Scott, D. W., Fisher, J. P., Mikos, A. G., "Extrusion-based 3D printing of poly (propylene fumarate) in a full-factorial design", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, Vol. 2, No. 10, (2016), 1771-1780. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.6b00026>
 25. Yang, G. H., Kim, M., Kim, G., "Additive-manufactured polycaprolactone scaffold consisting of innovatively designed microsized spiral struts for hard tissue regeneration", *Biofabrication*, Vol. 9, No. 1, (2016), 015005. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/9/1/015005>
 26. Park, S., Kim, G., Jeon, Y. C., Koh, Y., Kim, W., "3D polycaprolactone scaffolds with controlled pore structure using a rapid prototyping system", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 20, No. 1, (2009), 229-234. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3573-4>
 27. Ulery, B. D., Nair, L. S., Laurencin, C. T., "Biomedical applications of biodegradable polymers", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 49, No. 12, (2011), 832-864. <https://doi.org/10.1002/polb.22259>
 28. Heo, S. J., Kim, S. E., Wei, J., Kim, D. H., Hyun, Y. T., Yun, H. S., Kim, H. K., Yoon, T. R., Kim, S. H., Park, S. A., Shin, J. W.,

- Biomaterials*, Vol. 24, No. 22, (2003), 4023-4029. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00295-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00295-3)
59. Maher, P. S., Keatch, R. P., Donnelly, K., Mackay, R. E., Paxton, J. Z., "Construction of 3D biological matrices using rapid prototyping technology", *Rapid Prototyping Journal*, (2009). <https://doi.org/10.1108/13552540910960307>
 60. Setayeshmehr, M., Esfandiari, E., Rafeinia, M., Hashemibeni, B., Taheri-Kafrani, A., Samadikuchaksaraei, A., Kaplan, D. L., Moroni, L., Joghataei, M. T., "Hybrid and composite scaffolds based on extracellular matrices for cartilage tissue engineering", *Tissue Engineering Part B: Reviews*, Vol. 25, No. 3, (2019), 202-224. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2018.0245>
 61. Kundu, J., Shim, J. H., Jang, J., Kim, S. W., Cho, D. W., "An additive manufacturing-based PCL-alginate-chondrocyte bioprinted scaffold for cartilage tissue engineering", *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 9, No. 11, (2015), 1286-1297. <https://doi.org/10.1002/term.1682>
 62. Shim, J. H., Yoon, M. C., Jeong, C. M., Jang, J., Jeong, S. I., Cho, D. W., Huh, J. B., "Efficacy of rhBMP-2 loaded PCL/PLGA/ β -TCP guided bone regeneration membrane fabricated by 3D printing technology for reconstruction of calvaria defects in rabbit", *Biomedical Materials*, Vol. 9, No. 6, (2014), 065006. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/9/6/065006>
 63. Yildirim, E. D., Yin, X., Nair, K., Sun, W., "Fabrication, characterization, and biocompatibility of single-walled carbon nanotube-reinforced alginate composite scaffolds manufactured using freeform fabrication technique", *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 87, No. 2, (2008), 406-414. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31118>
 64. Chen, W., Chen, S., Morsi, Y., El-Hamshary, H., El-Newhy, M., Fan, C., Mo, X., "Superabsorbent 3D scaffold based on electrospun nanofibers for cartilage tissue engineering", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 37, (2016), 24415-24425. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06825>
 65. Wolf, M. F., Coleman, K. P., Rankin, E. A., Lewerenz, G. M., "In vitro assessment of cell and tissue compatibility", *Biomaterials Science*, Academic Press, (2020), 851-868. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00057-X>
 66. Nikbakht, M., Karbasi, S., Rezayat, S. M., Tavakol, S., Sharifi, E., "Evaluation of the effects of hyaluronic acid on poly (3-hydroxybutyrate)/chitosan/carbon nanotubes electrospun scaffold: Structure and mechanical properties", *Polymer-Plastics Technology and Materials*, Vol. 58, No. 18, (2019), 2031-2040. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1602645>
 67. Hashemibeni, B., Valiani, A., Esmaeli, M., Kazemi, M., Aliakbari, M., Iranpour, F. G., "Comparison of the efficacy of piacledine and transforming growth factor β 1 on chondrogenic differentiation of human adipose-derived stem cells in fibrin and fibrin-alginate scaffolds", *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, Vol. 21, No. 2, (2018), 212. <https://doi.org/10.22038/IJBMS.2018.24693.6136>
 68. Wang, K., Lin, S., Nune, K. C., Misra, R. D., "Chitosan-gelatin-based microgel for sustained drug delivery", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 27, No. 5, (2016), 441-453. <https://doi.org/10.1080/09205063.2016.1143673>
 69. Nikbakht, M., Karbasi, S., Rezayat, S. M., "Biological evaluation of the effects of Hyaluronic acid on Poly (3-hydroxybutyrate) based electrospun nanocomposite scaffolds for cartilage tissue engineering application", *Materials Technology*, Vol. 35, No. 3, (2020), 141-151. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1659535>
 70. Al-Afify, A. S., El-Akabawy, G., El-Sherif, N. M., El-Safty, F. E., El-Habiby, M. M., "Avocado soybean unsaponifiables ameliorates cartilage and subchondral bone degeneration in mono-iodoacetate-induced knee osteoarthritis in rats", *Tissue and Cell*, Vol. 52, (2018), 108-115. <https://doi.org/10.1016/j.tice.2018.05.001>
 71. Bastian, F., Stelzwiller, M. E., Kratochwill, K., Kasimir, M. T., Simon, P., Weigel, G., "IgG deposition and activation of the classical complement pathway involvement in the activation of human granulocytes by decellularized porcine heart valve tissue", *Biomaterials*, Vol. 29, No. 12, (2008), 1824-1832. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.005>
 72. Cho, Y. S., Hong, M. W., Quan, M., Kim, S. Y., Lee, S. H., Lee, S. J., Kim, Y. Y., Cho, Y. S., "Assessments for bone regeneration using the polycaprolactone SLUP (salt-leaching using powder) scaffold", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. composite scaffold", *Bratislavske Lekarske Listy*, Vol. 122, No. 1, (2021), 54-64. https://doi.org/10.4149/bll_2021_007
 43. Pouretezari, M., Sharifian, Z., Mardani, M., Valiani, A., Rarani, M. Z., Setayeshmehr, M., Eini, F., Hashemibeni, B., "Comparison of TGF- β 3 and avocado/soybean unsaponifiable on chondrogenesis of human adipose-derived stem cells on poly (lactic-co-glycolic) acid/hyaluronic acid hybrid scaffold", *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, Vol. 24, No. 1, (2021), 24. <https://doi.org/10.22038/ijbms.2020.44409.10391>
 44. Rnjak-Kovacina, J., Weiss, A. S., "Increasing the pore size of electrospun scaffolds", *Tissue Engineering, Part B: Reviews*, Vol. 17, No. 5, (2011), 365-372. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2011.0235>
 45. Xia, Z., Huang, Y., Adamopoulos, I. E., Walpole, A., Triffitt, J. T., Cui, Z., "Macrophage-mediated biodegradation of poly (DL-lactide-co-glycolide) in vitro", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 79A, No. 3, (2006), 582-590. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30853>
 46. Kim, S. S., Park, M. S., Jeon, O., Choi, C. Y., Kim, B. S., "Poly (lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 27, No. 8, (2006), 1399-1409. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.08.016>
 47. Sa, M. W., Kim, J. Y., "Effect of various blending ratios on the cell characteristics of PCL and PLGA scaffolds fabricated by polymer deposition system", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 14, No. 4, (2013), 649-655. <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0087-x>
 48. Kim, B. S., Jang, J., Chae, S., Gao, G., Kong, J. S., Ahn, M., Cho, D. W., "Three-dimensional bioprinting of cell-laden constructs with polycaprolactone protective layers for using various thermoplastic polymers", *Biofabrication*, Vol. 8, No. 3, (2016), 035013. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/8/3/035013>
 49. Zhao, X., Lang, Q., Yildirim, L., Lin, Z. Y., Cui, W., Annabi, N., Ng, K. W., Dokmeci, M. R., Ghaemmaghami, A. M., Khademhosseini, A., "Photocrosslinkable gelatin hydrogel for epidermal tissue engineering", *Advanced Healthcare Materials*, Vol. 5, No. 1, (2016), 108-118. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500005>
 50. Kim, M., Kim, G., "3D multi-layered fibrous cellulose structure using an electrohydrodynamic process for tissue engineering", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 457, (2015), 180-187. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.007>
 51. Fedorovich, N. E., Alblas, J., de Wijn, J. R., Hennink, W. E., Verbout, A. J., Dhert, W. J., "Hydrogels as extracellular matrices for skeletal tissue engineering: State-of-the-art and novel application in organ printing", *Tissue Engineering*, Vol. 13, No. 8, (2007), 1905-1925. <https://doi.org/10.1089/ten.2006.0175>
 52. Augst, A. D., Kong, H. J., Mooney, D. J., "Alginate hydrogels as biomaterials", *Macromolecular Bioscience*, Vol. 6, No. 8, (2006), 623-633. <https://doi.org/10.1002/mabi.200600069>
 53. Gasperini, L., Mano, J. F., Reis, R. L., "Natural polymers for the microencapsulation of cells", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 11, No. 100, (2014), 20140817. <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0817>
 54. Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A., Peppas, N. A., "Hydrogels in regenerative medicine", *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 32-33, (2009), 3307-3329. <https://doi.org/10.1002/adma.200802106>
 55. Jeon, O., Bouhadir, K. H., Mansour, J. M., Alsberg, E., "Photocrosslinked alginate hydrogels with tunable biodegradation rates and mechanical properties", *Biomaterials*, Vol. 30, No. 14, (2009), 2724-2734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.034>
 56. Kundu, J., Shim, J. H., Jang, J., Kim, S. W., Cho, D. W., "An additive manufacturing-based PCL-alginate-chondrocyte bioprinted scaffold for cartilage tissue engineering", *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 9, No. 11, (2015), 1286-1297. <https://doi.org/10.1002/term.1682>
 57. Khattak, S. F., Spataro, M., Roberts, L., Roberts, S. C., "Application of colorimetric assays to assess viability, growth and metabolism of hydrogel-encapsulated cells", *Biotechnology Letters*, Vol. 28, No. 17, (2006), 1361-1370. <https://doi.org/10.1007/s10529-006-9104-9>
 58. Kong, H. J., Smith, M. K., Mooney, D. J., "Designing alginate hydrogels to maintain viability of immobilized cells",

