



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

دوره ۹، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۹

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

- ۱-۱۱ ساخت قطعات نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید بور از طریق آسیای مکانیکی، سنتز خوداحتراقی بعدی دما-بالا و پرس گرم نهایی
مریم وعیدی، امین ربیعی زاده
- ۱۳-۲۱ ارزیابی ریزساختار و رفتار سایشی پوشش ترکیب آهن و تیتانیوم اعمال شده به روش HVOF
امیره جلالی، مهدی رئوفی، فردین نعمت زاده
- ۲۳-۳۴ بیوسنتز سریع و ارزان نانوذرات اکسید مس و کاربرد آن به عنوان کاتالیزور مؤثر برای حذف رنگ در نمونه های آبی
فاطمه صداقتی، فائزه ثمری، مرگان کمالی
- ۳۵-۴۶ ساخت و بررسی خواص فیزیکی و بیولوژیکی داربست های بر پایه هیدروکسی اتیل سلولز/هیالورونیک اسید مورد استفاده در ترمیم زخم های سوختگی درجه دوم سطحی
عاطفه درخشانی، سعید حصارکی، نادر نظامتی، محمود اعظمی
- ۴۷-۵۸ مطالعه تأثیر دما بر فرایند الکترولیز آنتیموان از محلول سولفیدی قلیایی
سید محسن موسوی نژاد
- ۵۹-۶۹ بررسی تأثیر استوانه چرخان و غلظت پلیمر بر ریخت شناسی نانوالیاف الکتروریسی-
شده TiO_2/PVP
ثریا میرمحمدصادقی، محمد رضا واعظی، اصغر کاظم زاده
- ۷۱-۷۷ مطالعه بهینه سازی فروشویی نیکل از کاتالیست های مستعمل و بررسی جداسازی نیکل به صورت رسوب دهی
هادی سالاری

فهرست

- ۱-۱۱ ساخت قطعات نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید بور از طریق آسیای مکانیکی، سنتز خوداحتراقی بعدی دما-بالا و پرس گرم نهایی
مریم وعیدی، امین ربیعی زاده
- ۱۳-۲۱ ارزیابی ریزساختار و رفتار سایشی پوشش ترکیب آهن و تیتانیوم اعمال شده به روش HVOF
امیره جلالی، مهدی رئوفی، فردین نعمت زاده
- ۲۳-۳۴ بیوسنتز سریع و ارزان نانوذرات اکسید مس و کاربرد آن به عنوان کاتالیزور مؤثر برای حذف رنگ در نمونه های آبی
فاطمه صداقتی، فائزه ثمری، مژگان کمالی
- ۳۵-۴۶ ساخت و بررسی خواص فیزیکی و بیولوژیکی داربست های بر پایه هیدروکسی اتیل سلولز/هیالورونیک اسید مورد استفاده در ترمیم زخم های سوختگی درجه دوم سطحی
عاطفه درخشانی، سعید حصارکی، نادر نظافتی، محمود اعظمی
- ۴۷-۵۸ مطالعه تأثیر دما بر فرایند الکترولیز آنتیموان از محلول سولفیدی قلیایی
سید محسن موسوی نژاد
- ۵۹-۶۹ بررسی تأثیر استوانه چرخان و غلظت پلیمر بر ریخت شناسی نانوالیاف الکتروریسی شده TiO_2/PVP
ثریا میرمحمد صادقی، محمدرضا واعظی، اصغر کاظم زاده
- ۷۱-۷۷ مطالعه بهینه سازی فروشویی نیکل از کاتالیست های مستعمل و بررسی جداسازی نیکل به صورت رسوب دهی
هادی سالاری



ساخت قطعات نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید بور از طریق آسیای مکانیکی، سنتز خوداحتراقی بعدی دما-بالا و پرس گرم نهایی

مریم وعیدی، امین ربیعی زاده *

گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، فارس، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۲۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۲۱

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۰۵

کلیدواژه‌ها:

نانوکامپوزیت،

آلومینا-کاربید بور،

آلیاژسازی مکانیکی،

سنتز خوداحتراقی،

پرس گرم

چکیده در این پژوهش، خواص قطعات تولید شده از نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ مورد بررسی قرار گرفت. پودر نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ از پودرهای آلومینیوم، اکسید بور و کربن، از طریق آلیاژسازی مکانیکی و سپس سنتز خوداحتراقی دما-بالا، سنتز شد. برای تولید قطعات، پودر نانوکامپوزیت تولیدی، به روش پرس گرم، در دماهای ۱۴۰۰، ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سلسیوس، تفجوشی شد. مشخصه‌یابی نمونه‌های پودری و قطعات تولید شده، با استفاده از پراش‌سنجی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی، انجام شد. نتایج پراش‌سنجی پرتو ایکس، نشان داد که حین فرایند مکانیکی-شیمیایی، هیچ‌گونه تغییر فازی، رخ نمی‌دهد، بلکه کاهش اندازه ذرات پودرها و اختلاط مناسب آنها، سبب ترغیب فرایند سنتز خوداحتراقی و ایجاد محصول می‌شود. بهترین نتایج، برای قطعه تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ °C با سختی ۱۹/۶ GPa، چگالی نسبی ۹۹/۴٪ و چقرمگی شکست $6.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ بدست آمد. همچنین، با افزایش دمای تفجوشی به ۱۶۰۰ °C و افزایش چگالی، سختی قطعه، به دلیل رشد دانه‌ها، کاهش می‌یابد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.235445.1096>

URL: http://www.jamt.ir/article_124685.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 1-11

Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ Nanocomposite via Ball Milling, Subsequent Self-Propagation High-Temperature Synthesis, and Final Hot Pressing

Maryam Vaeedi, Amin Rabieezadeh *

Department of Materials Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Fars, Iran

Paper History:

Received: 2020-06-16

Revised in revised form: 2020-07-11

Accepted: 2021-01-24

Keywords:

Nano-Composite,
Alumina-Boron Carbide,
Mechanical Alloying,
Self-Propagation High-Temperature
Synthesis (SHS),
Hot Press

Abstract In this study, the properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ synthesized nanocomposite components were investigated. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ nanocomposite powder was synthesized from aluminum, boron oxide, and graphite powders via mechanical alloying route, followed by self-propagation high-temperature synthesis (SHS). In order to produce bulk parts, the nanocomposite powder was sintered by hot pressing at 1400, 1500, and 1600 °C. Characterization of powder samples and bulk parts was performed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results of the X-ray diffraction analysis showed that no phase change occurs in the mechanochemical process, instead, the reduction of particle size and proper mixing of the powders encourages the SHS process and product formation. The best results were obtained to the bulk part that sintered at a temperature of 1500 °C with a hardness of 19.6 GPa, 99.4 % relative density, and 6.7 $\text{MPa.m}^{1/2}$ toughness. Also, as the sintering temperature rises to 1600 °C and the density increases, the hardness of the part decreases due to grain growth.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.235445.1096>

URL: http://www.jamt.ir/article_124685.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۷۱-۳۶۱۹۱۶۳۲، دورنگار: ۰۷۱-۳۶۱۹۱۳۰۹

پیام نگار: irabieezadeh@iaushiraz.ac.ir

Please cite this article as: Vaeedi, M., Rabieezadeh, A., "Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ nanocomposite via ball milling, subsequent self-propagation high-temperature synthesis, and final hot pressing", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 1-11. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.235445.1096>).



۱- مقدمه

طی سال‌های اخیر، تقاضای روزافزونی برای مواد با کارایی بالا، به‌منظور استفاده در طیف وسیعی از برنامه‌های کاربردی، مانند صنایع هوا-فضا، نظامی و پزشکی، به‌وجود آمده است. مواد سرامیکی، دارای مجموعه‌ای از خواص کاربردی، مانند استحکام و سختی زیاد در دماهای بسیار بالا، چگالی کم و غیره هستند؛ اما برخی نقص‌های سطحی یا داخلی، باعث ضعف این مواد می‌شود، به‌طوری که مستعد شکست‌های فاجعه بار می‌شوند. حساسیت این مواد، به شوک حرارتی، بسیار است و در حین ساخت و یا کاربری، به‌آسانی آسیب دیده و دچار تخریب می‌شوند. کامپوزیت‌های سرامیک-سرامیک، به‌عنوان موادی با خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب هستند که در آنها، ماده فاز دوم، درون زمینه سرامیکی، قرار گرفته است. مواد، در این کامپوزیت‌ها، بسته به ماهیت فاز تقویت‌کننده و بسته به ویژگی‌های سرامیک‌ها و خواص آنها، با هم، ترکیب می‌شوند [۱ و ۲]. کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، به‌وسیله روش‌های تولید پودر که برای ساخت سرامیک‌های چند بلوری استفاده می‌شود یا برخی از روش‌های جدید که به‌طور ویژه برای ساخت کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی طراحی شده است، فرآوری می‌شوند. برخی از روش‌های مهم در فرآوری کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، عبارتند از: سنتز خوداحتراقی دما بالا^۱ [۳]، تف‌جوشی بدون فشار^۲ [۴-۶]، سل-ژل^۳ [۷ و ۸]، تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای^۴ [۹ و ۱۰]، پرس گرم^۵ [۱۱]، پرس همه جانبه گرم^۶ [۱۲ و ۱۳]، پرس همه جانبه سرد^۷ [۱۴ و ۱۵] و غیره.

پژوهش‌های گسترده‌ای درباره سنتز این نانوکامپوزیت‌ها در راستای حصول خواص مناسب برای کاربردهای صنعتی، صورت گرفته است. این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به دو دسته طبقه بندی شوند:

۱. نانوکامپوزیت‌هایی که با پراکندگی نانوذرات در زمینه‌ای با اندازه ذرات میکرومتری تشکیل می‌شوند.

۲. نانوکامپوزیت‌هایی که اندازه ذرات زمینه نیز در مقیاس نانو است [۱۶].

آلومینا یا اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)، یکی از مواد سرامیکی مهم است که کاربردهای متنوعی در زمینه‌های مختلف دارد. در میان خواص مختلف و برجسته آلومینا، می‌توان به استحکام فشاری بالا، سختی بالا، دیرگدازی بالا و عایق خوب جریان الکتریکی، اشاره کرد. سختی بالای آلومینا، موجب مقاومت به سایش می‌شود. از این‌رو، از آن، در موارد مختلفی مانند پوشش‌های مقاوم به فرسایش لوله‌ها و مجراها، پمپ‌ها و شیرآلات، غلاف‌های هدایت‌کننده الیاف، سیم‌ها و غیره، استفاده می‌شود. آلومینا، به دلیل سختی زیاد در درجه حرارت بالا، به‌عنوان نوک ابزار برش فلزات، مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، چقرمگی شکست کم، کاربرد آن را به-عنوان جزء ساختار، محدود می‌کند [۱۷ و ۱۸].

کاربید بور، متعلق به گروه مواد سخت غیرفلزی است و پس از الماس و نیتريد بور مکعبی، سخت‌ترین ماده است. کاربید بور، در بین کاربیدهای نسوز، بعد از تنگستن، تیتانیوم و سیلیکون، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و به‌عنوان یک ماده راهبردی، به‌علت سختی بالا، چگالی پایین، سطح مقطع بالا، برای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و... بکار برده می‌شود [۱۹].

کامپوزیت آلومینای تقویت شده با کاربید بور ($Al_2O_3-B_4C$) در مقایسه با آلومینا، در صورتی که ذرات کاربید بور موجود در پودر کامپوزیت، دارای اندازه ذرات کوچکی باشند و به‌طور یکنواختی در زمینه آلومینا پراکنده شوند، از خواص مکانیکی بهتری، به‌لحاظ افزایش استحکام و چقرمگی شکست، برخوردار است. این ویژگی ریزساختاری، برای بهبود مقاومت در برابر اکسایش و شوک حرارتی، بسیار مناسب خواهد بود [۱۴ و ۲۰].

در (جدول ۱)، خلاصه‌ای از تحقیقات به‌عمل آمده در زمینه کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، توسط پژوهشگران مختلف، به اختصار ارائه شده است.

در این پژوهش، خواص قطعات تولید شده از نانوکامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا پودر نانوکامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، با استفاده از

¹ Self-Propagation High-Temperature Synthesis (SHS)

² Pressureless Sintering (PS)

³ Sol-Gel

⁴ Spark Plasma Sintering (SPS)

⁵ Hot Press (HP)

⁶ Hot Isostatic Pressing (HIP)

⁷ Cold Isostatic Pressing (CIP)

فعال‌سازی اولیه مکانیکی-شیمیایی و سنتز خوداحتراقی، تولید قطعه‌های تولید شده، توسط بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی، پراش‌سنجی پرتو ایکس، چگالی‌سنجی و شد. پودر بدست آمده، با استفاده از روش پرس گرم، در سماهای مختلف، به قطعه تبدیل شد. خواص مکانیکی سختی‌سنجی، ارزیابی شد.

جدول ۱. خلاصه‌ای از پژوهش‌های پیشین در زمینه سنتز ماده مرکب آلومینا-کاربید بور

نویسنده	ماده	نوع	روش تولید	توضیحات	سال	مرجع
جونگ و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	قطعه	تف‌جوشی بدون فشار	اثر درصد B_4C بر میزان تراکم‌پذیری کامپوزیت در حین تف‌جوشی بدون فشار و استحکام قطعات تولیدی، مورد ارزیابی قرار گرفت.	۱۹۹۱	[۲۱]
سوزانکار و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	پودر	پالس جریان الکتریکی	اثر SiC بر تراکم، ریزساختار و خصوصیات مکانیکی کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، مورد بررسی قرار گرفت.	۲۰۱۰	[۱۷]
هوانگ و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	پودر	سنتز خوداحتراقی	بهبود خواص در نانوکامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ تولید شده به روش سنتز خوداحتراقی، در این تحقیق دیده می‌شود.	۲۰۱۱	[۲۰]
ابراهیمی و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	پودر	مکانیکی-شیمیایی و سنتز خوداحتراقی	نانوکامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، از ترکیب روش‌های مکانیکی-شیمیایی و SHS، با استفاده از مواد اولیه آلومینیوم، گرافیت و اسید بوریک، سنتز شد.	۲۰۱۲	[۲۲]
شاکر و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	پودر	مکانیکی-شیمیایی و سنتز ریزموج	مخلوط پودری آلومینیوم، گرافیت و اسید بوریک، با استفاده از روش مکانیکی-شیمیایی، تهیه شد و این مخلوط، توسط روش ریزموج، حرارت دید و واکنش‌ها، منجر به تولید $Al_2O_3-B_4C$ گردید.	۲۰۱۵	[۲۳]
نکیسا و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	قطعه	مکانیکی-شیمیایی و سنتز احتراقی به کمک ریزموج	مخلوط اولیه آلومینیوم، کربن و بوریک اسید، به وسیله روش مکانیکی-شیمیایی، تهیه شد و سپس به کمک امواج ریزموج، سنتز احتراقی شد.	۲۰۱۵	[۲۴]
گاکمیس و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	پودر	مکانیکی-شیمیایی	کامپوزیت سرامیکی $Al_2O_3-B_4C$ ، با استفاده از فرایند آلیاژسازی مکانیکی-شیمیایی، از مواد اولیه آلومینیوم، کربن و اکسید بور، بدست آمد.	۲۰۱۶	[۲۵]
گو و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	قطعه	آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم	اثر افزودنی‌ها بر تراکم و ریزساختار کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، مورد بررسی قرار گرفت.	۲۰۱۶	[۲۶]
کاودار و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C$	قطعه	تف‌جوشی با استفاده از امواج القایی بسامد بالا	تراکم، زبری سطح، سختی و ریز ساختار نمونه‌ها، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، نشان داد که وقتی مقدار B_4C افزایش می‌یابد، مقدار سختی نیز افزایش می‌یابد.	۲۰۱۸	[۲۷]
نورفوزی و همکارانش	$Al_2O_3-B_4C-C$	پودر	سنتز خوداحتراقی	سنتز کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، با استفاده از مخلوط Al ، B_2O_3 و C ، به روش SHS انجام شد.	۲۰۱۹	[۱۴]

۲- روش تحقیق

(کوچکتر از $20\ \mu m$) با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ C (کوچکتر

از $30\ \mu m$) با خلوص بیش از ۹۵٪، همگی ساخت شرکت مرک (Merck)، به عنوان مواد اولیه استفاده شد. در روش

برای تولید نانوکامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، از پودرهای Al

(کوچکتر از $100\ \mu m$) با خلوص بیش از ۹۸٪، B_2O_3

مشابه، در دمای 1500 ± 20 °C، پرس گرم شد. برای این منظور، از پودر آلومینا با خلوص بیش از ۹۸٪ و میانگین اندازه ذرات $5 \mu m$ ، استفاده شد. نمونه‌های تف‌جوشی شده، در جدول ۲، شناسه‌گذاری شده‌اند.

به‌منظور اندازه‌گیری تخلخل، انجام آزمون‌های سختی سنجی و چگالی‌سنجی و بررسی‌های ریز ساختاری قطعات، نیاز به سرامیک نگاری Al_2O_3 برای آماده‌سازی سطح نمونه‌ها بود؛ پولیش نمونه‌ها، روی نمد و با خمیر الماسه ۱ و ۰/۵ میکرومتر، انجام شد. سپس، نمونه‌ها، در ترکیب یک به یک اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و اسید نیتریک جوشان تا دمای 150 °C، به مدت ۲ دقیقه، حکاکی و در آخر، با الکل، شسته شدند [۲۸].

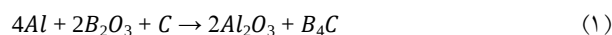
جدول ۲. شرایط آزمایش برای تهیه نمونه فله به روش پرس گرم

جنس	دمای تف‌جوشی (°C)	شناسه نمونه
$Al_2O_3-B_4C$	۱۴۰۰	MA10hSHSHP1400
$Al_2O_3-B_4C$	۱۵۰۰	MA10hSHSHP1500
$Al_2O_3-B_4C$	۱۶۰۰	MA10hSHSHP1600
Al_2O_3	۱۵۰۰	HP1500

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های بالک، از روش ارشمیدس، بر اساس استاندارد ASTM B 328، استفاده شد. سختی نمونه‌ها بر حسب ویکرز، بر اساس استاندارد ASTM C 1327، اندازه‌گیری شد؛ سختی‌سنجی هر نمونه در حداقل ۵ نقطه، با میزان بار اعمالی، 30 kg و مدت زمان اعمال نیرو، ۳۰ ثانیه، صورت گرفت و میانگین بدست آمده برای ۵ نقطه آزمون، به‌عنوان سختی ویکرز نمونه، گزارش شد. چقرمگی شکست (K_{IC})، بر اساس اندازه‌گیری طول ترک شعاعی ایجاد شده در نتیجه وارد شدن فرورونده آزمون سختی ویکرز و استفاده از رابطه پیشنهادی توسط آنتیس و همکارانش (رابطه ۲)، محاسبه شد [۲۹]:

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^2} \right) \quad (2)$$

مکانیکی-شیمیایی، ۸ گرم مخلوط پودرهای اولیه، بر اساس معادله (۱)، در هر وعده آسیا، در محفظه آسیای سیاره‌ای (مدل PM 2400)، قرار داده شد:



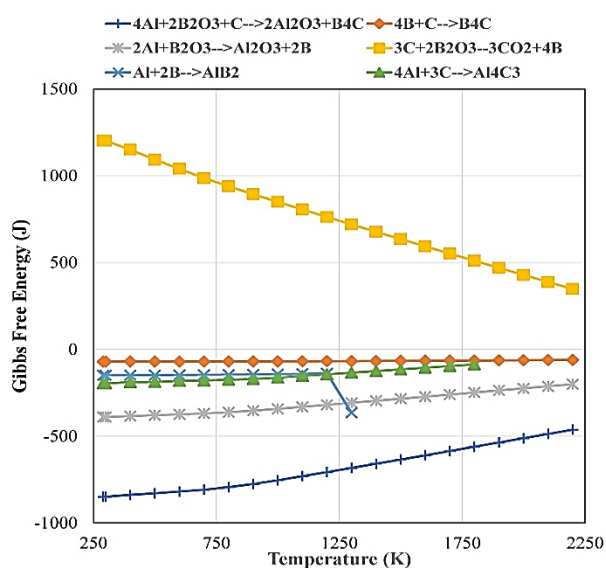
به‌منظور اجرای فرایند مکانیکی-شیمیایی، از آسیا با محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن سخت شده و گلوله‌هایی از جنس فولاد کروم‌دار، استفاده شد. سرعت چرخش محفظه آسیا، 600 rpm و نسبت گلوله به پودر، ۱:۱۰ انتخاب شد. علاوه بر این، به‌منظور جلوگیری از ورود آلودگی و یا تشکیل فازهای اکسیدی ناخواسته، از هیچ عامل کنترل فرایندی^۱، استفاده نشد. به‌منظور تکمیل واکنش‌ها و تبلور فازهای آمورف، از روش سنتز خوداحتراقی، استفاده شد. در این روش، گرمای اولیه لازم برای شروع واکنش، توسط مفتولی از آلیاژ تنگستن، به پودر داده شد تا با آغاز واکنش و پیشروی آن، محصول موردنظر بدست آید. برای این کار، مخلوط پودر اولیه، با استفاده از قالبی به قطر ۱ سانتی‌متر و استفاده از پرس سرد، به صورت استوانه، شکل‌دهی شد. سپس، استوانه، روی قطعه دیرگدازی، قرار داده شد و قطعه، با برقراری جریان دستگاه، در معرض حرارت ناشی از گداخته شدن سیم تنگستن متصل به دستگاه، قرار گرفت. بدین ترتیب، با گرم شدن سیم و انتقال این گرما به پودر، واکنش گرمای شدیدی، آغاز شد.

به‌منظور تولید قطعه از پودر تولیدشده به روش پرس گرم، ۴ گرم نمونه، در قالب گرافیتی استوانه‌ای (TC57)، ساخت آلمان) به قطر ۱۸ mm، ریخته و مجموعه قالب و نمونه، در دستگاه پرس گرم (KOVAKO KHP-200، ساخت کره)، با نرخ گرمایش 20 °C/min و فشار تک‌محور اعمالی 35 MPa ، قرار داده شد. در این حالت، از نیتريد بور هگزاگونال، به‌عنوان روان‌کار، برای جلوگیری از چسبیدن قطعه به قالب، استفاده شد. فرایند، برای نمونه‌های کامپوزیتی $Al_2O_3-B_4C$ ، در دماهای 1400 ± 20 °C، 1500 ± 20 °C و 1600 ± 20 °C، در محیط خلاء (10^{-3} - 10^{-4} pa)، به مدت ۱ ساعت، به‌طول انجامید. قطعه‌ای نیز به‌عنوان قطعه شاهد، از جنس Al_2O_3 ، با شرایط

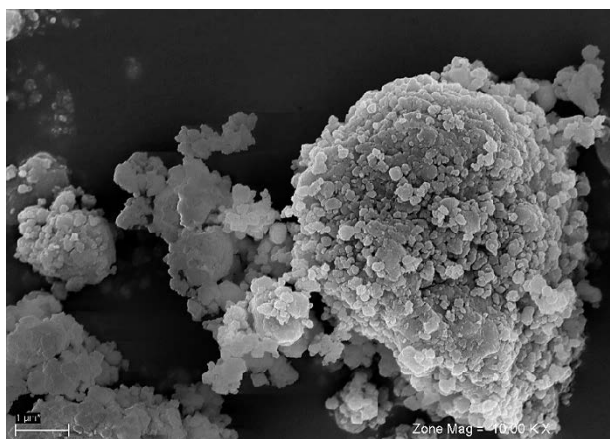
² Ceramography

¹ Process Control Agent

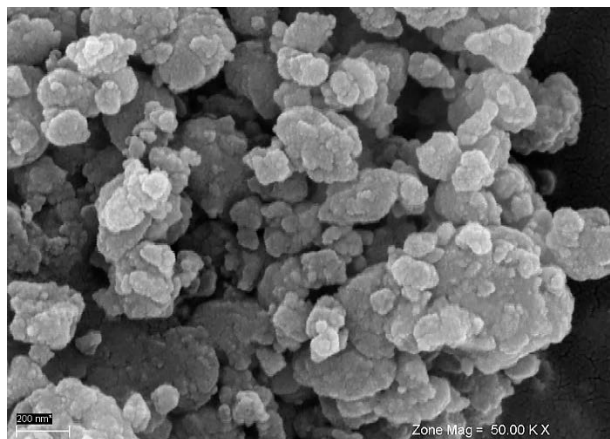
مسئله، می‌توان نتیجه گرفت که ذرات در مقایسه با حالت قبل از فرایند آسیاکاری، ریزتر شده‌اند.



شکل ۱. نمودار ΔG_T تمامی واکنش‌ها در هر دما



(الف)



(ب)

شکل ۲. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محصول فرایند آسیاکاری و ب) بزرگ‌نمایی بیشتر آن

که در آن، K_{IC} چقرمگی شکست، E ، مدول کشسانی، H ، سختی، P ، نیرو و $2C$ ، طول ترک است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA3، جهت بررسی ریزساختار و شکل ظاهری ذرات (اندازه، شکل، توزیع اندازه ذرات، تعیین اندازه اثر سختی و تعیین طول ترک شعاعی اطراف محل سختی) نمونه‌های تهیه شده، استفاده شد. از روش پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD)، جهت شناسایی ترکیبات فازی نمونه‌های بدست آمده تحت شرایط مختلف، استفاده شد. الگوهای پراش نمونه‌ها، به‌وسیله دستگاه XRD مدل Philips XPert Pro مجهز به لامپ تولید کننده پرتو $Cu-K\alpha$ و فیلتر نیکل و تک‌فام‌ساز بلوری، ثبت شد.

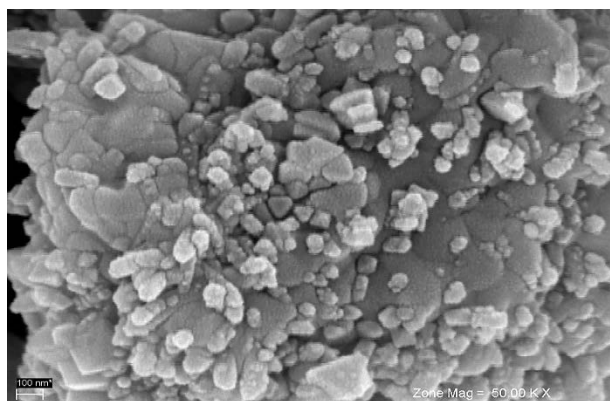
۳- نتایج و بحث

به‌منظور بررسی ترمودینامیکی فرایند سنتز کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ ، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) واکنش، برای تک‌تک واکنش‌های احتمالی، مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، همه واکنش‌ها، در دماهای مختلف، با جای‌گذاری در فرمول، محاسبه شد [۳۰]. با توجه به نمودار، واکنش‌هایی که ΔG منفی دارند، از نظر ترمودینامیکی، محتمل هستند؛ ولی واکنش‌هایی که دارای ΔG مثبت هستند، از نظر ترمودینامیکی، رخ نخواهند داد؛ در نتیجه، واکنش اصلی (معادله ۱)، می‌تواند انجام شود.

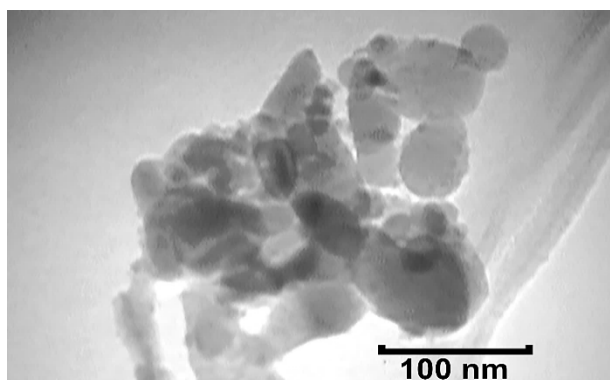
ترکیب پودرهای اولیه، شامل آلومینیوم، اکسید بور و کربن، بر اساس استوکیومتری معادله ۳، درون محفظه آسیا، ریخته شد. ذرات آلومینیوم، به‌شکل کشیده و با ابعاد میانگین حدود ۵۰ میکرومتر و ذرات اکسید بور، به‌شکل شکسته شده، با ابعاد میانگین ۲۰ میکرومتر هستند.

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، اندازه ذرات، بعد از فرایند آسیا، به اندازه دانه میانگین ۲۰۰ نانومتر رسیده است؛ زیرا ذرات پودر، بر اثر نیروی وارده از طرف گلوله‌های موجود در محفظه آسیا و قرارگرفتن بین دیواره محفظه و گلوله، به‌صورت لایه لایه، روی هم، قرار می‌گیرند؛ به‌نحوی که با افزایش برخوردها، میزان کار سختی وارد شده به آن‌ها، بیشتر شده و ذرات، ترد می‌شوند و با ضربات بعدی، تا حدی خردتر و ریزتر از اندازه اولیه می‌شوند [۳۱]. با استناد به این

آلومینا است. نتایج مشاهده شده با وقوع فرایند، بر اساس معادله ۱، منطبق است. تصویر میکروسکوپ الکترونی محصول پودری فرایند سنتز خوداحتراقی، در شکل ۴، ارائه شده است.



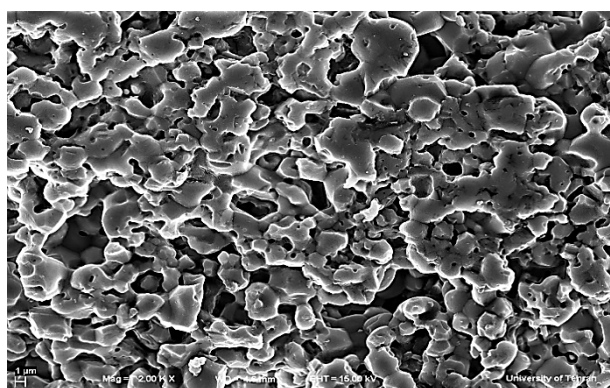
(الف)



(ب)

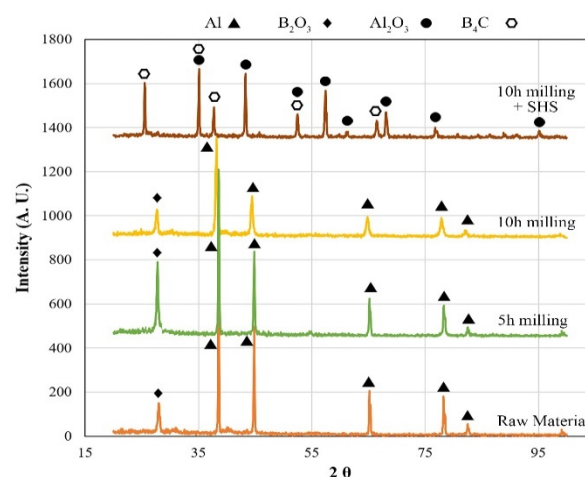
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی محصول پودری فرایند سنتز خوداحتراقی در دمای بالا: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

تصاویر نمونه‌های حاصل از شکل‌دهی با پرس گرم، در شکل ۵، مشاهده می‌شود. یکی از مشخصه‌های مهم فرایند تفجوشی، حساسیت شدید پیشرفت این فرایند، با تغییر دما است [۳۲].



(الف)

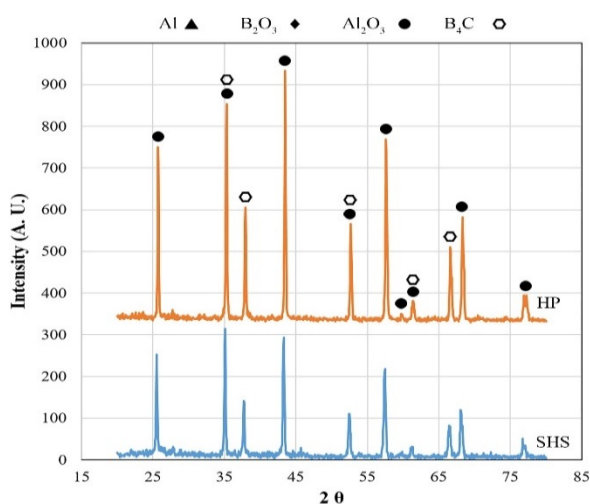
بعد از انجام مراحل مختلف آسیاکاری، به منظور ارزیابی واکنش‌های انجام شده و شناسایی محصول بدست آمده، از پراش سنجی پرتو ایکس، استفاده شد که الگوهای آن، در شکل ۳، مشاهده می‌شود. الگوی پراش مواد اولیه در مرحله نخست (قبل از شروع آلیاژسازی مکانیکی)، در مقایسه با پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی و ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، تغییر چندانی، نداشته است. تنها تغییر قابل مشاهده، افت شدت قله‌ها و پهن‌شدگی آن‌ها است که نشان‌دهنده کاهش اندازه ذرات پودرهای اولیه و افزایش کرنش ساختاری در آن‌ها است. ولی همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، اثری از قله‌های مواد اولیه، بعد از آسیاکاری به مدت ۱۰ ساعت و سپس سنتز خوداحتراقی، دیده نمی‌شود و قله‌های جدیدی، در الگوی پراش، ظاهر شده‌اند که این مورد، نشان‌دهنده واکنش میان مواد اولیه و تشکیل محصولی با فازهای جدید است.



شکل ۳. نمودار مقایسه‌ای الگوی پراش پرتو ایکس از مواد اولیه تا فرایند سنتز خوداحتراقی پودر نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$

برای شناسایی محصول فرایند، الگوی پراش آن، مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های فازی، با استفاده از مقایسه الگوی بدست آمده و فهرست جامع الگوهای پراش (ICDD)، نشان می‌دهد که قله‌های جدید، متعلق به دو فاز Al_2O_3 و B_4C هستند. در عین حال، مشاهده می‌شود که قله‌های مربوط به فاز Al_2O_3 از ارتفاع بیشتری نسبت به قله‌های فاز B_4C برخوردار هستند که می‌تواند به دلیل درصد کمتر این فاز، نسبت به فاز Al_2O_3 باشد. علاوه بر این، پایین‌تر بودن عدد اتمی بور و کربن، در مقایسه با عدد اتمی آلومینیوم و اکسیژن نیز، دلیل دیگر پایین بودن شدت پراش پرتو ایکس کاربید بور، نسبت به

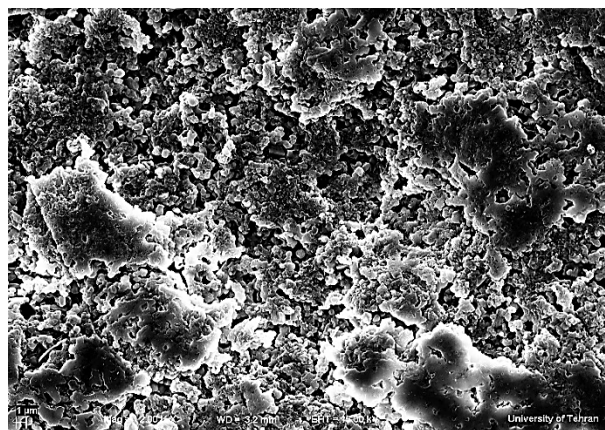
در نتیجه، تنش پسماند غیر یکنواخت، در ذرات، بوجود می‌آید. ولی در هنگام پرس گرم، این تنش پسماند، به دلیل بالا رفتن دما، از بین می‌رود و قله‌ها، به حالت اولیه، یعنی قله‌هایی بلند و تیز، برمی‌گردند. همانگونه که در نمودار مقایسه‌ای الگوهای پراش در شکل ۶ دیده می‌شود، قله‌های مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس، بعد از پرس گرم، بلندتر و باریکتر از قله‌های مربوط به الگوی پراش بدست آمده بعد از فرایند سنتز خوداحتراقی است.



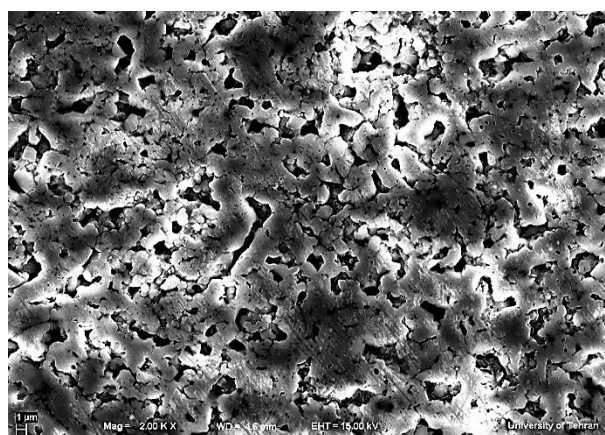
شکل ۶. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس بعد از سنتز خوداحتراقی و بعد از پرس گرم

تشکیل نانوکامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ بعد از سنتز خوداحتراقی، با توجه به پراش قله‌های مربوطه، اثبات گردید؛ اما پراش این قله‌ها، در مقایسه با حالت بعد از تف‌جوشی، کوتاه‌تر و قله آنها پهن‌تر است. این پدیده، به این دلیل است که نمونه، حین فرایند تف‌جوشی، تحت دما و فشار زیاد قرار می‌گیرد که این امر، سبب می‌شود تا نفوذ، فعال گردد. در این مرحله، هر قسمت از نمونه که فوق‌ریزدانه یا آمورف بوده است و در زمینه الگوی پراش، محو شده یا قله آنها، به دلیل ارتفاع کم، قابل مشاهده نیست، بعد از فرایند تف‌جوشی، به دلیل بالا بودن دما و فشار، متبلور شده و رشد می‌کند؛ به همین دلیل، قله‌ها در الگوی پراش، بعد از فرایند تف‌جوشی، بلندتر و باریکتر، دیده می‌شود.

در جدول ۳، چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده، ارائه شده است. مقدار چگالی نظری نمونه‌های تف‌جوشی شده



(ب)



(ج)

شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه تف‌جوشی شده: الف) دمای ۱۴۰۰ °C، ب) دمای ۱۵۰۰ °C، ج) دمای ۱۶۰۰ °C

پودر موردنظر، در فرایند پرس گرم، درون قالب گرافیتی، ریخته شده و فشار تک‌محوری به آن، اعمال می‌شود. در حین انجام این عملیات، رشد دانه‌ها و تشکیل پلهایی میان ذرات، به دلیل فشار و حرارت، مشاهده می‌شود که باعث کاهش خلل و فرج در قطعه می‌گردد. همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌ها در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، میزان رشد ذرات نیز، افزایش یافته و پلهای بیشتری بین ذرات، ایجاد شده است که نشان‌دهنده میزان پیشرفت فرایند تف‌جوشی، همراه با افزایش دما است و در کنار این رشد دانه، مقدار تخلخل‌های موجود، کم شده است.

در هنگام آلیاژسازی مکانیکی، قله‌های مواد اولیه، با گذشت زمان، کوتاه‌تر و پهن‌تر می‌شوند. این تغییر، به دلیل ریزتر شدن ذرات و همچنین، افزایش کرنش ساختاری است که

دمای 1400°C ، رو به بهبود است؛ زیرا سختی، با افزایش چگالی، بالا می‌رود.

به‌همین ترتیب، قطعه تف‌جوشی شده در دمای 1500°C ، دارای سختی بالاتری، نسبت به سایر قطعات است. سختی، در قطعه تف‌جوشی شده در دمای 1600°C ، به‌دلیل میزان رشد دانه‌ها در این قطعه، افت می‌کند؛ چرا که در این قطعه، همراه با افزایش دما، میزان رشد دانه، بر افزایش چگالی، غالب شده است [۲۱]. در مقایسه کلی قطعات تف‌جوشی شده نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ با قطعه شاهد، می‌توان استنتاج کرد که حضور جزء B_4C ، در بهبود سختی، نقش چندان مثبتی ندارد؛ ولی با بالا رفتن دما، تا زمانی که میزان رشد دانه، بر چگالی غالب نشود، می‌توان به افزایش سختی، در قطعات تف‌جوشی شده از جنس این نانوکامپوزیت، کمک کند [۳۳ و ۳۴]. در شکل ۷ الف، نمونه‌ای از اثر فرورونده سختی در قطعه، مشاهده می‌شود.

Al_2O_3 ، برابر $3/95 \text{ gr/cm}^3$ و چگالی بدست آمده از نمونه Al_2O_3 ، برابر با $3/7446 \text{ gr/cm}^3$ است که چگالی نسبی برای آن، معادل $94/8\%$ و چگالی نمونه B_4C ، برابر با $2/52 \text{ gr/cm}^3$ است. ترکیب تئوری مواد، برای ساخت کامپوزیت تولید شده بر اساس استوکیومتری، $30\% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}70\% \text{ B}_4\text{C}$ است. لذا، چگالی نظری این ترکیب، برابر با $3/6925 \text{ gr/cm}^3$ است. با بررسی چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده، می‌توان نتیجه گرفت که هر چه دمای تف‌جوشی نمونه‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ ، افزایش یابد، چگالی نیز، افزایش می‌یابد؛ البته میزان افزایش، بسیار ناچیز بوده اما قابل ذکر است.

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۴، سختی نمونه‌های تف‌جوشی شده نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ ، در دماهای کمتر از 1500°C و همچنین، در دماهای بالاتر از آن، کمتر از قطعه تف‌جوشی شده در این دما است و سختی بالاتری، نسبت به قطعه تف‌جوشی شده آلومینایی، از خود نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، سختی قطعه تف‌جوشی شده در

جدول ۳. نتایج آزمون چگالی سنجی

ترکیب نمونه	شناسه نمونه	چگالی نظری (gr/cm^3)	چگالی نمونه (gr/cm^3)	چگالی نسبی نمونه (gr/cm^3)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$	MA10hSHSHP1400	۳/۶۹	۳/۱۲	۸۴/۶
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$	MA10hSHSHP1500	۳/۶۹	۳/۲۸	۸۹
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$	MA10hSHSHP1600	۳/۶۹	۳/۴۴	۹۳/۲
Al_2O_3	HP1500	۳/۹۵	۳/۷۴	۹۴/۸

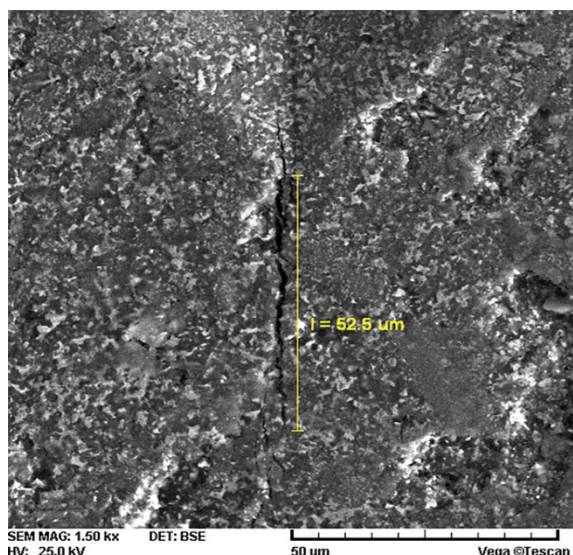
در جدول بالا MA، h، SHS و HP، به ترتیب نشان‌دهنده آلیاژسازی مکانیکی، ساعت، سنتر خوداحتراقی و پرس گرم است.

جدول ۴. نتایج آزمون‌های سختی و چقرمگی شکست

ترکیب نمونه	دمای پرس گرم ($^{\circ}\text{C}$)	سختی (GPa)	انحراف معیار سختی	چقرمگی شکست ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	انحراف معیار چقرمگی شکست
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$	۱۴۰۰	۱۸/۷	۰/۶۳	۶/۱	۰/۳
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$	۱۵۰۰	۱۹/۶	۰/۷۸	۶/۷	۰/۲
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$	۱۶۰۰	۱۷/۳	۰/۹۲	۵/۲	۰/۲
Al_2O_3	۱۵۰۰	۱۹/۴	۰/۷۲	۲/۹	۰/۱

آلومینا، افزایش قابل توجهی داشته است. این مشخصه، با افزایش دما تا 1500°C ، افزایش و سپس، در قطعه تف‌جوشی شده در دمای 1600°C ، کاهش یافته است که نشان‌دهنده افت

از طرف دیگر، چقرمگی شکست، با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۴، در قطعات تف‌جوشی شده نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ ، نسبت به قطعه تف‌جوشی شده



(ج)

شکل ۷. اثر سختی سنجی روی قطعه، الف) در گوشه‌های اثر سختی، ترک‌هایی تشکیل شده است، ب) انحراف مسیر ترک و ج) کور شدن ترک در برخورد با ذره فاز دوم

با نگاه کلی به نتایج، می‌توان گفت که حضور جزء B_4C ، در کنار آلومینا، تأثیر مفیدی بر خاصیت چقرمگی شکست دارد؛ زیرا سختی ذرات کاربید بور، نسبت به ذرات آلومینا، بیشتر است. به همین دلیل، زمانی که این ذرات، بر سر راه ترک‌ها قرار می‌گیرند، ترک‌ها، نیاز به نیروی بیشتری برای عبور از این ذرات دارند؛ در نتیجه، هر چه ذرات کاربید بور، ریزتر (نانومتری) و پراکندگی آنها در نمونه، بیشتر باشد، چقرمگی قطعه، افزایش می‌یابد [۳۵ و ۳۶].

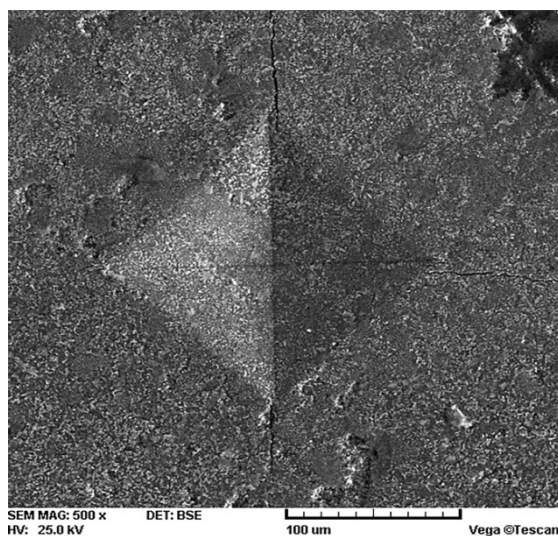
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تولید نانوکامپوزیت زمینه سرامیکی $Al_2O_3-B_4C$ ، با استفاده از روش مکانیکی-شیمیایی و پس از آن، استفاده از روش سنتز خوداحتراقی در دمای بالا، با موفقیت، انجام شد. نمونه‌های پودری بدست آمده، با استفاده از پرس گرم، به صورت قطعه، شکل‌دهی شد و خواص مطلوبی، بدست آمد. در این راستا، نتایج قابل توجه زیر، بدست آمد:

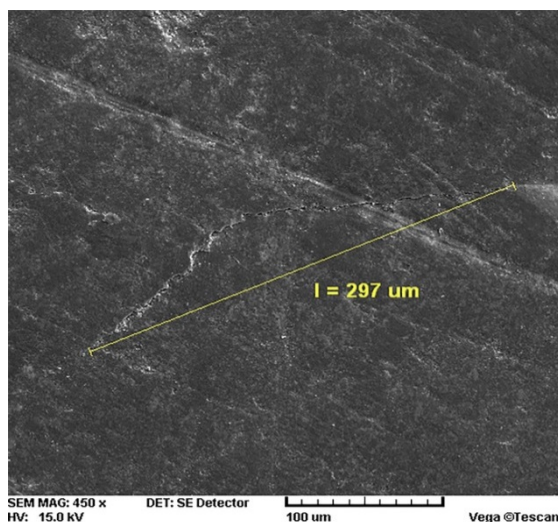
۱. با افزایش فرایند مکانیکی-شیمیایی، در نتیجه کاهش اندازه ذرات پودری اولیه و افزایش کرنش درونی آنها، شدت قله‌ها در الگوی پراش، کاهش یافته و عریض‌تر شد. این فرایند، جهت ترغیب مواد اولیه، برای سنتز خوداحتراقی، اجرا گردید.

خاصیت چقرمگی شکست، با افزایش دمای پرس گرم، به دلیل افزایش رشد دانه‌ها، با بالا رفتن دمای تف‌جوشی و غالب شدن آن، بر تأثیر مثبت افزایش چگالی است.

چقرمگی شکست سرامیک‌های تک جزئی، نظیر آلومینا و کاربید بور، به دلیل ماهیت ترد این ساختارها، بسیار کم و در حدود $2-3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ است. اما با کامپوزیت سازی، خصوصاً افزودن فاز دوم با اندازه بسیار ریز و پراکنده در زمینه فاز اول، می‌توان چقرمگی شکست آنها را بهبود داد. بهبود چقرمگی شکست این کامپوزیت‌ها، در نتیجه مکانیزم‌هایی، نظیر افزایش مسیر ترک، ایجاد ریزترک‌ها، ایجاد تنش فشاری در مقابل ترک و ... است. در کامپوزیت آلومینا-کاربید بور، نشانه‌هایی از مکانیزم‌های انحراف مسیر ترک و همچنین، کور شدن ترک در نتیجه برخورد با فاز دوم، مشاهده می‌شود که در شکل‌های ۷ ب و ج، قابل مشاهده است.



(الف)



(ب)

- Compounds**, Vol. 820, (2020), 153153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153153>
5. Zhang, W., Yamashita, S., Kita, H., "Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics-A review", *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 118, No. 4, (2019), 222-239. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1574285>
 6. Rabiezadeh, A., Ataie, A., Hadian, A. M., "Sintering of Al_2O_3 - TiB_2 nano-composite derived from milling assisted sol-gel method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, (2012), 58-64. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.013>
 7. Fernández, C. P., Zabotto, F. L., Garcia, D., Kiminami, R. H. G. A., "In situ sol-gel co-synthesis under controlled pH and microwave sintering of $\text{PZT}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ magnetoelectric composite ceramics", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 2, Part B, (2016), 3239-3249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.115>
 8. Simonenko, E. P., Simonenko, N. P., Simonenko, T. L., Grishin, A. V., Tal'skikh, K. Y., Gridasova, E. A., Papynov, E. K., Shichalin, O. O., Sevastyanov, V. G., Kuznetsov, N. T., "Sol-gel synthesis of $\text{SiC}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ composite nanopowder and preparation of porous SiC-ceramics derived from it", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 235, (2019), 121734. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121734>
 9. Laadouda, H., Pradeilles, N., Lucas, R., Foucaud, S., Clegg, W. J., "Preparation of ZrC/SiC composites by using polymer-derived ceramics and spark plasma sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 5, (2020), 1811-1819. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.019>
 10. Razavi, M., Farajipour, A. R., Zakeri, M., Rahimpour, M. R., Firouzbakht, A. R., "Production of Al_2O_3 - SiC nano-composites by spark plasma sintering", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 56, No. 4, (2017), 186-194. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.01.002>
 11. Dash, A., Kim, B. -N., Klimke, J., Vleugels, J., "Transparent tetragonal-cubic zirconia composite ceramics densified by spark plasma sintering and hot isostatic pressing", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 39, No. 4, (2019), 1428-1435. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.004>
 12. Martínez, V., Echeberria, J., "Hot isostatic pressing of cubic boron nitride-tungsten carbide/cobalt ($\text{cBN-WC}/\text{Co}$) composites: Effect of cBN particle size and some processing parameters on their microstructure and properties", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 2, (2007), 415-424. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01426.x>
 13. Echeberria, J., Ollo, J., Bocanegra-Bernal, M. H., Garcia-Reyes, A., Domínguez-Rios, C., Aguilar-Elguezabal, A., Reyes-Rojas, A., "Sinter and hot isostatic pressing (HIP) of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced ZTA nanocomposite: Microstructure and fracture toughness", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 28, No. 3, (2010), 399-406. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.12.007>
 14. Norfauzi, T., Hadzley, A. B., Azlan, U. A. A., Afuza, A. A., Faiz, M. M., Naim, M. F., "Fabrication and machining performance of ceramic cutting tool based on the Al_2O_3 - ZrO_2 - Cr_2O_3 compositions", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 8, No. 6, (2019), 5114-5123. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.034>
 15. Singh, S., Yin, J., Lun, F., Mondal, D. P., Kim, D., Lee, S. -H., "Significance of modification of slurry infiltration process for the precursor impregnation and pyrolysis process of SiC/SiC composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 5, (2020), 2245-2251. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.009>
 16. Rabiezadeh, A., Hadian, A. M., Ataie, A., "Preparation of alumina/titanium diboride nano-composite powder by milling assisted sol-gel method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 31, (2012), 121-124. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.09.015>
 17. Swarnakar, A. K., Huang, S. G., Van der Biest, O., Vleugels, J., "Ultrafine Al_2O_3 - B_4C composites consolidated by pulsed electric current sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 499, No. 2, (2010), 200-205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.166>
 18. Cai, K. F., McLachlan, D. S., Axen, N., Manyatsa, R., "Preparation, microstructures and properties of Al_2O_3 - TiC

۲. در مرحله سنتز خوداتراقی، تشکیل فازهای جدید، صورت پذیرفت و نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید بور، حاصل گردید.

۳. با بررسی هر ۳ نمونه تفجوشی شده Al_2O_3 - B_4C و نمونه شاهد تفجوشی شده آلومینا، مشاهده شد که بهترین نتایج، مربوط به قطعه تفجوشی شده در دمای 1500°C ، با سختی $19/6\text{ GPa}$ ، چگالی نسبی $99/4\%$ و چقرمگی $7/7\text{ MPa.m}^{1/2}$ بود.

۴. حضور جزء B_4C در کنار آلومینا، تأثیر مفیدی بر خاصیت چقرمگی شکست داشت؛ زیرا سختی ذرات کاربید بور، نسبت به ذرات آلومینا، بیشتر است. در نتیجه، هر چه ذرات کاربید بور، ریزتر و پراکندگی آنها در نمونه، بیشتر باشد، چقرمگی قطعه، افزایش می‌یابد.

۵. افت چقرمگی شکست، با افزایش دمای پرس گرم به 1600°C ، به دلیل افزایش رشد دانه ها با افزایش دما و نیز غالب شدن آن بر چگالی، صورت می‌گیرد.

۶. با افزایش دمای تفجوشی، تا زمانی که افزایش رشد دانه بر چگالی غالب نشده است (1500°C)، افزایش سختی در نمونه‌های تفجوشی شده نانوکامپوزیت Al_2O_3 - B_4C ، مشاهده می‌شود.

۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Low, I. -M., *Advances in ceramic matrix composites*, Woodhead Publishing, (2014). <https://doi.org/10.1533/9780857098825.1>
2. Szutkowska, M., Jaworska, L., Boniecki, M., Stobierski, L., Rozmus, M., "Mechanical behavior of diamond matrix composites with ceramic $\text{Ti}_3(\text{Si,Ge})\text{C}_2$ bonding phase", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 49, (2015), 302-306. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.017>
3. Lepakova, O. K., Karakchieva, N. I., Golobokov, N. N., Gal'chenko, N. K., Afanas'ev, N. I., "High-temperature synthesis of Ti-Si-B and Ti-Al-B composites and coatings", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol. 29, No. 3, (2020), 150-156. <https://doi.org/10.3103/S106138622003005X>
4. Zhu, Y., Luo, D., Li, Z., Wang, Y., Cheng, H., Wang, F., Chen, T., "Effect of sintering temperature on the mechanical properties and microstructures of pressureless-sintered $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ ceramic composite with carbon additive", *Journal of Alloys and*

28. Chinn, R. E., *Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*, ASM International, (2002). https://www.asminternational.org/home/-/journal_content/56/10192/06958G/PUBLICATION
29. Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R., Marshall, D. B., "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64, No. 9, (1981), 533-538. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
30. Barin, I., Platzki, G., *Thermochemical data of pure substances*, VCH, Weinheim; New York, (1995). <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
31. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, No. 1, (2001), 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
32. Heshmati-Manesh, S., Jabbarnia, A., "Influence of process control agents on mechanochemical synthesis of NiAl/Al₂O₃ nano composite powder", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1217, (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3377855>
33. Ji, X., Ji, C., Cheng, J., Shan, Y., Tian, S., "Erosive wear resistance evaluation with the hardness after strain-hardening and its application for a high-entropy alloy", *Wear*, Vol. 398-399, (2018), 178-182. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.12.006>
34. Datye, A., Koneti, S., Gomes, G., Wu, K. -H., Lin, H. -T., "Synthesis and characterization of aluminum oxide-boron carbide coatings by air plasma spraying", *Ceramics International*, Vol. 36, No. 5, (2010), 1517-1522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.024>
35. Wang, R., Li, D., Wang, X., Li. W., "Temperature dependent fracture toughness of the particulate-reinforced ultra-high-temperature-ceramics considering effects of change in critical flaw size and plastic power", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 158, (2019), 28-33. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.049>
36. Zhang, J., Wang, C., Zhang, Y., Deng, Y., "Effects of creep aging upon Al-Cu-Li alloy: Strength, toughness and microstructure", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 764, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.103>
- composites", *Ceramics International*, Vol. 28, No. 2, (2002), 217-222. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00080-3)
19. Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., Murthy, T. S. R. C., "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", *International Materials Reviews*, Vol. 55, No. 1, (2010), 4-40. <https://doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>
20. Huang, H., Wang, X., Yang, J., Xu, K., Dai, S., "Research on the sintering property of Al₂O₃/B₄C pellet", *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metallurgy Technology*, Vol. 29, (2011), 190-193. <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2011.03.006>
21. Jung, C. -H., Kim, C. -H., "Sintering and characterization of Al₂O₃-B₄C composites", *Journal of Materials Science*, Vol. 26, No. 18, (1991), 5037-5040. <https://doi.org/10.1007/BF00549888>
22. Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Torabi, O., "Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al₂O₃/B₄C powder", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 514, (2012), 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.075>
23. Shaker, E., Sakaki, M., Jalaly, M., Bafghi, M., "Microwave synthesis of B₄C-Al₂O₃ composite in a mechanically activated Al/B₂O₃/C powder mixture", *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 12, (2015), 89. <https://doi.org/10.22068/ijmse.12.4.89>
24. Nakisa, O., Bavand Vandchali, M., Samadi, H., "The influence of mechanical activation on microwave combustion synthesis of Al₂O₃-B₄C composite powder", *Ceramic Science & Engineering*, Vol. 4, No. 4, (2016), 11-24. <http://ijcse.ir/article-1-382-fa.html>
25. Gokmese, H., Bostan, B., Baris, M., "Fabrication and characterization of nanoceramic particle Al₂O₃/B₄C composite by mechanochemical approach", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 47, No. 3, (2017), 416-422. <https://doi.org/10.1080/15533174.2016.1186075>
26. Guo, W. -M., Zhang, Z. -L., Li, J. -X., You, Y., Wu, S. -H., Lin, H. -T., "Improvement of densification and mechanical properties of Al₂O₃-B₄C ceramics", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 9, (2016), 11486-11489. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.025>
27. Cavdar, U., Altıntaş, A., Karaca, B., "In-situ compaction and sintering of Al₂O₃-B₄C composites by using a High-Frequency Induction System", *Metallic Materials*, Vol. 56, (2018), 177-181. https://doi.org/10.4149/km_2018_3_177



ارزیابی ریزساختار و رفتار سایشی پوشش ترکیب آهن و تیتانیوم اعمال شده به روش HVOF

امیره جلالی، مهدی رئوفی، فردین نعمت زاده*

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

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۰۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۲۷

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۱/۱۲

کلیدواژه ها:

آلیاژ نایبرال،

پاشش حرارتی HVOF

پودر معدنی TM

چکیده هدف از این پژوهش، یافتن روش پوشش دهی نوین، جهت کاهش هزینه های اقتصادی، برآوردن نیاز صنایع دریایی به پروانه های کشتی با استحکام بالا و افزایش طول عمر این قطعات در هنگام کار در محیط آب دریا است. بدین منظور، پودر کانی حاوی ترکیبی از آهن و تیتانیوم (TM) آسیاکاری شده، به روش پاشش حرارتی سوخت اکسیژن با سرعت بالا (HVOF)، روی سطح زیرلایه آلیاژ نایبرال، پوشش داده شد. برای ارزیابی خواص پوشش، از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ریزسختی سنجی و زبری سنجی، استفاده شد. همچنین، ارزیابی رفتار تریبولوژی زیرلایه و پوشش، با استفاده از آزمون سایش پین روی دیسک، تحت بار ۱۰ نیوتن و مسافت ۱۰۰۰ متر، در دمای محیط، انجام گرفت. نتایج حاصل از مشخصه یابی پودر، نشان دهنده توزیع مناسب اندازه ذرات و وجود فازهای حاوی عناصر آهن و تیتانیوم در پودر است. بر این اساس، بلورینگی و پایداری فازی پودر در پوشش، با حضور فازهای CuFe_2O_4 ، Fe_2O_4 و $\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4\text{Ti}_{0.52}$ تقویت شد. نتایج، نشان داد که سرعت بالای پرتاب ذرات به هنگام پاشش و متراکم بودن ساختار پوشش، باعث افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه، کاهش تخلخل و افزایش سختی پوشش می شود. این پوشش، با نرخ سایش کمتر نسبت به زیرلایه، موجب افزایش مقاومت به سایش چشمگیری در نمونه شد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.222880.1078>URL: http://www.jamt.ir/article_125340.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 13-21

Evaluation of Microstructure and Wear Behavior of Iron-Titanium Composition Coating Applied by HVOF Process

Amireh Jalali, Mahdi Raoufi, Fardin Nematzadeh*

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Arak, Arak, Markazi, Iran

Paper History:

Received: 2020-03-25

Revised in revised form: 2020-07-17

Accepted: 2021-01-31

Keywords:

Nibral Alloy,

HVOF Thermal Spray,

TM Mineral Powder

Abstract The purpose of this investigation is to find a new coating method to reduce economic costs, meet the needs of the marine industry to high-strength ship propellers and increase the lifetime of these pieces during the operation in seawater. For this purpose, milled TM mineral powder (containing a combination of iron and titanium) was coated on the surface of a Nibral alloy substrate by high-speed oxygen fuel (HVOF) thermal spraying process. The coating properties were evaluated using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), microhardness, and roughness analysis. Also, the tribological behaviour of the substrate and the coating was evaluated using the pin on disk wear test under a 10 N load and a distance of 1000 m at ambient temperature. The results of powder characterization indicate the suitable particle size distribution and the presence of phases containing iron and titanium elements in the powder. Accordingly, the crystallinity and phase stability of the powder in the coating were enhanced by the presence of CuFe_2O_4 , Fe_2O_4 , and $\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4\text{Ti}_{0.52}$ phases. The results showed that the high velocity of throwing particles during spraying and the density of the coating structure caused the increase of the coating adhesion to the substrate, the decrease of porosity and the increase of hardness of the coating. This coating, with a lower wear rate than the substrate, significantly increased the wear resistance of the specimen.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.222880.1078>URL: http://www.jamt.ir/article_125340.html

*عده دار مکاتبات

نشانی: ایران، مرکزی، اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۹۱۸۴۸۶۳۶۶۴، دورنگار: -

پیام نگار: f-nematzadeh@araku.ac.ir

Please cite this article as: Jalali, A., Raoufi, M., Nematzadeh, F., "Evaluation of microstructure and wear behavior of iron-titanium composition coating applied by HVOF process", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 13-21. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.222880.1078>).



۱- مقدمه

بسیاری از تخریب‌ها در قطعات صنعتی، از سطح شروع می‌شود. شکست این قطعات در هنگام کار، به دلیل پدیده‌هایی نظیر خوردگی و خستگی با گذشت زمان است. از این رو، امروزه، به‌هنگام ساخت قطعات مهندسی مورد استفاده در صنایع، نه تنها به خواص توده ای (بالک) ماده، بلکه به نحوه طراحی و خواص سطحی قطعات نیز، توجه می‌شود. فناوری‌های نوین، باید توانایی آماده‌سازی بهتر سطح و افزایش طول عمر قطعات را داشته باشند تا بتوانند از فرسودگی و جایگزینی آنها با قطعات نو، به میزان قابل توجهی، جلوگیری کنند و در نهایت، کارایی مجموعه را افزایش دهند [۱].

پژوهشگران، به‌تازگی، برای کاستن از هزینه تولید مواد با کارایی بالا، توجه خود را به فنون پوشش سطح، معطوف کرده‌اند. با توجه به تنوع ترکیب موادی که برای پوشش‌دهی سطوح قطعات در صنایع مختلف به کار می‌روند، روش‌های مختلفی نیز برای پوشش‌دهی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از موفق‌ترین فناوری‌های پیشرفته پوشش، فرایند پاشش حرارتی است که می‌تواند برای طیف گسترده‌ای از مواد پوشش و زیرلایه‌ها، مورد استفاده قرار گیرد. در چند دهه اخیر، این فرایند، به علت ایجاد پوشش‌هایی با قابلیت منحصر به فرد برای حفاظت قطعات صنعتی در برابر شکست، گسترش چشمگیری یافته است [۱ و ۲].

روش سوخت اکسیژن با سرعت بالا^۱ (HVOF)، یکی از محبوب‌ترین روش‌های پاشش حرارتی است و در بسیاری از صنایع، به دلیل انعطاف‌پذیری و ایجاد پوشش با کیفیت بهتر، کاربرد بیشتری دارد [۳]. مواد در این فرایند، با اشتعال مخلوط گاز سوختی و اکسیژن، در داخل یک تفنگ، در حالت مذاب یا نیمه‌مذاب، با فشار و سرعت بسیار زیاد، به سمت قطعه کار، افشانه^۲ می‌شوند که منجر به ایجاد خواص فوق‌العاده بهتری نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی می‌شود [۴]. این فرایند، در صنایع دریایی، برای افزایش طول عمر بدنه شناورهای کشتی کاربرد دارد؛ زیرا با استفاده از مواد اولیه کم‌هزینه، پوششی با استحکام و سختی بیشتر، همراه با تخلخل کمتر و مقاومت به خوردگی بهتر، ایجاد می‌شود [۱ و ۳].

سرعت بالای دور پروانه‌ها، وجود ذرات شن و ماسه و بسیاری از موجودات زنده ریز در آب دریا، مانند جلبک‌ها و خزها که به سطح قطعات شناورها می‌چسبند، همگی عواملی هستند که تا اندازه زیادی، عمر طراحی اجزای فلزی در دستگاه‌های شناور، از جمله پمپ‌ها، شیرهای اتصال، چرخ‌دنده‌ها، لوله‌ها، دریچه‌ها و پروانه‌های کشتی را کاهش می‌دهند [۵]. در چند دهه اخیر، آلیاژهای نایبرال^۳، به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به خوردگی بالا، در صنایع دریایی، نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند [۶]. نایبرال، آلیاژ پایه مس، با ۹ تا ۱۲ درصد آلومینیوم و ۳ تا ۶ درصد از عناصر افزودنی آهن و نیکل است. در کنار استحکام نسبتاً بالا، خواص دیگری مانند سهولت در ریخته‌گری، مقاومت در برابر زنگ‌زدگی و خوردگی بالا، باعث شده تا این آلیاژ، برای صنایع دریایی، مناسب باشد [۷]. به‌رغم این مزایا، سختی کم آلیاژ، آسیب فرسایشی ناشی از تشکیل حفره در شرایط جریان آشفته^۴ و در نهایت، کاهش طول عمر پروانه‌ها، منجر به زیان تجمعی این فرایندها و در نتیجه، جایگزینی قطعات نایبرال، در فواصل منظم می‌شود؛ بنابراین، برای صرفه‌جویی در هزینه‌های بسیار زیاد تهیه و جایگزینی قطعات نو، می‌توان خواص مورد نظر را با طراحی مناسب مکانیکی، انتخاب مواد و مهندسی سطح، بهبود بخشید [۸-۱۰].

در چند دهه اخیر، برخی از محققان، به منظور بهبود خواص سطحی، به‌خصوص افزایش مقاومت به خوردگی و افزایش عمر پروانه‌های شناور، به سراغ آلیاژهایی با عناصر استحکام‌بالا، از جمله نیکل، آلومینیوم، تیتانیوم و مولیبدن و یا روش‌هایی مانند پاشش قوس الکتریکی سیمی، تغییر شکل پلاستیک، فرایند اصطکاکی اغتشاشی، جوشکاری ذوبی و سخت‌کاری سطحی با لیزر رفته‌اند [۱۱-۱۷]. با اینکه هر کدام از این روش‌ها، تا اندازه‌ای بر افزایش مقاومت به خوردگی، استحکام بخشی و افزایش عمر قطعه، تأثیر می‌گذارد، ولی همچنان، امکان خستگی و کندگی قطعات، به دلیل حضور همیشگی موجودات زنده بسیار ریز، مانند جلبک‌ها و خزها در آب دریا و چسبیدن آن‌ها به قطعات زیردریایی‌ها، وجود دارد؛ از این رو، تاکنون، تحقیقاتی در رابطه با خواص مکانیکی و

³ Nibral⁴ Turbulent Flow¹ High Velocity Oxy Fuel² Spray

چسبندگی پوشش به زیرلایه و از بین رفتن لایه‌های اکسیدی، به وسیله ذرات آلومینا با اندازه مش ۲۰، فشار گاز ۷ بار و زاویه ۴۵ درجه، ماسه‌پاشی شدند.

جدول ۱. ترکیب عناصر مختلف آلیاژ مس C95800 [۱۹]

عنصر	مس	آلومینیوم	نیکل	آهن	منگنز
C95800	۸۱/۳	۹	۴/۵	۴	۱/۲

پودر فرآوری شده TM (حاوی عناصر آهن و تیتانیوم)، از معدن قره‌آغاج آذربایجان غربی در ایران، به عنوان پودر اولیه، انتخاب شد. هدف اصلی از انتخاب این پودر، به عنوان منبع تغذیه پاشش حرارتی HVOF روی زیرلایه نایبرال، بررسی امکان اعمال پوشش و ارزیابی پوشش تشکیل شده است تا بتوان برای افزایش طول عمر پروانه‌های شناور، با کمترین هزینه‌ها، اقدام کرد. در جدول ۲، ترکیب شیمیایی پودر TM مورد استفاده، پس از خردایش با خلوص ۹۵/۳ درصد، گزارش شده است. باتوجه به نیاز فرایند پاشش حرارتی HVOF به توزیع اندازه ذرات ویژه و همچنین معدنی بودن پودر مورد نظر، از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، به مدت ۶ ساعت، در محیط گاز آرگون، جهت آسیاکاری پودر، استفاده شد. سرعت آسیاکاری، ۱۸۰ دور در دقیقه و نسبت گلوله به پودر، ۲/۵ به ۱، انتخاب شد. باتوجه به تصویر پودر TM که در شکل ۱ آورده شده است، توزیع اندازه ذرات، با نرم افزار ImageJ و به صورت گزینش تصادفی ذرات، انجام شد. همچنین، برای اطمینان از توزیع ابعاد ذرات، اندازه‌گیری به کمک روش پراکندگی استاتیکی نور (SLS) بر پایه پرتو لیزر هم‌گرا، انجام شد. محدوده اندازه ذرات، ۱۰ تا ۵۰ میکرون بوده که بیشتر از ۹۰ درصد آن، در محدوده مورد نیاز، یعنی ۱۵ تا ۴۵ میکرون است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌کنید، مورفولوژی ذرات، ترکیبی از اشکال کروی و گوشه‌دار است.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی پودر TM

T = ۱۰۵۰ °C و ۰/۱ mm >> خردایش پودر اولیه TM							
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	V ₂ O ₅
۶۴/۹۵	۸/۱۲	۴/۷	۱/۲	۰/۵۲	۰/۶۶	۱۵/۱۸	۰/۴۸

مقاومت به سایش آلیاژ نایبرال، انجام نشده است. همچنین، به دلیل عدم مقرون به صرفه بودن و نبود امکانات کافی برای این روش‌ها (پاشش قوس الکتریکی سیمی، فرایند اصطکاکی اغتشاشی و ...) در داخل کشور، روش‌های نوین پوشش‌دهی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. براین اساس، دستگاه‌های پوشش‌دهی سطح، با هدف چگالی بالا و بهبود خواص مکانیکی، برای طولانی شدن عمر پروانه‌ها و به حداقل رسیدن هزینه قطعات فرسوده، توسعه یافته‌اند. مواد و روش پوشش‌دهی، باید در چنین شرایطی، مقاومت در برابر محیط‌های سخت را داشته باشند.

روند پاشش حرارتی HVOF، به عنوان روشی کارآمد، اقتصادی و آسان، برای ایجاد سطحی خشن، متخلخل و زبر، روی زیرلایه، امکان ایجاد پیوند مکانیکی مؤثری را بین پوشش و سطح نایبرال، فراهم می‌کند. در نتیجه، چسبندگی عالی بین پوشش و زیرلایه، موجب استحکام بالا و تخلخل بسیار کم پوشش می‌شود [۱].

در این تحقیق، باتوجه به پژوهش‌های پیشین، ویژگی‌های مطلوب روش پاشش حرارتی HVOF، ارزان بودن پودر معدنی TM حاوی عناصر آهن و تیتانیوم و همچنین، دسترسی سریع و آسان به این پودر در داخل کشور، تلاش شد تا جهت یافتن ایده‌ای نو برای افزایش عمر قطعات، کاهش هزینه‌های اقتصادی و بهبود خواص مکانیکی آلیاژ نایبرال، فرایند رسوب‌دهی این پودر، با روش پاشش حرارتی HVOF، روی زیرلایه نایبرال، اعمال و ارزیابی، انجام شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه و پودر

در این تحقیق، از آلیاژ نایبرال (نوعی آلیاژ مسی با کد UNS No.C95800)، به عنوان زیرلایه، جهت اعمال پوشش، استفاده شد. ترکیب شیمیایی آن، برای پروانه‌های کشتی، طبق استاندارد ASTM B148، در جدول ۱، ارائه شده است [۱۸].

زیرلایه مورد نظر، به دلیل نوع کاربردها، دارای پره‌های بسیار بزرگ، با حالت انحناء و خمیدگی است؛ در نتیجه، نمونه‌های زیرلایه، برای بررسی آزمایشگاهی، به ابعاد ۲×۲ سانتی متر، تهیه شدند. همچنین، سطح نمونه‌ها، برای افزایش

و پالایه‌های^۱ میکرونی، خنک می‌شوند. پوشش‌های حاصل، پس از ۹ پاس متوالی، به وجود آمدند.

۳-۲- مشخصه‌یابی پودر و پوشش

۱-۳-۲- فازيابی

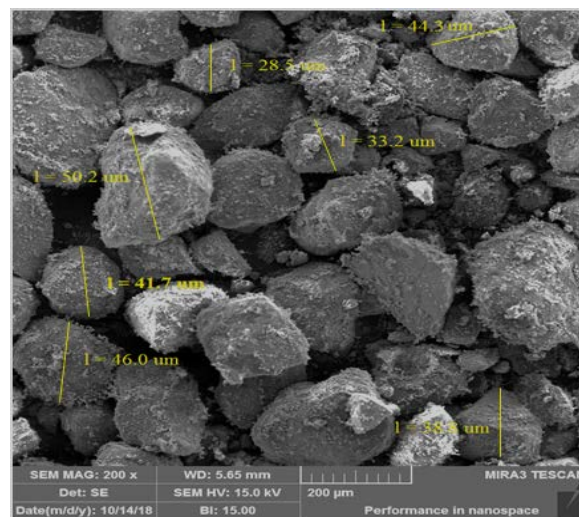
به‌منظور شناسایی فازهای موجود در ذرات پودر TM (حاصل از فرایند آسیاکاری) و پوشش ایجادشده، از آزمون پراش پرتوی ایکس، با دستگاه فیلیپس مدل Xpert MPD ساخت کشور هلند، استفاده شد. این آزمون، به‌وسیله پرتوی ایکس $\text{Cu-K}\alpha$ ، طول‌موج $1/5406$ آنگستروم و ولتاژ ۴۰ کیلوولت، با نرخ روبش $0/02$ درجه و زمان توقف هر گام، ۱ ثانیه، انجام شد. محدوده آنالیز، با زاویه روبشی 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه، انتخاب شد.

۲-۳-۲- تصویربرداری

تصویربرداری از پودر و سطوح پوشش پس از متالوگرافی نمونه‌ها در مقاطع عرضی، برای مطالعات ریزساختاری، بررسی شرایط سطحی و سطح مقطع پوشش، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل فیلیپس XL30، با ولتاژ ۱۵ کیلوولت، انجام شد. سطح نمونه، پیش از ورود به محفظه دستگاه SEM، با روکشی از طلا، پوشش داده شد تا با ایجاد رسانایی، الکترون‌های جمع‌شده روی سطح، خارج شود. همچنین، برای بررسی رفتار سایشی، تصویربرداری از سطح پوشش و زیرلایه، پس از آزمون سایش، انجام شد.

۲-۳-۳- زبری

زبری پوشش نیز، با استفاده از دستگاه زبری‌سنج موهر مدل Marsurf PS1 ساخت کشور آلمان، انجام شد. این دستگاه، با یک سر سوزن‌مانند، روی سطح، حرکت کرده و با-توجه به تعداد نوسانات و حداکثر جابجایی، می‌تواند زبری سطح نمونه را مشخص کند. عدد گزارش‌شده با این دستگاه، زبری میانگین است. جهت جلوگیری از خطای آزمون، زبری نمونه، در سه نوبت، اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها، ثبت شد.



شکل ۱. تصویر SEM پودر TM پس از آسیاکاری مکانیکی

۲-۲- فرایند پوشش‌دهی

پوشش‌دهی پودر TM، روی سطح نمونه‌های نایبرال، با استفاده از دستگاه MEC HVOLF، انجام شد. این روند، با استفاده از تفنگ MJP-5000، سوخت نفت سفید و اکسیژن خالص بیمارستانی، صورت گرفت. متغیرهای ثابت مورد استفاده جهت انجام پوشش، در جدول ۳، گزارش شده است.