- nanocomposite hydrogels", *Advanced Healthcare Materials*, Vol. 5, No. 2, (2016), 193-197. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500638>
84. Douglas, K. L., Piccirillo, C. A., Tabrizian, M., "Effects of alginate inclusion on the vector properties of chitosan-based nanoparticles", *Journal of Controlled Release*, Vol. 115, No. 3, (2006), 354-361. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2006.08.021>
85. Fernandes, C., Soares, D., Dhawan, V., Prabhu, P., "Nanostructured polymer scaffolds for tissue engineering technology", *Fundamentals of Nanoparticles*, Elsevier, (2018), 451-483. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51255-8.00015-X>
86. O'Brien, F. J., "Biomaterials & scaffolds for tissue engineering", *Materials Today*, Vol. 14, No. 3, (2011), 88-95. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X)
87. Almeida, H. V., Eswaramoorthy, R., Cunniffe, G. M., Buckley, C. T., O'Brien, F. J., Kelly, D. J., "Fibrin hydrogels functionalized with cartilage extracellular matrix and incorporating freshly isolated stromal cells as an injectable for cartilage regeneration", *Acta Biomaterialia*, Vol. 36, (2016), 55-62. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.008>
88. Shekaran, A., Lam, A., Sim, E., Jialing, L., Jian, L., Wen, J. T., Chan, J. K., Choolani, M., Reuveny, S., Birch, W., Oh, S., "Biodegradable ECM-coated PCL microcarriers support scalable human early MSC expansion and in vivo bone formation", *Cytotherapy*, Vol. 18, No. 10, (2016), 1332-1344. <https://doi.org/10.1016/j.jcyt.2016.06.016>
89. Goudarzi, R., Reid, A., McDougall, J. J., "Evaluation of the novel avocado/soybean unsaponifiable Arthrocent to alter joint pain and inflammation in a rat model of osteoarthritis". *PLoS One*, Vol. 13, No. 2, (2018), e0191906. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191906>
90. Hashemibeni, B., Ansar, M. M., Kabiri, A., Goharian, M., Nasiri, P., Aliakbari, M., Ghorbani, M., "The effects of TGF-β3 on the proliferation and function of encapsulated costal cartilage chondrocytes in alginate scaffold", *Journal of Applied Biotechnology Reports*, Vol. 6, No. 2, (2019), 55-59. <https://doi.org/10.29252/JABR.06.02.03>
91. Cassie, A. B., Baxter, S., "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40, (1944), 546-551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
92. Szymański, T., Mieloch, A. A., Richter, M., Trzeciak, T., Florek, E., Rybka, J. D., Giersig, M., "Utilization of carbon nanotubes in manufacturing of 3D cartilage and bone scaffolds", *Materials*, Vol. 13, No. 18, (2020), 4039. <https://doi.org/10.3390/ma13184039>
93. Rajagopal, K., Dutt, V., Manickam, A. S., Madhuri, V., "Chondrocyte source for cartilage regeneration in an immature animal: Is iliac apophysis a good alternative?". *Indian Journal of Orthopaedics*, Vol. 46, No. 4, (2012), 402-406. <https://dx.doi.org/10.4103%2F0019-5413.98828>
- 105, No. 12, (2017), 3432-3444. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36196>
73. Kumar, A., Lee, Y., Kim, D., Rao, K. M., Kim, J., Park, S., Haider, A., Han, S. S., "Effect of crosslinking functionality on microstructure, mechanical properties, and in vitro cytocompatibility of cellulose nanocrystals reinforced poly (vinyl alcohol)/sodium alginate hybrid scaffolds", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 95, (2017), 962-973. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.085>
74. Zarei, M., Karbasi, S., "Evaluation of the effects of multiwalled carbon nanotubes on electrospun poly (3-hydroxybutyrate) scaffold for tissue engineering applications", *Journal of Porous Materials*, Vol. 25, No. 1, (2018), 259-272. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0439-5>
75. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., "Spectrometric identification of organic compounds", *Journal of Chemical Education*, Vol. 39, No. 11, (1962), 546. <https://doi.org/10.1021/ed039p546>
76. Wu, J., Kong, T., Yeung, K. W., Shum, H. C., Cheung, K. M., Wang, L., To, M. K. T., "Fabrication and characterization of monodisperse PLGA-alginate core-shell microspheres with monodisperse size and homogeneous shells for controlled drug release", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, No. 7, (2013), 7410-7419. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.022>
77. Karkeh-Abadi, F., Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., "The impact of functionalized CNT in the network of sodium alginate-based nanocomposite beads on the removal of Co (II) ions from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 312, (2016), 224-233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.074>
78. Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-Temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P., Grøndahl, L., "Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS", *Biomacromolecules*, Vol. 8, No. 8, (2007), 2533-2541. <https://doi.org/10.1021/bm070014y>
79. Kim, M. S., Kim, G., "Three-dimensional electrospun polycaprolactone (PCL)/alginate hybrid composite scaffolds", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 114, (2014), 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.008>
80. Gillies, E. R., Frechet, J. M., "Dendrimers and dendritic polymers in drug delivery", *Drug Discovery Today*, Vol. 10, No. 1, (2005), 35-43. [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(04\)03276-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(04)03276-3)
81. Gaharwar, A. K., Peppas, N. A., Khademhosseini, A., "Nanocomposite hydrogels for biomedical applications", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 111, No. 3, (2014), 441-453. <https://doi.org/10.1002/bit.25160>
82. Bibi, A., Rehman, S. U., Yaseen, A., "Alginate-nanoparticles composites: Kinds, reactions and applications", *Materials Research Express*, Vol. 6, No. 9, (2019), 092001. <https://doi.org/10.1088/2503-1591/ab2016>
83. Seda Kehr, N., Riehemann, K., "Controlled cell growth and cell migration in periodic mesoporous organosilica/alginate



Effect of Sintering Temperature on Properties of Fused Silica- YSZ Composite Prepared by Spark Plasma Sintering

Elahe Teymourian ¹, Masoud Alizadeh ^{2*}, Hossein Nouranian ², Toraj Ebadzadeh ³

¹ M. Sc Student., Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

² Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

³ Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding Author's Email: m-alizadeh@merc.ac.ir (M. Alizadeh)

Paper History:

Received: 2021-11-21

Revised in revised form: 2022-01-19

Scientific Accepted: 2022-01-29

Keywords:

Composite,
Fused Silica,
Yttria Stabilized Zirconia,
Mechanical Properties

Abstract In this research, fused silica-zirconia composites including of 5 % by weight of zirconia stabilized yttria prepared by Spark Plasma Sintering (SPS) method. The powders were mixed by Spex (8000D, High energy ball mill) for 30 min in ethanol media. After mixing process, the ethanol removed by heating of the batches at 70 °C. The prepared samples were sintered at 1100, 1200 and 1300 °C and final pressure of 30 MPa. FESEM images demonstrated distribution of reinforcements at the fused silica matrix, also the results showed that sintered samples at 1200 °C have better properties than other samples. Relative density, flexural strength, hardness and toughness of these samples were 99.99 %, 13.4 GPa, 131 MPa and 4.46 MPa.m^{1/2} respectively. Also results showed that with increasing of sintering temperature to 1300 °C, due to crystallization in fused silica and as a result the formation of cracks in matrix, flexural strength decreased but the hardness and toughness increased slightly.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.313935.1197>

URL: https://www.jamt.ir/article_143971.html

1. INTRODUCTION

Advanced ceramics have a combination of desirable properties such as high hardness and strength, high temperature tolerance, chemical neutrality, erosion resistance and low density [1]. Mechanical properties of fused silica matrix composites with reinforced zirconia particles are usually much better than pure ceramic parts [2, 3]. In these composites, mechanical strength and hardness and other properties are often improved [4]. In the SPS method, shaping and sintering are done in one step, and due to the use of pulsed current with high amperes, the heating rate is very high, and therefore the overall sintering time is greatly reduced compared to the other sintering methods. The lack of grain growth, easy operation, no need for various additives and initial pre-pressing, etc. are among the advantages that can be mentioned for this method [5, 6]. In this research, stabilized fused silica-zirconia composite with high density and uniform microstructure was prepared by SPS method to achieve optimal mechanical properties. In order to make the distribution of stabilized zirconia particles uniform in the matrix of fused silica powder, it was mixed with 5 % by weight of zirconia in a high-energy SPEX machine, and then the powders prepared using SPS at temperatures of 1100, 1200 and 1300 °C with a final pressure of 30 MPa and They were sintered with soaking time of 8 minutes and at the end their properties were evaluated.

2. MATERIALS AND METHODS

In this research, fused silica powder with a purity of more than 99 % with $D_{50} = 5.369 \mu\text{m}$ and stabilized zirconia powder with a purity of more than 99 % with $D_{50} = 0.2 \mu\text{m}$ were used.

X-ray diffraction was used to identify the phases. The XRD device used in this method is a Siemens model with a copper anode, a wavelength of 1.5454 angstroms and a step size of 0.05 degrees. Archimedes method according to ASTM B962-13 standard was used to measure the density of sintered samples. The bending strength test was performed by the three-point method according to the ASTM-C1161-13 standard on samples with dimensions of $25 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}$ and using the STM-20 bending strength device.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the samples of fused silica including YSZ, an increase in the density of the samples is observed with an increase in the sintering temperature. So that at a temperature of 1100 °C, the density is equal to 95.64 % and at a temperature of 1300 °C, it almost reaches the theoretical density. This shows that with the increase in temperature, the porosity is removed and the connection between the particles is increased, and it creates a unified structure with high density. The results show that the samples containing YSZ have higher strength compared to the sample without YSZ. Also, the results show that, by increasing the temperature of the sintering sinter from 1100 to 1200 °C, the strength increases, which is in agreement with the results of the Archimedes

Please cite this article as: Teymourian, E., Alizadeh, M., Nouranian, H., Ebadzadeh, T., "Effect of sintering temperature on properties of fused silica-YSZ composite prepared by spark plasma sintering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 3, (2022), 75-84. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.313935.1197>).



test and the X-ray diffraction pattern. However, at a temperature of 1300 °C, due to the crystallization of amorphous to cristobalite in fused silica, due to the difference in the coefficients of thermal expansion of the amorphous phase and cristobalite, this crystallization has been accompanied by a change in volume and leads to cracks and a decrease in flexural strength (Table 1). Table 2 shows the fracture toughness of the samples. As can be seen, the fracture toughness of the samples also increased with the increase in sinter temperature. The fused silica sample without zirconia has a fracture

toughness equal to 1.28.1 MPa. The results show that by increasing the weight percentage of zirconia up to 5 %, the fracture toughness increases and becomes 3.47 MPa.m^{1/2}. This increase in toughness is due to the presence of zirconia as a reinforcement. Microstructure evaluation shows that the samples are dense and have the least porosity. The low hardness of the fused silica phase, compared to zirconia, causes this phase to pull out during the polishing operation. For this reason, the porosities on the polished surface appear larger than the actual porosity.

Table 1. Flexural strength of sintered parts

Sample	Flexural strength (MPa)
SPS-1100-FS	96.5 ± 3.4
SPS-1100-5Y	117.75 ± 6.2
SPS-1200-5Y	131.66 ± 9.5
SPS-1300-5Y	127.67 ± 6.9

Table 2. Fracture toughness of the samples

Sample	Fracture toughness (MPa.m ^{1/2})
SPS-1100-FS	1.8 ± 0.2
SPS-1100-5Y	3.47 ± 0.6
SPS-1200-5Y	4.46 ± 1.1
SPS-1300-5Y	4.87 ± 1.2

4. CONCLUSION

The samples were sintered at temperatures of 1100, 1200 and 1300 °C and a final pressure of 30 MPa. The evaluation results showed that the properties of sintered samples sintered at a temperature of 1200 °C have better properties than other samples. The relative density, flexural strength, hardness and toughness of this sample were 99.99 %, 13.40 GPa, 131 MPa and 4.46 MPa.m^{1/2} respectively.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of the article are grateful to all the colleagues of the research institute, who helped in carrying out this research.

REFERENCES

- Chawla, K., "Processing of ceramic matrix composites", *Ceramic Matrix Composites*, Springer, (2003), 107-138. <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4615-1029-1>
- Sun, G., Wang, W., Bi, J., "High-temperature mechanical behavior of boron nitride nanosheets/fused silica composite", *Ceramic International*, Vol. 46, No. 18, (2021), 29330-29333. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.035>
- Sun, G., Bi, J., Wang, W., Zhang, J., "Enhancing mechanical properties of fused silica composites by introducing well-dispersed boron nitride nanosheets", *Ceramic International*, Vol. 44, No. 5, (2018), 5002-5009. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.096>
- Wan, W., Huang, C. E., Yang, J., Zeng, J., Qiu, T., "Effect of sintering temperature on the properties of fused silica ceramics prepared by gelcasting", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, No. 7, (2014), 2566-2572. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3112-7>
- Wan, W., Feng, Y., Yang, J., Bu, W., Qiu, T., "Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 5, (2016), 6436-6443. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.063>
- He, Y. W., Bu, J. L., Wang, R. S., Zhao, D. M., Chen, J. X., Yu, L. X., Wang, Z. F., "Sintering properties of fused silica/nano-zirconia composite ceramic", *Advanced Materials Research*, Vol. 750, (2013), 81-84. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.81>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر دمای سینتر در خواص کامپوزیت‌های سیلیس گداخته - زیرکونیای پایدارشده با ایترای (YSZ) تهیه‌شده به روش جرقه پلاسما

الهه تیموریان^۱، مسعود علیزاده^{۲*}، حسین نورانیان^۲، تورج عبادزاده^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳ استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۸/۳۰

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۱۰/۲۹

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۱/۰۹

کلیدواژه‌ها:

کامپوزیت،

سیلیس گداخته،

زیرکونیای پایدارشده با ایتریا،

خواص مکانیکی

چکیده در این پژوهش، کامپوزیت‌های سیلیس گداخته - زیرکونیا با ۵ درصد وزنی زیرکونیای پایدارشده، به روش جرقه پلاسما، تهیه شدند. پودرها به کمک آسیای پرانرژی در محیط اتانول به مدت نیم ساعت با هم مخلوط شدند. پس از مخلوط‌شدن، پودرها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند. نمونه‌های تهیه‌شده در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس و فشار نهایی ۳۰ MPa تف‌جوشی شدند. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها نشان داد که زیرکونیای تثبیت‌شده در زمینه سیلیس گداخته یکنواخت توزیع شده است. همچنین، نتایج ارزیابی نشان داد نمونه‌های تف‌جوشی‌شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس از سایر نمونه‌ها استحکام بیشتری دارند. چگالی نسبی، استحکام خمشی، سختی و چقرمگی این نمونه‌ها به ترتیب ۹۹/۹۹ درصد، ۱۳/۴۰ GPa، ۱۳۱ MPa و $4/46 \text{ MPa.m}^{1/2}$ به دست آمد. همچنین مشاهده شد، با افزایش دمای تف‌جوشی تا دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، به دلیل ایجاد تبلور در سیلیس گداخته و سپس ایجاد ترک در آن، استحکام کاهش یافته، اما سختی و چقرمگی به میزانی جزئی افزایش می‌یابد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.313935.1197> URL: https://www.jamt.ir/article_143971.html