جدول ۳. متغیرهای مورد استفاده در فرایند HVOF

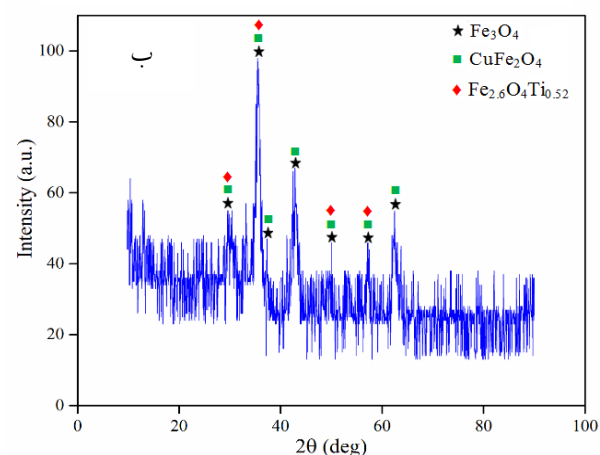
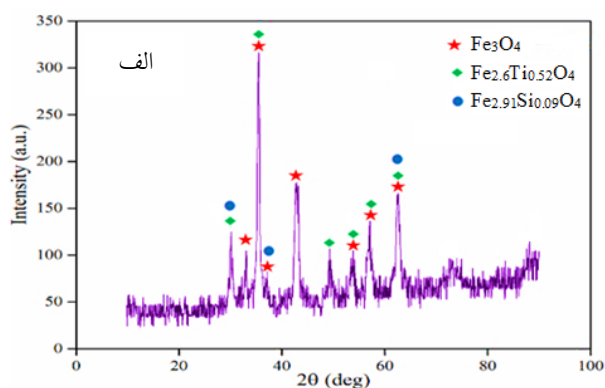
مقادیر	متغیرها
۷	فشار هوا (بار)
۱۰۰	طول نازل (میلی‌متر)
۳۰	فاصله پاشش (سانتی‌متر)
۸۵۰	جریان اکسیژن (میلی‌لیتر بر دقیقه)
۶	گاز حمل‌کننده (لیتر بر دقیقه)
۳۸۰	جریان سوخت (میلی‌لیتر بر دقیقه)

ذرات پودر در این دستگاه، پس از احتراق، به سمت زیرلایه، پرتاب می‌شوند. تفنگ پاشش، با حرکت رفت‌و-برگشت عمودی به سمت بالاوپایین، موجب روبش سطح زیرلایه و در نتیجه، ایجاد پوشش، روی سطح می‌شود. بین هر پاس، به دلیل افزایش دمای کاری قطعه و امکان تغییر ساختار متالورژیکی، توقف صورت می‌گیرد. از این‌رو، محفظه احتراق، نازل، مسیر گازهای خروجی و نمونه‌ها، به‌وسیله دستگاه آبگرد

¹ Filters

۲-۳-۴- سختی

۳۶/۴۳۲۱، ۴۲/۹۹۲، ۵۶/۷۹۹۳ و ۶۲/۴۳۸۲، به‌ترتیب با صفحات (۱۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰)، فاز غالب (مطابق با کارت مرجع ۰۱-۰۷۶-۱۸۴۹) در نمودار است. همچنین، فازهای اکسید آهن تیتانیوم ($\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4\text{Ti}_{0.52}$) و اکسید آهن سیلیکون ($\text{Fe}_{2.91}\text{Si}_{0.09}\text{O}_4$)، به‌ترتیب مطابق با کارت‌های مرجع ۰۰-۰۵۱-۱۵۸۷ و ۰۰-۰۱۳-۷۳۱۵، تشکیل شده‌اند. باتوجه‌به ترکیب شیمیایی پودر، حضور این زوایا، توجیه درستی از فازهای موجود در پودر است و می‌توان گفت پودر موردنظر، ترکیب یکنواخت، بلورینگی و خلوص بالایی را برای پوشش‌دهی با فرایند HVOF، از خود نشان می‌دهد.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس، (الف) پودر TM و (ب) پوشش TM

الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش TM، در شکل ۲ (ب)، حضور فازهای مگنتیت و اکسید آهن تیتانیوم موجود در پودر را در زوایای قبلی، با پهن‌شدگی پیک‌ها نسبت به پودر، تأیید می‌کند. پس می‌توان گفت فازهای موجود در پودر، با استوکیومتری یکسان، در پوشش نیز، حضور دارند و پایداری فازهای پودر، در روند پاشش، حفظ شده است. به‌علاوه، وجود

ریزسختی پوشش و زیرلایه، با استفاده از دستگاه ریزسختی سنج ویکرز مدل Shimadzu HMV2 با دقت ± 0.5 ویکرز، ساخت کشور ژاپن، انجام شد. در این روش، امکان ارزیابی سختی قطعات و مقاطع خیلی کوچک و نازک، با استفاده از نیروهای خیلی سبک، وجود دارد. چون در این آزمایش، اثر فرورونده، کوچک است، بنابراین، سطح قطعه، باید کاملاً صاف و روشن باشد. در این آزمون، به‌علت سطح نازک، زبری و رنگ تیره پوشش، از نمونه‌ای برش عرضی داده‌شده به‌روش متالوگرافی، استفاده شد؛ به‌گونه‌ای‌که ریزسختی سطح پوشش و زیرلایه در یک نمونه پوشش‌داده‌شده، با انتخاب ۵ نقطه از عرض پوشش و ۵ نقطه از عرض زیرلایه به صورت پروفیل، اندازه‌گیری و میانگین‌های این ۵ نقطه به‌وسیله میکروسکوپ نوری تعبیه‌شده بر روی دستگاه، گزارش شد. در سراسر آزمون، بار اعمالی، ۱۰۰ گرم و زمان توقف، ۱۵ ثانیه، درنظر گرفته شد. اندازه‌گیری ریزسختی، امکان مقایسه خواص مکانیکی پوشش‌ها و زیرلایه را فراهم می‌کند.

۲-۳-۵- سایش

به‌منظور ارزیابی رفتار سایش، از دستگاه آزمون سایش پین روی دیسک مدل WTC02، در دمای محیط، استفاده شد. مکانیزم سایش، طبق استاندارد ASTM-G99، با حرکت چرخان پین روی دیسک، انجام می‌شود. پیش از انجام آزمون، پین و سطح نمونه‌ها، با استون، تمیز شدند. در این آزمون، پین کاربید تنگستن، به قطر ۱ سانتی‌متر، با نیروی مشخص ۱۰ نیوتن و با سرعت ۱۱۰ دور بر دقیقه، روی سطح نمونه‌های دیسکی زیرلایه و پوشش، مسافت ۱۰۰۰ متر را طی کرد و کاهش وزن دیسک، برحسب مسافت لغزش، اندازه‌گیری شد.

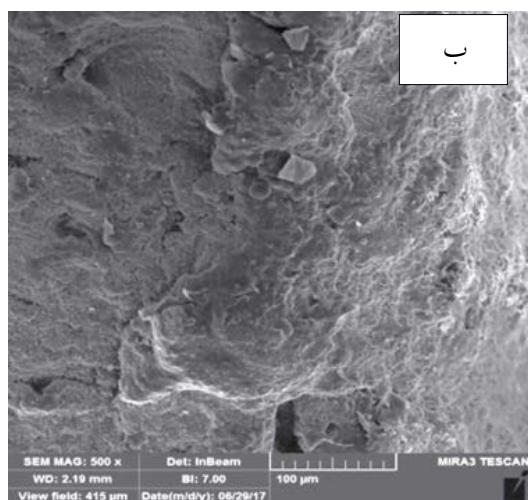
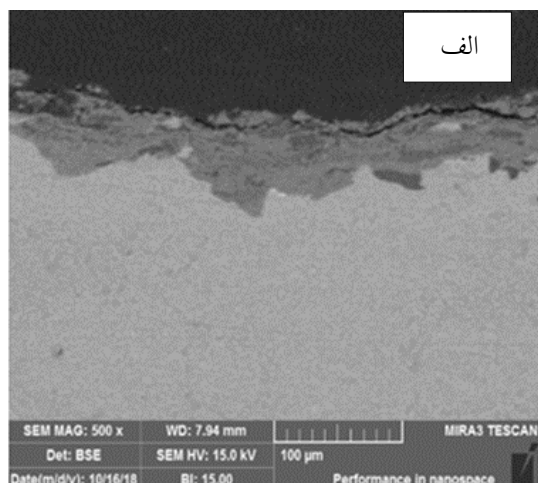
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی و ریزساختار پوشش

شکل ۲ (الف و ب)، الگوی پراش پرتوی ایکس پودر و پوشش TM را به‌ترتیب، نشان می‌دهد.

باتوجه‌به شکل ۲ (الف)، همان‌طور که انتظار می‌رود، فاز مگنتیت (Fe_3O_4)، در زوایای ۳۳/۰۶۹۰، ۳۵/۴۵۵۵،

بودن زمان قرارگیری ذرات در معرض دمای بالا، بهینه‌نبودن ورود ذرات از منبع تغذیه به محفظه احتراق و یا وجود ذرات گوشه‌دار در پودر باشد. در پاس نهایی پاشش، ذرات ذوب‌نشده روی سطح پوشش، قابل‌مشاهده است. حفرات موجود در سطح پوشش، از یکنواختی، تراکم بالا و تخلخل کم پوشش، خبر می‌دهند.



شکل ۳. تصویر SEM، (الف) از سطح مقطع پوشش TM و

(ب) از سطح پوشش TM

۳-۲- بررسی سختی

مقادیر ریزسختی، وابسته به نیروی وارده، محل اثر و چسبندگی بین پوشش و زیرلایه است. عدد سختی، معیار اولیه برای استحکام پوشش است. در آزمون ریزسختی، امکان ترک-خوردگی و شکست پوشش‌های متخلخل، وجود دارد. همچنین، وجود ذرات ذوب‌نشده درون پوشش نیز، به دلیل تشابه ساختاری با پودر اولیه، منجر به پراکندگی ذرات در

تغییرات فازی در ساختار پوشش، با تشکیل فاز جدید CuFe_2O_4 (مطابق با کارت مرجع ۰۴۲۷-۰۷۷-۰۱)، مربوط به اتصال قوی بین پوشش و زیرلایه، در پاس‌های اولیه پوشش-دهی در فرایند HVOF است و از امکان تشکیل لایه میانی نازک بین پوشش و زیرلایه، خبر می‌دهد. وجود این پیک جدید و احتمال حضور این لایه میانی، چسبندگی پوشش به زیرلایه را افزایش می‌دهد؛ اما نکته قابل‌توجه، عدم حضور فاز اکسید آهن سیلیکون در پوشش است که می‌تواند به دو دلیل باشد. اول این که ممکن است دی‌اکسید سیلیسیوم، از این فاز، جدا شده و به صورت لایه‌های اکسیدی، بین اسپلت‌ها، با درصد کم، قرار گرفته باشد که در الگوی پراش XRD، قابل‌مشاهده نیست. دوم، احتمالاً در اثر سرعت بالای پاشش، بخشی از این ذرات، به صورت ذوب نشده، به سطح قطعه، برخورد کرده و سپس، به محیط اطراف، پرتاب شده‌اند.

شکل ۳ (الف و ب)، تصویر SEM از سطح و سطح مقطع پوشش TM (اعمال‌شده به روش پاشش حرارتی HVOF) را نشان می‌دهد. پوشش‌های حاصل از فرایند HVOF، به دلیل وجود کمترین میزان گرما نسبت به دیگر روش‌های پاشش حرارتی، ذرات را به صورت مذاب یا نیمه مذاب درآورد که منجر به ایجاد پوششی با کمترین میزان عیوب می‌شود [۲۰]. عناصر موجود در پودر مورد استفاده، دارای نقطه ذوب‌های مختلف هستند که در اثر قرارگیری در جت گازی، عناصر با نقطه ذوب پایین، زودتر ذوب می‌شوند [۲۱]. زمان کمتر برای قرارگرفتن ذرات پودر در حالت پرواز و انتقال این ذرات به سطح زیرلایه با سرعت فراصوت در فرایند HVOF، باعث ساختار یکنواخت، استحکام پیوند و چسبندگی بالا، بقای فازی بهتر و درصد کمتر ذرات ذوب‌نشده می‌شود [۲۲].

همان‌طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود، پوشش، با ضخامت‌های مختلفی، روی سطح زیرلایه، قرار گرفته است که علت آن، توقف بین پاس‌های پاشش، سرعت بالای پرتاب ذرات و نرم‌بودن زیرلایه است. از این رو، ضخامت لایه پوشش، با استفاده از نرم‌افزار ImageJ، در پنج نقطه تصادفی، اندازه‌گیری و میانگین آن، برابر با $33/76$ میکرون، گزارش شده است. ذرات ذوب‌نشده روی سطح پوشش، در تصویر ۳ (ب)، قابل‌مشاهده است که علت آن، می‌تواند کوتاه-

۳-۳- زبری سنجی

معمولاً پوشش‌های حاصل از پاشش حرارتی، در حالت پاشیده شده، استفاده نمی‌شوند و بعد از فرایند پاشش، به سنگ-زنی نهایی، جهت نیل به سطح بسیار صاف، نیاز دارند. هرچه زبری سطح، در پاشش حرارتی، کمتر باشد، کار سنگ‌زنی، برای صافی سطح نهایی، راحت‌تر و کم‌هزینه‌تر خواهد بود. عواملی مانند فاصله پاشش، زبری سطح زیرلایه، نسبت سوخت به اکسیژن، توزیع اندازه و سرعت ذرات، می‌تواند بر زبری سطح، تأثیرگذار باشند. توزیع یکنواخت و مورفولوژی کروی ذرات پودر، زبری سطح را کاهش می‌دهد [۲۳ و ۲۴]. پوشش TM، به دلیل توزیع یکنواخت آن و سرعت بالای ذوب ذرات به هنگام پاشش، حفرات و جاهای خالی را پر می‌کند؛ از این رو، تخلخل، کاهش و در نهایت، تاندازه‌ای زبری سطح پوشش، کم می‌شود؛ اما عوامل مهم‌تری، همچون مورفولوژی پودر TM و حضور ذرات ذوب‌نشده روی سطح پوشش، مانع از کاهش چشمگیر زبری پوشش می‌شود. جدول ۵، زبری پوشش را پس از فرایند HVOF، نشان می‌دهد. جهت اطمینان از نتایج عددی آن، سه بار از سطح نمونه، زبری گرفته شد.

جدول ۵. زبری پوشش پس از فرایند پاشش حرارتی HVOF

میانگین	۳	۲	۱
$6/842 \pm 0/1$	$6/746 \pm 0/1$	$6/970 \pm 0/1$	$6/812 \pm 0/1$

۳-۴- بررسی سایش

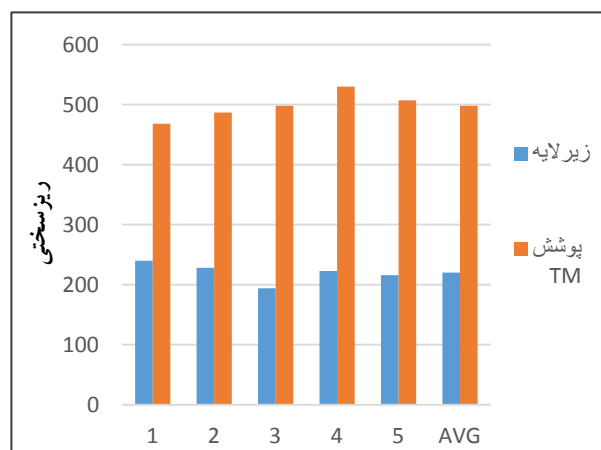
رفتار سایش مواد را می‌توان با عواملی همچون چسبندگی پوشش به زیرلایه، سختی و زبری پوشش، تغییر شکل پلاستیک و غیره، توجیه کرد. شکل ۵، نمودار کاهش وزن پوشش و زیرلایه را برحسب مسافت لغزش، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زیرلایه، در مقایسه با پوشش، کاهش وزن بیشتری دارد و این کاهش وزن، تا انتهای مسافت ۱۰۰۰ متری، روند صعودی دارد؛ اما برای نمودار پوشش، سایش در مسافت‌های اولیه، زیاد، ولی با گذشت زمان، در مسافت‌های بالاتر، دمای سطح تماس پین و دیسک، بر اثر تداوم حرکت پین روی سطح، افزایش یافته و شرایط را برای تشکیل ذرات اکسیدی، فراهم می‌کند. در نتیجه، این

هنگام پاشش، پیوند ضعیف بین پوشش و زیرلایه و در نهایت، کاهش سختی پوشش می‌شود [۲۱].

در آزمون ریزسختی، به علت پراکندگی نتایج به دست آمده و ضخامت‌های متفاوت پوشش (حاصل از پاشش حرارتی HVOF)، ۵ نقطه اثر در عرض پوشش و ۵ نقطه اثر در عرض زیرلایه برای یک نمونه ایجاد و میانگین‌های این ۵ نقطه با هم، مطابق با جدول ۴، گزارش و مقایسه شده‌اند. نمودار میله‌ای میانگین ریزسختی پوشش و زیرلایه، جهت مقایسه در شکل ۴، آورده شده است. پایین‌ترین سختی، مربوط به سطح زیرلایه است که نشان‌دهنده حفرات ریختگی و ریزساختار درشت‌دانه، به دلیل درصد پایین آلومینیوم در ساختار نایبرال است. به طور کلی، مقدار سختی پوشش، خیلی چشمگیر نیست. شاید نرم بودن زیرلایه و برعکس، ترد بودن پوشش، دلیلی برای امکان خطا در آزمون باشد. زیرا این عوامل، امکان کندگی لبه‌های پوشش را به هنگام آماده‌سازی متالوگرافی (برش کاری) و اثر فرورونده ریزسختی، مستعد می‌کند؛ ولی در حالت مقایسه، سختی پوشش TM نسبت به زیرلایه، افزایش یافته و در نتیجه، خواص مکانیکی و استحکام پوشش، بهبود یافته است.

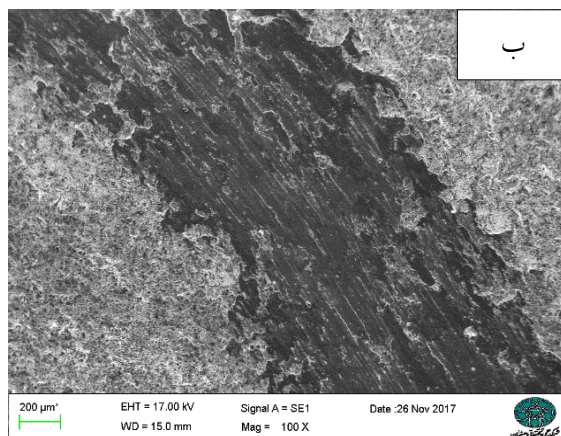
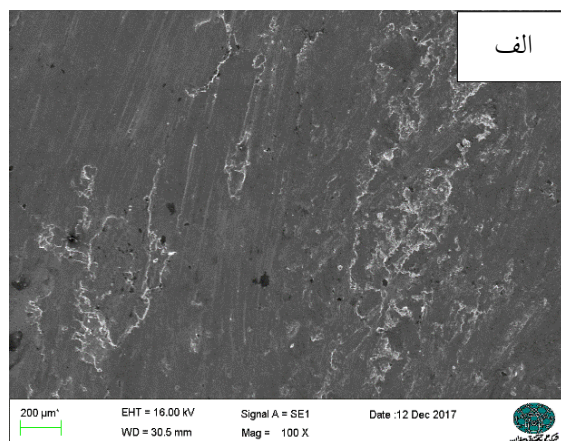
جدول ۴. میانگین ریزسختی زیرلایه و پوشش حاصل از فرایند

HVOF					
نقاط فرورونده	۱	۲	۳	۴	۵
میانگین	۲۴۰	۲۲۸	۱۹۴	۲۲۳	۲۱۶
زیرلایه	۲۴۰	۲۲۸	۱۹۴	۲۲۳	۲۱۶
پوشش TM	۴۶۸	۴۸۷	۴۹۸	۵۳۰	۵۰۷



شکل ۴. مقایسه ریزسختی (برحسب ویکرز) زیرلایه و پوشش

هایی با عمق نسبتاً کم، هم‌جهت با مسیر سایش، ایجاد شده است. مقدار زیاد شیارهای موازی در سطح سایش، ویژگی مکانیزم سایش‌خراشان است؛ ولی هیچ‌گونه آثار ترک و شکست ذرات در پوشش، مشاهده نشد که این، می‌تواند عاملی برای توجیه کاهش وزن کمتر پوشش TM، نسبت به زیرلایه باشد.



شکل ۶. تصویر SEM (الف) نمونه زیرلایه بعد از آزمون سایش و (ب) نمونه پوشش TM بعد از آزمون سایش

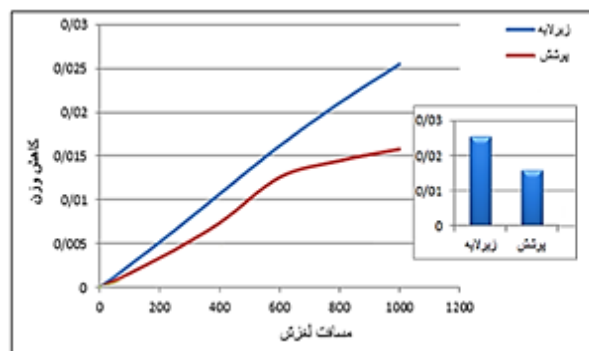
۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج فازیابی پودر TM، نشان داد که ساختار پودر، حاوی فازهایی مرکب از عناصر آهن و تیتانیوم است. همچنین، پوشش TM، علاوه بر حفظ پایداری فازی پودر در روند پوشش‌دهی، حاوی فاز CuFe_2O_4 است. این فازها، در بلورینگی، بهبود خواص و خلوص بالای پوشش، نقش به‌سزایی دارند.

۲- کندگی لبه‌های پوشش به‌هنگام برش‌کاری، به‌علت نرم‌بودن زیرلایه و برعکس، تردبودن پوشش، به‌طور مستعدی

ذرات، با سطح پوشش TM، جوش خورده و منجر به تشکیل لایه‌هایی لعاب‌مانند می‌شوند که نرخ سایش را کاهش می‌دهد؛ بنابراین، با انجام این آزمایش در مسافت‌های بالاتر، احتمال ثابت شدن نرخ سایش برای نمونه TM، وجود دارد. نتایج کلی نرخ کاهش وزن برای زیرلایه و پوشش نیز، به‌ترتیب، برابر ۰/۰۲۵۵ و ۰/۰۱۴۳ گرم است.

باتوجه به این‌که میزان کاهش وزن، با سختی رابطه معکوس دارد، می‌توان گفت که پوشش TM با مقدار سختی بیشتر (باتوجه به شکل ۴)، کاهش وزن کمتر و درنهایت، مقاومت به سایش بالاتری نسبت به زیرلایه دارد. همچنین، با توجه به نتایج زبری حاصل، روند کاهش وزن پوشش و زیرلایه، کاملاً آشکار است؛ بنابراین، کاهش وزن نمونه، بستگی به سختی بیشتر، زبری کمتر و چسبندگی بهتر پوشش به زیرلایه دارد.



شکل ۵. نمودار کاهش وزن نمونه‌های زیرلایه (نایبرال) و پوشش TM برحسب مسافت سایش

تصاویر SEM در شکل ۶، مسیر سایش زیرلایه و پوشش را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر الف مشاهده می‌شود، زیرلایه، به‌صورت یکنواخت، ساییده نشده و لبه‌هایی بر سطح ساییده‌شده، قابل مشاهده است. باتوجه به این‌که زیرلایه، بسیار نرم‌تر از گلوله است، گلوله در همان شروع سایش، با ایجاد سطح تماس واقعی بین گلوله و نمونه، در سطح نمونه، نفوذ می‌کند. پس ماده، روی سطح، توسط گلوله، جابجا شده و به‌صورت برآمدگی در دو طرف شیار، شکل گرفته است که منجر به کرنش زیاد زیرلایه می‌شود. افزایش صعودی ضریب اصطکاک و کاهش وزن زیاد، مشخصه ساز و کارهای خیش‌ریز، برش‌ریز و ایجاد لبه در سطح زیرلایه است. در تصویر ب نیز، ذرات پوشش، کنده شده و میکروخراش-

8. Kucita P., "The development of a wear resistance aluminum bronze (Cu-Al-Fe) coating", Ph. D. Thesis, Southampton University, (2016). <http://eprints.soton.ac.uk/id/eprint/403720>
9. J-Barr, C., "Severe plastic deformation of nickel aluminium bronze alloys for marine applications", Ph. D. Thesis, Department of Mechanical Engineering, Melbourne City University, (2015). <http://hdl.handle.net/11343/54883>
10. Holmberg, K., Erdemir, A., "Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions", *Friction*, Vol. 5, No. 3, (2017), 263-284. <https://doi.org/10.1007/S40544-017-0183-5>
11. Tang, C. H., Cheng, F. T., Man, H. C., "Laser surface alloying of a marine propeller bronze using aluminium powder: Part I: Microstructural analysis and cavitation erosion study", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, No. 8, (2006), 2602-2609. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.021>
12. Tang, C. H., Cheng, F. T., Man, H. C., "Laser surface alloying of a marine propeller bronze using aluminium powder: Part II: Corrosion and erosion-corrosion synergism", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, No. 8, (2006), 2594-2601. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.022>
13. Park, K. S., Kim, S., "Corrosion and corrosion fatigue characteristics of cast NAB coated with NAB by HVOF thermal spray", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 10, (2011), 335-340. <https://doi.org/10.1149/1.3622343>
14. Poorman, C. A., *The use of thermal spraying to enhance the bonding characteristics of a urethane coated propeller: Trident scholar project report*, Edited by PN, United States Naval Academy, Maryland, (1999). <https://www.amazon.com/-/es/Corey-Poorman/dp/B00IT6GRY0>
15. Lv, Y., Wang, L., Xu, X., Lu, W., "Effect of post heat treatment on the microstructure and microhardness of friction stir processed NiAl bronze (NAB) alloy", *Metals*, Vol. 5, No. 3, (2015), 1695-1703. <https://doi.org/10.3390/met5031695>
16. Fuller, M. D., "Friction stir processing and fusion welding in nickel aluminum propeller bronze, department of mechanical and astronautical engineering", Thesis Collection, Naval Postgraduate School, California, (2006). <http://hdl.handle.net/10945/2687>
17. Cottam, R., Barry, T., "Laser processing of nickel-aluminum bronze for improved surface corrosion properties", *Journal of Laser Applications*, Vol. 25, (2013). <https://doi.org/10.2351/1.4799555>
18. ASTM B 505/B 505M-18, *Standard specification for copper alloy continuous castings*, (2018). <https://www.astm.org/COMMIT/SUBCOMMIT/B0505.htm>
19. ASTM B148-18, *Standard specification for aluminum-bronze sand castings*, (2009). <https://www.astm.org/Standards/B148.htm>
20. Pawlowski L., *Science and engineering of thermal spray coatings*, Second Edition, John Wiley & Sons, (2008). https://www.researchgate.net/publication/233857052_The_Science_and_Engineering_of_Thermal_Spray_Coatings
21. Sidhu, H. S., Sidhu, B. S., Prakash, S., "Solid particle erosion of HVOF sprayed NiCr and Stellite coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 2, (2007), 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.035>
22. Tan, J. Ch., "Optimization of the HVOF thermal spray process for coating, forming and repair of components, mechanical & manufacturing engineering", Ph. D. Thesis, Dublin City University, (1997). <http://doras.dcu.ie/19435/> (Accessed: 2 Oct 2013).
23. Davis, J. R., *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, ASM International, CRC Press, (2001). <http://doras.dcu.ie/19435/>
24. Amin, S., Panchal, H., "A review on thermal spray coating processes", *International Journal of Current Trends in Engineering & Research (IJCTER)*, Vol. 2, No. 4, (2016), 556-563. <http://poudrafsan.com/wp-content/uploads/2019/05/A-Review-on-Thermal-Spray-Coating-Processes-1.pdf>

افزایش می‌یابد؛ از این رو، نتایج حاصل از مقدار عددی سختی پوشش، افزایش می‌یابد، اما خیلی چشمگیر نیست؛ سختی پوشش TM، در حالت مقایسه با سختی زیرلایه، افزایش یافته و باعث بهبود خواص مکانیکی و استحکام پوشش شده است.

۳- سازوکار غالب سایش در هر دو نمونه زیرلایه و پوشش، با شرایط یکسان، شامل جدا شدن ذرات از سطح است که منجر به سایش خراشان و در نهایت چسبان می‌شود.

۴- پوشش TM، به دلیل سختی بالاتر، چسبندگی مناسب، زبری کمتر و همچنین، باتوجه به کاهش وزن کمتر در مقایسه با زیرلایه، مقاومت به سایش بالاتری دارد که تاحدودی می‌تواند بر عمر قطعات تأثیرگذار باشد، ولی چشمگیر نیست.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله، از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه اراک، به لحاظ پشتیبانی از این طرح، در قالب طرح پژوهشی با عنوان «بررسی خواص سایشی پوشش تیتانو- مگنتیت اعمال شده به روش پاشش حرارتی HVOF روی زیرلایه نایبرال» طی قرارداد شماره ۹۷/۲۳۳۱ مورخ ۹۷/۰۴/۰۴، سپاسگزاری می‌کنند.

مراجع

1. Mahbub, H., "High velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray deposition of functionally graded coatings", Ph. D. Thesis, Dublin City University, (2005). <http://doras.dcu.ie/17346/> (Accessed: 30 Aug 2012).
2. Zhao, L., Lugscheider, E., "Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 162, No. 1, (2002), 6-10. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00560-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00560-1)
3. Scrivani, A., Lanelli, S., Rossi A., Groppetti, R., Casadei, F., Rizzi, G., "A contribution to the surface analysis and characterisation of HVOF coatings for petrochemical application", *Wear*, Vol. 250, No. 1-12, (2001), 107-113. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00621-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00621-4)
4. Sobolev, V. V., Guilemany, J. M., Nutting, J., *High velocity oxy fuel spraying: Theory, structure-property relationships and applications*, Edited by Joshi, Sh., Institute of Materials, Minerals and Mining, CRC Press, (2004). <https://www.amazon.com/dp/1902653726>
5. Tuthill A. H., *Guidelines for the use of copper alloys in seawater*, (1987). <https://www.copper.org>
6. Wharton J. A., Barik, R. C., Kear, G., Wood, R. J. K., Stokes, K. R., Walsh, F. C., "The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater", *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 12, (2005), 3336-3367. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.053>
7. Raghavan V., "Al-Cu-Fe (aluminum-copper-iron)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 26, (2005), 59-64. <https://www.researchgate.net/deref/http://www.3A%2F%2Fdx.doi.org/10.1007/2Fs11669-010-9743-3>



بیوسنتز سریع و ارزان نانوذرات اکسید مس و کاربرد آن به عنوان کاتالیزور مؤثر برای حذف رنگ در نمونه‌های آبی

فاطمه صداقتی^{۱*}، فائزه ثمری^۲، مژگان کمالی^۲

^۱گروه شیمی، مرکز آموزش عالی استهبان، استهبان، فارس، ایران

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، هرمزگان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۵/۱۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۲۶

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱

کلیدواژه‌ها:

سنتز سبز،

نانوذرات اکسید مس،

آلاینده‌های رنگی،

کاتالیزور،

محیط زیست

چکیده در دهه گذشته، موارد فراوانی از روش‌های شیمیایی اصلاح شده، برای سنتز سبز نانومواد، گزارش شده است. در این مطالعه، نظر به خواص قابل توجه نانومواد و مباحث زیست محیطی، روشی سریع و زیست سازگار، به صورت گزینه‌ای جدید، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، با استفاده از عصاره گیاه سلمک، به عنوان یک عامل احیا کننده قابل تجدیدپذیر و غیرسمی و پایدارکننده‌ای مؤثر، معرفی شد. قابل ذکر است که روش کنونی سنتز، می‌تواند امکان تولید سریع، ارزان و با راندمان بالای نانوذرات اکسید مس را با ریخت‌شناسی کروی (۱۳۵ نانومتر)، در دما و فشار محیط، فراهم کند. بهینه‌سازی معیارهای مهم در تشکیل نانوذرات اکسید مس، نظیر pH، غلظت یون مس، مقدار عصاره، زمان و دما، بررسی شد. تشکیل نانوذرات اکسید مس، با آزمونهای طیف‌سنجی جذبی فرابنفش - مرئی، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی عبوری، تأیید شد. به دلیل پایداری خوب و فعالیت کاتالیزوری زیاد نانوذرات اکسید مس سنتز شده، از آن‌ها، برای تخریب رنگ‌های متیلن‌بلو و رودامین‌بی، به عنوان آلاینده‌های رنگی آب، در حضور سدیم بوروهیدرید، در دمای اتاق، استفاده شد. فرایند واکنش، از طریق اندازه‌گیری‌های جذب فرابنفش - مرئی، در فواصل منظم زمانی، دنبال شد. کاهش متیلن‌بلو و رودامین‌بی، مطابق شرایط واکنش، به ترتیب در مدت زمان ۸ و ۵۲ دقیقه، انجام شد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>

URL: http://www.jamt.ir/article_125956.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 23-34

Rapid and Cost-Effective Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Its Application as an Efficient Catalyst for Dye Removal in Aqueous Media

Fatemeh Sedaghati^{1*}, Fayeze Samari², Mojgan Kamali²

¹Department of Chemistry, Estahban Higher Education Center, Estahban, Fars, Iran

²Department of Chemistry, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Hormozgan, Iran

Paper History:

Received: 2020-08-03

Revised in revised form: 2020-08-16

Accepted: 2021-02-09

Abstract

In the last decade, many cases of modified chemical processes for the green synthesis of nanomaterials have been reported. Considering the remarkable properties of nanomaterials and environmental issues, a rapid and biocompatible approach as a new option for the synthesis of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) using *Chenopodium album* (*C. album*) leaf extract, as a renewable and non-toxic reducing agent

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، استهبان، مرکز آموزش عالی استهبان، گروه شیمی، تلفن: ۰۷۱-۵۳۲۳۵۳۲۷، دورنگار: ۰۷۱-۵۳۲۳۵۳۲۷

پیام نگار: fsedaghati2013@gmail.com

Please cite this article as: Sedaghati, F., Samari, F., Kamali, M., "Rapid and cost-effective biosynthesis of copper oxide nanoparticles and its application as an efficient catalyst for dye removal in aqueous media", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 23-34. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>).



Keywords:

Green Synthesis,
Copper Oxide Nanoparticles,
Dye Pollution,
Catalyst,
Environment

and an effective stabilizer, was presented in this study. It is noteworthy that the current synthesis process can provide the possibility of rapid, cheap, and high efficiency production of CuO nanoparticles with a spherical morphology (135 nm) at ambient temperature and pressure. Optimization of important parameters in the formation of CuO-NPs, such as pH, copper ion concentration, the quantity of leaf extract, and incubation time and temperature was examined. The formation of CuO-NPs was confirmed by UltraViolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform InfraRed (FT-IR) spectroscopy, and Transmission Electron Microscopy (TEM). Owing to the good stability and superior catalytic activity of the synthesized CuO-NPs, they were used to degrade methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) dyes as water colour contaminants in the presence of NaBH₄ at room temperature. The reaction process was monitored using UV-visible measurements at regular intervals. According to the reaction conditions, reduction of MB and RhB occurred at 8 min and 52 min, respectively.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>

URL: http://www.jamt.ir/article_125956.html

۱- مقدمه

اگرچه روش‌های سنتز شیمیایی، مزایای فراوانی دارد

ولی استفاده بیش‌ازحد از حلال‌ها، سورفکتانت‌ها^۱ و دیگر مواد شیمیایی، کاربرد آن‌ها را به‌ویژه در بخش پزشکی و محیط‌زیست، محدود می‌کند. برای دستیابی به روشی زیست- سازگار و کم‌هزینه، از قابلیت مواد بیولوژیکی، برای سنتز نانوذرات فلزی، استفاده شده است. سنتز بیولوژیکی (سبز)، شامل کاهش (احیاء) یون‌های فلزی، با استفاده از عصاره یا توده بیولوژیکی، به‌عنوان منبع کاهنده است. کاتالیزکردن واکنش‌ها در محیط آبی در دما و فشار استاندارد و نیز انعطاف‌پذیری فرایند سنتز در هر مقیاسی، از مزایای دیگر روش‌های سنتز سبز است [۶ و ۱۴]. اجزاء بیولوژیکی، مواد کاهنده و پایدارکننده در این روش هستند و این فرایند، به‌وسیله گروه‌های موجود، مانند فنول، آمین، کربونیل، آمید، ترکیبات پروتئین، آلکالوئید^۲، ترپنوئید^۳، فلاونون^۴ و سایر عوامل کاهنده، انجام می‌شود. به‌طور معمول، بیش از یکی از این گروه‌ها و عامل‌ها، می‌تواند مسئول تولید نانوذرات فلزی باشند و ترکیب این گروه‌ها و عامل‌ها، در هر نوع ماده بیولوژیکی، متفاوت است. توضیح دقیق درباره سازوکار سنتز سبز نانوذرات، مشکل بوده و هنوز به‌طور کامل، درک نشده است [۱۵ و ۱۶].

تاکنون، سنتز بیولوژیکی نانوذرات، با استفاده از مواد زیستی مختلف، مانند باکتری، قارچ، مخمر، ویروس، میکروجلبک‌ها، ماکروجلبک‌ها و عصاره یا توده خود گیاه، انجام شده است. استفاده از عصاره یا توده گیاه، به‌دلیل دسترسی آسان، فرایند ساده تک‌مرحله‌ای، حذف مرحله کشت سلولی و مقرون به‌صرفه‌بودن، روشی آسان‌تر، برای سنتز سبز نانوذرات نسبت به سایر روش‌های بیولوژیکی است [۱۷].

نانوفناوری، یکی از پویاترین حوزه‌های پژوهشی در طول دهه گذشته بوده است. ویژگی‌های الکتریکی، نوری و مغناطیسی ظاهرشده از نانوذرات، در توده ماده وجود ندارد. در این میان، نانوذرات فلزی، به‌دلیل خواص نوری، الکترونیکی و کاتالیزوری ویژه، کاربردهای گسترده‌ای در بخش‌های مختلف علمی و صنعتی دارند. این خواص، به شکل، اندازه و سطح شیمیایی ذرات تولیدی، وابستگی زیادی دارد. بنابراین، نه تنها کنترل اندازه ذرات، بلکه کنترل شکل آن‌ها نیز، ضروری است [۱-۳].

نانوذرات فلزات واسطه غیرگرانپها و اکسید فلزات آن‌ها، به‌دلیل هزینه پایین، سنتز آسان، پایداری خوب، فعالیت کاتالیزوری برجسته و توانایی بهبود واکنش‌های انتقال الکترون، توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند [۴ و ۵]. در این بین، نانوذرات مس و اکسیدهای آن، به‌دلیل مقرون به‌صرفه‌تر بودن نسبت به نانوذرات طلا و پالادیم، موردتوجه زیادی قرار گرفته‌اند. نانومواد بر پایه مس، به‌خاطر خواص و مشخصات ویژه، کاربردهای فراوانی در زمینه کاتالیزورها، فوتوکاتالیزورها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و الکتروشیمیایی دارند [۶]. علاوه بر این، نانوذرات اکسید مس، به‌عنوان آنتی-باکتریال و همچنین، جاذب و کاتالیزور مناسب برای حذف یون‌های فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی، استفاده می‌شود [۷-۹]. با توجه به کاربردهای بسیار نانوذرات اکسید مس، آن‌ها به روش‌های گوناگونی، از جمله کاهش شیمیایی، میکروامولسیون، الکتروشیمیایی، تجزیه گرمایی، سونوشیمیایی و بیوسنتزها، ساخته می‌شوند و برای سنتز آن‌ها، ریخت-شناسی‌های گوناگون، مانند نانوذرات کروی، نانولوله‌ها، نانومیل‌ها، نانویضوی‌ها و غیره ارائه شده است [۶ و ۱۰-۱۳].

¹ Surfactants

² Alkaloid

³ Terpenoid

⁴ Flavonon

موجودات زنده، محسوب می‌شود. حذف و پاک‌سازی آلاینده‌های زیست‌محیطی که اکثراً ناشی از پساب‌های کارخانه‌ها و صنایع مختلف است، به یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های کنونی بشر، تبدیل شده است. تصفیه مؤثر این نوع آلاینده‌ها، برای حفظ محیط‌زیست، از اهمیت زیادی برخوردار است. رنگ‌ها، دسته بزرگی از ترکیبات آلی مصنوعی هستند که توسط صنایع مختلفی، مثل کاغذسازی، پلاستیک، نساجی و داروسازی، تولید و در محیط‌زیست، رها می‌شوند. بنابراین، حذف رنگ‌ها از فاضلاب، به‌علت زیست‌ناپذیری، سرطان‌زا بودن، حفظ ایمنی حیات آبریان و کاهش مشکلات مربوط به آلودگی آب، اهمیت حیاتی دارد. آلودگی‌های رنگی ناشی از مولکول‌های آلی، مزاحم راهیابی نور خورشید به درون آب شده، بنابراین، باعث کاهش نفوذ نور، کاهش فتوسنتز در گیاهان آبی، توقف رشد باکتری‌ها و سرانجام، تخریب اکوسیستم آبی می‌شود. حضور مقادیر کم رنگ‌ها، می‌تواند چالش جدی را برای محیط‌زیست، ایجاد کند؛ بنابراین، تلاش‌های زیادی برای کاهش غلظت رنگ‌های آلی در پساب‌ها، انجام شده است. برای تخریب رنگ‌های آلی، روش‌های مختلفی، مثل روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی، گزارش شده است [۳۱-۳۵]. در روش کاهش شیمیایی، عمل کاهش، به کمک کاهنده‌هایی مثل سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)، انجام می‌شود؛ ولی سرعت فرایند احیاء، بسیار پایین است. نانوذرات فلزی، با فعالیت کاتالیزوری بالا و مساحت سطح ویژه زیاد، می‌توانند سرعت کاهش رنگ را تسریع کنند و بازده فرایند احیاء را افزایش دهند. از طرفی، لایه‌ای از عامل کاهنده، روی سطح نانوذرات، ممکن است جذب مؤثری بین نانوذرات و رنگ‌های آلی، ایجاد کند. در نتیجه، اکسایش-کاهش بین رنگ‌های آلی و سدیم بوروهیدرید، می‌تواند برای ذرات با اندازه کوچک‌تر، بسیار آسان‌تر، مؤثرتر و سریع‌تر، اتفاق بیفتد [۳۶]. در ادامه این مطالعه، باتوجه به اهمیت حذف آلاینده‌های رنگی از آب، از نانوذرات اکسید مس سنتز شده، به‌عنوان کاتالیزور، برای کاهش متیلن‌بلو (Methylene Blue, MB) و رودامین‌بی (Rhodamine B, RhB)، در محیط آبی، استفاده شده است.

برای سنتز سبز نانوذرات، گیاهان می‌توانند به‌صورت تازه یا خشک‌شده، مورد استفاده قرار گیرند. به‌طور کلی، توده یا عصاره گیاه، با محلول نمک فلزی، در دمای مناسب و pH دلخواه، همراه یا بدون تحریک‌کننده، مخلوط شده و سنتز نانوذرات، در مدت‌زمان کوتاهی، کامل خواهد شد. بخش‌های مختلف گیاه، مانند ساقه، برگ، گل، میوه، ریشه و دانه، برای سنتز نانوذرات فلزی، استفاده شده‌اند [۹ و ۲۴-۱۸].

هزینه کم و دسترسی آسان به منابع گیاهی، می‌تواند روش سنتز سبز را برای کاربردهای واقعی، عملی کند. در نتیجه، بسیار مهم است که گونه‌های وحشی بومی را بشناسیم و از آن‌ها، برای سنتز کارآمد نانوذرات و کاربردهای صنعتی، استفاده کنیم. علف‌های هرز وحشی، در مقایسه با گیاهان کشت‌شده (مثل سبزیجات، میوه‌ها یا گل‌ها)، همیشه در محیط باز و تپه‌ها، سریع و فوری رشد می‌کنند؛ بنابراین، هزینه استفاده از آن‌ها می‌تواند برای سنتز سبز، ارزان‌تر باشد.

از جمله علف‌های هرز وحشی، سلمک^۱ است که به‌طور وسیعی در آسیا، آمریکای شمالی و اروپا یافت می‌شود. این گیاه، از طبقه اسفناجیان^۲، دسته کنوپودیوم^۳ و گونه سلمه‌تره^۴ است. طبقه اسفناجیان، یک خانواده بزرگ، شامل حدود ۱۰۰ دسته و ۱۵۰۰ گونه است. گیاهان دسته کنوپودیوم، خواص درمانی و خوراکی دارند. در مطالعات فیتوشیمیایی این گیاه، اجزای شیمیایی، مثل آلدئید، آلکالوئید، آپوکاروتنئوئید و فلاونوئیدها و همچنین، ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی، گزارش شده است. همچنین، در گزارش‌هایی از عصاره این گیاه، برای سنتز نانوذرات نقره و طلا، استفاده شده است [۲۵ و ۲۶].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی، به‌ویژه در مورد سنتز سبز نانوذرات اکسید مس، از عصاره گیاهان مختلف و کاربردهای آن‌ها، ارائه شده است [۲۷-۳۰]. در این پژوهش، از عصاره گیاه سلمک، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، به روش سبز، تحت شرایط بهینه غلظت نمک مس، حجم عصاره گیاه، دما و pH، استفاده شده است.

یکی از مهم‌ترین کاربردهای نانوذرات، در حوزه محیط-زیست است. آب، یکی از با ارزش‌ترین ترکیبات، برای

¹ Chenopodium Album

² Chenopodiaceae

³ Chenopodium

⁴ Chenopodium Album

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

ذرات گردوغبار، با آب شهر، چندین بار، شست و شوی داده، سپس، با آب دیونیزه، آبکشی کرده، در نهایت، در جای خشک و خنک و به دور از نور خورشید، خشک و آسیاب شد. ۱۰ گرم از برگهای پودر شده، توزین و با ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه، مخلوط شد. مخلوط، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳۰ دقیقه، حرارت داده شد و پس از خنک شدن در دمای اتاق، ابتدا با کاغذ صافی معمولی و سپس، با کاغذ صافی واتمن شماره یک، صاف شد. محلول حاصل، به عنوان عصاره گیاه، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید مس به کمک گیاه سلمک

۵ میلی لیتر عصاره برگ سلمک، با ۵ میلی لیتر از محلول ۵ میلی مولار مس (II) سولفات، در دمای اتاق، مخلوط شد. pH مخلوط را به عدد ۱۱ رسانده و مخلوط، به مدت یک ساعت، هم زده شد. با کمک دستگاه طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV/Vis)، طیف محلول سنتزی حاصل، ثبت شد. در ادامه، تشکیل نانوذرات، در شرایط مختلف آزمایش، مانند pH، غلظت محلول مس، مقدار عصاره برگ، دما و زمان واکنش، مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله از بهینه سازی، یک معیار، متغیر و بقیه موارد، ثابت در نظر گرفته شد و سرانجام، از شرایط بهینه به دست آمده، برای سنتز نانوذرات، استفاده شد.

۲-۲-۱- بهینه سازی pH سنتز

عصاره برگ سلمک را با محلول ۵ میلی مولار مس (II) سولفات، به نسبت یک به یک، مخلوط کرده و واکنش، پس از تنظیم pH مخلوط واکنش به ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳، در دمای اتاق و با هم زدن به مدت ۶۰ دقیقه، صورت گرفت و طیف گیری، با دستگاه UV-Vis، انجام شد.

۲-۲-۲- بهینه سازی مقدار عصاره برگ سلمک

در این مرحله، سنتز در مقادیر متفاوت عصاره (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ میلی لیتر)، در دمای اتاق، pH بهینه، غلظت ۵ میلی مولار نمک مس و مدت زمان ۶۰ دقیقه، انجام شد و طیف محلول سنتزی حاصل، با کمک دستگاه UV-Vis، ثبت شد.

برای سنتز نانوذرات، از نمک مس (II) سولفات ۵ آبه $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، استفاده شد. رنگ های متیلن بلو (MB)، رودامین بی (RhB)، سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) و دیگر مواد مورد استفاده، با خلوص بالا، از شرکت مرک آلمان، خریداری شد که به طور مستقیم و بدون هیچ خالص سازی، مورد استفاده قرار گرفتند. تنظیم pH، با استفاده از محلول های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم، با غلظت های ۰/۱ مولار، انجام شد. همچنین، حلال مورد استفاده، برای ساخت همه محلول ها، آب دیونیزه بود.

۲-۲- دستگاه ها

برای بررسی و شناسایی خواص نانوذرات اکسید مس، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل X'Pert PRO MPD، ساخت شرکت PANalytical، استفاده شد. آنالیز، با به کارگیری یک منبع تشعشع $\text{Cu-K}\alpha$ ، با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم، سرعت اسکن ۰/۰۲۵ درجه بر دقیقه و در محدوده ۲۵، ۲۰ تا ۸۰ درجه، انجام شد. آنالیز FT-IR عصاره استخراجی برگ ها و نانوذرات سنتز شده، توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، مدل Bruker alpha مجهز به سیستم تضعیف کننده بازتاب های خارجی $(\text{Diamond ATR})^1$ ، در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ در دمای اتاق، انجام شد. ریخت شناسی نمونه ها، توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل EM10C-100KV، ساخت شرکت Zeiss آلمان، بررسی شد. همه طیف های جذبی فرابنفش - مرئی (UV/Vis)، با استفاده از طیف سنج مدل ۴۸۰۲ شرکت Unico چین، ثبت شد. برای توزین نمونه ها، از ترازوی الکتریکی مدل HR-200 ساخت کشور ژاپن با دقت ± 0.0001 گرم و جهت تنظیم pH، از pH متر مدل ۶۹۱ شرکت Metrohm سوئیس، استفاده شد.

۲-۳- عصاره گیری

در این تحقیق، علف های سلمک، از شهر لار واقع در جنوب استان فارس، جمع آوری شدند. گیاه را به منظور حذف

¹ Diamond-Attenuated Total Reflection

۲-۴-۳- بهینه‌سازی غلظت نمک فلزی

تمام مراحل و غلظت‌های مواد به‌کاررفته برای تخریب

معرف رنگی رودامین بی، مشابه تخریب متیلن‌بلو است؛ با این تفاوت که حجم سدیم بوروهیدرید و نانوذرات اکسید مس اضافه‌شده، دو میلی‌لیتر است و اندازه‌گیری‌ها، در طول موج ۵۵۶ نانومتر، انجام شد.

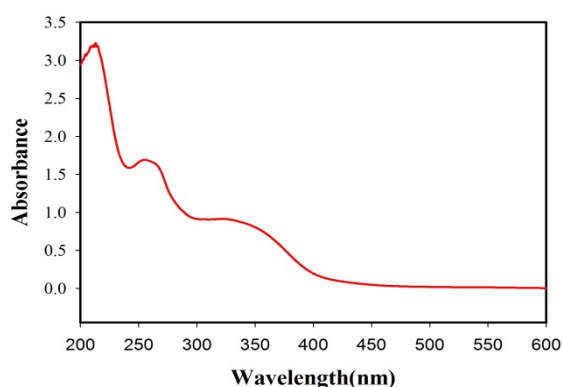
نمک مس (II) سولفات، با غلظت‌های ۰/۵، ۲، ۵، ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، تهیه و ۵ میلی‌لیتر از آن، با مقدار بهینه عصاره، مخلوط شد. در pH بهینه، در دمای اتاق، به مدت ۶۰ دقیقه، نانوذرات اکسید مس، تهیه و طیف محلول‌های حاصل، به‌وسیله دستگاه UV-Vis، ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز طیف جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) عصاره

برگ گیاه سلمک

شکل ۱، طیف جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) عصاره برگ سلمک را نشان می‌دهد. در این طیف، مشاهده پیک در محدوده طول موج بیشینه بین ۲۵۷ تا ۳۴۰ نانومتر (باند I)، به‌علت انتقال از $\pi \rightarrow \pi^*$ ، در پیوندهای دوگانه است که نشان می‌دهد محیط آبی، می‌تواند پلی‌هیدروکسیل‌های بسیارقطبی با پیوندهای دوگانه مزدوج را به‌عنوان اجزای اصلی سلمک، استخراج کند. همچنین، پیک جذبی با ماکزیمم ۲۱۰ نانومتر (باند II)، مربوط به جذب حلقه سیستم بنزویل و انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ است که حضور ترکیبات فنولی را نشان می‌دهد [۳۸].



شکل ۱. طیف جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) عصاره سلمک

۳-۲- اثر متغیرهای واکنش بر سنتز نانوذرات اکسید مس

عوامل مختلفی، مثل pH محلول، مقدار عصاره، غلظت یون‌های فلزی، دما و زمان واکنش، نقش مهمی را در کنترل اندازه، شکل، پراکندگی، ویژگی نوری و پایداری نانوذرات ایفاء می‌کنند. از این‌رو، در سنتز نانوذرات با برگ سلمک، بهینه‌سازی این معیارها، با بررسی طیف جذبی UV-Vis، مدنظر قرار گرفت.

۲-۴-۴- بهینه‌سازی دمای واکنش

سنتز در چهار دمای مختلف (دمای اتاق، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس)، در مقادیر بهینه به‌دست‌آمده برای pH، حجم عصاره و غلظت نمک، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۴-۵- بهینه‌سازی زمان واکنش

از مخلوط واکنش، در شرایط بهینه، طیف‌گیری در بازه‌های زمانی مشخص، انجام شد.

۲-۵- کاهش کاتالیزوری همگن رنگ آلی متیلن‌بلو و

رودامین بی

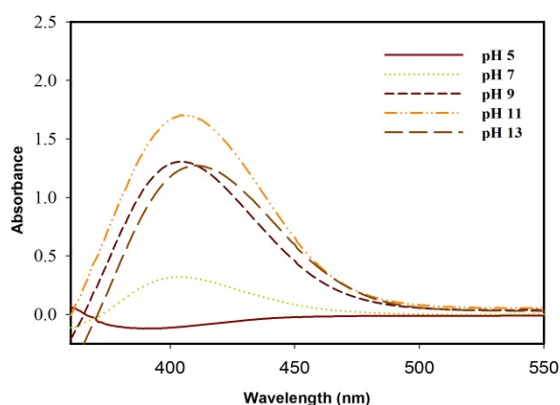
برای بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات بیوسنتز شده، تخریب متیلن‌بلو (با غلظت 4×10^{-5} مول بر لیتر)، در محلول آبی، در حضور این نانوذرات، مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا، ۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار سدیم بوروهیدرید، به ۱۰ میلی‌لیتر محلول رنگی، طی هم‌زدن به مدت ۲ دقیقه، اضافه شد. سپس، ۱ میلی‌لیتر محلول نانوذره سنتزی، به آن اضافه شد و هم‌زدن به مدت ۲ دقیقه، ادامه یافت. واکنش با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش- مرئی، در فواصل زمانی منظم اندازه‌گیری شد. غلظت رنگ باقی‌مانده نیز با استفاده از مقدار جذب آن (A) اندازه‌گیری شد. بازده تخریب رنگ (R) توسط نانوذره با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۷]:

$$R = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$$

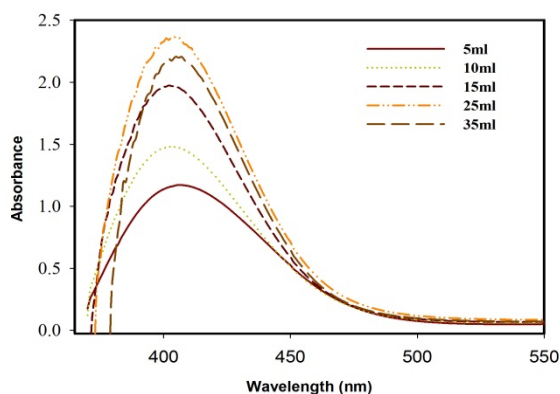
که در آن A_0 و A_t ، به‌ترتیب، جذب در دقیقه صفرم و t ام در ۶۶۴ نانومتر (طول موج بیشینه) برای متیلن‌بلو است. همچنین، پیشرفت در مخلوط واکنش بدون حضور نانوکاتالیست، به‌عنوان مرجع (محلول کنترل)، مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۱- اثر pH

نانوذرات بیشتر، افزایش می‌یابد. به دنبال آن، با افزایش مقدار عصاره به ۳۵ میلی‌لیتر، دوباره جذب، کاهش یافته که ناشی از حضور مقدار اضافی ترکیبات گیاهی، در مقایسه با یون‌های پیش‌ماده مس و تشکیل کمتر مراکز هسته‌سازی است. بنابراین، مقدار ۱۵ میلی‌لیتر، به عنوان مقدار عصاره بهینه، نسبت به دو مقدار ۲۵ و ۳۵، انتخاب شد؛ زیرا پایداری بیشتر و گستره طیف محدودتری دارد.



شکل ۲. طیف جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) نانوذرات اکسید مس سنتز شده در pH های مختلف



شکل ۳. طیف UV-Vis نانوذرات اکسید مس سنتز شده در مقادیر مختلف عصاره برگ سلمک

۳-۲-۳- بررسی اثر غلظت نمک

شکل ۴، اثر غلظت نمک مس (II) سولفات را بر سنتز نانوذرات اکسید مس، نشان می‌دهد. با افزایش غلظت نمک از ۰/۵ به ۵ میلی‌مولار، شدت طیف جذبی، کاهش و با افزایش غلظت به ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، جذب دوباره، افزایش می‌یابد. هیچ رسوبی، در زمان طولانی‌تر، در غلظت ۰/۵ میلی‌مولار، مشاهده نمی‌شود؛ بنابراین، به علت پایداری بیشتر ذرات

شکل ۲، اثر pH را بر سنتز نانوذرات اکسید مس، نشان می‌دهد. در این شکل، پیک جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۲۰ نانومتر، معرف سنتز نانوذرات اکسید مس است که نشان می‌دهد سنتز نانوذرات، به شدت، به pH وابسته است. در pH برابر با ۵، هیچ‌گونه نانوذراتی، سنتز نشده است؛ اما با افزایش pH از ۷ به ۱۱، شدت جذب، افزایش می‌یابد، طول موج ماکزیمم، به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر، جابه‌جا شده و پهنای پیک، بیشتر می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات سنتز شده بیشتر، با ابعاد بزرگ‌تر و پراکندگی بیشتر باشد. با توجه به برخی سازوکارهای پیشنهاد شده در مقالات، به ازای هر یون مس برای تشکیل نانوذرات اکسید مس، دو یون هیدروکسید، لازم است که در pH های اسیدی، غلظت یون هیدروکسید، کافی نیست. همچنین، ممکن است تشکیل کمپلکس مس با گروه‌های فنولی و احیای آنها در محیط قلیایی، راحت‌تر از اسیدی باشد. از سوی دیگر، با افزایش pH به ۱۳، طیف جذبی، کاهش یافت و طول موج، به ۴۱۰ نانومتر، جابه‌جا شد که می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که در شرایط بازی، امکان ته‌نشینی و تجمع نانوذرات، بیشتر است و با تشکیل نانوذرات با اندازه بزرگ‌تر، ناپایداری آنها نیز، افزایش می‌یابد. همچنین، پیشنهاد می‌شود در pH های قلیایی زیاد، غلظت یون مس، کاهش یافته و بنابراین، تعداد یون‌های مس در دسترس برای هسته‌زایی، کمتر می‌شود که این امر، موجب کاهش جذب در pH های قلیایی بالا می‌گردد. هرچند با افزایش pH از ۹ به ۱۱، شدت جذب افزایش می‌یابد، ولی پهنای طیف کمتر، به معنای یکنواختی بیشتر در اندازه نانوذرات سنتز شده است؛ بنابراین، pH برابر ۹ به جای ۱۱، به عنوان pH بهینه، انتخاب شد.

۳-۲-۲- اثر مقدار عصاره برگ سلمک

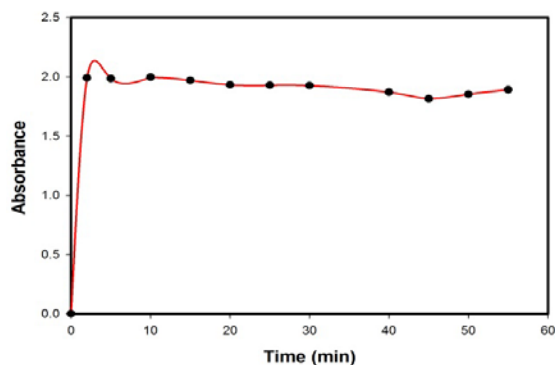
همان‌طور که در بخش‌های قبل بحث شد، عصاره گیاه، حاوی ترکیبات زیادی، مثل پلی‌فنول‌ها و آنتی‌اکسیدان‌هاست که می‌توانند هم به عنوان عامل پوشاننده و هم به عنوان عامل کاهنده، عمل کنند. شکل ۳، اثر مقدار عصاره را بر سنتز نانوذرات اکسید مس سنتز شده، نشان می‌دهد. مقدار جذب، با افزایش مقدار عصاره از ۵ به ۲۵ میلی‌لیتر، به علت تشکیل

واکنش و جذب در ۴۰۰ نانومتر، به صورت تابعی از زمان، رسم شد (شکل ۶). یافته‌ها، نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید مس، در مدت زمان ۵ دقیقه، تشکیل می‌شوند و بعد از آن، هیچ تغییری در شدت جذب، مشاهده نمی‌شود که تأییدی بر تشکیل کامل نانوذرات اکسید مس، در این بازه زمانی است. بنابراین، مشخص می‌شود که عصاره سلمک، در سنتز و پایدارسازی نانوذرات اکسید مس، توانایی زیادی دارد و نانوذرات، در مدت زمان بسیار کوتاهی، تشکیل می‌شوند [۳۹]. بنابراین، در این پژوهش، روشی جدید برای سنتز نانوذرات اکسید مس، در زمان بسیار کوتاه، دما و فشار اتاق، ارائه شده که می‌تواند سرعت تولید نانوذرات را در مقیاس وسیع، افزایش دهد.

۳-۳-۳- مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید مس سنتز شده

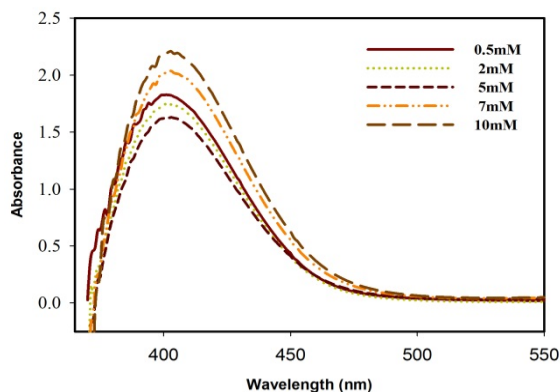
۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور شناسایی فاز بلوری نانوذرات اکسید مس سنتز شده، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، انجام شد (شکل ۷). نتایج، نشان می‌دهد که نانوذرات تشکیل شده، ساختار بلوری دارند. حضور پیک‌های پراش در ۲θ برابر با ۳۱/۸، ۴۵/۵، ۵۶/۵، ۶۶/۴ و ۷۵/۳، به ترتیب، متناظر با صفحه‌های (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰) و (۰۰۴) است [۴۰]. پیک‌های اضافی در طیف، شامل ۲θ برابر با ۲۸/۴، ۴۰/۵، ۵۰/۲، ۵۸/۶ و ۶۶/۴، به فاز پتاسیم کلرید (KCl) تعلق دارد که ممکن است روی نمونه اکسید مس، به طور همپوشان، قرار گرفته باشد [۴۱] و [۴۲]. با مقایسه داده‌های فایل JCPD شماره ۱۵۴۸-۴۸ و سایر مقالات، وجود نانوذرات اکسید مس با فاز بلوری مونوکلینیک، تأیید شد.



شکل ۶. تغییرات جذب طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده در زمان‌های مختلف در طول موج ۴۰۰ نانومتر

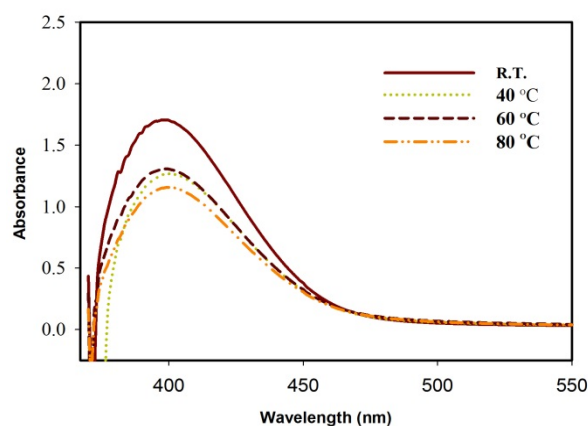
تشکیل شده در غلظت ۰/۵ میلی‌مولار نمک مس، نسبت به غلظت‌های ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، این غلظت، به عنوان غلظت بهینه، انتخاب شد.



شکل ۴. طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده با غلظت‌های مختلف نمک مس

۳-۲-۴- بررسی اثر دمای واکنش

شکل ۵، اثر دما را بر سنتز نانوذرات اکسید مس، نشان می‌دهد. در این شکل، شدت جذب، با افزایش دما، کاهش می‌یابد؛ به طوری که در دماهای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس، تغییرات کمی در مقدار جذب، مشاهده می‌شود. بنابراین، به علت جذب بیشتر (تشکیل نانوذرات بیشتر) و عدم صرف انرژی در دمای اتاق، این دما، به عنوان دمای بهینه، انتخاب شد.

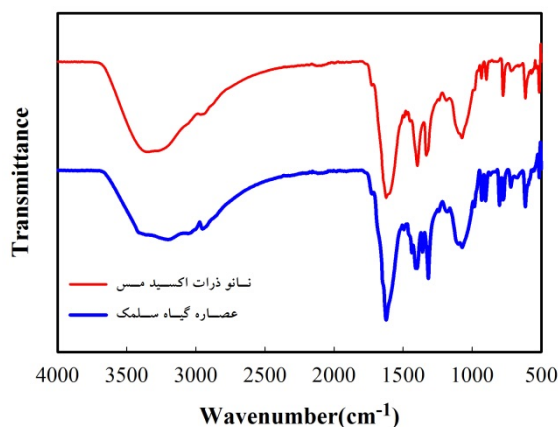


شکل ۵. طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده در دماهای مختلف

۳-۲-۵- بررسی اثر زمان واکنش

تشکیل نانوذرات اکسید مس در شرایط بهینه، در بازه‌های زمانی ۵ تا ۵۵ دقیقه، بررسی شد. نتایج، با پیشرفت

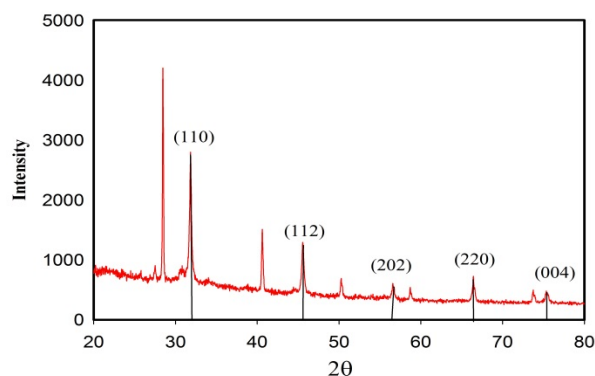
شده است. وجود نوار ارتعاشی در ناحیه $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده حضور گروه O-H در الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها است. نوارهای ظاهر شده در 1623 ، 1409 و $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب، مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل $C=O$ ، $C=C$ حلقه آروماتیک و C-O الکل‌ها است. در طیف FT-IR نانوذرات اکسید مس، تفاوت‌هایی در شدت، پهنا و مکان سیگنال‌ها، نسبت به طیف عصاره، وجود دارد که می‌توان آن را ناشی از برهم‌کنش یون‌های مس و ترکیبات گیاهی موجود در عصاره دانست [۱۵ و ۳۳].



شکل ۹. طیف مادون قرمز (FT-IR) عصاره و نانوساختارهای اکسید مس سنتز شده

۳-۵- اثر نانوذرات اکسید مس بر واکنش احیاء رنگ متیلن بلو

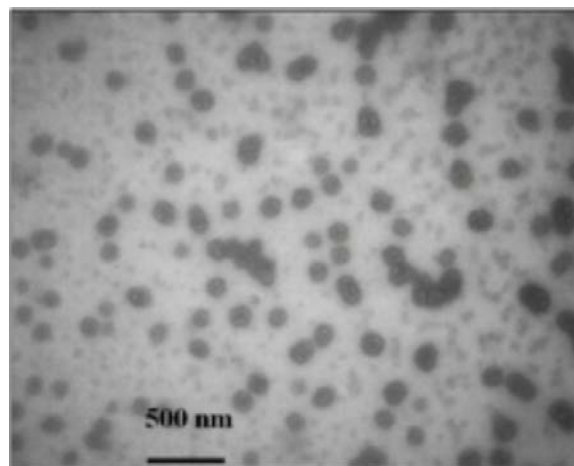
شکل ۱۰، تغییر طیفی فرایند کاهش کاتالیزوری متیلن‌بلو را توسط نانوذرات اکسید مس، در حضور سدیم بوروهیدرید، نشان می‌دهد. متیلن‌بلو (تترا متیل تیونین کلراید $C_{16}H_{18}ClN_3S$)، یک رنگ هتروسیکل آروماتیک و جزء رنگ‌های تیازین^۱ است؛ رنگی درخشان، با طول موج‌های بیشینه ۶۶۴، ۶۱۴ و ۲۹۲ نانومتر که از رایج‌ترین رنگ‌های ردوکس^۲ است. متیلن‌بلو، زمانی که در محیط اکسیدکننده قرار می‌گیرد، آبی، اما در معرض عامل کاهنده، بی‌رنگ می‌شود که نتیجه کاهش متیلن‌بلو، به لوکومتیلن‌بلو^۳ است. فرایند کاهش



شکل ۷. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات اکسید مس سنتز شده با برگ سلمک

۳-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای تشخیص ریخت‌شناسی و توزیع اندازه نانوذرات اکسید مس سنتز شده، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری، استفاده شد. تصویر TEM، در شکل ۸، نشان می‌دهد که ذرات سنتزی، یکنواخت و کروی شکل بوده و به خوبی، پراکنده شده‌اند. متوسط اندازه نانوذرات، ۱۳۵ نانومتر، تخمین زده شد.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در حالت میدان روشن (BF-TEM) مربوط به نانوذرات اکسید مس سنتز شده با برگ سلمک

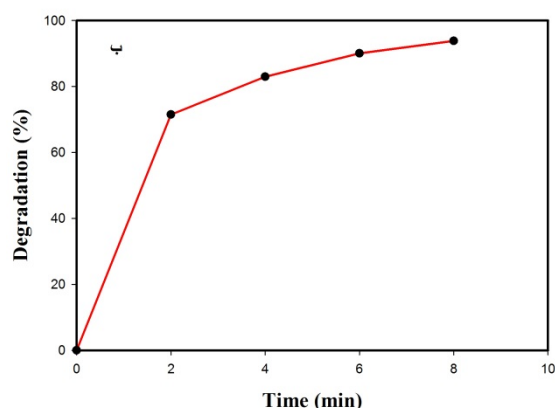
۳-۳-۳- طیف مادون قرمز (FT-IR) عصاره برگ سلمک و نانوذرات اکسید مس سنتز شده

داده‌های طیف‌سنجی FT-IR، جهت بررسی حضور ترکیبات فنولی گیاه و اثر آن بر سنتز سبز نانوذرات، همچنین شناسایی گروه‌های عاملی عصاره گیاه که در فرایند احیاء و پوشاندگی نانوذره مؤثر هستند، مورد مطالعه قرار گرفت. طیف مادون قرمز عصاره و نانوذره سنتز شده، در شکل ۹، نشان داده

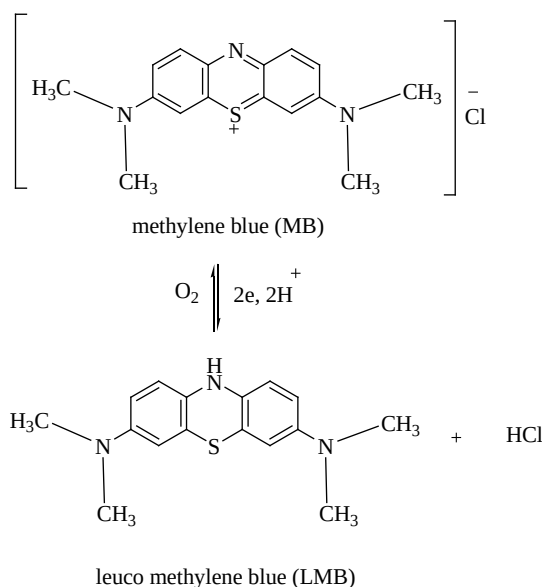
¹ Thiazine

² Redox

³ Leucomethylene Blue-LMB



شکل ۱۰. (الف) کاهش کاتالیزوری متیلن‌بلو توسط نانوذرات اکسید مس در حضور سدیم بوروهیدرید و (ب) بازده تخریب (R) رنگ متیلن‌بلو بعد از افزودن نانوذرات به عنوان تابعی از زمان



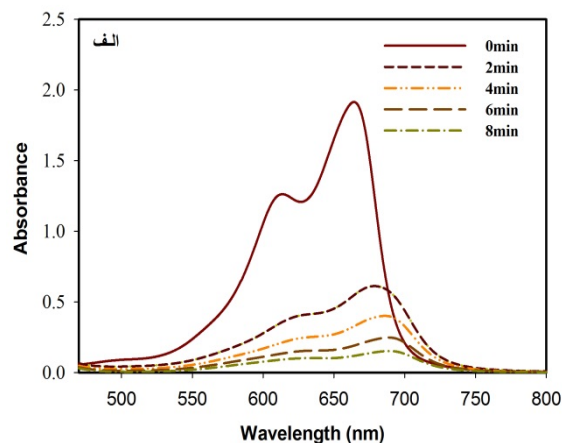
شکل ۱۱. سازوکار کاهش متیلن‌بلو به لوکومتیلن‌بلو [۴۳]

۳-۶- اثر نانوذرات اکسید مس بر واکنش احیاء رنگ رودامین بی

شکل ۱۲، کاهش کاتالیزوری رودامین بی را به وسیله نانوذرات اکسید مس، در حضور سدیم بوروهیدرید، نشان می‌دهد. با افزودن نانوذرات اکسید مس، به محلول رودامین بی و سدیم بوروهیدرید، شدت جذب بیشینه در طول موج ۵۵۶ نانومتر، با زمان، کاهش می‌یابد و بعد از ۵۲ دقیقه، پیک‌های مشخصه رودامین بی، به طور کامل، ناپدید می‌شود که می‌تواند تأییدی بر تخریب تقریباً کامل رودامین بی باشد. سازوکار کاهش رودامین بی، توسط نانوذرات سنتزی، مشابه سازوکار کاهش کاتالیزوری متیلن‌بلو است. در این مطالعه، درصد

متیلن‌بلو به لوکومتیلن‌بلو، در شکل ۱۱، نشان داده شده است [۴۳]. با اضافه کردن محلول نانوذرات اکسید مس به محلول متیلن‌بلو و سدیم بوروهیدرید، شدت جذب بیشینه در ۶۶۴ نانومتر، با زمان کاهش یافت. پیک‌های مشخصه متیلن‌بلو، بعد از ۸ دقیقه، به طور کامل، ناپدید شد که تأییدی بر تخریب تقریباً کامل متیلن‌بلو است. فعالیت کاتالیزوری را می‌توان ناشی از نفوذ گروه الکترون‌دهنده (BH_4^-) و الکترون‌گیرنده (متیلن‌بلو)، به سطح نانوکریستال و یا نقش واسطه الکترونی نانوذرات اکسید مس، در طی فرایند انتقال الکترون دانست [۳۶]. در این مطالعه، درصد تخریب رنگ (R)، محاسبه و نتایج، به صورت تابعی از زمان، در شکل ۱۰ (ب) ارائه شده است. درصد تخریب رنگ متیلن‌بلو، بدون حضور کاتالیزور، بعد از یک-ساعت، بسیار کم و مقدار آن، ۵/۳ درصد بود.

پژوهش‌های متعددی، در مورد احیای شیمیایی متیلن‌بلو، در حضور نانوکاتالیزورها، گزارش شده است. اخیراً، مقاله مروری بسیار خوبی، در این زمینه، چاپ شده است که در آن، شرایط استفاده‌شده جهت احیای متیلن‌بلو، توسط نانو-کاتالیزورهای مختلف، مقایسه شده است [۳۶]. باتوجه به این‌که دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها، مقدار کاتالیزور و هم‌زدن محلول، روی گزارش زمان تخریب، مؤثر است، به-طور کلی، می‌توان از مقایسه کاهش کاتالیزوری همگن متیلن‌بلو توسط سدیم بوروهیدرید در حضور نانوذرات اکسید مس (سنتز شده توسط گیاه سلمک)، با سایر نانوکاتالیزورها، کارایی این کاتالیزور را خوب ارزیابی کرد [۲۸، ۳۳ و ۳۶]. شایان ذکر است تخمین زمان تخریب متیلن‌بلو در برخی پژوهش‌ها، کمتر از هشت دقیقه نیز، گزارش شده است [۳۸].



نانومتر، ساختار بلوری و ریخت‌شناسی کروی نانوذرات اکسید مس با اندازه متوسط ۱۳۵ نانومتر را تأیید کرد. همچنین، نتایج FT-IR عصاره گیاه، تأیید کرد که ترکیبات موجود در عصاره، توانایی انجام عمل کاهندگی برای سنتز نانوذرات را دارا هستند. نانوذرات اکسید مس سنتز شده، فعالیت کاتالیزوری خوبی را در کاهش دو مدل از رنگ‌های آلی، در حضور سدیم بوروهیدرید در آب و در دمای اتاق، از خود نشان دادند. داده‌های بدست‌آمده، زمان تقریبی تخریب ۸ دقیقه برای متیلن‌بلو و ۵۲ دقیقه را برای رودامین‌بی، تأیید نمودند. باتوجه به تولید سریع، آسان و ارزان نانوذرات سنتزی سبز اکسید مس، می‌توان از آنها، به‌عنوان کاتالیزوری مؤثر، برای حل چالش حذف رنگ از نمونه‌های آبی، استفاده کرد.