۱- مقدمه

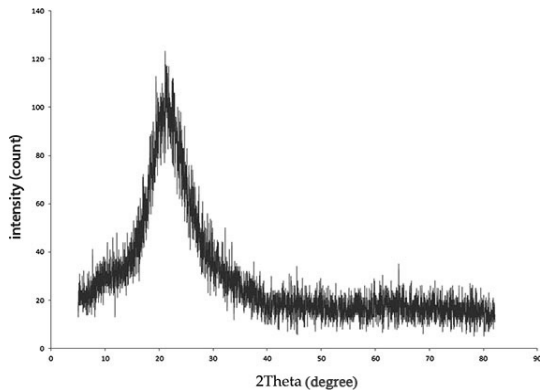
خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه سیلیس گداخته با ذرات تقویت‌شده زیرکونیا معمولاً بسیار بهتر از بدنه‌های خالص سرامیکی است. در این کامپوزیت‌ها، استحکام مکانیکی و سختی و سایر ویژگی‌ها بیشتر اوقات بهبود می‌یابند. این پارامترها به عوامل مختلفی از جمله نوع، اندازه و شکل ذرات و همچنین یکنواختی توزیع آن‌ها در زمینه کامپوزیت وابسته‌اند [۵ و ۶]. برای ساخت این کامپوزیت تاکنون روش‌های مختلفی همچون کوره قوس الکتریکی^۱ و پرس گرم^۲ به کار رفته است. روش ساخت در خواص نهایی قطعات سرامیکی تأثیر می‌گذارد. دو روش جدید برای تولید قطعات چگال وجود دارد: یکی

سیلیس گداخته با داشتن ویژگی‌های برجسته مکانیکی و فیزیکی مانند هدایت حرارتی کم، ضریب انبساط حرارتی کم، ثابت دی‌الکتریک پایدار و مقاومت به خوردگی و شوک حرارتی خوب کاربردهای فراوانی دارد [۱-۳]. گرچه استحکام مکانیکی سرامیک‌های سیلیس گداخته تف‌جوشی‌شده برای کاربردهای هوافضا کافی است، پژوهش‌های گسترده‌ای در خصوص افزودن فاز تقویت‌کننده به آن برای افزایش استحکام مکانیکی این نوع سرامیک‌ها انجام شده است [۴].

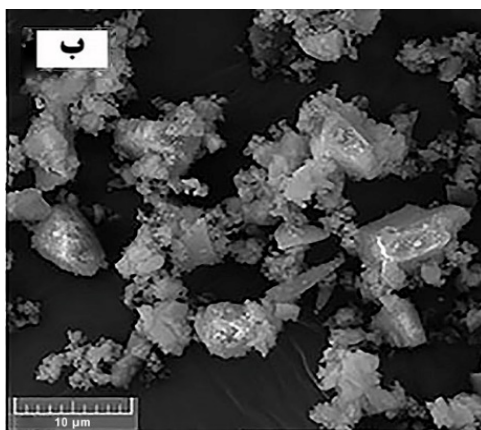
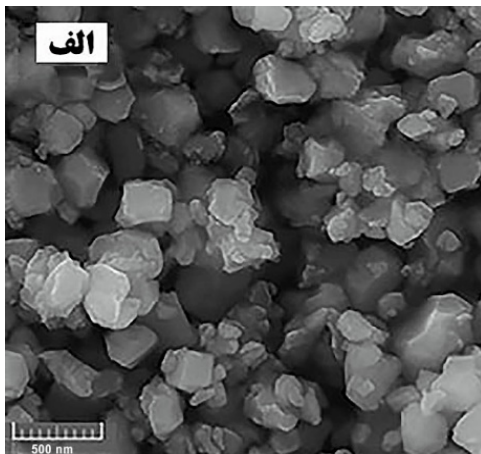
^۱ Electric Arc Furnace

^۲ Hot Pressing

همان‌طور که در این شکل مشخص است، ذرات YSZ کلوخه شده و میکرونی‌اند.



شکل ۱. آنالیز پراش پرتو ایکس پودر سیلیس گداخته



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پودرهای اولیه، الف) سیلیس گداخته و ب) YSZ

پودرهای مخلوط‌شده در قالبی گرافیتی به قطر ۳۰ میلی‌متر ریخته شده و درون دستگاه جرقه پلاسمای مدل SPS-20T-10 ساخت چین قرار داده شدند. فرایند تف‌جوشی نمونه‌ها در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس با فشار

استفاده از روش تف‌جوشی جرقه پلاسماست که در واقع نوعی پرس گرم پیشرفته است و دیگری تف‌جوشی با استفاده از انرژی ماکروویو است. در روش SPS، برخلاف استفاده از ماکروویو، شکل‌دهی و تف‌جوشی در یک مرحله انجام می‌شود و، به دلیل استفاده از جریان پالسی با آمپر بالا، سرعت گرمایش بسیار زیاد است. بنابراین، در مقایسه با روش پرس گرم معمولی، زمان کلی تف‌جوشی بسیار کاهش می‌یابد. از طرفی، یکنواختی قطعات ساخته‌شده، با این روش تناسب دارد. عدم رشد افراطی دانه، عملیات آسان، نیازنداشتن به افزودنی‌های گوناگون و شکل‌دهی اولیه از جمله مزایای این روش‌اند [۷ و ۸].

در این پژوهش، کامپوزیت سیلیس گداخته - زیرکونیای پایدارشده با چگالی بالا و ریزساختار یکنواخت، برای دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب و بهینه، به روش SPS تهیه شد. به‌منظور یکنواخت‌شدن توزیع ذرات زیرکونیای پایدارشده در زمینه پودر سیلیس گداخته، پودر سیلیس گداخته با ۵ درصد وزنی زیرکونیا در دستگاه آسیای پراثرژی اسپکس مخلوط شدند و سپس پودرهای تهیه‌شده با استفاده از SPS در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس با فشار نهایی ۳۰ MPa و با زمان ماندگاری ۸ دقیقه تف‌جوشی شدند و در پایان خواص آن‌ها ارزیابی شد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، از پودر سیلیس گداخته با خلوص بیش از ۹۹ درصد با $D_{50} = 5.369 \mu\text{m}$ و پودر زیرکونیای پایدارشده با خلوص بیش از ۹۹ درصد با $D_{50} = 0.2 \mu\text{m}$ استفاده شده است. همچنین، در فرایند اسپکس، به‌منظور مخلوط‌شدن دو پودر و جلوگیری از چسبیدن ذرات پودر به گلوله‌ها، از اتانولی با خلوص بیش از ۹۹ درصد استفاده شد. در شکل ۱، آنالیز پراش پرتو ایکس پودر سیلیس گداخته اولیه نشان داده شده است. شکل ۱ نشان می‌دهد که این ماده کاملاً آمورف است و فاز بلوری در آن مشاهده نمی‌شود.

در شکل ۲، تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی پودرهای اولیه الف) سیلیس گداخته و ب) زیرکونیای پایدارشده با ایتریا (YSZ) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میانگین اندازه ذرات پودر سیلیس گداخته مورد استفاده ۵ میکرومتر است. شکل ۲(ب)، پودر YSZ را نشان می‌دهد.

مسی، طول موج ۱/۵۴۵۴ آنگستروم و اندازه گام ۰/۰۵ درجه است. به‌منظور تعیین نوع فازها و بررسی قله‌های شناسایی شده و آنالیز ریتولد، از نرم‌افزارهای X'Pert High Score Plus و TOPAS 5 استفاده شد.