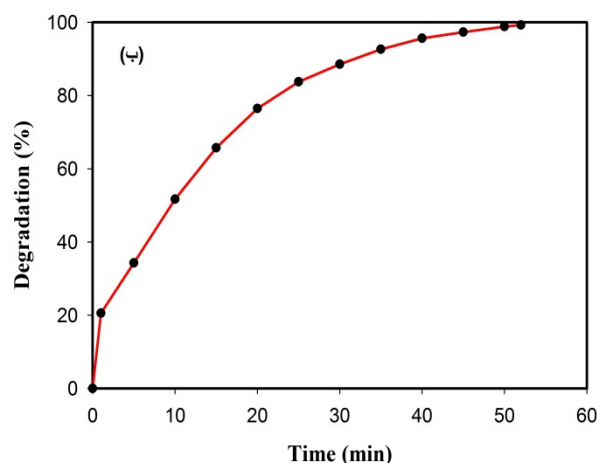
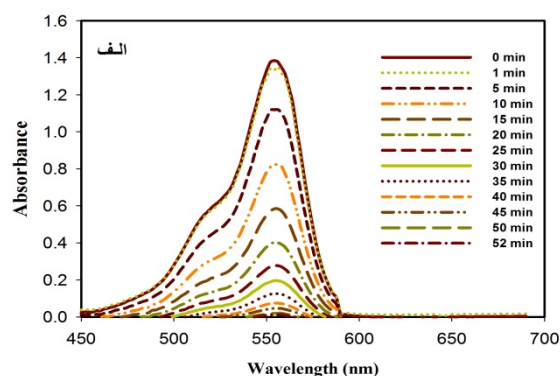
۵- سپاسگزاری

از حوزه معاونت محترم پژوهشی و فناوری دانشگاه هرمزگان و مرکز آموزش عالی استهبان، به‌دلیل تأمین هزینه‌های تحقیق، سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- Ekrami-Kakhki, M. -S., Farzaneh, N., Abbasi, S., "Improved electrocatalytic activity of Pt-SrCoO₃- δ nanoparticles supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation", *Journal of Advanced Materials and Technology (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 49-58. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93884>
- He, D., Xing, S., Sun, B., Cai, H., Suo, H., Zhao, C., "Design and construction of three-dimensional flower-like CuO hierarchical nanostructures on copper foam for high performance supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 210, (2016), 639-645. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.196>
- Kalakonda, P., Banne, S., "Synthesis and optical properties of highly stabilized peptide-coated silver nanoparticles", *Silver Nanoparticles-Fabrication, Characterization and Applications*, Vol. 39, No. 1, (2018), 109-117. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76829>
- Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, M., Aboutalebi, M. R., "Removal of cadmium (II) using CoFe₂O₄ powders synthesized by solution combustion method", *Journal of Advanced Materials and Technology (JAMT)*, Vol. 7, No. 1, (2019), 11-17. <https://doi.org/10.30501/jamt.2018.91619>
- Wang, T., Su, W., Fu, Y., Hu, J., "Controllably annealed CuO-nanoparticle modified ITO electrodes: Characterisation and electrochemical studies", *Applied Surface Science*, Vol. 390, (2016), 795-803. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.159>
- Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F. X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., Varma, R. S., "Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 6, (2016), 3722-3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>
- Beevi, M. H., Vignesh, S., Pandiyarajan, T., Jegatheesan, P., James, R. A., Giridharan, N. V., Karthikeyan, B., "Synthesis and antifungal studies on CuO nanostructures", *Advanced Materials*

تخریب رنگ، محاسبه و نتایج، به‌صورت تابعی از زمان، در شکل ۱۲ (ب)، ارائه شده است. درصد تخریب رنگ، بدون حضور کاتالیزور و با گذشت بیش از یک‌ساعت، ۷/۶ درصد گزارش شده است [۴۴].



شکل ۱۲. (الف) کاهش کاتالیزوری رودامین بی توسط

نانوساختارهای اکسید مس در حضور سدیم بوروهیدرید و (ب) بازده تخریب رنگ رودامین بی بعد از افزودن نانوساختارها به‌عنوان تابعی از زمان

۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، از روشی زیست‌سازگار، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، به‌کمک عصاره گیاه سلمک (*C.album*)، به‌عنوان عامل کاهنده و پوشاننده، استفاده شد. تأثیر متغیرهای واکنش، مانند pH، غلظت یون مس، مقدار عصاره، دما و زمان واکنش، در شکل‌گیری نانوذرات اکسید مس، مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های حاصل از روش‌های طیف‌سنجی جذبی فرابنفش- مرئی، آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، حضور طیف جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۲۰

- Biotechnology*, Vol. 47, No. 1, (2019), 844-851. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
23. Singh, J., Mehta, A., Rawat, M., Basu, S., "Green synthesis of silver nanoparticles using sun dried Tulsi leaves and its catalytic application for 4-Nitrophenol reduction", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 1, (2018), 1468-1474. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.054>
 24. Haverkamp, R. G., Marshall, A. T., "The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: Limits on accumulation", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 11, No. 6, (2009), 1453-1463. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9533-6>
 25. Ibrahim, L. F., Kawashty, S. A., Baiuomy, A. R., Shabana, M. M., El-Eraky, W. I., El-Negoumy, S. I., "A comparative study of the flavonoids and some biological activities of two *Chenopodium* species", *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 43, No. 1, (2007), 24-28. <https://doi.org/10.1007/s10600-007-0056-7>
 26. Dwivedi, A. D., Gopal, K., "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium Album* leaf extract", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 369, No. 1-3, (2010), 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.020>
 27. Fatima, B., Siddiqui, S. I., Ahmed, R., Chaudhry, S. A., "Preparation of functionalized-CuO nanoparticles using *Brassica Rapa* leave extract for water purification", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 164, (2019), 192-205. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24393>
 28. Shah, R., Pathan, A., Vaghela, H., Ameta, S. C., Parmar, K., "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using mixture (*Zingiber Officinale*, *Piper Nigrum* and *Piper Longum*) extract and its antimicrobial activity", *Chemical Science Transactions*, Vol. 8, No. 1, (2019), 63-69. <https://doi.org/10.7598/cst2019.1517>
 29. Kamali, M., Samari, F., Sedaghati, F., "Low-temperature phyto-synthesis of copper oxide nanosheets: Its catalytic effect and application for colorimetric sensing", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 103, (2019), 109744-109753. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109744>
 30. Mohan, D. A. C., "Synthesis of copper nanoparticles using bio method in *Cassia Auriculata* leaves extract", *World Journal of Pharmaceutical Research*, Vol. 6, No. 4, (2017), 1058-1065. <https://doi.org/10.20959/wjpr20174-8138>
 31. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B., "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches", *Journal of Environmental Management*, Vol. 182, (2016), 351-366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
 32. Endashaw, M., "Review on the removal of dyes by photodegradation using metal-organic frameworks under light irradiation", *Chemistry and Materials Research*, Vol. 12, No. 1, (2020), 14-21. <https://doi.org/10.7176/CMR/12-1-03>
 33. Sreeju, N., Rufus, A., Philip, D., "Studies on catalytic degradation of organic pollutants and anti-bacterial property using biosynthesized CuO nanostructures", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 242, (2017), 690-700. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.077>
 34. David, L., Moldovan, B., "Green synthesis of biogenic silver nanoparticles for efficient catalytic removal of harmful organic dyes", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 2, (2020), 202. <https://doi.org/10.3390/nano10020202>
 35. Abbasi, S., Farahbod, F., Imani, M., Koroushavi, A., "The study of kinetic reaction of the photocatalytic elimination of methyl orange in the presence of magnetic composite of Fe_3O_4 -ZnO based on graphene oxide", *Journal of Advanced Materials and Technology (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 39-48. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.105744>
 36. Begum, R., Najeeb, J., Sattar, A., Naseem, K., Irfan, A., Al-Sehemi, A. G., Farooqi, Z. H., "Chemical reduction of methylene blue in the presence of nanocatalysts: A critical review", *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 36, No. 6, (2019), 749-770. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0047>
 37. Sreeju, N., Rufus, A., Philip, D., "Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications", *Journal of Molecular Liquids*, *Research*, Vol. 488-489, (2012), 666-670. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.666>
 8. Gupta, V. K., Chandra, R., Tyagi, I., Verma, M., "Removal of hexavalent chromium ions using CuO nanoparticles for water purification applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 478, (2016), 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.064>
 9. Buazar, F., Sweidi, S., Badri, M., Kroushawi, F., "Biofabrication of highly pure copper oxide nanoparticles using wheat seed extract and their catalytic activity: A mechanistic approach", *Green Processing and Synthesis*, Vol. 8, No. 1, (2019), 691-702. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0040>
 10. Zhou, K., Wang, R., Xu, B., Li, Y., "Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes", *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 15, (2006), 3939-3943. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/055>
 11. Bagherzadeh, M., Mousavi, N., Amini, M., Gautam, S., Singh, J. P., Chae, K. H., "Cu₂O nanocrystals with various morphology: Synthesis, characterization and catalytic properties", *Chinese Chemical Letters*, Vol. 28, No. 5, (2017), 1125-1130. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.01.022>
 12. Wu, H. -Q., Wei, X. -W., Shao, M. -W., Gu, J. -S., Qu, M. -Z., "Synthesis of copper oxide nanoparticles using carbon nanotubes as templates", *Chemical Physics Letters*, Vol. 364, No. 1-2, (2002), 152-156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01301-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01301-5)
 13. Jisen, W., Jinkai, Y., Jinquan, S., Ying, B., "Synthesis of copper oxide nanomaterials and the growth mechanism of copper oxide nanorods", *Materials and Design*, Vol. 25, No. 7, (2004), 625-629. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.03.004>
 14. Devi, A. B., Moirangthem, D. S., Talukdar, N. C., Devi, M. D., Singh, N. R., Luwang, M. N., "Novel synthesis and characterization of CuO nanomaterials: Biological applications", *Chinese Chemical Letters*, Vol. 25, No. 12, (2014), 1615-1619. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.07.014>
 15. Vijayaraghavan, K., Ashokkumar, T., "Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, No. 5, (2017), 4866-4883. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.026>
 16. Hu, J., Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., Ikram, S., "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 10, No. 12, (2016), 10668-10676. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>
 17. Singh, J., Dutta, T., Kim, K. -H., Rawat, M., Samddar, P., Kumar, P., "Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation", *Journal of Nanobiotechnology*, Vol. 16, No. 1, (2018), 84-107. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>
 18. Chowdhury, R., Khan, A., Rashid, M. H., "Green synthesis of CuO nanoparticles using *Lantana Camara* flower extract and their potential catalytic activity towards the Aza-Michael reaction", *RSC Advances*, Vol. 10, No. 24, (2020), 14374-14385. <https://doi.org/10.1039/D0RA01479F>
 19. Prathna, T. C., Chandrasekaran, N., Raichur, A. M., Mukherjee, A., "Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 82, No. 1, (2011), 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.08.036>
 20. Mehdizadeh, P., Orooji, Y., Amiri, O., Salavati-Niasari, M., Moayedi, H., "Green synthesis using cherry and orange juice and characterization of TbFeO_3 ceramic nanostructures and their application as photocatalysts under UV light for removal of organic dyes in water", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 252, No. 12, (2020), 119765-119772. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119765>
 21. Alinezhad, H., Pakzad, K., "Green synthesis of copper oxide nanoparticles with an extract of *Euphorbia Maculata* and their use in the Biginelli reaction", *Organic Preparations and Procedures International*, Vol. 52, No. 4, (2020), 319-327. <https://doi.org/10.1080/00304948.2020.1764819>
 22. Gour, A., Jain, N. K., "Advances in green synthesis of nanoparticles", *Artificial Cells, Nanomedicine, and*

- of silver and gold nanocolloids", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 80, No. 1, (2010), 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.024>
42. Singh, J., Dhaliwal, A. S., "Water retention and controlled release of KCl by using microwave-assisted green synthesis of Xanthan gum-Cl-poly (acrylic acid)/AgNPs hydrogel nanocomposite", *Polymer Bulletin*, (2019). <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02990-x>
 43. Galagan, Y., Hsu, S. -H., Su, W. -F., "Monitoring time and temperature by methylene blue containing polyacrylate film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 144, No. 1, (2010), 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.011>
 44. Murugan, E., Jebaranjitham, J. N., "Dendrimer grafted core-shell Fe₃O₄-polymer magnetic nanocomposites stabilized with AuNPs for enhanced catalytic degradation of rhodamine B - A kinetic study", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 259, (2015), 266-276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.121>
 - Vol. 221, (2016), 1008-1021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.080>
 38. Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Mohammad Sajadi, S., "Biosynthesis of copper nanoparticles supported on manganese dioxide nanoparticles using Centella Asiatica L. leaf extract for the efficient catalytic reduction of organic dyes and nitroarenes", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 39, No. 1, (2018), 109-117. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62915-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62915-2)
 39. Abdel-Aziz, M. S., Shaheen, M. S., El-Nekeety, A. A., Abdel-Wahhab, M. A., "Antioxidant and antibacterial activity of silver nanoparticles biosynthesized using Chenopodium Murale leaf extract", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 18, No. 4, (2014), 356-363. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.011>
 40. Singh, S., Kumar, N., Kumar, M., Jyoti, Agarwal, A., Mizaikoff, B., "Electrochemical sensing and remediation of 4-nitrophenol using bio-synthesized copper oxide nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 313, (2017), 283-292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.049>
 41. Dubey, S. P., Lahtinen, M., Särkkä, H., Sillanpää, M., "Bioprospective of Sorbus Aucuparia leaf extract in development



ساخت و بررسی خواص فیزیکی و بیولوژیکی داربست‌های بر پایه هیدروکسی اتیل سلولز/هیالورونیک اسید مورد استفاده در ترمیم زخم‌های سوختگی درجه دوم سطحی

عاطفه درخشانی^۱، سعید حصارکی^{۱*}، نادر نضافتی^۱، محمود اعظمی^۲

^۱ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲ گروه مهندسی بافت و علوم سلولی کاربردی، دانشکده فناوری‌های نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۲۴

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۸/۱۹

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۴

کلیدواژه‌ها:

هیدروکسی اتیل سلولز،

هیالورونیک اسید،

ژلاتین،

زخم سوختگی،

داربست

چکیده هدف از این مطالعه، تهیه داربست‌هایی بر پایه هیدروکسی اتیل سلولز/هیالورونیک اسید، با و بدون حضور ژلاتین و مقایسه آنها، برای ترمیم زخم‌های سوختگی درجه دو سطحی است. داربست‌ها، از محلول آبی پلیمرهای ذکر شده و به روش خشک کردن انجمادی، تهیه شدند. بررسی ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشانگر میانگین اندازه حفرات ۱۲۰ و ۹۸ میکرومتر، به ترتیب برای داربست‌های فاقد ژلاتین و دارای ژلاتین بود. براساس نتایج رئولوژی، در تمامی نمونه‌ها، همواره مقدار مدول اتلاف، بیشتر از مدول ذخیره بود و محلول‌های تهیه‌شده، جریان‌پذیر بودند. تمامی نمونه‌ها، در بسامدهای کم، دارای رفتار رقیق برشی و در بسامدهای بالاتر از 10^1 s⁻¹، رفتار عکس، از خود نشان دادند. با افزودن ژلاتین، اندازه هر دو مدول اتلاف و ذخیره، افزایش یافت. آزمون جذب مایع و کاهش وزن نمونه‌ها، توانایی زیاد داربست‌ها را در میزان جذب تا بالای ۳۰۰۰ درصد، نشان داد. افزودن ژلاتین، موجب افزایش زمان فروپاشی شبکه، تا ۲ ساعت و کاهش نرخ تخریب داربست‌ها شد. آزمون سمیت سلولی، نشانگر زنده‌مانی بیش از ۸۰ درصد سلول‌های فیبروبلاست مجاور نمونه‌ها (در مقایسه با نمونه‌های کنترل) بود؛ ضمن اینکه حضور ژلاتین، بر فعالیت متابولیکی سلول‌ها، تأثیر مثبت داشت و موجب افزایش سرعت تکثیر سلول‌ها شد. نتایج آزمون خراش، توانایی داربست‌ها را در افزایش سرعت مهاجرت سلولی، نسبت به نمونه کنترل، نشان داد. داربست هیدروکسی اتیل سلولز/هیالورونیک اسید/ژلاتین، به علت حضور ژلاتین و تأثیر آن در افزایش بیشتر سرعت مهاجرت سلول‌ها که نشانگر شکل‌گیری سریع بافت پوششی اپی تلیوم بود، انقباض زخم را طی ۲۴ ساعت، به ۷۳ درصد رساند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.226575.1086>

URL: http://www.jamt.ir/article_127692.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 35-46

Fabrication and Evaluation of Physical and Biological Properties of Hydroxyethyl Cellulose/Hyaluronic Acid-Based Scaffolds Used for Second-Degree (Partial-Thickness) Burns Wounds Healing

Atefeh Derakhshani¹, Saeed Hesaraki^{1*}, Nader Nezafati¹, Mahmoud Azami²

¹ Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

² Department of Tissue Engineering and Applied Cell Sciences, School of Advanced Technologies in Medicine, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۱، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: s-hesaraki@merc.ac.ir

Please cite this article as: Derakhshani, A., Hesaraki, 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>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC. This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Paper History:

Received: 2020-04-12

Revised in revised form: 2020-11-09

Accepted: 2021-03-04

Keywords:Hydroxyethyl Cellulose,
Hyaluronic Acid,
Gelatin,
Burn Wound,
Scaffold

Abstract The purpose of this study was to prepare and compare a hydroxyethyl cellulose/hyaluronic acid (HEC/HA)-based scaffold with and without gelatin for the treatment of second-degree partial-thickness burns. The scaffolds were prepared by freeze-drying method from the aqueous solutions of the mentioned polymers. Microstructural examination by scanning electron microscopy (SEM) indicated the average pore size of 120 and 98 μm for the gelatin-free and gelatin-containing scaffolds, respectively. According to the dynamic rheology measurements (DMA), all the solutions were flowable in which, the loss modulus was higher than the storage one. Moreover, the solutions revealed shear-thinning behaviour at low frequencies, which changed to shear thickening at frequencies higher than 100 s^{-1} . Both loss and storage modulus increased by adding gelatin to the polymer solutions. The scaffolds water uptake was up to 3,000 %. The addition of gelatin to the HA/HEC solution increased the polymer network collapse up to 2 hours and led to reducing the scaffolds degradation rate. Cytotoxicity assay in the presence of the scaffolds showed that more than 80 % of the fibroblast cells were viable (compared to the control group), meanwhile, the presence of gelatin had a positive effect on the metabolic activity of the cells and increased the rate of cell proliferation. Scratch test results showed the ability of scaffolds to increase the cell migration rate compared to the control sample. The hydroxyethyl cellulose/hyaluronic acid/gelatin scaffold due to the presence of gelatin and improved the cell migration, which indicating the rapid re-epithelialization, reduced wound contraction to 73 % within 24 hours.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.226575.1086>

URL: http://www.jamt.ir/article_127692.html

۱- مقدمه

پوست، بزرگ‌ترین عضو بدن مهره‌داران است که سراسر آن را در بر گرفته و در محافظت از بدن، در برابر عوامل آسیب-رسان خارجی، نقش کلیدی ایفاء می‌کند [۱]. از بین رفتن یکپارچگی پوست یا هر بافت دیگری، زخم نامیده می‌شود که می‌تواند بر اثر ضربه^۱ یا بیماری‌ها، ایجاد شود. زخم‌های سوختگی، از شایع‌ترین جراحات‌هاست که همچنان، به‌عنوان یک مشکل جهانی در حوزه سلامت، به شمار می‌رود [۲]. زخم‌های سوختگی، برحسب عمق جراحات، به سه گروه درجه اول، دوم و سوم، دسته‌بندی می‌شوند که زخم سوختگی درجه دوم، خود به دو گروه سوختگی درجه دو سطحی^۲ و عمقی^۳، تقسیم می‌شود [۳]. ترمیم زخم، روندی پویاست که از چندین گام، تشکیل شده که در نهایت، ساختار سلولی و بافت ناحیه مجروح را به حالت اولیه، باز می‌گرداند. این دوره درمانی، ممکن است برای زخم سوختگی درجه دو سطحی، تا دو هفته به‌طول بیانجامد [۴ و ۵]. در روش نوین سیستم‌های مدیریت زخم، محیط مرطوب، یکی از مهم‌ترین عوامل، برای دستیابی به ترمیم سریع است [۶]. این شرایط، حذف بافت نکروز^۴ و فیبرین^۵ را تسریع می‌کند و همچنین، مهاجرت سلول‌های اپیدرم^۶، رگ‌زایی، سنتز کلاژن^۷ [۷] و تقسیم سلولی فیبروبلاست^۸ را افزایش می‌دهد [۸]. درنهایت، ترمیم و تشکیل

سریع بافت پوششی اپی تلیوم^۹ (Re-Epithelialization)، مانع از تشکیل بافت اسکار (جوشگاه) و یا کاهش شکل‌گیری آن خواهد شد [۹].

هیدروژل‌ها، شبکه‌های سه‌بعدی پایداری هستند که به‌واسطه ساختارهایی با تخلخل بالا، توانایی جذب حجم قابل-توجهی از مایعات را دارند [۱۰]. بدین‌ترتیب، این ساختار، محیط مرطوبی را فراهم می‌کند تا سرعت روند ترمیم زخم را افزایش دهد. ساختار بی‌همتای هیدروژل‌ها، مشابه زمینه خارج سلولی^{۱۰} است که از تکثیر و مهاجرت سلول‌ها، پشتیبانی کرده [۱۱] و همچنین، ظرفیت بالایی در جذب ترشحات زخم دارد [۱۲]. این ساختارهای متخلخل، در پلیمرها، با ایجاد اتصالات عرضی، به دو صورت فیزیکی و شیمیایی، ایجاد می‌شوند. اتصال عرضی فیزیکی، براساس برهم‌کنش‌های غیرکووالانت بین زنجیره‌های درشت‌مولکول، مانند پیوندهای هیدروژنی، الکترواستاتیک، نیروهای واندروالس و پیوندهای آب‌گریز، ایجاد می‌شود که ضعیف بوده، اما برگشت‌پذیر است. در مقابل، اتصالات عرضی شیمیایی، پایداری مکانیکی را برای دوره زمانی طولانی‌تری فراهم می‌کند که برای ایمپلنت‌های داخل بدن انسان، مناسب است [۱۰ و ۱۳].

روش‌های متعددی، برای ساخت داربست‌های متخلخل از هیدروژل‌ها، وجود دارد که ازجمله آنها، می‌توان به خشک-کردن انجمادی، اشاره کرد. به‌این‌ترتیب که فضای اشغال‌شده به‌وسیله حلال در داربست، پس از خروج مایع یا حلال منجمد، موجب ایجاد حفرات می‌شود [۱۴].

به‌طور کلی، داربست‌های اسفنجی‌شکل تهیه شده از

¹ Trauma

² Superficial-Partial Thickness

³ Deep-Partial Thickness

⁴ Necrosis

⁵ Fibrin

⁶ Epidermis

⁷ Collagen

⁸ Fibroblast

⁹ Epithelium

¹⁰ Extracellular Matrix

در میان دیگر پلیمرها، هیالورونیک اسید^۷ (HA)، یک پلی ساکارید طبیعی است که به دلیل خواص مطلوبی، نظیر جذب بالای مایع برای مرطوب نگه داشتن زخم، تحریک مهاجرت سلولی، رگ‌زایی و کاهش التهاب، به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای ترمیم زخم، مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، تکثیر فیبروبلاست‌ها و ترشح کلاژن در محل زخم را افزایش می‌دهد؛ بنابراین، افزودن هیالورونیک اسید، جذب آب، انعطاف‌پذیری و زیست‌سازگاری داربست تهیه‌شده را افزایش می‌دهد؛ اما محدودیت‌های استفاده از این پلیمر، قیمت بالا و خواص مکانیکی ضعیف، به‌شمار می‌روند [۲۳].

ژلاتین^۸ (G)، پلیمر طبیعی است که از هیدرولیز کلاژن، تهیه می‌شود و به سبب زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و قیمت مناسب، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ژلاتین، علاوه بر توانایی بند آوردن خون^۹، خاصیت آنتی‌ژنی نیز دارد [۲۰].

گاما-گلاسیلیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان^{۱۰} (GPTMS)، عامل اتصال‌دهنده عرضی زیست‌سازگاری است که پیوند شیمیایی میان ماتریس‌های معدنی و آلی را توسط واکنش سل-ژل، ایجاد می‌کند. واکنش سل-ژل بر پایه عاملیت سیلان، سیلانول (Si-OH)، آماده واکنش بسپارش تراکمی برای رسیدن به پیوندهای (Si-O-Si) سیلوکسان است [۲۴]. تاکنون، از این عامل، برای تهیه داربست‌های کیتوسان، آلژینات، ژلاتین و سلولز، استفاده شده است [۲۵-۲۸].

در مطالعه‌ای، واکنش بین اپوکسی و گروه عاملی هیدروکسیل موجود در هیالورونیک اسید، بررسی شده است. به این ترتیب که با افزودن GPTMS، به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی ثانویه، در شرایط بازی، نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته به روش پروتون^{۱۱} (HNMR) و طیف‌نگاری فوتوالکترن پرتوی ایکس^{۱۲} (XPS)، نشان داد که با تشکیل پیوند از سمت حلقه اپوکسی و هیدروکسیل و از طرف دیگر، ایجاد پیوندهای

خشک‌کردن انجمادی هیدروژل‌ها، به چهار گروه، تقسیم می‌شوند:

- (۱) مورد اول، بدون تخلخل^۱، بدون هیچ ساختار متخلخل.
- (۲) مورد دوم، میکرومتخلخل^۲، با اندازه تخلخل متغیر و ساختار بسته، با ابعادی بین ۰/۱-۰/۱ میکرومتر.
- (۳) مورد سوم، ماکرومتخلخل^۳ با اندازه تخلخل متغیر و ساختار بسته، با ابعاد ۱-۰/۱ میکرومتر [۱۵].
- (۴) مورد چهارم، اُبرمتخلخل^۴، با ابعادی تا چند صد میکرومتر که به هم پیوسته بوده و یک نظام کانالی باز را تشکیل می‌دهد [۱۶]. این ساختار متخلخل، به‌عنوان کانال‌هایی برای جذب آب، عمل می‌کند؛ در نتیجه، داربست‌ها، توانایی جذب آب زیادی دارند که منجر به افزایش میزان تورم آن‌ها، درحین جذب ترشحات زخم خواهد شد [۱۷].

ویژگی‌های ایده‌آل یک داربست برای مهندسی بافت پوست، استحکام مکانیکی، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و رهایش قابل‌کنترل داروها و مواد بیولوژیکی است. طی چندین دهه، از پلیمرهای طبیعی، نظیر کلاژن، هیالورونان، کیتوسان، آلژینات^۵، الاستین، فیبرین و ابریشم، برای ساخت این داربست‌ها، استفاده شده است. این پلیمرها، زیست-تخریب‌پذیر بوده؛ شبیه به زمینه خارج سلولی هستند و از چسبندگی سلولی، پشتیبانی می‌کنند [۱۸-۲۰]. داربست‌های کامپوزیتی تشکیل‌شده از چند پلیمر طبیعی و یا ترکیب آنها با پلیمرهای سنتزی، جهت بهبود خواص شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و بیولوژیکی، طراحی و ساخته می‌شوند.

هیدروکسی اتیل سلولز^۶ (HEC) که از مشتقات سلولز است، یک پلیمر محلول در آب و غیریونی است که دارای لینک بتاگلوکز است و برای کاربردهای مهندسی بافت، مناسب به نظر می‌رسد؛ این پلیمر، به‌تازگی، در تهیه داربست‌های پوستی و زخم‌پوش‌ها، برای ترمیم زخم نیز، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸، ۲۱ و ۲۲].

⁷ Hyaluronic Acid

⁸ Gelatin

⁹ Hemostatic

¹⁰ γ-Glycidioxypropyltrimethoxysilane

¹¹ Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

¹² X-Ray Photoelectron Spectroscopy

¹ Non-Porous

² Micro-Porous

³ Macro-Porous

⁴ Super-Porous

⁵ Alginate

⁶ Hydroxyethyl Cellulose

هیدروکسی اتیل سلولز (HEC)، به صورت پودری (شرکت سیگما، شماره ۴۳۴۹۸۱)، هیالورونیک اسید (HA)، به صورت پودری (شرکت کیتوتک، وزن مولکولی $10^6 \times 1/2$ دالتون)، ژلاتین (G) پودری (مرک، شماره ۱۰۴۰۷۰) و GPTMS (مرک، شماره ۴۴۰۱۶۷)، تهیه شدند. آب دیونیزه نیز، به عنوان حلال، مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش ساخت داربست‌ها

برای تهیه داربست HEC/HA با نسبت وزنی ۷۰:۳۰، محلول‌های آبی ۲ درصد وزنی از این دو ماده، تهیه شدند (جدول ۱). برای دستیابی به یک محلول شفاف و همگن از مخلوط موردنظر، به مدت یک شبانه‌روز، با همزن مغناطیسی، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، هم‌زده شد. سپس، GPTMS، به مقدار ۱۰ درصد وزنی مجموع پلیمرها، به مخلوط، افزوده و هم‌زدن، به مدت ۴۸ ساعت، با دمای ۶۰ درجه سلسیوس و سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه، انجام شد.

سنتز، با روش مشابه داربست قبلی، برای تهیه داربست HEC/HA/G، با نسبت وزنی ۶۰:۳۰:۱۰، انجام شد؛ با این تفاوت که ابتدا ژلاتین، به آب دیونیزه، اضافه شد و سپس، دو پلیمر دیگر، به ترتیب، افزوده شدند. هیدروژل‌های تهیه‌شده، در پتری دیش‌های به قطر ۶ سانتی‌متر، تا ارتفاع ۴ میلی‌متر، ریخته شد و برای حباب‌زدایی، یک شبانه‌روز، در یخچال، نگهداری شدند. هیدروژل‌ها، به مدت ۴۸ ساعت، به ترتیب در دماهای ۲۰- و ۸۰- درجه سلسیوس، به طور کامل، منجمد شدند. سپس، در دستگاه خشک‌کن انجمادی (Pishtaz equipment Eng- ایران)، با دمای ۵۷- درجه سلسیوس و فشار ۰/۵ تور (Torr)، تحت خلأ، قرار گرفتند تا بلورهای یخ، در داخل نمونه‌ها، تصعید شد و ساختاری متخلخل، پدید آمد.

جدول ۱. کد داربست‌ها و درصد وزنی پلیمرهای آن‌ها (w/w)

کد	HEC	HA	G
HEC70-HA30	۷۰	۳۰	۰
HEC60-HA30-G	۶۰	۳۰	۱۰
HEC60-HA30-G بدون GPTMS	۶۰	۳۰	۱۰
GPTMS (۱۰ w/w) - زمان شبکه ای شدن ۴۸ ساعت			

سیلوکسان در هیدروژل تهیه‌شده از هیالورونیک اسید و او۴ بوتان دیول دی گلایسیدال اتر^۱ (BDDE)، خواص مکانیکی، افزایش و نرخ زیست‌تخریب‌پذیری آن، کاهش یافته است. همچنین، با بازشدن یک حلقه اپوکسی و تشکیل سیلانول، ۴ گروه آلدوست OH نیز، ایجاد می‌شود که سبب آبدوستی بیشتر سیستم خواهد شد [۲۴]. در دیگر مطالعات، پیوند متشکل از GPTMS و گروه هیدروکسیل مربوط به هیدروکسی اتیل سلولز و هیدروکسی پروپیل سلولز^۲ (HPMC)، بررسی شده است [۲۹-۳۱]. طبق مطالعات طیف‌سنجی فروسرخ^۳ کیتوسان و GPTMS، جذب فروسرخ جدید مربوط به پیوندهای Si-OH، Si-O-Si، Si-O-C، در ۹۲۰، ۱۱۰۰-۱۰۰۰ و 1150 cm^{-1} مشاهده شد. اما پیوندهای نام‌برده، در نتایج طیف‌سنجی فروسرخ دو پلیمر HEC و HPMC، با GPTMS، به دلیل جذب قوی در این طیف بسامدی و یا نسبت کم سیلان‌شدن، مشاهده نشد. در مطالعه‌ای دیگر، داربست HEC/HA، با اتصال‌دهنده عرضی دی‌وینیل سولفون^۴ (DVS)، در نسبت‌های مختلف، تهیه و نمونه HEC/HA، با نسبت ۲۰:۸۰، انتخاب شد [۱۸]. از آنجاکه هیالورونیک اسید، زیست‌ماده‌ای گران محسوب می‌شود، حضور ۸۰ درصد وزنی از آن در داربست، از نکات منفی آن به حساب می‌آید.

هدف از این مطالعه، تهیه داربستی با ترکیب دو پلیمر HEC و HA، در مقادیر بهینه و تشکیل پیوند HA با GPTMS بود. سپس، برای بهبود خواصی نظیر کاهش وزن، با کاهش HEC، از ژلاتین، استفاده شد؛ چراکه گروه‌های آمینی موجود در آن، به دلیل هسته‌دوستی بیشتر و خنثی‌بودن شرایط نمونه‌های تهیه‌شده، تمایل زیادی به ایجاد پیوند با گروه اپوکسی عامل اتصال‌دهنده عرضی دارند و بدین‌ترتیب، داربست، ساختار پایدارتری خواهد داشت که متعاقباً در نرخ کاهش وزن و میزان جذب مایع، تأثیرگذار خواهد بود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

^۱ 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether

^۲ Hydroxypropyl Cellulose

^۳ Infrared Spectroscopy

^۴ Divinyl Sulfone

۳-۲- ویژگی‌های داربست‌های تهیه شده

برای مطالعه ریخت‌شناسی داربست‌های تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، Tescan، جمهوری چک) و برای اندازه‌گیری قطر تخلخل داربست‌ها، از نرم‌افزار Image J استفاده شد.

سنجش ویژگی‌های ویسکوالاستیک هیدروژل‌های تهیه شده، در حالت دینامیک، با استفاده از رئومتر (physica MCR 301، Anton Paar، ساخت اتریش)، انجام شد. اندازه‌گیری، در حالت کرنش متغیر، با بسامد و دمای ثابت، صورت گرفت تا بیشترین حد کرنش ناحیه ویسکوالاستیک خطی، به دست آید. منحنی ویسکوزیته مختلط، نسبت به بسامد زاویه‌ای، به‌طور هم‌زمان، به دست می‌آید.

رفتار جذب داربست‌های تهیه‌شده توسط خشک‌کردن انجمادی، با غوطه‌وری در محلول بافری فسفات سالین^۱ (PBS)، با pH برابر ۷/۴، در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، در فواصل زمانی معین، تا ۲۴ ساعت، اندازه‌گیری شد. به این منظور، وزن خشک نمونه‌ها، محاسبه شد و داربست‌ها، بعد از هر دوره زمانی، از محلول، خارج شد و رطوبتشان، با کاغذ خشک‌کن، گرفته شد تا مایع اضافه آنها، حذف شود. سپس، توزین شدند. میزان جذب مایع، با استفاده از معادله ۱، محاسبه شد:

$$(۱) \quad \text{درصد جذب مایع} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$

W_d و W_w ، به ترتیب وزن مرطوب و خشک نمونه است.

جهت اندازه‌گیری سرعت کاهش وزن داربست‌ها، در محیط برون‌تنی^۲، از آزمون کاهش وزن، استفاده شد. بدین صورت که ابتدا نمونه‌های خشک، توزین و در محلول PBS، غوطه‌ور شد. نمونه‌ها، در بازه زمانی موردنظر، از محلول، خارج شد و در دمای محیط، خشک شد و وزن آنها، اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که محلول داربست‌ها، در بازه‌های زمانی مشخص شده، تعویض شد. سپس، میزان کاهش وزن داربست‌ها در بازه زمانی موردنظر، با استفاده از معادله ۲، محاسبه شد:

$$(۲) \quad \text{درصد کاهش وزن} = \frac{W_0 - W_f}{W_0} \times 100$$

W_0 و W_f ، به ترتیب وزن اولیه و وزن نمونه خشک‌شده پس از غوطه‌وری است.

آزمون سمیت سلولی رنگ‌سنجی (MTT)، با استفاده از سلول‌های فیبروبلاست موشی L929 (تهیه شده از انستیتو پاستور ایران)، طی زمان‌های ۶ ساعت، ۱، ۳ و ۶ روز، برای مطالعه تکثیر سلولی، روی داربست‌های تهیه شده، انجام شد.

آزمون خراش^۳، توسط سلول‌های فیبروبلاست موشی L929، جهت مطالعه مهاجرت سلولی نیز، انجام شد. سلول‌های L929، در محفظه کشت ۱۲ خانه‌ای، به تعداد 5×10^4 سلول در هر خانه، کشت شدند. محیط کشت، بعد از انکوبه‌شدن، در ۳۷ درجه سلسیوس، به مدت ۲۴ ساعت، تعویض شد. پس از به هم پیوستن سلول‌ها و رسیدن به تراکم ۹۰ درصد، با استفاده از میکروپیپت ۱۰۰ میکرولیتر، یک خراش، ایجاد شد. سپس، برای زدودن سلول‌های مرده، شست‌وشو با PBS، انجام شد. نمونه‌ها، پس از استریل با اشعه ماوراءبنفش، در چاهک‌ها، قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت، انکوبه شدند. سپس، نمونه‌ها در بازه زمانی موردنظر، با میکروسکوپ نوری، مشاهده شدند. آزمون، مشابه قسمت‌های قبل، با ۳ بار تکرار انجام شد. انقباض زخم، با استفاده از تصاویر به دست آمده و محاسبه با نرم‌افزار ImageJ، طبق معادله ۳، محاسبه شد:

$$(۳) \quad \text{درصد انقباض زخم} = \frac{W_{d0} - W_{dt}}{W_{d0}} \times 100$$

W_{d0} ، فاصله بین مرزهای زخم، بلافاصله بعد از ایجاد خراش و W_{dt} ، فاصله بین دو مرز زخم تماس داده شده با داربست، پس از بازه زمانی موردنظر است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت‌شناسی

برای مشاهده تأثیر ژلاتین بر ریزساختار داربست، یک نمونه ژلاتین و GPTMS نیز، تهیه و تصاویر میکروسکوپی آن، مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که از نتایج ریخت‌شناسی

^۱ Phosphate Buffer Saline

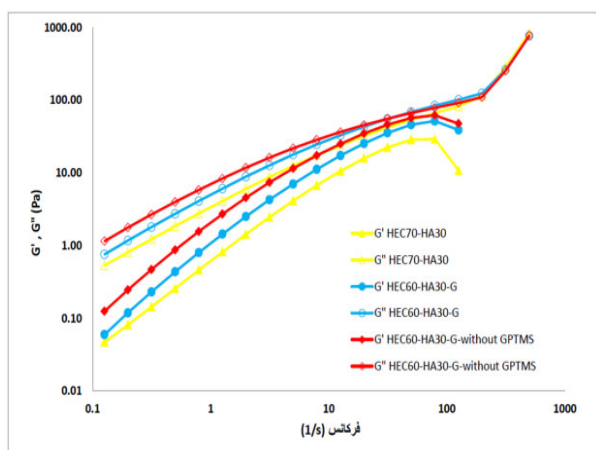
^۲ In-Vitro

^۳ Scratch-Wound Assay

اتصال عرضی شده با کربو دی ایمید (EDC)، معادل ۴۰۰-۱۰۰ میکرومتر [۲۰]، HA/G/کندروایتین سولفات، مقدار ۱۵۰-۷۵ میکرومتر [۳۲] و اندازه تخلخل داربست تهیه شده از HA/HEC با اتصال دهنده عرضی دی وینیل سولفون، ۹۰-۵۰ میکرومتر است [۱۸]. طبق نتایج به دست آمده از مطالعات اخیر، اندازه حفرات بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرومتر، ابعاد مناسبی، جهت جایگیری سلولها، رگ زایی و نفوذ بافت به درون داربست است [۳۳]. مقایسه نتایج این پژوهش و مطالعات ذکر شده، نشانگر مناسب بودن ابعاد حفرات داربست های تهیه شده است.

۲-۳- ویژگی های رئولوژی

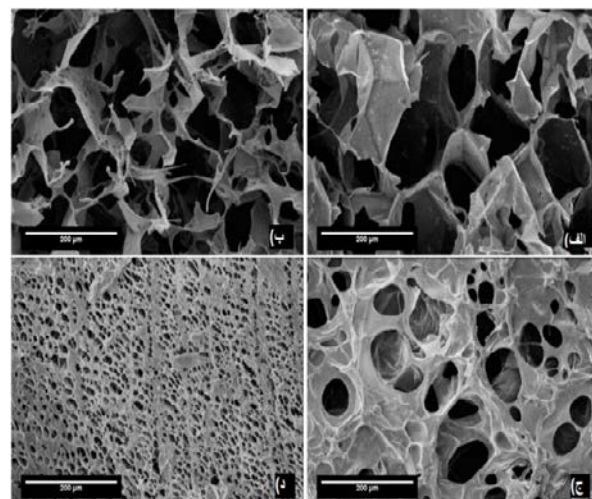
رئولوژی دینامیک، رفتار ویسکوالاستیک مواد را تحت نیروی نوسانی، بررسی می کند. در این آزمون، دامنه نوسان تنش یا کرنش ورودی، ثابت نگه داشته می شود، در حالی که بسامد، افزایش می یابد. آزمون روبش بسامد، به منظور بررسی اثر افزودنی های مختلف و اثر فرایندهای مختلف بر تغییر رفتار ویسکوالاستیک مواد، به کار می رود. مدول ذخیره (G')، نشان دهنده بخش الاستیک و مدول اتلاف (G'')، نشان دهنده بخش ویسکوز هیدروژل است.



شکل ۲. مدول ذخیره و مدول اتلاف نمونه ها بر حسب بسامد زاویه ای

مدول ذخیره و مدول اتلاف هیدروژل های تهیه شده، بر حسب بسامد زاویه ای، در شکل ۲، نشان داده شده اند. در تمامی نمونه ها، مقدار مدول اتلاف، همواره بیشتر از مدول ذخیره است و هیچ نقطه تلاقی، مشاهده نمی شود که مشخص می کند در این نمونه ها، بخش ویسکوز، غالب و محلول ها،

در شکل ۱ مشاهده می شود، تمامی نمونه ها، به جز نمونه HEC60-HA30-G بدون GPTMS، دارای ساختارهای متخلخل به هم پیوسته هستند. در میان آنها، اندازه تخلخل های درشت نمونه های HEC70-HA30 و HEC60-HA30-G حداکثر ۲۰۰ میکرومتر است و لذا در زمره داربست های آب رمتخلخل، قرار می گیرند. همان گونه که از شکل ۱ مشخص است، داربست (الف) HEC70-HA30، دارای حفرات بزرگ تری، نسبت به نمونه حاوی ژلاتین (ب) HEC60-HA30-G است. به نظر می رسد کوچک تر شدن تخلخل های داربست، به علت تشکیل پیوند ژلاتین با GPTMS و همچنین، حضور گروه های اسید آمینه آن در میان زنجیره های پلی ساکارید است. این مطلب، از بررسی ریزساختار داربست ژلاتینی شبکه ای شده با GPTMS، قابل مشاهده است که دارای ابعاد کوچک تری نسبت به دو نمونه نام برده است. در نتایج به دست آمده از ImageJ، میانگین اندازه تخلخل نمونه های ژلاتینی، HEC60-HA30-G و HEC70-HA30، به ترتیب ۵۴، ۱۲۰ و ۹۸ میکرومتر، محاسبه شد.

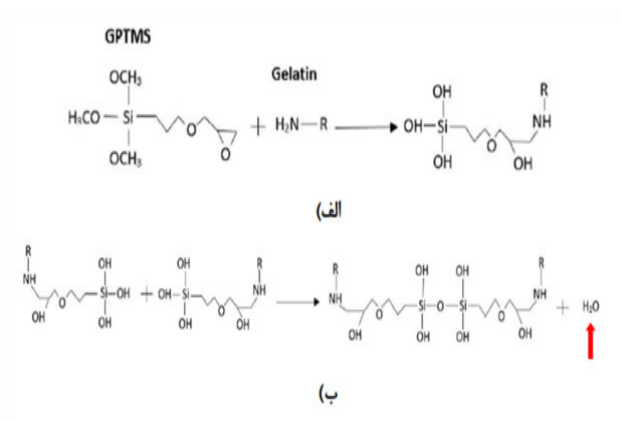


شکل ۱. تصاویر SEM سطح داربست های تهیه شده: (الف) HEC70-HA30

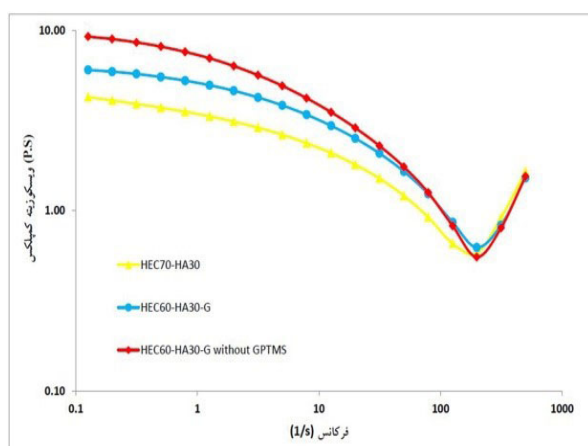
(ب) HEC60-HA30، با میانگین اندازه تخلخل ۱۲۰ میکرومتر، (ج) HEC60-HA30-G، با میانگین اندازه تخلخل ۹۸ میکرومتر، (د) داربست ژلاتینی، با میانگین اندازه تخلخل ۵۴ میکرومتر و (ه) داربست HEC60-HA30-G without GPTMS، داربست میکرومتخلخل. تصاویر، نشانگر به هم پیوسته بودن تخلخل هاست

در نتایج به دست آمده از دیگر مطالعات با روش تهیه مشابه، اندازه تخلخل های به دست آمده از ترکیبات HA/G

ساختارهای تشکیل شده در محلول، در اثر پیوندهای ثانویه باشد. اما در بسامدهای بالاتر نزدیک به ۱۰۰۰، رفتار رقیق برشی^۱، به غلیظ برشی^۲، تغییر کرده است. این پدیده، در بسیاری از سیالات دارای مولکولهای قطبی، دیده می شود و علت آن، تشکیل مجدد ساختارهای جدید، در سرعت یا بسامدهای بالاست که می تواند مانع جریان و همچنین، افزایش ویسکوزیته شود. حضور ژلاتین، مقدار ویسکوزیته کمپلکس را افزایش داده است و نمونه بدون GPTMS نیز، بیشترین مقدار را دارد.



شکل ۳. الف) واکنش ژلاتین و GPTMS و ب) ترکیب دو عامل سیلانول و تولید مولکول آب



شکل ۴. ویسکوزیته مختلط نمونه ها برحسب بسامد زاویه ای

از دیگر متغیرهای مورد بررسی در تعیین قدرت ژل، شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس، نسبت به بسامد زاویه ای است. از راه های تعیین این شیب، استفاده از نرم افزار

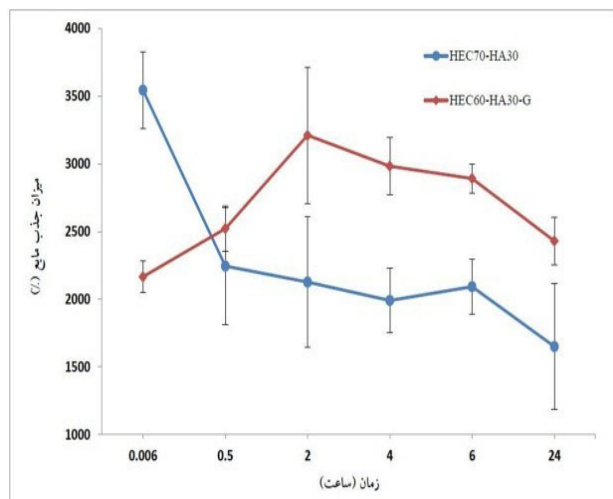
ویسکوز هستند. این نتایج، نشان می دهند که ترکیب تهیه شده، در گروه محلول های دارای جریان، قرار می گیرد. در مطالعه دیگری که پیرامون هیدروکسی پروپیل متیل سلولز و GPTMS، صورت گرفته بود، رفتار رئولوژیکی آن، مقایسه شد که نتایج آن، مشابه نتایج به دست آمده در این پژوهش بود؛ یعنی میزان مدول اتلاف، از مدول ذخیره، بالاتر است [۳۱]. در شکل ۲، با افزودن ژلاتین، میزان هر دو مدول، افزایش یافته اند که می تواند نشانگر برقراری پیوند آن، با اتصال دهنده عرضی مورد نظر باشد [۲۶]؛ هرچند که همچنان، مدول اتلاف، بالاتر از مدول ذخیره است. سازوکار ایجاد اتصالات عرضی، در محلول دارای ژلاتین، در شکل ۳، نشان داده شده است. باز شدن حلقه اپوکسی در GPTMS و واکنش آن با گروه آمین و مجدداً، واکنش همین کمپلکس ها، منجر به افزایش طول زنجیر و نیز ایجاد مولکول آب می شود. برای اثبات ایجاد اتصال عرضی در حضور GPTMS، نمونه ای بدون افزودن اتصال دهنده عرضی نیز، تهیه گردید. اگرچه انتظار می رود مدول ذخیره و حتی ویسکوزیته نمونه بدون GPTMS، در مقایسه با دو نمونه دیگر که حاوی GPTMS هستند، مقدار کمتری باشد؛ اما نتایج شکل های ۲ و ۴، عکس این مطلب را نشان می دهد. پیش-آزمون های انجام شده و غوطه ور سازی نمونه ها در محلول فیزیولوژیک، نشان داد که نمونه فاقد GPTMS، به هیچ عنوان، پایدار نبوده و به محض ورود در مایع، دچار اضمحلال و از هم گسیختگی می شود؛ درحالی که نمونه های حاوی اتصال-دهنده، از پایداری مناسب تری، برخوردارند. آزمون های اولیه غوطه وری، موجب شد تا نمونه های فاقد GPTMS، از ادامه ارزیابی ها، کنار گذاشته شوند. شاید بتوان، کاهش ویسکوزیته و افزایش مدول اتلاف با حضور GPTMS را به ایجاد مولکول های آب حاصل از واکنش نشان داده شده در شکل ۳، مربوط دانست.

ویسکوزیته کمپلکس، معیاری از قدرت ساختار و سفتی کلی مواد است. در شکل ۴، تأثیر بسامد بر ویسکوزیته کمپلکس، نشان داده شده است. نتایج، نشان دهنده وابستگی این متغیر به بسامد است، به طوری که با افزایش بسامد، ویسکوزیته کمپلکس، کاهش می یابد که نشان دهنده رفتار غیرنیوتنی و روان شوندگی است. این موضوع، می تواند به دلیل هم راستا شدن مولکول ها، در جهت تنش وارد شده و تخریب

¹ Shear Thinning

² Shear Thickening

(الف) نمونه خشک قبل از غوطه‌وری و شکل ۷ (ب) نمونه پس از ۳۰ ثانیه غوطه‌وری و افزایش ابعاد آن بر اثر جذب آب را نشان می‌دهد.



شکل ۶. نمودار درصد جذب مایع داربست‌ها

همچنین، میزان جذب این نمونه، پس از فروپاشی شبکه، نسبت به نمونه دیگر، کاهش داشت و این افت، در نیم ساعت اول، مشهود است. این میزان، طی ۶ ساعت، به مقدار تعادل رسید و بعد از آن، تا روز اول، شروع به تخریب کرد و در نهایت، به مقدار ۱۶۵۰ درصد، رسیده است. از شکل ظاهری نمونه که یکپارچگی خود را از دست داده و حالت ژل‌گونه یافته است نیز، می‌توان به این مطلب، پی برد (شکل ۷ (ج)). حضور گروه‌های آلدوست OH و COOH در هیالورونیک اسید، OH در هیدروکسی اتیل سلولز، OH موجود در سیلانول و گروه OH حاصل از باز شدن حلقه اپوکسی، موجب این میزان جذب زیاد آب شده است. همچنین، بزرگ بودن ابعاد تخلخل‌ها نیز، جایگاه مناسبی برای جذب مایعات است.

در مقابل، نمونه HEC60-HA30-G، در عرض ۲ ساعت، به بیشینه مقدار ۳۲۱۱ درصد رسید و تا ساعت ۶، رفتار متعادلی در پیش گرفته است. سپس، مشابه نمونه قبلی، تا ساعت ۲۴، در میزان جذب، کاهش دیده می‌شود و به مقدار ۲۴۳۰ درصد رسید که نشانگر رو به تخریب رفتن نمونه است؛ هرچند که شکل ظاهری نمونه، تغییری نکرده و داربست، یکپارچگی خود را حفظ کرده است (شکل ۷ (د)). در کنار حضور گروه‌های عاملی آلدوست نام‌برده در HEC70-HA30، ژلاتین نیز، با داشتن گروه آلدوست COOH، بر جذب بالای

Rheoplus است و مقدار بالای آن، نشان‌دهنده رفتار الاستیک است. شیب نمودار ویسکوزیته کمپلکس-بسامد زاویه‌ای نزدیک به 0.8 -، نمایانگر یک ژل ضعیف پلی‌ساکاریدی است که با درهم‌تنیدگی و تداخل زنجیره‌های حلقه تصادفی پلی-ساکاریدها، حاصل می‌شود [۳۴] که می‌توان، رفتار ضعیف نمونه HEC70-HA30 را به این مسئله، نسبت داد.

۳-۳- میزان جذب مایع داربست

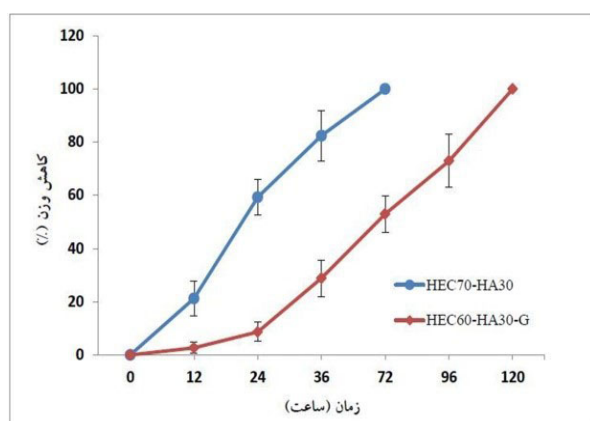
توانایی جذب مایع، ویژگی مهمی در داربست‌ها محسوب می‌شود که نفوذ مواد مغذی به سلول‌ها و جذب بهتر مایعات محیط را تسهیل می‌کند. این میزان، با تغییر مقادیر مواد مصرفی و غلظت اتصال‌دهنده عرضی، کنترل می‌شود و به تخلخل، اندازه حفرات و ساختار آن، بلورینی و حجم آزاد بستگی دارد [۳۵]. از آنجاکه در این پژوهش، مقدار اتصال‌دهنده عرضی، در تمامی نمونه‌ها، یکسان است، تنها تغییر غلظت پلیمرها و حضور ژلاتین، از عوامل مؤثر محسوب می‌شوند. در شکل ۵، داربست تهیه شده به روش خشک‌کردن انجمادی، نشان داده شده است.



شکل ۵. داربست تهیه شده توسط خشک‌کردن انجمادی

شکل ۶، نمودار مربوط به درصد جذب مایع نمونه‌ها را نشان می‌دهد. میزان جذب مایع نمونه HEC70-HA30، در ۳۰ ثانیه اول، به بیشینه مقدار خود، ۳۵۴۵ درصد می‌رسد و سپس، این مقدار، با گذر زمان، کاهش می‌یابد. این کاهش وزن، ممکن است به خاطر فروریختن شبکه پلیمری، بعد از جذب مقدار زیادی مایع، در ثانیه‌های اول تماس با آن باشد [۳۶]. شکل ۷

آبدوست زیاد، تا ۷۲ ساعت، به طور کامل، وزن خود را از دست داده است، درحالی که نمونه HEC60-HA30-G در همان زمان، ۵۳ درصد از وزن خود را از دست داده است. در ادامه، تا ۹۶ ساعت، میزان ۷۲ درصد از وزن خود را از دست داده و در نهایت، طی ۱۲۰ ساعت، به طور کامل تخریب شده است. ژلاتین، به دلیل اتصال با GPTMS و تشکیل تخلخل های کوچکتر در داربست، نرخ کاهش وزن کمتری، نسبت به HEC70-HA30 دارد.



شکل ۸. نمودار نرخ کاهش وزن داربست ها

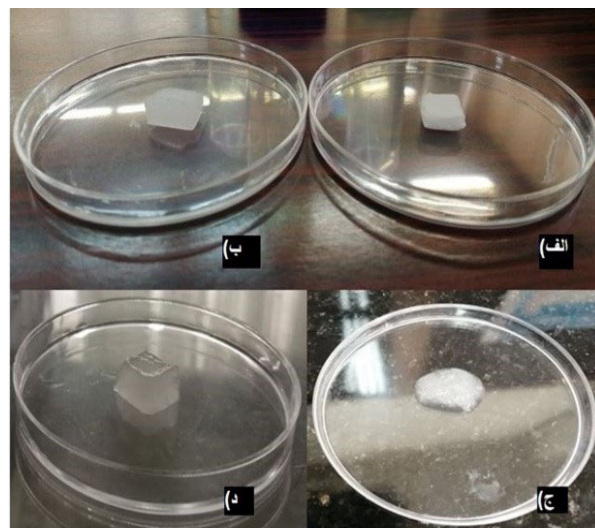
کاهش وزن داربست های تهیه شده، نقش مؤثری در روند ترمیم زخم دارد. محصولات تخریب هیالورونیک اسید، دارای ویژگی های متعددی هستند که با جذب توسط بدن، آنها را برای کاربردهای درمانی، به خصوص در حیطه ترمیم زخم، مناسب کرده است [۳۸]. ژلاتین نیز، محصولات جانبی سمی ندارد و با تبدیل به آمینوفنول، توسط بدن، جذب می شود [۳۷].

به طور کلی، کاهش وزن بر اثر تخریب (هیدرولیتیکی یا آنزیمی) سریع یک داربست، نشان دهنده عدم توانایی آن، در پشتیبانی از تکثیر سلولی است و تخریب آهسته نیز، به منزله سپر تنش^۱، مانعی جهت رشد بافت، محسوب می شود [۳۹].

۳-۵- سمیت سلولی

یکی از روش های مرسوم و سریع برای سنجش میزان سمیت زیست مواد، آزمون MTT است. این آزمون، جهت مطالعه تکثیر سلول های فیروبلاست L929، روی داربست های تهیه شده، انجام شد.

مایع توسط این داربست، تأثیرگذار است؛ هرچند، کمتر شدن میزان آن نسبت به نمونه قبل، به خاطر کاهش اندازه تخلخل های آن است.



شکل ۷. الف) برشی از نمونه برای غوطه ورسازی، ب) نمونه ها بعد از ۳۰ ثانیه غوطه وری و گرفته شدن آب اضافی بدون ایجاد تغییر در شکل، ج) نمونه HEC70-HA30 بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری که ظاهری ژل مانند دارد و د) نمونه HEC60-HA30-G بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری که با وجود فروپاشی شبکه، همچنان شکل ظاهری خود را حفظ کرده است

با افزودن ژلاتین، زمان فروپاشی شبکه، به ۲ ساعت، افزایش یافته است و درحین داشتن میزان جذب بالا، پایداری بیشتری در مقابل مایع، نسبت به نمونه بدون ژلاتین، از خود نشان می دهد. داربست، با وجود فروپاشی شبکه در ۲ ساعت، ساختار فیزیکی خود را حفظ نموده و تا ساعت ۲۴، توانایی جذب از خود، نشان داده است. قابلیت جذب بالای نمونه ها، علاوه بر مناسب بودن آنها در جذب ترشحات زخم، آنها را برای کاربردهای دیگر، نظیر بارگذاری دارو، مناسب می کند.

۳-۴- کاهش وزن

داربست زیست تخریب پذیر، می تواند با تخریب در طی ترمیم زخم، فضای مناسبی، جهت رشد بافت و سلول ها، فراهم کند [۳۷]. نتایج به دست آمده از داربست ها، در شکل ۸، نشان داده شده است.

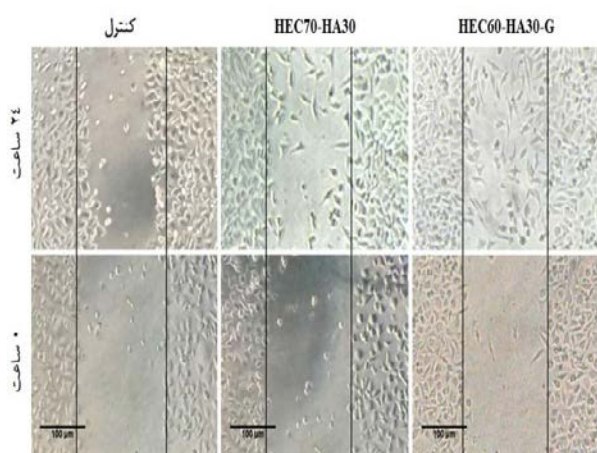
همان طور که از نمودار مشخص است، نمونه HEC70-HA30، به دلیل داشتن اندازه تخلخل بالا و تعداد گروه های

¹ Stress Shielding

علل آن، می‌توان به آبدوست بودن نمونه‌ها، اشاره کرد. اثر ژلاتین بر فعالیت سلولی نیز، به‌خوبی قابل مشاهده است که میزان تکثیر سلولی را افزایش داده است. همچنین، ژلاتین با پایدار کردن ساختار و کاهش سرعت تخریب، تأثیر فیزیکی مناسب‌تری بر سلول‌ها داشته و تنها مقدار ناچیزی از آنها را به‌علت تخلیه محصولات تخریب، طی تعویض محیط کشت در روز ششم، از میان برده است.

۳-۶- مهاجرت سلولی

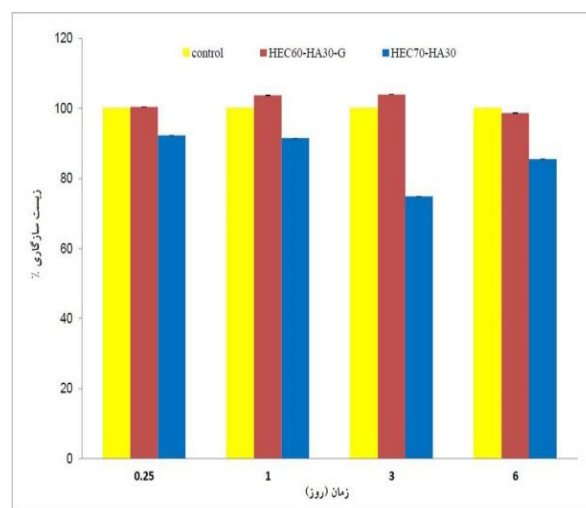
این آزمون، یک روش استاندارد برون‌تنی، جهت مطالعه مهاجرت سلولی است [۴۰]. به‌منظور تخمین توانایی داریست‌ها، در افزایش مهاجرت سلول‌های فیروبلاست L929، مطابق شکل ۱۰، یک آزمون وابسته به زمان (۲۴-۰ ساعت)، انجام شد. سلول‌ها، در این آزمون، توانایی تکثیر ندارند، بلکه مطابق شکل ۱۰، در فاصله ایجادشده به‌عنوان «زخم»، مهاجرت خواهند کرد.



شکل ۱۰. آزمون ترمیم زخم برون‌تنی، حضور سلول‌های فیروبلاست در محل زخم، بعد از ۲۴ ساعت تماس با داریست‌ها

آزمون ترمیم زخم برون‌تنی، با اندازه‌گیری نواحی زخم پس از ۲۴ ساعت، در شکل ۱۱، نمایش داده شده است. هر دو نمونه، نسبت به نمونه کنترل، بر مهاجرت سلولی، اثرگذار بوده‌اند. نمونه HEC60-HA30-G، با افزایش انقباض زخم برابر ۷۳ درصد، بیشترین مقدار را داشته است که می‌تواند نشانگر توانایی این داریست، در افزایش سرعت مهاجرت سلولی و ساخت دوباره بافت پوششی اپی تلیوم، به‌علت حضور ژلاتین باشد [۲۰]. بنابراین، نمونه HEC60-HA30-G،

باتوجه به شکل ۹، از نتایج به‌دست‌آمده، می‌توان مشاهده کرد که نمونه HEC60-HA30-G، بیشترین زنده‌مانی را دارد و نمونه دیگر، نرخ کمتری را نسبت به نمونه کنترل، از خود نشان می‌دهد. کمترین مقدار، مربوط به نمونه HEC70-HA30، در روز سوم و به میزان ۷۴ درصد بوده است که می‌توان به‌سرعت تخریب و رهائش سریع محصولات تخریب در محیط، نسبت داد؛ درحالی‌که نمونه HEC60-HA30-G، به بیشترین مقدار خود، یعنی ۱۰۴ درصد رسیده است. از آنجاکه در روز سوم، محیط کشت هر چاهک، تعویض شده است، محصولات تخریب نمونه‌ها، خارج شده است و بدین ترتیب، تنها ذرات اندکی از داریست، در نمونه HEC70-HA30، پس از تعویض محیط کشت، باقی مانده که توانایی تحریک تکثیر سلولی را تا روز ششم داشته است (طبیعتاً کمتر از حالتی که نمونه، در تماس با سلول باشد) و حتی در صورت تخلیه کامل محصولات، می‌توان گفت که اثر منفی بر این روند، نداشته است. همان‌طور که گفته شد، در نمونه HEC60-HA30-G، به دلیل حفظ ساختار و رهائش تدریجی محصولات تخریب، به‌خصوص ژلاتین، در روز سوم، به بیشینه مقدارش رسیده است. همچنین، با تغییر محیط کشت و حذف محصولات تخریب، روند تکثیر سلولی، نسبت به قبل از تعویض، اندکی کاهش یافته است که نشانگر خروج محصولات بوده است.



شکل ۹. نمودار آزمون سمیت سلولی داریست‌ها طی ۶ ساعت و روزهای ۱، ۳ و ۶

به‌طورکلی، از نتایج به‌دست‌آمده، می‌توان استنباط کرد که این دو نمونه، سمیتی از خود نشان نداده‌اند که از بارزترین

خراش، توانایی افزایش مهاجرت سلولهای فیبروبلاست را داشتند و این میزان، نسبت به نمونه کنترل، بیشتر بود. بهترین اثربخشی در ترمیم زخم، در نمونه حاوی ژلاتین، با ۷۳ درصد انقباض، مشاهده شد. نتایج، نشانگر مناسب بودن داربست پایه هیدروکسی اتیل سلولز-هیالورونیک اسید حاوی ژلاتین، جهت ترمیم زخمهای سوختگی درجه دو سطحی بود. در ادامه تحقیقات، می توان به منظور کاهش نرخ تخریب و دستیابی به ساختاری پایدارتر برای بارگذاری دارو، با تغییر در یکی از پلیمرها و یا اتصال دهنده عرضی، این داربست را جهت ترمیم سوختگی درجات بالاتر و حتی زخمهای مزمن، مناسب نمود.

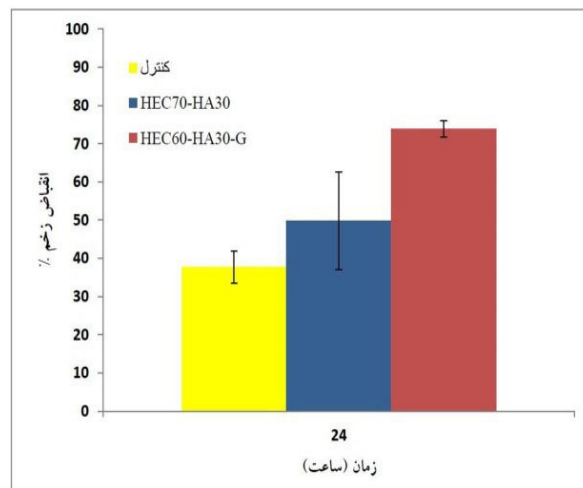
۵- سپاسگزاری

از حمایت های پژوهشگاه مواد و انرژی، در پیشبرد این پژوهش، کمال تشکر را داریم.

مراجع

- Kalaskar, D. K., Butler, P. E., Ghali, S., *Textbook of Plastic and Reconstructive Surgery*, Ucl Press, London, (2016). <https://doi.org/10.14324/111.978191063394>
- Upadhyay, N., Kumar, R., Mandotra, S. K., Meena, R. N., Siddiqui, M. S., Sawhney, R. C., Gupta, A., "Safety and healing efficacy of Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) seed oil on burn wounds in rats", *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 47, No. 6, (2009), 1146-1153. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.02.002>
- Altintas, M. A., Altintas, A. A., Knobloch, K., Guggenheim, M., Zweifel, C. J., Vogt, P. M., "Differentiation of superficial-partial vs. deep-partial thickness burn injuries in vivo by confocal-laser-scanning microscopy", *Burns*, Vol. 35, No. 1, (2009), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2008.05.003>
- Moore, F. A., Sauaia, A., Moore, E. E., Haenel, J. B., Burch, J. M., Lezotte, D. C., "Postinjury multiple organ failure: A bimodal phenomenon", *Journal of Trauma and Acute Care Surgery*, Vol. 40, No. 4, (1996), 501-512. https://journals.lww.com/jtrauma/Fulltext/1996/04000/Treatment_Results_of_Patients_with_Multiple.1.aspx
- Pan, S. C., "Burn blister fluids in the neovascularization stage of burn wound healing: a comparison between superficial and deep partial-thickness burn wounds", *Burns & Trauma*, Vol. 1, No. 1, (2013), 2321-3868.113332. <https://doi.org/10.4103/2321-3868.113332>
- Mondal, M. I. H., *Cellulose-based Superabsorbent Hydrogels*, Springer, Basel, (2019). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76573-0>
- Eaglstien, W. H., "Moist wound healing with occlusive dressings: A clinical focus", *Dermatologic Surgery*, Vol. 27, No. 2, (2001), 175-182. <https://doi.org/10.1046/j.1524-4725.2001.00299.x>
- Katz, M. H., Alvarez, A. F., Kirsner, R. S., Eaglstien, W. H., Falanga, V., "Human wound fluid from acute wounds stimulates fibroblast and endothelial cell growth", *Journal of the American Academy of Dermatology*, Vol. 25, No. 6, (1991), 1054-1058. [https://doi.org/10.1016/0190-9622\(91\)70306-M](https://doi.org/10.1016/0190-9622(91)70306-M)
- Junker, J. P., Kamel, R. A., Caterson, E., Eriksson, E., "Clinical impact upon wound healing and inflammation in moist, wet, and dry environments", *Advances in Wound Care*, Vol. 2, No. 7, (2013), 348-356. <https://doi.org/10.1089/wound.2012.0412>

مطابق زمان تخریب به دست آمده در قسمت ۳-۴ و آزمون خراش، برای کاهش زمان ترمیم و در نتیجه، عدم تشکیل اسکار (جوشگاه)، مناسب است؛ چراکه روند ترمیم، با روند تخریب داربست، قابل انطباق است.



شکل ۱۱. نمودار درصد انقباض زخم داربست ها

(کنترل=۳۷٪، HEC70-HA30=۴۹٪ و HEC60-HA30-G=۷۳٪)

۴- نتیجه گیری

از هیدروکسی اتیل سلولز و هیالورونیک اسید، بدون و با ژلاتین، داربست هایی با تخلخل های به هم پیوسته، با ابعاد زیر ۲۰۰ میکرومتر، تهیه شد. محلول تهیه شده از این پلیمرها، ویسکوز و جریان پذیر بود و با افزودن اتصال دهنده GPTMS، مدول ذخیره و ویسکوزیته آنها، به دلیل تشکیل مولکول های آب، کاهش یافت. این داربست ها، توانایی بالایی در جذب مایع داشتند که با افزودن ژلاتین، جذب آب نیز، متعادل تر شد و زمان فروپاشی شبکه، از ۳۰ ثانیه، به ۲ ساعت، افزایش یافت. قابلیت جذب آب بیشتر، نشانگر مناسب بودن داربست ها، برای جذب ترشحات زخم های سوختگی درجه دو سطحی است؛ مشروط بر آنکه داربست ها، یکپارچگی خود را حفظ کنند که با افزودن ژلاتین، این نتیجه، به طور نسبی، حاصل شد. همچنین، حضور اتصال دهنده GPTMS، با کاهش سرعت تخریب، به دلیل تشکیل پیوند، ساختار یکنواخت و پایدارتری را نسبت به نمونه دیگر، به داربست بخشید. نتایج مربوط به آزمون سمیت سلولی، حاکی از زیست سازگاری هر دو نمونه است. حضور ژلاتین، موجب فعالیت متابولیکی سلول ها شد و در تکثیر آنها، اثر مثبتی داشت. نمونه ها، با توجه به نتایج آزمون

26. Tonda-Turo, C., Gentile, P., Saracino, S., Chiono, V., Nandagiri, V. K., Muzio, G., Canuto, R. A., Ciardelli, G., "Comparative analysis of gelatin scaffolds crosslinked by genipin and silane coupling agent", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 49, No. 4, (2011), 700-706. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.07.002>
27. Vueva, Y., Connell, L. S., Chayanun, S., Wang, D., McPhail, D. S., Romer, F., Hanna, J. V. Jones, J. R., "Silica/alginate hybrid biomaterials and assessment of their covalent coupling", *Applied Materials Today*, Vol. 11, (2018), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.12.011>
28. Wang, D., Romer, F., Connell, L. S., Walter, C., Saiz, E., Yue, S., Lee, P. D., McPhail, D. S., Hanna, J. V., Jones, J. R., "Highly flexible silica/chitosan hybrid scaffolds with oriented pores for tissue regeneration", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 3, No. 38, (2015), 7560-7576. <https://doi.org/10.1039/C5TB00767D>
29. Bourges, X., Weiss, P., Coudreuse, A., Daculsi, G., Legeay, G., "General properties of silated hydroxyethylcellulose for potential biomedical applications", *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, Vol. 63, No. 4, (2002), 232-238. <https://doi.org/10.1002/bip.10053>
30. Hasani, S., Nezafati, N., Hesaraki, S., "Investigating the effect of time and amount of cross linker on on hydroxyethyl cellulose based scaffolds, prepared by freeze drying method", *Proceedings of 5th International Conference on Applied Research in Chemistry and Chemical Engineering Focusing on Local Technologies*, Tehran, Iran, (2018).
31. Fatimi, A., Tassin, J. F., Quillard, S., Axelos, M. A., Weiss, P., "The rheological properties of silated hydroxypropylmethylcellulose tissue engineering matrices", *Biomaterials*, Vol. 29, No. 5, (2008), 533-543. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.10.032>
32. Wang, T. W., Sun, J. S., Wu, H. C., Tsuang, Y. H., Wang, W. H., Lin, F. H., "The effect of gelatin-chondroitin sulfate-hyaluronic acid skin substitute on wound healing in SCID mice", *Biomaterials*, Vol. 27, No. 33, (2006), 5689-5697. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.024>
33. Katoh, K., Tanabe, T., Yamauchi, K., "Novel approach to fabricate keratin sponge scaffolds with controlled pore size and porosity", *Biomaterials*, Vol. 25, No. 18, (2004), 4255-4262. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.018>
34. Morris, E. R., "Shear-thinning of 'random coil' polysaccharides: Characterisation by two parameters from a simple linear plot", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 13, No. 1, (1990), 85-96. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(90\)90053-U](https://doi.org/10.1016/0144-8617(90)90053-U)
35. Monfregola, L., Bugatti, V., Amodeo, P., De Luca, S., Vittoria, V., "Physical and water sorption properties of chemically modified pectin with an environmentally friendly process", *Biomacromolecules*, Vol. 12, No. 6, (2011), 2311-2318. <https://doi.org/10.1021/bm200376c>
36. Saarai, A., Kasparkova, V., Sedlacek, T., Sába, P., "On the development and characterisation of crosslinked sodium alginate/gelatin hydrogels", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 18, (2013), 152-166. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.010>
37. Si, S., Zhou, R., Xing, Z., Xu, H., Cai, Y., Zhang, Q., "A study of hybrid organic/inorganic hydrogel films based on in situ-generated TiO₂ nanoparticles and methacrylated gelatin", *Fibers and Polymers*, Vol. 14, No. 6, (2013), 982-989. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-0982-x>
38. Price, R. D., Myers, S., Leigh, I. M., Navsaria, H. A., "The role of hyaluronic acid in wound healing", *American Journal of Clinical Dermatology*, Vol. 6, No. 6, (2005), 393-402. <https://doi.org/10.2165/00128071-200506060-00006>
39. Zhong, S., Zhang, Y., Lim, C., "Tissue scaffolds for skin wound healing and dermal reconstruction", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, Vol. 2, No. 5, (2010), 510-525. <https://doi.org/10.1002/wnan.100>
40. Ilina, O., Friedl, P., "Mechanisms of collective cell migration at a glance", *Journal of Cell Science*, Vol. 122, No. 18, (2009), 3203-3208. <https://doi.org/10.1242/jcs.036525>
10. Hoffman, A. S., "Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 65, No. 1, (2013), 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.11.004>
11. Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W. S., Ichikawa, H., "Hydrogels in pharmaceutical formulations", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 50, No. 1, (2000), 27-46. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4)
12. Sinko, P. J., Stein, S., Menjoge, A. R., Gunaseelan, S., Priya Anumolu, S. N. S., Navath, R., *Dressing Compositions and Methods*, Rutgers State University of New Jersey, U.S. Patent, (2015). <http://patents.google.com/patent/US9211358B2/en>
13. Li, J., Mooney, D. J., "Designing hydrogels for controlled drug delivery", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 12, (2016), 1-17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>
14. Sachlos, E., Czernuszka, J. T., "Making tissue engineering scaffolds work, Review on the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds", *European Cells and Materials*, Vol. 5, No. 29, (2003), 29-40. <https://doi.org/10.22203/eCM.v005a03>
15. Ganji, F., Vasheghani Farahani, S., Vasheghani Farahani, E., "Theoretical description of hydrogel swelling: A review", *Iranian Polymer Journal (English)*, Vol. 19, No. 5, (2010), 375-398. <http://journal.ippi.ac.ir>
16. Omidian, H., Rocca, J. G., Park, K., "Advances in superporous hydrogels", *Journal of Controlled Release*, Vol. 102, No. 1, (2005), 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.09.028>
17. Manoukian, O. S., Matta, R., Letendre, J., Collins, P., Mazzocca, A. D., Kumbur, S. G., "Electrospun nanofiber scaffolds and their hydrogel composites for the engineering and regeneration of soft tissues", *Biomedical Nanotechnology*, Springer, New York, (2017), 261-278. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6840-4_18
18. Kwon, S. S., Kong, B. J., Park, S. N., "Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 92, (2015), 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.02.025>
19. Mogoşanu, G. D., Grumezescu, A. M., "Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 463, No. 2, (2014), 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.12.015>
20. Wu, S., Deng, L., Hsia, H., Xu, K., He, Y., Huang, Q., Peng, Y., Zhou, Z., Peng, C., "Evaluation of gelatin-hyaluronic acid composite hydrogels for accelerating wound healing", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 31, No. 10, (2017), 1380-1390. <https://doi.org/10.1177/0885328217702526>
21. Li, D., Xia, Y., "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?", *Advanced Materials*, Vol. 16, No. 14, (2004), 1151-1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>
22. El Fawal, G. F., Abu-Serie, M. M., Hassan, M. A., Elnouby, M. S., "Hydroxyethyl cellulose hydrogel for wound dressing: Fabrication, characterization and in vitro evaluation", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 111, (2018), 649-659. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.040>
23. Eskandarinia, A., Kefayat, A., Gharakhloo, M., Agheb, M., Khodabakhshi, D., Khorshidi, M., Sheikmoradi, V., Rafienia, M., Salehi, H., "A propolis enriched polyurethane-hyaluronic acid nanofibrous wound dressing with remarkable antibacterial and wound healing activities", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 149, (2020), 467-476. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.255>
24. Lee, H. Y., Kim, H. E., Jeong, S. H., "One-pot synthesis of silane-modified hyaluronic acid hydrogels for effective antibacterial drug delivery via sol-gel stabilization", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 174, (2019), 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.11.034>
25. Shang, S. M., Li, Z., Xing, Y., Xin, J. H., Tao, X. M., "Preparation of durable hydrophobic cellulose fabric from water glass and mixed organosilanes", *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 5, (2010), 1495-1499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.081>