اولیه ۱۰ MPa (طی فرایند تف‌جوشی) و فشار نهایی ۳۰ MPa (بعد از مرحله دوم انقباض) انجام شد. در جدول ۱، مشخصات نمونه‌ها آورده شده است. برای شناسایی فازها از پراش پرتو ایکس^۱ استفاده شد. دستگاه XRD که در این روش استفاده شد مدل زیمنس با آند

جدول ۱. مشخصات نمونه‌های تف‌جوشی شده به‌روش SPS

کد نمونه	درصد YSZ	دمای تف‌جوشی (°C)	فشار (MPa)	زمان نگهداری (دقیقه)
SPS-1100-5Y	۵	۱۱۰۰	۳۰	۸
SPS-1200-5Y	۵	۱۲۰۰	۳۰	۸
SPS-1300-5Y	۵	۱۳۰۰	۳۰	۸

۳- نتایج و بحث

شکل ۳ تغییرات جابه‌جایی سنبه را برحسب زمان برای نمونه‌های شامل ۵ درصد YSZ تف‌جوشی شده در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، برای سهولت بررسی رفتار تف‌جوشی در طی فرایند، این نمودار به چهار ناحیه تقسیم شده است. در ناحیه اول، که مربوط به ۱۳ دقیقه ابتدایی فرایند است، دمای نمونه در پایان این مرحله حدود ۹۵۰ درجه سلسیوس است. با گذشت زمان و گرمایش تدریجی، هیچ‌گونه تغییری در جابه‌جایی مشاهده نشده است و در واقع میزان جابه‌جایی صفر است و روی محور افقی قرار دارد. نبودن جابه‌جایی در این ناحیه نشان می‌دهد که هنوز فرایند تف‌جوشی و متراکم‌شدن قطعات آغاز نشده است و در این مرحله، فقط گرم‌شدن هم‌زمان قالب و پودر رخ داده است.

ناحیه دوم نمودار از لحظه‌ای شروع می‌شود که اولین مقدار جابه‌جایی مشاهده شده است. در این مرحله، با گذشت زمان و افزایش دما، تغییرات جابه‌جایی مشاهده می‌شود. این تغییرات را می‌توان به مراحل اولیه فرایند تف‌جوشی و بازآرایی ذرات پودر اولیه نسبت داد. حرارت منبع اصلی انرژی برای تف‌جوشی قطعات است و از آنجاکه ذرات پودر اولیه گرمای کافی دریافت کرده‌اند، در این مرحله، به تدریج شروع می‌کنند به جابه‌جایی و بازآرایی و در واقع آرایش مجدد ذرات و لغزش

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده، از روش ارشمیدس طبق استاندارد ASTM B962-13 استفاده شد. آزمون استحکام خمشی به‌روش سه‌نقطه‌ای طبق استاندارد ASTM-C1161-13 روی نمونه‌هایی با ابعاد ۲۵ × ۲ × ۱/۵ میلی‌متر و با استفاده از دستگاه استحکام خمشی مدل STM-20 انجام شد.

برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها، از روش میکروویکرز و دستگاه سختی‌سنجی مدل M5 ساخت شرکت شاب ساری استفاده شد. برای افزایش دقت سختی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها، پنج بار آزمون سختی برای هر نمونه انجام شد و میانگین سختی به‌دست آمده محاسبه شد.

چقرمگی شکست نمونه‌ها در رابطه (۱) و با استفاده از ترک‌های ایجادشده با دستگاه فرورونده ویکرز تحت بار مشخص محاسبه شد [۹].

$$K_{1c} = 0.203Ha^{\frac{1}{2}}\left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{-3}{2}} \quad (1)$$

در این رابطه، K_{1c} ، H ، a و c به ترتیب چقرمگی شکست، سختی ویکرز برحسب MPa، نصف قطر اثر لوزی ویکرز و طول ترک از مرکز لوزی ویکرز برحسب متر هستند. برای ارزیابی ریزساختار نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ مدل MIRATESCAN با ولتاژ کاری ۱۵ کیلوولت ساخت کشور چک استفاده شد.

² Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

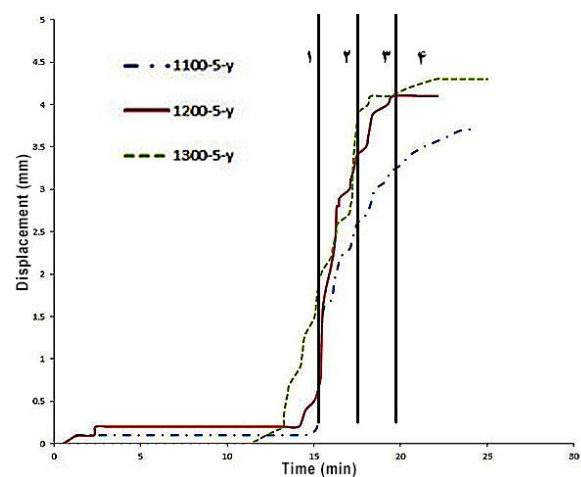
¹ X-Ray Diffraction (XRD)

تفجوشی، سازوکارهای چگال‌شدن را از طریق افزایش تماس بین ذرات و آرایش مجدد مواضع ذرات برای بهبود تراکم تسریع می‌کند. ناحیه ۴، که در نمودار مشخص شده است، مربوط به زمان نگهداری در دمای نهایی است. در این ناحیه، نمونه‌ها به دمای نهایی موردنظر رسیده‌اند و فشار ۳۰ مگاپاسکالی روی آن‌ها اعمال شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در این ناحیه، هنوز با گذشت زمان، تغییرات جابه‌جایی ادامه دارد، ولی مقدار آن در مقایسه با دو مرحله قبل کم است و در واقع شیب آن کم است. بنابراین می‌توان این تغییرات را به حذف بیشتر تخلخل‌ها به دلیل رشد دانه‌ها نسبت داد؛ چراکه، در این مرحله، زمان کافی برای پدیده رشد دانه‌ها و حذف تخلخل‌های اضافی وجود دارد. البته این تغییرات در مراحل اولیه این ناحیه رخ داده‌اند و پس از آن، هیچ‌گونه جابه‌جایی دیده نشده است. شایان ذکر است که در این مرحله نمی‌توان حذف تخلخل‌ها را فقط با تغییرات جابه‌جایی معادل دانست؛ چراکه مقدار چگالی قطعات بالاست و حساسیت اندازه‌گیری تغییرات جابه‌جایی آن‌قدر زیاد نیست که مقدار جزئی تغییرات چگالی را ثبت کند. از آنجایی که فشار اعمال‌شده روی نمونه و زمان نگهداری در دمای نهایی برای همه نمونه‌ها ثابت بوده و فقط دمای نمونه‌ها با هم متفاوت است، با توجه به تغییرات میزان جابه‌جایی، می‌توان مقدار متراکم شدن قطعات را با هم مقایسه کرد. هرچه دمای تفجوشی بالاتر باشد، میزان جابه‌جایی ثبت‌شده با کنترل‌کننده دستگاه نیز بیشتر است. این امر انقباض بیشتر در نمونه‌ها را آشکار می‌کند. این انقباض بیشتر افزایش مقدار چگالی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. بدین‌منظور، چگالی نمونه‌های تفجوشی‌شده، با روش ارشمیدس، اندازه‌گیری شد و، با توجه به چگالی نظریه سیلیس گداخته و زیرکونیا برای هر ترکیب، بسته به درصد فاز زیرکونیا، چگالی قطعات به‌دست آمد.

در جدول ۲، تغییرات چگالی قطعات با ۵ درصد وزنی زیرکونیای پایدارشده برحسب دما ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، چگالی این ترکیب‌ها در سه دمای بررسی‌شده ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس تفاوت‌هایی با یکدیگر دارند. با توجه به جدول ۲، افزایش بیشتر دما برای بهبود چگالی لازم است.

از طرفی، در دماهای بالا، احتمال تشکیل جرقه‌های موضعی و به‌تبع آن، افزایش موضعی دما در نمونه‌ها وجود دارد

آن‌ها و نیز تشکیل گردنه‌های اولیه در نقاط تماس بین ذرات انجام می‌شود [۱۰]. این آرایش مجدد شامل حرکت یا چرخش جزئی ذرات مجاور به‌منظور افزایش تعداد نقاط تماس است. برای هر سه نمونه، این تغییرات تا دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس (پس از ۱۸ دقیقه) تقریباً به‌صورت مشابه رخ داده است و به‌دلیل خطاهای ناشی از اندازه‌گیری زمان و خطاهای دستگاه، نمودارها دقیقاً در این ناحیه روی هم قرار نگرفته‌اند. پس از آن، هرچه دمای تفجوشی بیشتر باشد، تغییرات جابه‌جایی بیشتری در این ناحیه رخ می‌دهد. البته گفتنی است، چون دمای تفجوشی این سه نمونه با هم تفاوت دارد، میزان محدوده نواحی ۲، ۳ و ۴ برای هر نمونه متفاوت خواهد بود.