مطالعه تأثیر دما بر فرایند الکترولیز آنتیموان از محلول سولفیدی قلیایی

سید محسن موسوی نژاد*

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، خراسان رضوی، ایران

تاریخچه مقاله: ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۵/۱۲
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۱۳
پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۸

کلیدواژه‌ها: بازیابی آنتیموان، رسوب‌دهی الکتریکی، محلول سولفیدی قلیایی، اثر دما، سینتیک

چکیده در این تحقیق، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی آنتیموان از محلول سولفیدی قلیایی مطالعه شد. اثر دما (بازه دمای ۴۵ تا ۶۵ درجه سلسیوس) و زمان الکترولیز (صفر تا ۶ ساعت) بر میزان بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان و انرژی مخصوص بررسی شد. همچنین سینتیک رسوب‌دهی شیمیایی مطالعه و از نتایج آن برای توسعه الگوی ریاضی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای الکترولیز باعث کاهش بازیابی آنتیموان، کاهش بازدهی جریان و همچنین انجام مصرف انرژی می‌شود. آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد در غلظت‌های پایین آنتیموان در محلول و همچنین انجام واکنش‌های ناخواسته در مجاورت آند و کاتد، باعث مصرف جریان الکتریکی می‌شود و بازدهی جریان و بازیابی آنتیموان را کاهش می‌دهد. بیشترین بازیابی آنتیموان در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و در ۶ ساعت، ۷۰ درصد وزنی و بیشترین بازدهی جریان در همان دما و پس از یک ساعت الکترولیز، به میزان ۹۰ درصد به دست آمد. مقدار انرژی مصرفی برای رسوب یک کیلوگرم آنتیموان در بازه دمایی آزمایش‌ها، ۱/۳۵ تا ۲/۲۸ کیلووات ساعت بود. همچنین، کمترین میزان انرژی مصرفی، مربوط به دمای ۴۵ درجه سلسیوس بود. بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد که معادله اویلر-اروفیف می‌تواند با دقت بالایی در تخمین میزان بازیابی آنتیموان برحسب زمان و دما استفاده شود.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.238557.1102>

URL: http://www.jamt.ir/article_127949.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 47-58

The Effect of Temperature on the Electrowinning of Antimony from Alkaline Sulfide Solution

Seyed Mohsen Moosavi Nezhad*

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Gonabad, Gonabad, Khorasan Razavi, Iran

Paper History:

Received: 2020-08-02
Revised in revised form: 2020-09-03
Accepted: 2021-03-08

Keywords:

Antimony Recovery,
Electrodeposition,
Alkaline Sulfide Solution,
Temperature Effect,
Kinetic

Abstract In this research, the electrodeposition of antimony was studied in alkaline sulfide solution. The effect of time and temperature of electrowinning step on antimony recovery, current efficiency and specific energy in the temperature range of 45-65 °C for 0-6 h was investigated. Furthermore, the kinetics of electrodeposition was studied, and the results were used in developing mathematical model. Results show that increasing the temperature of electrowinning decreases antimony recovery, current efficiency and increases energy consumption. Hydrogen evolution at the cathode at low concentration of antimony in the solution and occurrence of harmful reactions at the electrodes lead to energy consumption and decrease current efficiency and antimony recovery. Maximum antimony recovery was 70 % after 6 h electrodeposition at 45 °C and maximum current efficiency was 90 % after one hour electrodeposition at the same temperature. The energy consumed per one kilogram of deposited antimony in the temperature range of the experiments was in the range of 1.35-2.28 kWh. Minimum value of consumed energy was achieved at 45 °C. The kinetic investigation shows that Avrami- Erofev equation can be used for prediction of antimony recovery with high accuracy.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.238557.1102>

URL: http://www.jamt.ir/article_127949.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، خراسان رضوی، گناباد، مجتمع آموزش عالی گناباد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۵۱-۵۷۲۲۹۷۰۱، دورنگار:

۰۵۱-۵۷۲۲۹۷۰۲

پیام نگار: mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir

Please cite this article as: Moosavi Nezhad, S. M., "The effect of temperature on the electrowinning of antimony from alkaline sulfide solution", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 47-58. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.238557.1102>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC. This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



۱- مقدمه

آنتیموان یک عنصر ارزشمند است که به طور گسترده در پیش‌گیرنده‌های شعله، آلیاژهای آهنی و غیرآهنی، لنت‌های ترمز، کاتالیزورها و باتری‌های سربی استفاده می‌شود [۱] و [۲]. در میان سنگ‌های معدنی آنتیموان، سنگ‌های سولفیدی از جمله استینیت^۱ (Sb_2S_3) و جمسونیت^۲ ($Pb_4FeSb_6S_{14}$)، اقتصادی‌ترین سنگ‌ها جهت تولید آنتیموان محسوب می‌شوند و از میان این دو، استینیت از اهمیت و جذابیت بیشتری برخوردار است. رسوبات معدنی استینیت معمولاً با ناخالصی‌هایی همچون کوارتز^۳، پیریت^۴، اسفالریت^۵، کلسیت^۶، باریت^۷ و مقادیر اندکی از عناصر فلزی همچون آرسنیک، مس، جیوه، نقره و طلا همراه است [۳، ۴ و ۱]. معادن سولفیدی آنتیموان بیشتر در چین، بولیوی، برمه، روسیه و تاجیکستان وجود دارند. در حال حاضر، حدود ۹۰ درصد آنتیموان جهان در چین تولید می‌شود [۳]. در ایران نیز معادن مختلف آنتیموان در شرق، شمال شرق، شمال غرب و مرکز ایران وجود دارند که مهم‌ترین آن‌ها، معادن چلپو در کاشمر، آق دره در تکاب، داشکسن در قروه، سفیدابه و لخشک در نهبندان هستند [۵].

روش‌های تولید آنتیموان بسته به میزان خلوص آن، متفاوتند و اغلب به دو دسته روش‌های دمای بالا و هیدرومتالورژی طبقه‌بندی می‌شوند. گرچه ۹۰ درصد تولید آنتیموان دنیا، برمبنای روش‌های دمای بالا انجام می‌شود، اما در دهه‌های اخیر، روش‌های هیدرومتالورژی؛ به دلیل مصرف انرژی و آلودگی زیست‌محیطی کمتر؛ بیشتر مورد توجه بوده‌اند [۶].

تولید آنتیموان از سنگ معدن آن برمبنای روش‌های هیدرومتالورژی، از دیرباز مورد استفاده بوده است. در میان روش‌های هیدرومتالورژی، روش‌های مبتنی بر محلول‌های قلیایی سولفیدی، از استقبال و کاربرد صنعتی بیشتری برخوردارند [۷ و ۸]. در این روش‌ها که برای بازه گسترده‌ای از غلظت آنتیموان قابل استفاده هستند، ماده اولیه پس از خرد

شدن در محلول قلیایی حاوی سود و گوگرد، در دمای بیش از ۸۰ درجه سلسیوس حل می‌شود. سپس محلول، پالایه شده و به صورت مستقیم و یا پس از بلورینه سازی و انحلال مجدد بلورها در محلولی آبی، وارد فرایند رسوب‌دهی الکتریکی یا به اصطلاح رایج، «الکترولیز» می‌شود. در این مرحله، یون‌های پیچیده آنتیموان؛ همچون SbS_3^{3-} و SbS_4^{3-} ؛ در مجاورت کاتد و با اعمال جریان الکتریکی، احیاء شده و بر روی ورقه‌های فلزی کاتد رسوب می‌کنند. در انتهای این مرحله، آنتیموان از کاتد جدا شده و پس از ذوب‌سازی، به صورت شمش فلزی با خلوص بیش از ۹۸ درصد، استفاده می‌شود [۹ و ۱۰].

مرحله الکترولیز، گامی تعیین‌کننده در فرایند نشست الکتروشیمیایی است و در این مرحله، پارامترهای مختلف باید به دقت مورد بررسی و تحلیل قرار گیرند [۱۱ و ۱۲]. خلوص آنتیموان تولیدی، اغلب به این مرحله وابسته است و با توجه به تعداد عوامل مختلف تأثیرگذار در مرحله الکترولیز، انجام تحقیقات گسترده برای بررسی جامع این مرحله، ضروری است. در رسوب‌دهی الکتریکی آنتیموان از محلول‌های قلیایی سولفیدی، پارامترهایی همچون دانسیته جریان آندی و کاتدی، غلظت اولیه آنتیموان، غلظت پلی‌سولفیدها، سولفات‌ها، سولفیت‌ها، تیوسولفات‌ها، کربنات‌ها، هیدروکسید و همچنین دما و سرعت همزدن، بر روی فرایند تأثیرگذارند. اثر این پارامترها، عمدتاً براساس سرعت بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان، کیفیت رسوب‌دهی آنتیموان بر روی کاتد و میزان انرژی مصرف‌شده به ازای یک کیلوگرم آنتیموان، اندازه‌گیری می‌شوند.

اغلب تحقیقات انجام‌شده در زمینه الکترولیز محلول آنتیموان، در ارتباط با ترمودینامیک فرایند الکترولیز و بررسی واکنش‌های انجام‌شده در مجاورت آند و کاتد بوده است. روابط ۱-۲ واکنش‌های اصلی آندی و روابط ۳-۴ واکنش‌های اصلی کاتدی در فرایند الکترولیز آنتیموان را نشان می‌دهند.



^۱ Stibnite

^۲ Jamesonite

^۳ Quartz

^۴ Pyrite

^۵ Sphalerite

^۶ Calcite

^۷ Baryte

(XRF)، تفرق اشعه ایکس^۶ (XRD) و پلاسما جفت شده القایی^۷ (ICP) بررسی شد. همچنین، توزیع اندازه ذرات سنگ معدن، توسط دستگاه الک شیکر آزمایشگاهی تعیین شد. جدول (۱)، ترکیب شیمیایی سنگ معدن را نشان می-دهد. عنصر اصلی باقی مانده، اکسیژن است. عناصر دیگری همچون منیزیم، پتاسیم، سدیم و تیتانیم نیز در مقادیر کمتر از یک درصد وزنی، وجود دارند که به دلیل دقت اندازه گیری پایین، گزارش نشدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سنگ معدن آنتیموان

عنصر	سیلیسیم	آنتیموان	گوگرد	کلسیم
درصد وزنی	۱۹/۹۸	۱۷/۲۰	۱۱/۹۵	۸/۰۲
عنصر	آرسنیک	آهن	آلومینیم	
درصد وزنی	۲/۲۰	۴/۱۱	۱/۴۳	

از سود سوزآور (NaOH) و گوگرد با خلوص آزمایشگاهی و همچنین آب مقطر دو بار تقطیر شده، برای آماده سازی محلول مرحله فروشویی استفاده شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش ها

بازیابی آنتیموان از سنگ معدن، در دو مرحله؛ شامل انحلال و رسوب دهی الکتریکی (الکترولیز)؛ انجام شد. در مرحله اول، یک لیتر محلول اولیه (حاوی سود و گوگرد به ترتیب به مقدار ۴۰۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر) از طریق انحلال مقادیر متناسب سود و گوگرد در آب مقطر، در دمای ۹۰ درجه سلسیوس تولید شد. سپس ۱۰۰ گرم سنگ معدن سفیدابه به کمک همزن حرارتی- مغناطیسی به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، در این محلول حل شد. محلول نهایی، پالایه شد تا رسوبات باقی مانده، از محلول جدا شوند. غلظت آنتیموان در این محلول، ۱۶ گرم بر لیتر اندازه گیری شد. این فرایند در چند مرحله تکرار شد تا حجم مناسبی از محلول حاوی آنتیموان حاصل شود. در ادامه، محلول، حرارت داده شد تا تغلیظ شود و غلظت آنتیموان، به ۵۶ گرم بر لیتر برسد. از این محلول، جهت رسوب دهی آنتیموان در مرحله الکترولیز استفاده شد.

نوردویک^۱ و اندرسن^۲ [۱۳] در سال ۱۹۹۳، اثر پارامترهای مختلف مرحله الکترولیز را بر روی میزان بازیابی آنتیموان و بازدهی جریان بررسی نمودند. آن ها به این نتیجه رسیدند که غلظت اولیه آنتیموان، غلظت یون سولفید، پلی-سولفید و دما، تأثیرگذارترین پارامترها در مرحله الکترولیز هستند. بررسی های آن ها نشان داد که واکنش های ناخواسته و مضر آندی و کاتدی، تأثیر بسزایی بر کاهش بازدهی جریان و نرخ رسوب دهی آنتیموان دارند. در سال های اخیر نیز او^۳ [۱۴-۱۶] تحقیقاتی را برای بازیابی آنتیموان از کنسانتره مس از طریق انحلال در محلول قلیایی سولفیدی انجام داده است. او و همکارش نشان دادند که تغییر دمای سلول الکترولیز در بازه ۴۵-۹۰ درجه سلسیوس، باعث تغییر ولتاژ سلول و بازدهی جریان می شود [۱۵]. تحقیقات موردی ذکر شده، نشان می دهد که دما بر راندمان فرایند الکترولیز محلول های قلیایی حاوی آنتیموان، تأثیر مهمی دارد.

در حالی که مقالات فراوانی به بررسی سینتیک انحلال آنتیموان در مرحله فروشویی^۴ پرداخته اند، مقالات اندکی، سینتیک رسوب دهی آنتیموان در مرحله الکترولیز را بررسی کرده اند [۱۷ و ۱۸]. در این تحقیق، اثر تغییر دمای محلول الکترولیت در بازه ۴۵-۶۵ درجه سلسیوس و اثر پارامترهای سینتیکی بر روی فرایند الکترولیز، بررسی شده است. پژوهش حاضر، بر روی سنگ معدن سولفیدی آنتیموان سفیدابه (از توابع شهرستان نیمروز واقع در استان سیستان و بلوچستان) انجام شده است.

۲- روش تحقیق

۱-۲- مواد و تجهیزات

از سنگ معدن استینیت استخراج شده از معدن سفیدابه؛ واقع در فاصله ۱۵۰ کیلومتری شمال غرب زابل؛ به عنوان منبع آنتیموان استفاده شد. ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری این سنگ معدن به کمک روش های فلورسانس اشعه ایکس^۵

¹ Nordwick

² Anderson

³ Awe

⁴ Leaching

⁵ X-Ray Fluorescence

⁶ X-Ray Diffraction

⁷ Inductively Coupled Plasma

$$\alpha = m \cdot 100 / m_0 \quad (5)$$

$$\eta = m \cdot 100 / m_t \quad (6)$$

$$m_t = M \cdot I \cdot t / v f \quad (7)$$

$$E = V \cdot I \cdot t / m \quad (8)$$

در روابط بالا، α درصد بازیابی آنتیموان، m جرم آنتیموان رسوب کرده، m_0 جرم اولیه آنتیموان در محلول، m_t جرم آنتیموان براساس قانون فارادی (رابطه ۳)، η بازدهی جریان، M جرم مولی آنتیموان (۱۲۱/۷۵ گرم بر مول)، I جریان سلول برحسب آمپر، V ولتاژ متوسط سلول برحسب ولت، E انرژی مصرفی برحسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم، t زمان الکترولیز، f ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ آمپر ثانیه) و v ظرفیت آنتیموان است.

به منظور انجام بررسی های سینتیکی، از داده های بازیابی بر حسب زمان، استفاده شد. بر همین مبنا، درصد پیشرفت واکنش های رسوب دهی، همان درصد بازیابی آنتیموان در نظر گرفته شد. سرعت از طریق درون یابی خطی و لگاریتمی ثابت، محاسبه و مقایسه برای سه دما، انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی سنگ معدن آنتیموان

الگوی تفرق اشعه ایکس سنگ معدن به کمک دستگاه Siemens D-500 Cu(K α) اندازه گیری شد، براساس شکل (۱)، فازها و ترکیبات اصلی سنگ معدن، شامل Sb_2S_3 ، SiO_2 ، $CaCO_3$ و FeS_2 است. شناسایی دیگر ترکیبات موجود در سنگ معدن، چون از نظر کمی به روش پراش پرتوی ایکس مقدور نبود، در پراش مشاهده نمی شوند.

نتایج بررسی توزیع اندازه ذرات سنگ معدن، حاکی از توزیع نرمال دوقله ای است که یک قله در حوالی ۳۰۰ میکرون و دیگری در حدود ۶۰۰ میکرون واقع است. بیش از ۹۰ درصد ذرات در بازه ۹۰۰-۲۰۰ میکرون و کمتر از ۱ درصد آن ها، بیشتر از ۹۰۰ میکرون بودند.

در هر مرحله از فرایند رسوب دهی، ۲۰۰ میلی لیتر از محلول مرحله قبل، وارد سلول الکترولیز (از جنس پلاستیک) شد. جهت تأمین انرژی الکتریکی مورد نیاز، از منبع تغذیه جریان مستقیم ۶ آمپر و ولتاژ ۳۰ ولت؛ با قابلیت تثبیت جریان و ولتاژ؛ استفاده شد. از ورقه های آهنی به ضخامت ۲ میلی متر، برای ساخت آند و کاتد استفاده گردید. دانسیته جریان، دمای سلول و سرعت همزدن محلول در طول فرایند، ثابت نگه داشته شد. مقادیر مربوط به پارامترهای مرحله الکترولیز، در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲. شرایط مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی

حجم محلول (مترمکعب)	غلظت اولیه آنتیموان (کیلوگرم بر مترمکعب)	جریان (آمپر)	مساحت کاتد (مترمربع)
۰/۰۲	۵۶	۲/۵	۰/۰۳۱
مساحت آند (مترمربع)	فاصله آند و کاتد (متر)	تعداد آندها	تعداد کاتدها
۰/۰۳۱	۰/۰۲	۱	۱

برای بررسی اثر دما در مرحله رسوب دهی الکتریکی، از سه دمای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس استفاده شد. در هر دما، پس از گذشت یک ساعت از شروع الکترولیز، کاتد از محلول خارج شده، به آرامی با آب گرم شستشو داده شد، سپس خشک و توزین گردید. بعد از آن، کاتد مجدداً وارد سلول شده و اتصالات الکتریکی برقرار شد. این مرحله با دقت انجام شد تا شرایط سلول الکترولیز، قبل و بعد از خروج کاتد، تغییری نکند. زمان تلف شده در این مرحله جزو زمان فرایند محسوب نمی شود. پس از گذشت ۶ ساعت، جریان، قطع شد و آند و کاتد از سلول خارج شده و با آب گرم شستشو و خشک شدند. بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان و انرژی مصرفی برای بازه های زمانی یک ساعته، دو ساعته، سه ساعته، چهار ساعته، پنج ساعته و شش ساعته اندازه گیری شد. به منظور محاسبه انرژی مصرفی، ولتاژ منبع تغذیه دائماً اندازه گیری و ثبت گردید. دما نیز در طول الکترولیز با دقت ± 1 درجه سلسیوس در دمای مورد نظر تثبیت شد.

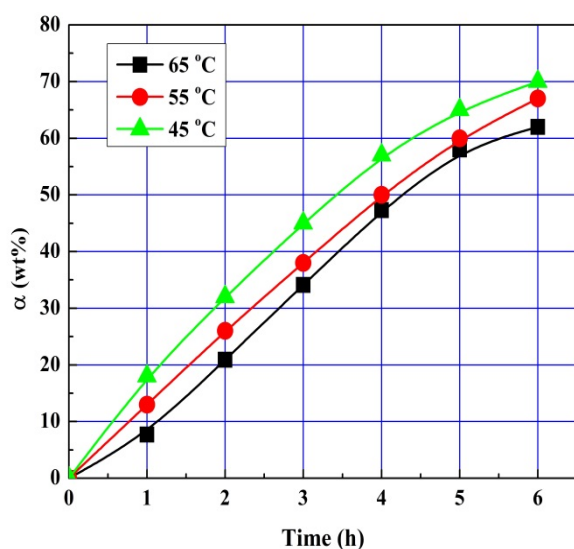
بازدهی جریان، انرژی مصرفی و درصد بازیابی آنتیموان از روابط زیر محاسبه می شود.

سلسیوس، ۷۰ درصد است. در همین زمان، میزان بازیابی در دماهای ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس، به ترتیب ۶۷ و ۶۲ درصد اندازه‌گیری شده است. شیب منحنی‌های بازیابی با افزایش زمان کاهش می‌یابد.

براساس مطالعات انجام شده در منابع، نرخ بازیابی آنتیموان در فرایندهای رسوب‌دهی الکتریکی در غلظت‌های کمتر از ۱۵ گرم بر لیتر، به شدت کاهش می‌یابد [۱۳ و ۲۱]. این مسئله، از آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد ناشی می‌شود. در غلظت‌های پایین آنتیموان در محلول، مقدار یون‌های حاوی آنتیموان (SbS_3^{3-} و SbS_4^{3-}) به قدری کاهش می‌یابد که پتانسیل رسوب‌دهی آنتیموان به مقادیر منفی، تغییر پیدا می‌کند و بنابراین کاهش اورولتاژ هیدروژن، باعث آزاد شدن هیدروژن در کاتد می‌شود. این مسئله، علاوه بر مصرف جریان و کاهش بازدهی جریان، براساس واکنش زیر، باعث تولید گاز سمی SbH_3 و تلفات آنتیموان می‌شود:

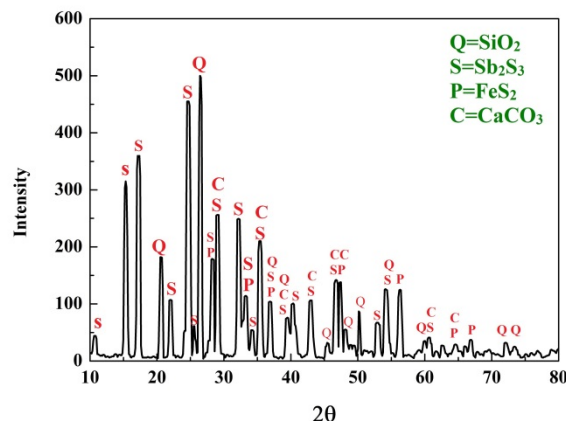


ازطرف دیگر اورولتاژ هیدروژن در دماهای پایین، افزایش می‌یابد و آزاد شدن هیدروژن در کاتد محدودتر می‌شود.



شکل ۲. بازیابی آنتیموان برحسب دما و زمان الکترولیز

تأثیر مثبت کاهش دما بر افزایش بازدهی الکترولیز، در فرایندهای صنعتی تولید روی نیز، گزارش شده است [۱۳]. درعین‌حال، افزایش دما می‌تواند بر روی افزایش راندمان



شکل ۱. پراش اشعه ایکس سنگ معدن اولیه آنتیموان

۳-۲- مرحله انحلال

انحلال سنگ معدن آنتیموان در محلول سولفیدی قلبایی، مطابق با شرایط گزارش شده در بخش روش تحقیق، انجام شد. براساس نتایج آنالیز شیمیایی محلول فروشویی، ۹۳ درصد وزنی آنتیموان موجود در سنگ معدن، وارد محلول شده است.

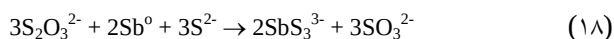
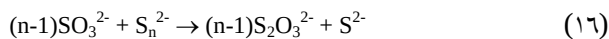
همچنین بررسی‌ها نشان داد، بیش از ۹۰ درصد وزنی آرسنیک موجود در سنگ معدن، وارد محلول شده است. آرسنیک به شدت سمی است و مشکل بزرگ آن، آزاد شدن درحین فرایند الکترولیز است. کمتر از ۲ درصد وزنی سیلیسیم و آلومینیم موجود در سنگ معدن اولیه، وارد محلول فروشویی شده است. این مقدار برای آهن و کلسیم، حدود ۵ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. از آنجاکه این ناخالصی‌ها باعث ایجاد مزاحمت در مرحله الکترولیز می‌شوند، می‌توان غلظت آن‌ها را در محلول از طریق فرایند بلورینه‌سازی، تا حد زیادی کاهش داد. جزئیات بیشتر فرایندهای انحلال و بلورینه‌سازی، در تحقیق‌های دیگری که توسط نگارنده انجام شده است، آمده است [۱۹ و ۲۰].

۳-۳- مرحله رسوب‌دهی الکتروشیمیایی

۳-۳-۱- اثر دما

شکل (۲) اثر دمای الکترولیت را بر روی درصد بازیابی آنتیموان برحسب زمان الکترولیز نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش دما، باعث کاهش بازیابی آنتیموان می‌شود. این روند در طول فرایند الکترولیز برقرار است. بیشترین میزان بازیابی آنتیموان پس از ۶ ساعت در دمای ۴۵ درجه

آنتیموان رسوب کرده بر کاتد (واکنش های ۱۷-۱۸) و کاهش بازیابی آنتیموان می شوند.



براساس آنچه گفته شد، افزایش دما می تواند از طریق افزایش ضریب نفوذ یون ها در الکترولیت، باعث افزایش سرعت نفوذ آن ها به سمت کاتد شود. رقابت یون های مفید (حاوی آنتیموان) و مضر (پلی سولفیدها، سولفیت و تیوسولفات) در حرکت به سمت کاتد و واکنش در آن، تأثیر واقعی دما را مشخص می کند. در این تحقیق، نتایج نشان داد افزایش دما بر مهاجرت یون های مضر و همچنین کاهش اورولتاژ هیدروژن تأثیر داشته و باعث کاهش رسوب آنتیموان بر روی کاتد و بازدهی جریان شده است.

شکل (۳) تغییرات بازدهی جریان و انرژی مصرفی برحسب زمان الکترولیز را برای سه دمای مختلف، نشان می دهد. بازدهی جریان در همه زمان ها برای دمای ۴۵ درجه سلسیوس از دو دمای ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس، بیشتر است. این اختلاف در ابتدای شروع فرایند، بیشترین مقدار را داشته و باگذشت زمان کم می شود. به نحوی که پس از گذشت یک ساعت از شروع الکترولیز، بازدهی جریان برای سه دمای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس به ترتیب ۸۹/۲، ۶۴/۴ و ۳۸/۱ درصد می شود؛ اما پس از گذشت ۶ ساعت از شروع الکترولیز، بازدهی جریان به ترتیب به مقادیر ۵۷/۸، ۵۵/۳ و ۵۱/۲ درصد تغییر می کند. کاهش مستمر بازدهی جریان با گذشت زمان در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ناشی از افزایش غلظت یون های مزاحمی همچون پلی سولفیدها و تیوسولفات هاست. همان طور که قبلاً بحث شد، غلظت این ترکیبات در ابتدای الکترولیز، اندک است؛ اما به مرور زمان، غلظت آن ها در اثر واکنش های آندی، افزایش یافته و با مهاجرت به سمت کاتد، واکنش های مضر انجام می شوند. در نتیجه، بازدهی جریان، کاهش و مصرف انرژی افزایش می یابد. روند کاهشی بازدهی جریان در دمای

الکترولیز نیز، تأثیرات مثبتی داشته باشد. او و سنداستورم^۱ [۱۵] اثر دما را بر روی بازیابی جریان و انرژی مصرفی در الکترولیز آنتیموان از محلول های سولفیدی قلبایی، بررسی کردند. آن ها نشان دادند افزایش دمای محلول الکترولیز می تواند باعث افزایش بازدهی جریان و کاهش مصرف انرژی شود. آن ها دلیل این مسئله را افزایش سیالیت محلول و کاهش مقاومت آن در برابر نفوذ یون های حاوی آنتیموان به سمت کاتد گزارش کردند. هرچند افزایش دما باعث افزایش سرعت جابجایی یون های حاوی آنتیموان در محلول می شود؛ با این وجود، تأثیر مشابهی بر روی جابجایی یون های مضر مانند سولفیدها، پلی-سولفیدها و همچنین سینتیک پیشرفت این واکنش ها دارد. این یون ها؛ که بخشی از آن ها از ابتدا در محلول هستند و بخش دیگر نیز باگذشت زمان الکترولیز، در آند تولید می شوند؛ می توانند به سمت کاتد مهاجرت کرده و با انجام واکنش های مضر، باعث کاهش راندمان، افزایش مصرف انرژی و کاهش بازدهی جریان شوند.

واکنش هایی که در آند اتفاق می افتند، براساس روابط زیر، باعث تولید گوگرد و اکسیژن می شوند:



اکسیژن و گوگرد، باعث اکسایش محلول شده و سبب شکل گیری پلی سولفید، سولفیت و تیوسولفات براساس واکنش های زیر می شود.

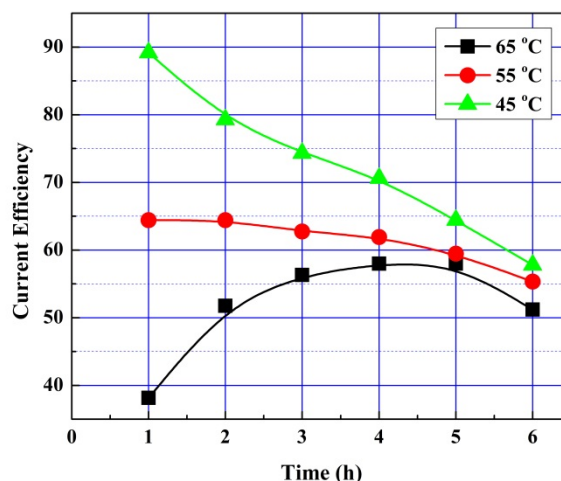


محصول های واکنش های بالا با مهاجرت به سمت کاتد و واکنش در اطراف آن (واکنش های ۱۵-۱۸)، علاوه بر این که بخشی از جریان الکتریکی را مصرف می کنند، باعث انحلال

¹ Sandstrom

می‌دهند. مصرف انرژی در یک‌زمان مشخص، با افزایش دما افزایش یافته است. براساس رابطه (۸)، در یک‌زمان و جریان ثابت، افزایش ولتاژ و کاهش بازایی، باعث افزایش انرژی مصرفی برای تولید یک کیلوگرم آنتیموان می‌شود. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، به‌استثنا ساعت اولیه الکترولیز، ولتاژ ثبت‌شده برای هر سه دما در زمان‌های دیگر، اختلاف محسوسی نداشته و مقادیر تقریباً یکسانی دارند؛ لذا عامل تعیین‌کننده در مصرف انرژی، مقدار آنتیموان رسوب‌کرده است. ازطرفی براساس شکل (۲)، مقدار بازایی آنتیموان در دماهای پایین‌تر، بیشتر بوده و لذا مصرف انرژی به ازای واحد جرم آنتیموان تولیدی، کمتر است. براساس شکل (۵) باگذشت زمان الکترولیز، مصرف انرژی در هر سه دما افزایش یافت. با توجه به تغییرات اندک در ولتاژ، علت اصلی افزایش انرژی مصرفی، مصرف جریان اضافی در اثر انجام واکنش‌های مضر و ناخواسته در کاتد است. همچنین آزاد شدن گاز هیدروژن در ساعات پایانی الکترولیز، باعث مصرف جریان و انرژی الکتریکی می‌شود. کمترین مقدار انرژی مصرفی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و پس از یک ساعت الکترولیز، ۱/۳۶ کیلووات ساعت بر کیلوگرم و بیشترین مصرف انرژی پس از ۶ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، ۲/۲۸ کیلووات ساعت بر کیلوگرم است. عامل اساسی در تغییر ولتاژ سلول، تغییر در مقاومت الکتریکی سلول است. ازطرفی، مقاومت الکتریکی سلول، تحت تأثیر غلظت و دمای محلول است. با افزایش دمای محلول، مقاومت آن کاهش یافته و موجب کاهش ولتاژ سلول در ساعت ابتدایی الکترولیز می‌شود. باگذشت زمان، غلظت آنتیموان در محلول کاسته شده و لذا رسانایی الکتریکی محلول کاهش می‌یابد. این مسئله، موجب افزایش ولتاژ سلول می‌شود. واکنش‌های دیگری که در محلول رخ می‌دهند و منجر به تولید یون‌هایی همچون S_n^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ می‌شوند، تأثیر دوگانه‌ای بر ولتاژ سلول دارند. از یک طرف، این یون‌ها باعث افزایش رسانایی الکتریکی محلول می‌شوند و ازطرف دیگر، سیالیت محلول را کاهش داده و مقاومت آن را افزایش می‌دهند. به‌نظر می‌رسد کاهش ولتاژ سلول از ۱/۱ به ۱ ولت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ناشی از تأثیر مثبت افزایش غلظت این یون‌ها در محلول بر روی رسانایی الکتریکی محلول است.

۵۵ درجه سلسیوس نیز، با شیب کمتری رخ می‌دهد؛ به‌گونه‌ای که بازدهی جریان در ابتدای فرایند از ۶۴/۴ درصد به ۵۵/۳ درصد در انتهای آن کاهش می‌یابد.



شکل ۳. بازدهی جریان برحسب دما و زمان الکترولیز

برخلاف دمای ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس، بازدهی جریان در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، با افزایش زمان الکترولیز افزایش یافته است. براساس مشاهدات عینی، درحین انجام رسوب‌دهی الکتریکی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس و در ساعات ابتدایی فرایند، چسبندگی رسوبات آنتیموان بر روی کاتد کم بود و بخشی از این رسوبات به داخل محلول سقوط کردند. درحقیقت جرم واقعی آنتیموان رسوب‌کرده از جرم اندازه‌گیری‌شده، بیشتر بود. البته این مشکل به مرور زمان کمتر شد و پس از گذشت حدود ۴ ساعت از شروع الکترولیز، ریزش آنتیموان رسوب‌کرده بر روی کاتد، دیگر مشاهده نشد. بررسی‌های دیگر محققین نیز نشان داده است، افزایش دما باعث افزایش ناصافی سطحی و درشت شدن رسوبات کاتدی درحین رسوب‌دهی الکتریکی می‌شود [۲۱ و ۲۲]. به‌نظر می‌رسد درشت‌تر بودن ذرات رسوب‌کرده آنتیموان در دماهای بالاتر و وزن بیشتر آن‌ها، باعث ریزش آن‌ها شده است. گذشت زمان باعث می‌شود، خوشه‌های اتمی جدید آنتیموان، بر روی آنتیموان اولیه جوانه‌زنی کنند و ازاین‌رو، از چسبندگی و استحکام بیشتری برخوردار باشند.

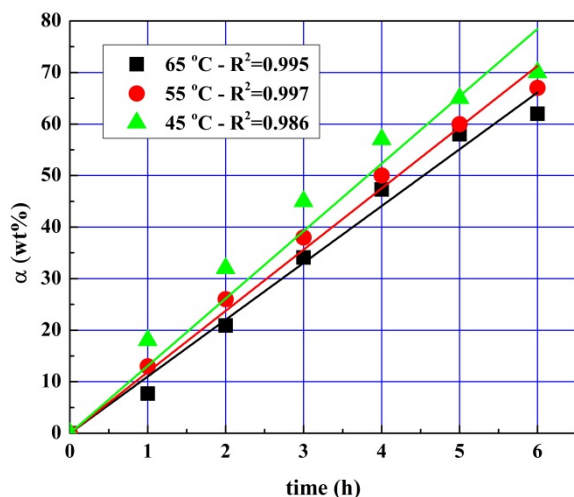
شکل (۴) و (۵) به‌ترتیب ولتاژ و انرژی مخصوص (E) سلول را درحین الکترولیز محلول، در سه دمای مختلف نشان

که در آن C_i ، غلظت آنتیموان در محلول در ابتدای فرایند و C_t غلظت آن در لحظه t است. k ثابت سرعت واکنش است و درواقع شیب منحنی، خطی است که بر داده‌ها برازش شده است. شکل (۶)، منحنی‌های خطی برازش‌شده بر داده‌ها را به همراه معادله خطوط و رگرسیون (R^2) به‌دست‌آمده، نشان می‌دهد. اعداد بالای رگرسیون برای هر سه دما، نشان‌دهنده انطباق مناسب رابطه خطی (درجه صفر) برای سینتیک رسوب-دهی آنتیموان است. نکته‌ای که نباید فراموش شود این است که میان غلظت و زمان در بازه زمانی ۶-۰ ساعت، رابطه خطی برقرار است و قطعاً با افزایش زمان واکنش، شیب منحنی کاهش یافته و تدریجاً صفر می‌شود. بر اساس مشاهدات عینی، به دلیل کاهش شدید غلظت آنتیموان در محلول، افزایش زمان الکترولیز بر بازیابی آنتیموان تأثیری نداشته و رسوب‌دهی آن عملاً متوقف می‌گردد. اگر ثابت سرعت به‌دست آمده برحسب دما رسم شود (شکل ۷)، رابطه (۲۰) میان دما و ثابت سرعت به دست می‌آید.

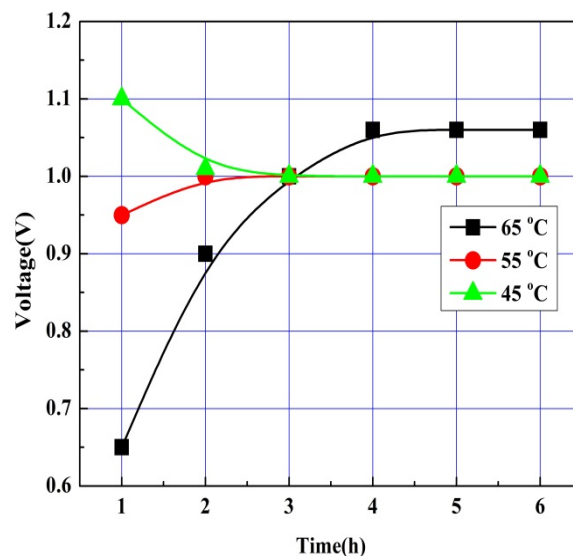
$$k = 17.66 - 0.1 \cdot T \quad (20)$$

$$\alpha = (17.66 - 0.1 \cdot T) \cdot t \quad (21)$$

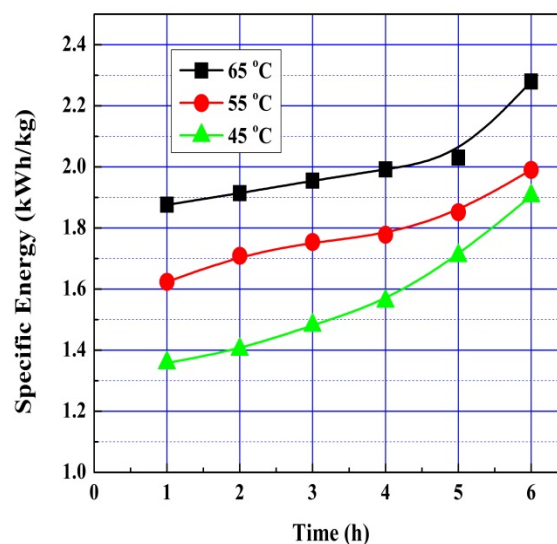
با ادغام روابط (۱۹) و (۲۰)، رابطه (۲۱) به دست می‌آید. از این رابطه می‌توان با دقت بالایی برای به‌دست آوردن بازیابی آنتیموان در فرایند الکترولیز برحسب زمان و دما (در محدوده ۶۵-۴۵ درجه سلسیوس و ۶-۰ ساعت) استفاده کرد.