شکل ۳. تغییرات جابه‌جایی سنبه برحسب زمان برای نمونه‌های سیلیس گداخته شامل ۵ درصد YSZ در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس

با رسیدن هر نمونه به دمای نهایی موردنظر، فشار باقی‌مانده اعمال می‌شود و در نتیجه تغییرات جابه‌جایی به‌تدریج با سرعت بیشتری انجام می‌شوند. این قسمت از نمودار، ناحیه ۳ نام‌گذاری شده است. این ناحیه، همان‌طور که در شکل هم مشخص است، باریک است و نشان می‌دهد که در زمان نسبتاً کوتاه (دو دقیقه) فشار به‌تدریج روی نمونه‌ها افزایش یافته و از طرفی، دمای نمونه‌ها نیز به حد نهایی موردنظر رسیده است. این دو عامل هم‌زمان باعث پیشبرد فرایند تفجوشی و تغییرات شدید در میزان جابه‌جایی می‌شوند و جابه‌جایی چشمگیری در این مرحله رخ می‌دهد. می‌توان گفت، در این مرحله، گردنه‌های ایجادشده بین ذرات رشد کرده و بزرگ‌تر می‌شوند و سپس میزان تخلخل‌ها کاهش می‌یابد. اعمال هم‌زمان فشار در دمای

و در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس تقریباً به چگالی نظریه می‌رسد. این امر نشان می‌دهد، با افزایش دما، فاصله بین ذرات کمتر، تخلخل‌ها حذف و پیوستگی بین ذرات بیشتر و ساختاری یکپارچه با چگالی بالا ایجاد می‌شود.

جدول ۲. تغییرات چگالی قطعات با ۵ درصد وزنی زیرکونیا برحسب دما

نمونه	چگالی نسبی (%)	تخلخل (%)	جذب آب (%)
SPS-1100-5Y	$8/64 \pm 0/95$	$6/88 \pm 0/4$	$4/2 \pm 0/2$
SPS-1200-5Y	$4/61 \pm 0/99$	$2/05 \pm 0/1$	$1/4 \pm 0/0$
SPS-1300-5Y	$1/99 \pm 0/99$	$3/06 \pm 0/1$	$1/3 \pm 0/1$

در جدول ۳، مقادیر استحکام خمشی، سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های حاوی ۵ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده با نمونه بدون زیرکونیا مقایسه شده است.

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهند نمونه‌های حاوی YSZ، در مقایسه با نمونه بدون YSZ، استحکام بالاتری دارند. همچنین مشاهده می‌شود، با افزایش دمای تف‌جوشی از ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس، استحکام افزایش می‌یابد که با نتایج آزمون ارشمیدس و الگوی پراش پرتو ایکس (ایجاد کریستوبالیت) مطابقت دارد (جدول ۲). اما، در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، به دلیل تبلور آمورف به کریستوبالیت در سیلیس گداخته، با توجه به اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فاز آمورف و کریستوبالیت، این تبلور با تغییر حجم همراه است و به ایجاد ترک و کاهش استحکام خمشی منجر می‌شود.

همان‌گونه که در مراجع ذکر شد، سختی و یکرز سیلیس گداخته برابر با ۶/۶ GPa زیرکونیا با خلوص بالای ۹۸ درصد و سختی ۱۵ GPa است [۱۱ و ۱۲].

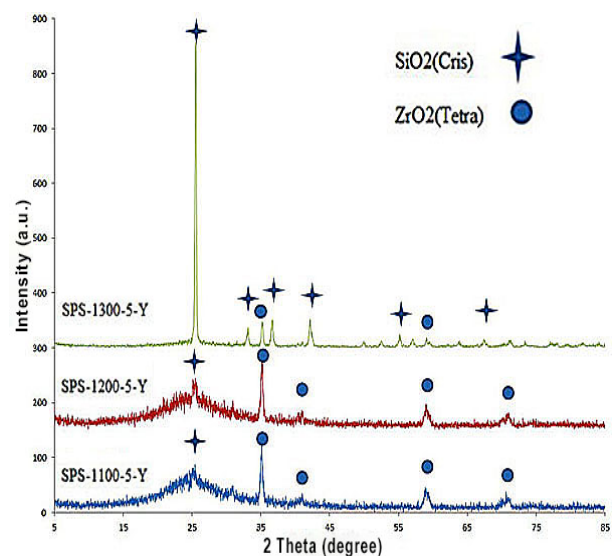
با توجه به جدول ۳ ملاحظه می‌شود که سختی نمونه سیلیس گداخته بدون زیرکونیا (SPS-1100-FS) برابر با ۹/۹۵ GPa بوده و بیشترین سختی مربوط به نمونه SPS-1300-5Y است که مقدار آن معادل ۱۳/۴۷ GPa است.

با افزایش دما حین تف‌جوشی، دانه‌ها در نمونه‌ها رشد می‌کنند و میزان سختی کاهش می‌یابد. در واقع می‌توان رشد دانه

که در نتیجه امکان تغییرات فازی افزایش و خواص مکانیکی نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

در نمونه‌های سیلیس گداخته با YSZ، افزایش چگالی نمونه‌ها با افزایش دمای تف‌جوشی مشاهده می‌شود، به طوری که در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس چگالی معادل ۹۵/۶۴ درصد

در شکل ۴، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تف‌جوشی شده ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که، با افزایش دمای تف‌جوشی از ۱۱۰۰ به ۱۲۰۰ درجه سلسیوس، تبلور در سیلیس گداخته کمی افزایش یافته است. که این امر، با توجه به حجم کم تغییر فاز، تأثیر منفی قابل توجهی در خواص فیزیکی و مکانیکی نخواهد داشت. اما، با افزایش دما از ۱۲۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، مقدار تبلور سیلیس گداخته افزایش شدیدی می‌یابد و فاز کریستوبالیت^۱ را پدید می‌آورد و باعث ایجاد ترک و افت خواص این کامپوزیت می‌شود.



شکل ۴. الگوی پراش پرتو X نمونه‌های شامل ۵ درصد YSZ تف‌جوشی شده در دماهای مختلف SPS

^۱ Cristobalite

را عامل تضعیف‌کننده خواص مکانیکی مواد مانند سختی و استحکام دانست [۱۳ و ۱۴]. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد، با افزایش دمای تفجوشی، سختی نمونه‌ها تا دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. ولی، از دمای ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، به دلیل رشد دانه ناشی از دمای بالای تفجوشی، سختی مقداری کاهش می‌یابد.

جدول ۳. استحکام خمشی، سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده به روش SPS

نمونه	استحکام خمشی (MPa)	سختی (GPa)	چقرمگی شکست (MPa.m ^{1/2})
SPS-1100-FS	۴/۵ ± ۳/۹۶	۵/۹۵ ± ۰/۹	۲/۸ ± ۰/۱
SPS-1100-5Y	۲/۷۵ ± ۶/۱۱۷	۹/۸۶ ± ۰/۱۱	۶/۴۷ ± ۰/۳
SPS-1200-5Y	۵/۶۶ ± ۹/۱۳۱	۲/۴۰ ± ۱/۱۳	۱/۴۶ ± ۱/۴
SPS-1300-5Y	۹/۶۷ ± ۶/۱۲۷	۳/۴۷ ± ۱/۱۳	۲/۸۷ ± ۱/۴

زمانی که ترکی ساخته می‌شود، ریزترک‌های موجود انرژی آن را جذب و از رشد شدید آن جلوگیری می‌کنند. به طور کلی، چقرمگی شکست کامپوزیت به مدول کشسان، سختی و طول ترک بستگی دارد. نتایج حاصل از نمونه‌های گوناگونی که درصد تخلخل متفاوتی داشتند نشان داد، با افزایش درصد تخلخل، سختی کاهش می‌یابد [۱۵].

همان‌طور که اشاره شد، درصد تخلخل نمونه SPS-1200-5Y کمتر از نمونه سیلیس گداخته بدون YSZ (SPS-1100-FS) است. در این نمونه‌ها، تخلخل از رشد و گسترش ترک‌های ناشی از فرورونده ویکرز جلوگیری می‌کند و چقرمگی شکست را افزایش می‌دهند. چقرمگی شکست در نمونه SPS-1200-5Y برابر با ۴/۴۶ MPa.m^{1/2} است. اگرچه سازوکار رشد دانه چقرمگی را افزایش می‌دهد، با درشت‌شدن بیش از اندازه، تعداد ریزترک‌ها بیشتر می‌شود و به یکدیگر می‌پیوندند. در نتیجه چقرمگی شکست کاهش می‌یابد [۱۵].

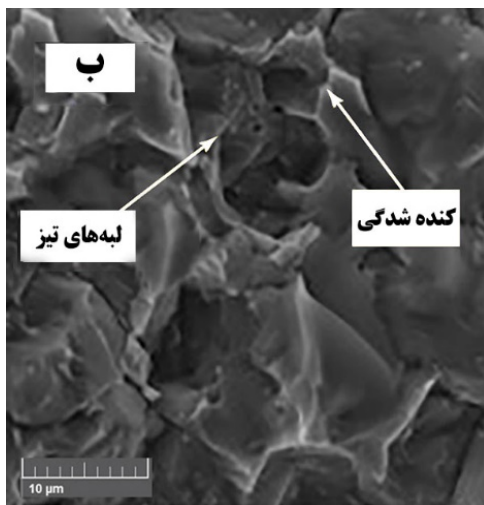
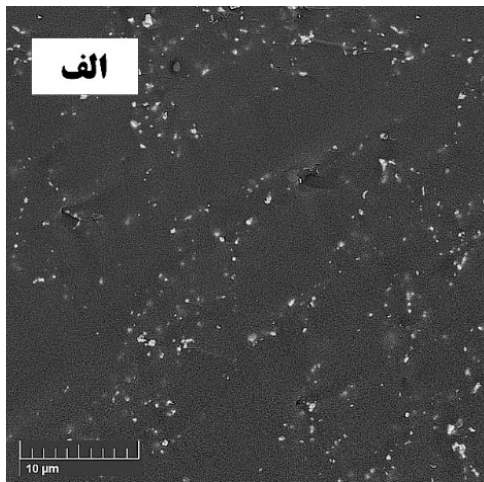
بر اساس رابطه گریفیث، با افزایش چقرمگی، استحکام افزایش می‌یابد، ولی این افزایش استحکام در صورتی کارساز است که افزایش چقرمگی باعث افزایش عیوب نشود [۱۶]. اعمال تنش و انحراف ترک می‌تواند تأثیر مثبتی در استحکام داشته باشند. از جمله سازوکارهایی که تأثیر منفی در استحکام دارند ایجاد ریزترک است که به دلیل دگرگونی‌های فازی در سیستم به وجود می‌آید و در دماهای پایین تفجوشی، این پدیده مشاهده نمی‌شود. گرچه می‌توان ایجاد ترک‌هایی ناشی از اختلاف زیاد ضرایب انبساط حرارتی فازهای سیلیس گداخته و زیرکونیا ($\text{SiO}_2 = 0.55 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$ $\text{ZrO}_2 = 10.6 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$)

نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس کمترین مقدار سختی را در بین نمونه‌ها دارند که دلیل آن چگالی کمتر و تفجوشی نشدن کامل نمونه‌هاست.

همچنین، در جدول ۳، ملاحظه می‌شود چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز با افزایش دمای تفجوشی افزایش می‌یابد. چقرمگی شکست نمونه سیلیس گداخته بدون زیرکونیا برابر با ۱/۸ MPa.m^{1/2} است. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی زیرکونیا تا ۵ درصد، چقرمگی شکست افزایش می‌یابد و برابر با ۳/۴۷ MPa.m^{1/2} می‌شود. این افزایش چقرمگی به دلیل حضور زیرکونیاست که به شکل تقویت‌کننده عمل می‌کند. با توجه به نوع سیستم در این پژوهش و شباهت آن با دیگر مقالات علمی، به نظر می‌رسد انحراف و انشعاب ترک، سازوکارهای افزایش چقرمگی در نمونه‌های حاوی زیرکونیا تقویت‌کننده هستند [۱۵].

انحراف ترک، با جذب انرژی ترک، باعث بهبود چقرمگی شکست می‌شود. این سازوکار می‌تواند از کرنش پسماند در کامپوزیت و فصل مشترک‌های ضعیف زمینه و فاز ثانویه پدید آید. کرنش پسماند می‌تواند ناشی از ناسازگاری ضریب انبساط حرارتی بین زمینه و فاز ثانویه و ناهمسانی انبساط گرمایی در کامپوزیت باشد [۱۵].

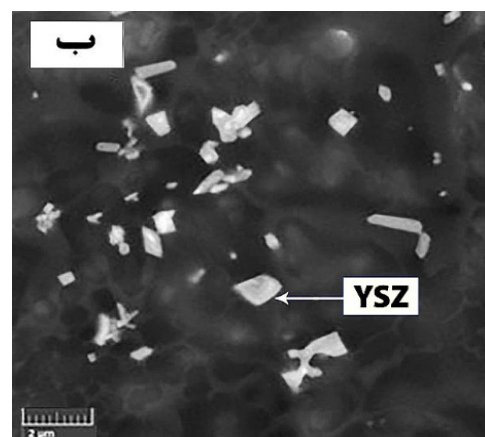
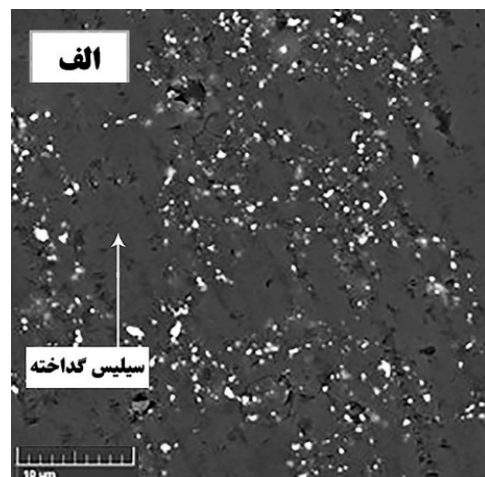
انشعاب ترک نیز سازوکاری است که، با جذب انرژی ترک، باعث بهبود چقرمگی شکست می‌شود. همچنین، با افزایش دمای تفجوشی، اندازه دانه‌های سیلیس گداخته نیز افزایش می‌یابد و افزایش اندازه دانه موجب ایجاد ریزترک‌ها می‌شود [۱۵].



شکل ۶. تصاویر سطح شکست نمونه‌های الف) SPS-1200-5Y و ب) SPS-1300-5Y

و تفاوت در مقدار انبساط و انقباض در هنگام تفجوشی و سرد شدن و همچنین ترک‌های ناشی از استحاله‌های فازی را پیش‌بینی کرد، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از استحکام، نمی‌توان اهمیت چندانی برای این پدیده قائل شد.

شکل ۵، ریزساختار کامپوزیت‌های تفجوشی شده را نشان می‌دهد. در این شکل، توزیع ذرات زیرکونیا در زمینه سیلیس گداخته مشاهده می‌شود. ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها چگال و کمترین تخلخل را دارند. سختی پایین فاز سیلیس گداخته، در مقایسه با زیرکونیا، موجب کند شدن این فاز در هنگام عملیات پرداخت می‌شود. به این دلیل، تخلخل‌های روی سطح پرداخت شده بیشتر از میزان تخلخل واقعی به‌نظر می‌رسد.



شکل ۵. تصاویر FESEM نمونه‌های الف) SPS-1200-5Y و ب) SPS-1300-5Y

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کامپوزیت‌های سیلیس گداخته-زیرکونیا با ۵ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده، به‌روش جرقه پلاسما (SPS)، تهیه شدند. برای مخلوط کردن پودرها، از آسیای پرانرژی استفاده شد. نمونه‌ها در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس و فشار نهایی ۳۰ MPa تفجوشی شدند. نتایج نشان داد که خواص نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس بهتر از سایر نمونه‌هاست. چگالی نسبی، استحکام خمشی، سختی و چقرمگی این نمونه به ترتیب ۹۹/۹۹ درصد، ۱۳/۴۰ GPa، ۱۳۱ MPa و $4/46 \text{ MPa.m}^{1/2}$ به‌دست آمد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که تفجوشی همراه با اعمال فشار در فرایند متراکم‌سازی نمونه‌های کامپوزیت بسیار تأثیرگذار است و بالاترین میزان چگالی به‌دست می‌آید.

در شکل ۶، تصاویر سطح شکست نمونه‌های تفجوشی شده مشاهده می‌شود. با بررسی سطح شکست، مشخص شد شکست این کامپوزیت‌ها به دلیل ایجاد لبه‌های تیز و کندشدگی‌های ایجاد شده، از نوع ترد است.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از کلیه همکاران پژوهشگاه، که در انجام این پژوهش ما را یاری رساندند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- materials: A review of the spark plasma sintering method", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, No. 3, (2006), 763-777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
- Munir, Z. A., Quach, D. V., Ohyanagi, M., "Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, No. 1, (2011), 1-19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x>
- Evans, A. G., "Fracture toughness: The role of indentation techniques", *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, ASTM International, (1979).
- Tokita, M., "Spark Plasma Sintering (SPS) method, systems, and applications", *Handbook of Advanced Ceramics*, (2013), 1149-1177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>
- Brückner, R., "Properties and structure of vitreous silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 5, No. 2, (1970), 123-175. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(70\)90190-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(70)90190-0)
- Hannink, R. H., Kelly, P. M., Muddle, B. C., "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 3, (2000), 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
- Wachtman, J. B., Cannon, W. R., Matthewson, M. J., *Mechanical Properties of Ceramics*, John Wiley & Sons, (2009). <https://www.wiley.com/en-us/Mechanical+Properties+of+Ceramics%2C+2nd+Edition-p-9780471735816>
- Li, Y., Liu, N., Zhang, X., Rong, C., "Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC-TiN-WC-Mo₂C-Co cermets", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 26, No. 3, (2008), 190-196. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.05.005>
- Pokluda, J., Šandera, P., *Micromechanisms of Fracture and Fatigue: in a Multi-Scale Context*, Springer Science & Business Media, (2010). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-84996-266-7>
- Lajtai, E., "A theoretical and experimental evaluation of the Griffith theory of brittle fracture", *Tectonophysics*, Vol. 11, No. 2, (1971), 129-156. <https://ur.booksc.eu/book/19784599/73dabb>
- Chawla, K., "Processing of ceramic matrix composites", *Ceramic Matrix Composites*, Springer, (2003), 107-138. <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4615-1029-1>
- Sun, G., Wang, W., Bi, J., "High-temperature mechanical behavior of boron nitride nanosheets/fused silica composite", *Ceramic International*, Vol. 46, No. 18, (2021), 29330-29333. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.035>
- Sun, G., Bi, J., Wang, W., Zhang, J., "Enhancing mechanical properties of fused silica composites by introducing well-dispersed boron nitride nanosheets", *Ceramic International*, Vol. 44, No. 5, (2018), 5002-5009. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.096>
- Wan, W., Huang, C. E., Yang, J., Zeng, J., Qiu, T., "Effect of sintering temperature on the properties of fused silica ceramics prepared by gelcasting", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, No. 7, (2014), 2566-2572. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3112-7>
- Wan, W., Feng, Y., Yang, J., Bu, W., Qiu, T., "Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 5, (2016), 6436-6443. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.063>
- He, Y. W., Bu, J. L., Wang, R. S., Zhao, D. M., Chen, J. X., Yu, L. X., Wang, Z. F., "Sintering properties of fused silica/nano-zirconia composite ceramic", *Advanced Materials Research*, Vol. 750, (2013), 81-84. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.81>
- Munir, Z., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of

CONTENTS

The Effect of Thermal Cycles on the Impact Performance of Carbon Fibers-Epoxy/Aluminum Fibers Metal Laminates	1-14
Mohammad Askari, Mehrdad Javadi, Reza Eslami-Farsani, Abdolreza Geranmayeh	
Fabrication and Characterization of Collagen Nanofiber/Fibroin Silk Scaffolds for Corneal Tissue Engineering	15-30
Shaghayegh Zargar, Azadeh Asefnejad, Mahmoud Azami, Mehdi Farokhi	
Investigating of Structural Evolution of Diamond-Like Carbon Thin Film Applied by Ion Beam Deposition Technology under the Effect of Substrate Temperature	31-42
Saeid Mersagh Dezfuli, Soheila Rouholahi, Seyed Hojatollah Hosseini, Karim Zangeneh Madar, Mohammad Reza Ebrahimi Fordoei	
Evaluation of Corrosion Resistance of Ni-Co/Gr Nanocomposite Coating Applied on Carbon Steel Substrate by Electro-Deposition Method under Pulse-Reverse Current	43-55
Mohammad Reza Akbarpour, Farid Gharibi Asl, Hadi Rashedi, Fatemeh Sadat Torknik	
E-Design and Fabrication of 3D-Printed Polycaprolactone/Poly Lactic-co-Glycolic Acid Hybrid Scaffold Containing Alginate Nanoparticles for Cartilage Tissue Engineering Applications	57-74
Babak Pourmollaabbassi, Hamid Mahdavi, Shahrokh Shojaee, Hossien Salehi Rozveh, Ali Valiani	
Effect of Sintering Temperature on Properties of Fused Silica- YSZ Composite Prepared by Spark Plasma Sintering	75-84
Elahe Teymourian, Masoud Alizadeh, Hossein Nouranian, Toraj Ebadzadeh	

In the Name of God

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

H. Omidvar

Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIEF

S. Hesaraki

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EXECUTIVE MANAGER

A.R. Kolahi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL BOARD

M. R. Akbarpour Arbatan, University of Maragheh, Maragheh, Iran

N. Nezafati, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. A. Behnamghader, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran,

M. R. Nourani, Baqiyatallah Medical Sciences University, Tehran, Iran

S. Hesaraki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. Pazouki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

S. F. Kashani Bozorg, University of Tehran, Tehran, Iran

M. Soltanieh, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

M. Kazeminezhad, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

E. Taheri Nassaj, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

S. Manafi, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

A. Tcharkhtchi, ENSAM, Paris, France

M. Moradi Alborzi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Zamanian, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL ADVISORY BOARD

F. S. Torknik

JOURNAL STAFF

M. Fouladian

LANGUAGE EDITOR

M. Safari, Z. Khormaei, M. Sabzevari

PAGE MAKER

F. Hajizadeh

EXECUTIVE TEAM

V. H. Bazzaz, E. Pouladi, R. Chaloui

DISCLAIMER

The publication of articles in *Journal of Advanced Materials and Technologies* does not imply that the editorial board, reviewers, or the publisher accept, approve, or endorse the data and conclusions of authors.

Journal of Advanced Materials and Technologies (ISSN 2783-0810) (e-ISSN 2783-0829)

Website: www.jamt.ir, E-mails: office@jamt.ir, office@jem.ir

Tel: (+9826)36280040-49 (Ext. 381), Fax: (+9826)36201888

Materials and Energy Research Center (MERC)

- The Effect of Thermal Cycles on the Impact Performance of Carbon Fibers-Epoxy/Aluminum Fibers Metal Laminates** 1-14
Mohammad Askari, Mehrdad Javadi, Reza Eslami-Farsani, Abdolreza Geranmayeh
- Fabrication and Characterization of Collagen Nanofiber/Fibroin Silk Scaffolds for Corneal Tissue Engineering** 15-30
Shaghayegh Zargar, Azadeh Asefnejad, Mahmoud Azami, Mehdi Farokhi
- Investigating of Structural Evolution of Diamond-Like Carbon Thin Film Applied by Ion Beam Deposition Technology under the Effect of Substrate Temperature** 31-42
Saeid Mersagh Dezfuli, Soheila Rouholahi, Seyed Hojatollah Hosseini, Karim Zangeneh Madar, Mohammad Reza Ebrahimi Fordoei
- Evaluation of Corrosion Resistance of Ni-Co/Gr Nanocomposite Coating Applied on Carbon Steel Substrate by Electro-Deposition Method under Pulse-Reverse Current** 43-45
Mohammad Reza Akbarpour, Farid Gharibi Asl, Hadi Rashedi, Fatemeh Sadat Torknik
- E-Design and Fabrication of 3D-Printed Polycaprolactone/Poly Lactic-co-Glycolic Acid Hybrid Scaffold Containing Alginate Nanoparticles for Cartilage Tissue Engineering Applications** 57-74
Babak Pourmollaabbassi, Hamid Mahdavi, Shahrokh Shojaee, Hossien Salehi Rozveh, Ali Valiani
- Effect of Sintering Temperature on Properties of Fused Silica- YSZ Composite Prepared by Spark Plasma Sintering** 75-84
Elahe Teymourian, Masoud Alizadeh, Hossein Nouranian, Toraj Ebadzadeh