شکل ۶. برازش منحنی خطی (رابطه ۱۵) بر نتایج بازیابی آنتیموان برحسب زمان و دما



شکل ۴. تغییرات ولتاژ سلول برحسب زمان و دمای الکترولیز

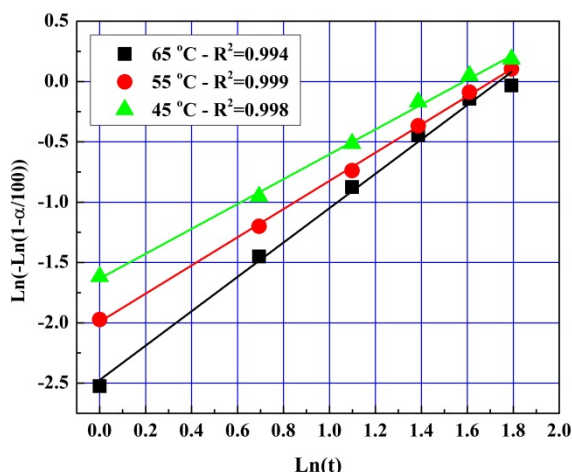


شکل ۵. انرژی مخصوص برحسب دما و زمان مرحله الکترولیز

۳-۲-۳- بررسی‌های سینتیکی

اثر سینتیکی دما بر رسوب‌دهی الکتریکی آنتیموان درحین الکترولیز محلول سولفیدی قلیایی آنتیموان، بررسی شد. نتایج به‌دست آمده از درصد پیشرفت فرایند رسوب‌دهی (α) برحسب دما (شکل ۲)، از رابطه خطی میان دما و زمان رسوب‌دهی، با دقت بالایی حکایت می‌کند و با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$\alpha = (C_i - C_t) / C_i = kt \quad (19)$$



شکل ۸. برازش منحنی بر داده‌های بازیابی آنتیموان براساس معادله سینتیکی اورامی-اروفیف (رابطه ۱۹)

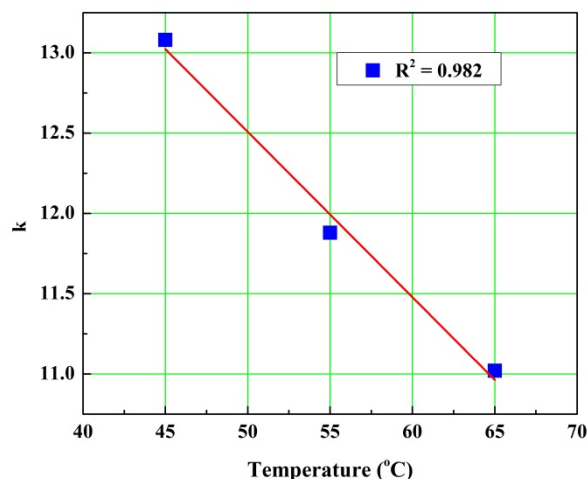
جدول ۳. مقادیر n و k به‌دست‌آمده از معادله اورامی-اروفیف

برحسب دما

دما	۴۵	۵۵	۶۵
k	۰/۱۹۶	۰/۱۳۷	۰/۰۸۵
n	۱/۰۳۰	۱/۱۶۸	۱/۴۲۴

مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از دو معادله سینتیکی (معادله خطی و معادله اورامی) با داده‌های واقعی، نشان می‌دهد که روش اورامی برای برون‌یابی نتایج بازیابی آنتیموان در زمان‌های بالاتر الکترولیز، از قابلیت بیشتری برخوردار است. براساس برون‌یابی خطی (به کمک رابطه ۲۱)، در دمای ۴۵ درجه سلسیوس تنها پس از ۷/۶ ساعت (۷ ساعت و ۴۰ دقیقه)، ۱۰۰ درصد بازیابی آنتیموان حاصل می‌شود. این زمان برای دمای ۵۵ درجه سلسیوس، ۸/۳ ساعت و برای دمای ۶۵ درجه سلسیوس، ۹ ساعت به دست می‌آید. این در حالی است که در پژوهش دیگری که در همین زمینه انجام شده است، حتی پس از ۲۴ ساعت الکترولیز، بازدهی بیش از ۹۵ درصد، قابل‌دستیابی نیست [۲۳]. لذا معادله خطی به‌دست‌آمده، به‌هیچ‌وجه قابل‌تعمیم به زمان‌های بیشتر نیست.

به‌منظور بررسی میزان انطباق نتایج، تعداد محدودی آزمایش برون‌یابی‌شده توسط معادله اورامی (رابطه ۱۸)، با نتایج تجربی مقایسه شد. در این آزمایش‌ها، الکترولیز به مدت ۱۲ ساعت در سه دمای موردنظر انجام و مقدار بازدهی آنتیموان محاسبه شد. شکل (۹) نتایج به‌دست‌آمده از این



شکل ۷. تغییرات ثابت سرعت (به‌دست‌آمده از شکل ۶ و رابطه ۲۰) برحسب دما

از آنجاکه نرخ رسوب‌گذاری آنتیموان، با زمان کاهش یافته است، به نظر نمی‌رسد رابطه خطی در زمان‌های بیشتر از ۶ ساعت الکترولیز، قابل‌تعمیم باشد. لذا سینتیک رسوب‌دهی آنتیموان در مرحله الکترولیز، به کمک معادله اورامی-اروفیف^۱ نیز بررسی شد. رابطه (۲۲)، تشریح‌کننده این معادله سینتیکی است.

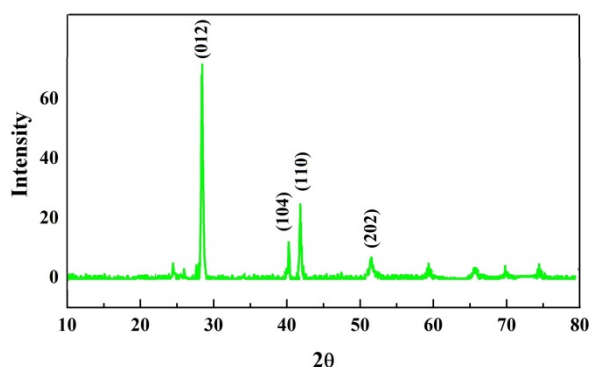
$$1-(\alpha/100) = \exp(-kt^n) \quad (22)$$

$$\ln(-\ln(1-(\alpha/100))) = \ln k + n \ln t \quad (23)$$

رابطه (۲۳) به‌منظور سهولت در رسم نمودار و با دوبار لگاریتم گرفتن از رابطه (۲۲) به‌دست‌آمده است. شکل (۸) نمودار $\ln(-\ln(1-(\alpha/100)))$ برحسب لگاریتم طبیعی t را برای سه دمای مختلف، نشان می‌دهد. مقادیر رگرسیون به‌دست‌آمده نشان می‌دهد معادله اورامی-اروفیف نیز می‌تواند با دقت بالایی، بیانگر ارتباط سینتیکی میان داده‌های بازیابی-زمان باشد. در رابطه اورامی-اروفیف، هر چه n بزرگ‌تر باشد، تأثیر زمان بر پیشرفت واکنش بیشتر است. جدول (۳) مقادیر n و k را برای سه دمای مختلف، نشان می‌دهد. با افزایش دما، n نیز افزایش یافته است. این بدین معناست که بازیابی آنتیموان در دماهای بالاتر، تأثیرپذیری بیشتری نسبت به زمان، از خود نشان می‌دهد.

¹ Avrami – Erofeev

ترکیب شیمیایی سه رسوب کاتدی برای محلول‌های که به مدت ۱۲ ساعت در دماهای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس الکترولیز شدند، مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها نیز، تقریباً یکسان بود. جدول (۴) این نتایج را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود گوگرد و آهن، اصلی‌ترین بخش ناخالصی محصول نهایی را تشکیل می‌دهند. نتایج بررسی‌های دیگری که در همین رابطه انجام شده است، نشان می‌دهد که اضافه نمودن مرحله بلورینه‌سازی، می‌تواند باعث حذف بخش زیادی از این ناخالصی‌ها در محلول الکترولیز شود و از این طریق، خلوص محصول نهایی را افزایش دهد [۱۹].



شکل ۱۰. الگوی پراش پرتوی ایکس از آنتیموان رسوب‌کرده بر کاتد (الکترولیز شده در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت)

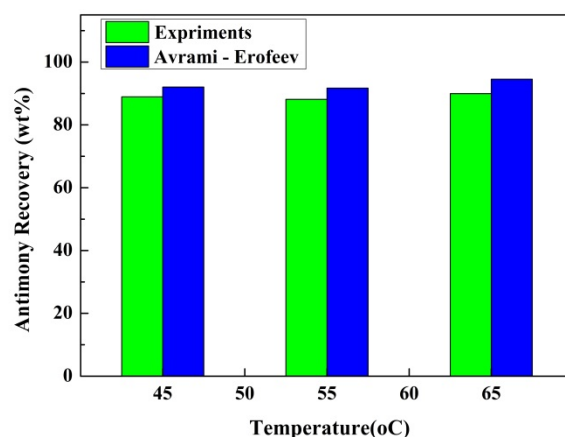
جدول ۴. ترکیب شیمیایی آنتیموان رسوب‌کرده بر کاتد (الکترولیز شده در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت)

عنصر	سیلیسیم	آنتیموان	گوگرد	کلسیم
درصد وزنی	۰/۱۴	۹۸/۵	۰/۰۲	۰/۱۲
عنصر	آرسنیک	آهن	آلومینیم	
درصد وزنی	۰/۰۴	۰/۷۲	۰/۰۹	

۴- نتیجه‌گیری

اثر دما (در بازه ۴۵-۶۵ درجه سلسیوس) بر فرایند رسوب‌دهی الکتریکی محلول سولفیدی قلیایی حاوی آنتیموان، بررسی شد. نتایج حاصل از الکترولیز به مدت ۶ ساعت نشان می‌دهد:

آزمایش‌ها را با نتایج تخمین زده‌شده توسط معادله اورامی (براساس ضرایب جدول ۳)، مقایسه کرده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که میزان بازیابی برای هر سه دما، تقریباً یکسان بوده و در بازه ۸۸-۹۰ درصد قرار دارد. از طرفی، نتایج محاسبات، مقادیر بین ۹۲-۹۵ درصد را نشان می‌دهد که از انطباق نسبتاً مناسبی با نتایج تجربی برخوردار است. نکته قابل توجه آن است که برخلاف روند موجود در ۶ ساعت ابتدایی الکترولیز، مقدار بازیابی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، بیشتر از مقادیر به‌دست‌آمده برای دماهای ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس است. این روند، در نتایج به‌دست‌آمده‌ی تجربی نیز صادق است. به‌عنوان مثال، مقدار بازیابی پس از ۱۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، ۹۰ درصد به‌دست‌آمده است که از ۸۹ درصد بازیابی به‌دست‌آمده در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، بیشتر است.



شکل ۹. مقایسه میزان بازیابی آنتیموان براساس نتایج تجربی و معادله اورامی-اروفیف

۳-۳-۴- خلوص آنتیموان تولیدی

پراش اشعه ایکس از آنتیموان رسوب‌کرده بر روی کاتد؛ برای نمونه‌ای که در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت الکترولیز شده؛ در شکل (۱۰) نشان داده شده است. تمام قله‌های موجود در این نمودار مربوط به بلور آنتیموان خالص است. این موضوع حاکی از آن است که ناخالصی‌های موجود در آنتیموان تولیدی، کمتر از حد تشخیص در روش پراش اشعه ایکس بوده است. آنالیز پراش پرتوی ایکس نمونه‌های دیگر نیز، نتایج نسبتاً مشابهی داشتند.

آموزش عالی گناباد که در پیشبرد این تحقیق، همکاری‌های گسترده‌ای داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنم.

مراجع

- Ye, L., Ouyang, Z., Chen, Y., "Ferric chloride leaching of antimony from stibnite", *Hydrometallurgy*, Vol. 189, (2019), 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.021>
- Sun, Q., Liu, C., Alves, M. E., Ata-Ul-Karim, S. T., Zhou, D. M., He, J. Z., Cui, P. X., Wang, Y. J., "The oxidation and sorption mechanism of Sb on $\delta\text{-MnO}_2$ ", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 342, (2018), 429-437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.091>
- Anderson, C. G., "The metallurgy of antimony", *Chemie der Erde*, Vol. 72, (2012), 3-8. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.04.001>
- Anderson, C. G., Nordwick, S. M., Krysz, L. E., "Antimony separation process", *USA Patent*, No. 5290338, (1994). <https://patents.google.com/patent/US5290338A/en>
- Abdollahy, M., Raissi, A., Naderi, H., "Beneficiation of Lakhshak antimony ore using flotation method", *Oloome Zamin*, Vol. 17, No. 65, (2007), 60-69. (In Farsi). http://www.gsjournal.ir/article_58187.html
- Yang, J. G., Tang, C. B., Chen, Y. M., Tang, M. T., "Separation of antimony from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate SO_2 emission", *Metallurgical and Materials Transactions. B*, Vol. 42, No. 1, (2011), 30-36. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9453-6>
- Smincakova, E., Komova, L., "Behaviour of stibnite in alkaline leaching", *Journal of Engineering: Annals of Faculty of Engineering Hunedoara*, Vol. 1, (2007), 183-188. <https://docplayer.net/156487514-Behaviour-of-stibnite-in-alkaline-leaching.html>
- Anderson, C. G., Twidwell, L. G., "Antimony, arsenic, gold, mercury and tin separation, recovery and fixation by alkaline sulfide hydrometallurgy", *Proceedings of 6th International Symposium on Hydrometallurgy*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Incorporation, Phoenix, AZ (USA), (2008), 348-356. <https://www.tib.eu/en/search/id/BLCP%3ACN072912881/Antimony-Arsenic-Gold-Mercury-and-Tin-Separation/>
- Zhang, Y., Wang, C., Ma, B., Jie, X., Xing, P., "Extracting antimony from high arsenic and gold-containing stibnite ore using slurry electrolysis", *Hydrometallurgy*, Vol. 186, (2019), 284-291. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9453-6>
- Ye, L., Ouyang, Z., Chen, Y., Wang, H., Xiao, L., Liu, S., "Selective separation of antimony from a Sb-Fe mixed solution by hydrolysis and application in the hydrometallurgical process of antimony extraction", *Separation and Purification Technology*, Vol. 228, (2019), 115753. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115753>
- Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 13-20. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
- Mobini Dehkordi, B., Shayegh Borujeny, B., Saeri, M. R., Moradi Zadeh, M., Abdollahi, Y., Sharifian, Sh., "Investigation of electrical resistance and electrophoretic deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoparticles in different alcoholic environments", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 2, (2016), 9-16. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2637.70333>
- Nordwick, S. M., Anderson, C. G., "Advances in antimony electrowinning at the sunshine mine", *Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations*, Salt Lake City, Utah (USA), (1993), 1107-1128. https://www.researchgate.net/publication/284345239_Advances_in_Antimony_Electrowinning_at_the_Sunshine_Mine

• باگذشت زمان الکترولیز، ترکیبات مضر گوگردی؛ همچون پلی‌سولفیدها، سولفیت و تیوسولفات؛ در اثر واکنش‌های آندی تولید می‌شوند. این ترکیبات، با نفوذ در الکترولیت و رسیدن به کاتد، باعث انجام واکنش‌های ناخواسته و مصرف جریان شده و بازدهی جریان را کاهش و مصرف انرژی الکتریکی را افزایش می‌دهند.

• افزایش دما بر روی میزان بازیابی آنتیموان و بازدهی جریان، تأثیر منفی دارد. این مسئله از افزایش سرعت نفوذ یون‌های مضر گوگردار به سمت کاتد و همچنین افزایش سرعت آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد، ناشی می‌شود. بیشینه میزان بازیابی آنتیموان پس از ۶ ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ۷۰ درصد وزنی به‌دست آمد. بالاترین نرخ بازدهی جریان پس از یک ساعت الکترولیز در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ۹۰ درصد بود.

• انرژی مصرفی برای تولید یک کیلوگرم آنتیموان، با افزایش زمان و کاهش دما افزایش یافته است. کمترین مقدار انرژی مصرفی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس پس از ۶ ساعت، ۱/۹ کیلووات-ساعت بر کیلوگرم به‌دست آمد.

• محاسبات سینتیکی نشان می‌دهد که معادلات درجه صفر و اوایلر-اروفیف می‌توانند ارتباط میان بازیابی آنتیموان با زمان و دمای الکترولیز را با دقت بالایی پیش‌بینی کنند. معادله اوایلر برای تخمین میزان رسوب-دهی آنتیموان در کاتد در الکترولیزهای طولانی‌تر از ۶ ساعت، از دقت قابل‌قبولی برخوردار است.

• افزایش زمان الکترولیز تا ۱۲ ساعت می‌تواند باعث افزایش رسوب‌گذاری (بازیابی) آنتیموان تا ۹۰ درصد شود. درعین حال این مسئله از نظر اقتصادی، مقرون‌به‌صرفه نیست.

۵- سپاسگزاری

از جناب آقای دکتر حسین رضایی اول و جناب آقای سلمان صداقت، ریاست و کارشناس آزمایشگاه مرکزی مجتمع

- No. 38, (2020), 79-94. (In Farsi). http://jnm.miau.ac.ir/article_3903.html
20. Moosavi Nezhad, S. M., Farvandi, K., "Optimization of antimony leaching process from Sefidabeh ore using dissolution in alkaline sulfide solution", **Proceedings of 4th National Conference on Materials Engineering, Chemical Engineering and Industrial Safety**, Iran, 10 October 2018, (2018). (In Farsi). <https://civilica.com/doc/839135/>
 21. Awe, A., "Antimony recovery from complex copper concentrates through hydro- and electrometallurgical processes", Doctoral dissertation, Lulea University of Technology, Sweden, (2013). https://www.researchgate.net/publication/243971042_AntimonyRecovery_from_Complex_Copper_Concentrates_through_Hydro-and_Electrometallurgical_Processes
 22. Ehsani, A., Yazıcı, E. Y., Deveci, H., "The effect of temperature on the electrowinning of copper", **Proceedings of 18th International Metallurgy & Materials Congress**, Turkey, 29 September-1 October 2016, (2016). https://www.researchgate.net/publication/309291893_The_Effect_of_Temperature_on_the_Electrowinning_of_Copper
 23. Moosavi Nezhad, S. M., Ordooni, A., "Antimony extraction from Sefidabeh ore using leaching in alkaline solution of caustic soda", **Proceedings of 16th Student Scientific Conference On Iranian Materials and Metallurgical Engineering**, Iran, 18-19 Nov 2019, (2019). (In Farsi). <https://civilica.com/doc/824123/>
 14. Awe, A., Sundkvist, J., Bolin, N., Sandstrom, A., "Process flowsheet development for recovering antimony from Sb-bearing copper concentrates", **Minerals Engineering**, Vol. 49, (2013), 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.026>
 15. Awe, A., Sandstrom, A., "Electrowinning of antimony from model sulphide alkaline solutions", **Hydrometallurgy**, Vol. 137, (2013), 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.04.006>
 16. Awe, A., Sandstrom, A., "Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution", **Minerals Engineering**, Vol. 23, No. 15, (2010), 1227-1236. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.018>
 17. Smincakova, E., Komorova, L., "Kinetic study of leaching stibnite in sodium hydroxide solution", **International Journal of Engineering: Annals of Faculty of Engineering Hunedoara**, Vol. 1, (2010), 183-187. <http://annals.fih.upt.ro/pdf-full/2009/ANNALS-2009-3-38.pdf>
 18. Mahlangu, T., Gudyanga, F. P., Simbi, D. J., "Reductive leaching of stibnite (Sb₂S₃) flotation concentrates using metallic iron in a hydrochloric acid medium II: Kinetics", **Hydrometallurgy**, Vol. 88, No. 1-4, (2007), 132-142. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.011>
 19. Moosavi Nezhad, S. M., "Investigation on effect of crystallization step in antimony recovery using hydrometallurgical method in alkaline sulphide solutions", **Journal of New Materials**, Vol. 10,



بررسی تأثیر استوانه چرخان و غلظت پلیمر بر ریخت‌شناسی نانوالیاف الکترورسی شده

TiO₂/PVPثریا میرمحمدصادقی^۱، محمدرضا واعظی^{۱*}، اصغر کاظم‌زاده^۲^۱ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران^۲ پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۲۴

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۲۵

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۲۹

کلیدواژه‌ها:

الکترورسی،

نانوالیاف TiO₂/PVP،

استوانه چرخان،

صفحه تخت ساکن،

ریخت‌شناسی

چکیده در این پژوهش، نانوالیاف الکترورسی شده TiO₂/PVP با استفاده از دو نوع جمع‌کننده صفحه تخت ساکن و استوانه چرخان تهیه شدند و اثر نوع جمع‌کننده و غلظت پلیمر PVP در محلول سُل TIP/PVP (۳، ۵ و ۷ درصد وزنی) بر ریخت‌شناسی نانوالیاف تهیه‌شده، به کمک تصاویر SEM و تعیین میانگین قطر نانوالیاف و انحراف معیار آن‌ها، بررسی شدند. سرعت چرخش استوانه برای همه نمونه‌های تهیه‌شده با آن ۵۰۰ دور در دقیقه بود، درحالی‌که دیگر شرایط الکترورسی اعم از ولتاژ، سرعت تزریق، فاصله نوک سوزن تا سطح جمع‌کننده و نوع سوزن برای هر جفت از نمونه‌های تهیه‌شده از هریک از محلول‌های سُل و دو نوع جمع‌کننده یکسان بود. میانگین قطر نانوالیاف TiO₂/PVP تولیدشده با استوانه چرخان و انحراف معیار آن از ۵۸ ± ۱۴۴ نانومتر (از سُل حاوی ۳ درصد وزنی PVP و تحت ولتاژ ۱۰ کیلوولت) به ۷۱ ± ۱۲۲ نانومتر (از سُل حاوی ۵ درصد وزنی PVP و تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت) کاهش نشان داد که به مراتب کمتر از نمونه‌های مشابه تولیدشده با صفحه تخت ساکن بودند. با افزایش غلظت پلیمر به ۷ درصد وزنی، میانگین قطر نانوالیاف TiO₂/PVP تولیدشده با استوانه چرخان و صفحه تخت ساکن به ترتیب ۱۳۵ ± ۲۹۲ و ۱۲۲ ± ۲۵۸ نانومتر به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پلیمر در محلول سُل TIP/PVP، باید سرعت چرخش استوانه جمع‌کننده را متناسب با آن افزایش داد تا بتوان نانوالیاف با قطر مورد نظر تولید کرد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.233515.1095>URL: http://www.jamt.ir/article_128380.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 59-69

Effects of Rotating Drum and Polymer Concentration on Morphology of Electrospun TiO₂/PVP NanofibersSorayya Mirmohammad Sadeghi¹, Mohammadreza Vaezi^{1*}, Asghar Kazemzadeh²¹ Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran² Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2020-06-13

Revised in revised form: 2020-07-15

Accepted: 2021-03-19

Abstract

In this research work, electrospun TiO₂/PVP nanofibers were prepared by using two different collectors, i.e., flat stationary plate and rotating drum. The effects of these collectors in conjunction with polymer concentration in TIP/PVP sol solutions (i.e., 3, 5, and 7 wt. %) were investigated on morphologies of the as-spun TiO₂/PVP composite nanofibers. SEM micrographs were used for determination of the average

*عهده دار مکاتبات

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

پیام نگار: m_r_vaezi@merc.ac.ir

Please cite this article as: Mirmohammad Sadeghi, S., Vaezi, M. R., Kazemzadeh, A., "Effects of rotating drum and polymer concentration on morphology of electrospun TiO₂/PVP nanofibers", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 59-69. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.233515.1095>).

Keywords:

Electrospinning,
TiO₂/PVP Nanofibers,
Rotating Drum,
Flat Stationary Plate,
Morphology

nanofiber diameters and their standard deviations (SDs). Rotating speed of the collecting drum was set at 500 rpm for all samples prepared by it, while other electrospinning parameters (i.e., applied voltage, flow rate, tip-to-collector distance, and needle gage) were the same for the counterpart samples prepared from each of sol solutions by two types of collectors, throughout the experiment. It was observed that TiO₂/PVP nanofibers electrospun by rotating drum have average diameters and SD of 144 ± 58 nm (from sol solution with 3 wt. % PVP at applied voltage of 10 kV) and 122 ± 71 nm (from sol solution with 5 wt. % PVP at applied voltage of 15 kV). These magnitudes were pretty much lower than the average diameters of TiO₂/PVP nanofiber prepared by a flat stationary plate. The average diameters of TiO₂/PVP nanofiber prepared by flat stationary plate and rotating drum were 258 ± 122 and 292 ± 135 nm, respectively when polymer concentration in TIP/PVP sol solution increased to 7 wt. %. It is clearly shown that by increasing polymer concentration in electrospinning solution, the average diameter of the electrospun TiO₂/PVP nanofibers increased, afterward. Therefore, rotational speed of collecting drum should be increased rationally if there is a need for preparation of finer electrospun nanofibers.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.233515.1095>

URL: http://www.jamt.ir/article_128380.html

۱- مقدمه

الکتروریسی به عنوان روشی برای ساخت غشاها و لایه های بی بافت از نانوالیاف شناخته می شود و به کار می رود. این ساختار، به واسطه نشست تصادفی نانوالیاف بر سطح جمع کننده ای ایجاد می شود که معمولاً از نوع جمع کننده رسانای جامد به صورت ساکن است [۱].

جمع کننده های رسانای جامد متحرک از جمله ابزارهای معرفی شده برای به دست آوردن نانوالیاف با ساختار منظم محسوب می شوند [۴-۲] که برای تولید نانوالیاف هم جوار و یا لایه های ضخیم نانوالیاف به کار می روند. ضخامت لایه بی بافت حاصل از نانوالیاف الکتروریسی شده در بیشترین حالت به ۱ میلی متر می رسد [۵].

الکتروریسی بر روی یک استوانه چرخان از جمله روش های متداول برای افزایش بازده جمع آوری نانوالیاف است که در عین حال، نوع نشست نانوالیاف را نیز کنترل می کند و با هم جواری نانوالیاف، ساختار ایجاد می کند [۶]. این ساختار می تواند بر کارکرد لایه الکتروریسی شده اثر بگذارد؛ به عنوان مثال، نتایج یک تحقیق نشان داده است که در نانوذراتورهای پیژوالکتریکی (PENG) به دلیل افزایش سطح سایشی میان الیاف الکتروریسی شده هم جوار در لایه فعال آن، خروجی الکتریکی بیشتر از حالتی بوده است که الیاف لایه فعال آن دارای ساختار تصادفی بوده اند [۷].

سرلک و همکاران [۸] نشان دادند که غلظت پلیمر مهم ترین پارامتر در تعیین قطر الیاف محسوب می شود. از سوی دیگر، با تنظیم قطر نانوالیاف می توان تخلخل و اندازه حفرات غشای حاصل را تنظیم کرد [۹].

آیا در این باره می توان گفت که قطر نانوالیاف؛ به عنوان مهم ترین عامل تأثیرگذار بر ریخت شناسی لایه ها و غشاها حاصل از الکتروریسی؛ می تواند متأثر از نوع جمع کننده نیز

باشد؟ سبزو و همکاران [۲] مشاهده کردند که برای محلول پلیمری حاوی نانوذرات مغناطیسی، با تغییر سطح جمع کننده از صفحه ساکن به استوانه چرخان، قطر نانوالیاف الکتروریسی شده افزایش یافته است. در یک تحقیق دیگر، نانوالیاف TiO₂/PVP با به کارگیری استوانه چرخان با سرعت ثابت ۴۰۰ دور در دقیقه و سرعت های تزریق ۱ تا ۲/۵ میلی لیتر در ساعت، تهیه شدند که افزایش سرعت تزریق محلول سُل، باعث افزایش قطر نانوالیاف شد [۱۰].

از این رو، برای بررسی اثر استفاده از استوانه چرخان بر ریخت شناسی نانوالیاف الکتروریسی شده TiO₂/PVP، به نتایج کارآزمایی و مقایسه آن ها نیازمندیم. ما در مطالعات پیشین، تأثیر پارامترهای پتانسیل اعمال شده، غلظت پیش ماده تیتانیم ایزوپروپوکسید (TIP) [۱۱] و غلظت پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و سرعت تزریق [۱۲] را بر قطر نانوالیاف الکتروریسی شده TiO₂/PVP برای صفحه جمع کننده ساکن بررسی کردیم. در این مطالعه، نانوالیاف TiO₂/PVP با استفاده از استوانه چرخان، الکتروریسی شده اند و ریخت شناسی آن ها (با تعیین میانگین قطر نانوالیاف و انحراف معیار آن)، با نتایج آزمایش های مربوط به صفحه ساکن، مقایسه و بحث شده است. برای این منظور، نمونه هایی با جمع کننده استوانه چرخان و صفحه ساکن، در شرایط الکتروریسی یکسان، تهیه و باهم مقایسه شده اند تا اثر نوع جمع کننده بر روی قطر نانوالیاف هر جفت نمونه تهیه شده از هر یک از محلول های سُل به دست آید تا افزون بر حفظ ریخت شناسی نانوالیاف، بتوان به کیفیت و خصوصیات مطلوب آن ها نیز اشراف یافت.

۲- روش الکتروریسی و مزایای آن

الکتروریسی یک روش آسان و در دسترس برای تولید الیاف بسیار نازک است. در اثر گسترش روش های این فناوری

۲-۱- اصول حاکم بر روش الکتروریسی

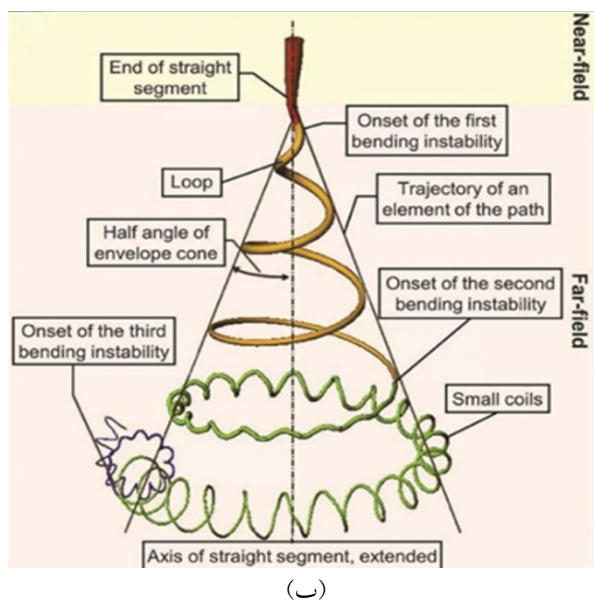
الکتروریسی نوعی فرایند «الکتروهیدرودینامیک» است که طی آن، یک قطرک مایع، دارای بار الکتریکی می‌شود و در اثر میدان الکتروستاتیکی، جریان سریع مایع (جت) تولید می‌کند که باعث کشیدگی و طول شدن آن و تبدیل شدن به لیف (الیاف) می‌شود. اجزای دستگاهی تشکیل‌دهنده این روش عبارت‌اند از منبع تولید پتانسیل بالا، پمپ تزریق، جزء ریسنده (معمولاً یک سوزن تزریق زیرجلدی که سر آن بریده و سمباده زده شده است) و یک صفحه رسانا برای جمع کردن الیاف (شکل ۱ الف)).

هنگام الکتروریسی، محلول به صورت قطرک‌هایی در سر سوزن جمع می‌شود که به کشش سطحی محلول بستگی دارد. پس از الکتریسته‌دار شدن، نیروی دافعه بین این بارهای الکتریکی همانم در سطح قطرک، باعث تغییر شکل آن به صورت مخروط می‌شود (مخروط تیلور) که از رأس این مخروط، جریان سریع مایع شکل می‌گیرد که دارای بار الکتریکی است.

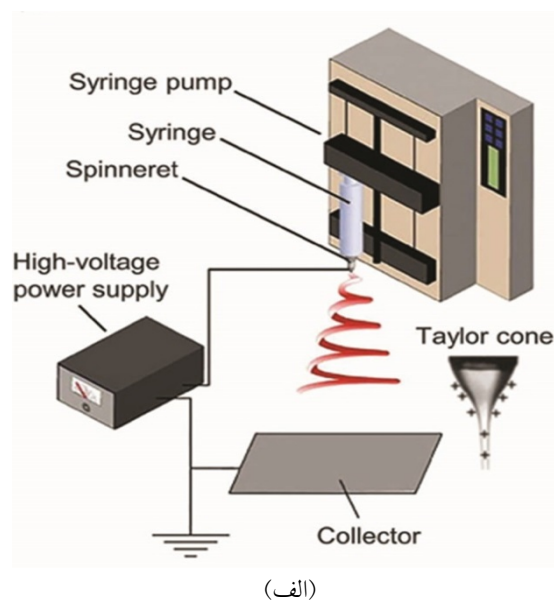
این جریان سریع مایع در ابتدا به خط مستقیم حرکت می‌کند، ولی در نهایت، دچار حرکت‌های پیچشی شدید می‌شود. لیف در اثر کشیده شدن به دلیل ناپایداری‌های خمشی، باریک‌تر شده (شکل ۱ ب)) و سپس جامد می‌شود. الیاف جامدشده بر روی صفحه جمع‌کننده - متصل به زمین، تجمع می‌یابند.

و مهندسی نانوالیاف الکتروریسی‌شده، پیشرفت‌های فراوانی در تهیه و کاربرد نانوالیاف، حاصل شده است که گستره وسیعی از افزارها از غشاهای پالاینده [۹ و ۵]، حامل‌های کاتالیستی [۱۳]، اجزاء ذخیره‌سازی/ تبدیل/ برداشت انرژی [۷، ۱۰ و ۱۴]، داربست‌های زیست‌پزشکی [۱۵ و ۱۶] و پوشش‌های زخم [۱۷] تا افزارهای الکتریکی [۱۸] و نوری [۱۹] را دربر می‌گیرد.

به‌طورکلی، روش الکتروریسی تولید الیاف پیوسته‌ای را امکان‌پذیر می‌سازد که قطر آن‌ها در گستره چند ده نانومتر تا چندین میکرومتر است [۲۰]. به الیاف الکتروریسی‌شده‌ای که قطر آن‌ها کمتر از ۵۰۰ نانومتر باشد، نانوالیاف اطلاق می‌شود. از ابتدای دهه ۱۹۹۰ میلادی، چندین گروه پژوهشی این فناوری را موردتوجه و بررسی مجدد قرار دادند [۲۵-۲۱]. آن‌ها نشان دادند که محلول‌های مختلف پلیمری را می‌توان با این فناوری به نانوالیاف تبدیل کرد و عنوان «الکتروریسی» برای این روش عمومیت یافت. در نهایت، این روش برای تولید الیاف پیوسته و طولی با قطرهایی در محدوده نانو تثبیت شد. از ابتدای قرن حاضر، توانایی‌های روش الکتروریسی با تولید نانوالیاف کامپوزیتی و سرامیکی، گسترش یافته است [۲۸-۲۶]. نانوالیاف الکتروریسی‌شده که مهندسی شده‌اند، ترکیبات ویژه و ساختارهای نوآورانه‌ای پدید می‌آورند که آن‌ها را برای کاربردهای پیشرفته‌تر مهیا می‌کند.



(ب)



(الف)

شکل ۱. الف) اجزای سامانه الکتروریسی [۲۹] و ب) طرحی از مسیر حرکت و تحول جریان سریع مایع در میدان الکتروستاتیکی [۳۰]

با استفاده از پمپ تزریق، محلول با سرعت ثابت به سوزن تزریق می‌شود. ایجاد اختلاف پتانسیل بین نوک سوزن و صفحه جمع‌کننده، باعث می‌شود تا بارهای مثبت و منفی در محلول از هم جدا شوند و بارهای الکتریکی همنام با بار الکتریکی سوزن، به سطح قطره‌ی تشکیل‌شده منتقل شوند و بار الکتریکی تجمع یابد. با افزایش اختلاف پتانسیل، بار الکتریکی بیشتری بر سطح قطرک جمع می‌شود، به‌طوری‌که چگالی بار سطحی بر سطح قطرک افزایش می‌یابد. درمقابل، کشش سطحی قطرک تمایل دارد که با کاهش انرژی آزاد سطحی، شکل آن را کروی نگه دارد، ولی دافعه الکتروستاتیکی ناشی از تجمع بارهای الکتریکی بر سطح قطرک، تمایل دارد شکل قطره را تغییر دهد؛ بنابراین قطره به شکلی درمی‌آید که مجموع نیروی دافعه الکتروستاتیکی و انرژی آزاد سطحی آن، کمینه باشد [۲۹].

در فرایند الکتروریسی، ولتاژ بحرانی برای تشکیل مخروط بر سر نوک سوزن، به خواص محلول بستگی دارد. هنگامی که از یک محلول گرانو استفاده می‌شود، ولتاژ بحرانی اعمال‌شده، باید نیروی دافعه‌ای ایجاد کند که بتواند بر مجموع کشش سطحی محلول و نیروی ویسکوالاستیک آن غلبه کند. شکل مخروطی قطرک، مادامی که مقدار محلول لازم به آن تزریق شود تا جانشین مایع جهش‌یافته شود، محفوظ باقی می‌ماند. جریان سریع مایع باردار از رأس مخروط خارج می‌شود که می‌تواند در جهت میدان شتاب بگیرد و کشیده شود تا به صفحه جمع‌کننده برسد.

خواص ویسکوالاستیک مایع باید قادر باشد بر ناپایداری رایلی غلبه کند، در غیر این صورت این ناپایداری، باعث گسستگی جریان شتاب‌دار مایع به قطرک‌هایی می‌شود [۳۰]. حرکت بارهای الکتریکی سطحی به همراه جریان شتاب‌دار مایع ایجاد جریان الکتریکی در آن می‌کند. سرعت جریان شتاب‌دار مایع در انتهای مرحله خطی خود، در حدود ۱ تا ۱۵ متر بر ثانیه محاسبه شده است. بخش مستقیم جریان شتاب‌دار مایع در حدود ۳۰ میلی‌متر است که با کاهش ولتاژ، مقدار آن کاهش می‌یابد. طی شتاب‌گرفتن جریان شتاب‌دار مایع در خط مستقیم، کشش سطحی و نیروی ویسکوالاستیک محلول تمایل دارد تا مانع از حرکت رو به جلوی آن شود [۳۱]؛ بنابراین شتاب حرکت به‌مرور کاهش می‌یابد و در

مرحله‌ای، این شتاب به صفر می‌رسد یا ثابت می‌ماند. هر تغییر کوچکی می‌تواند حرکت رو به جلوی جریان شتاب‌دار مایع را مخدوش کند [۳۲]. به این ترتیب، ناپایداری به سرعت ظاهر می‌شود که ناشی از دافعه الکتروستاتیکی بارهای الکتریکی سطحی جریان سریع مایع است، که رژیم میدان- دور را پدید می‌آورد. سه نوع ناپایداری می‌تواند در ناحیه میدان- دور، بر جریان سریع مایع دارای بار الکتریکی، اثر بگذارد [۲۵-۲۲] (شکل ۱ ب)) که عبارت‌اند از:

۱- ناپایداری رایلی: باعث گسستگی جریان سریع مایع به قطرک‌ها می‌شود که با اعمال میدان الکتریکی قوی، می‌توان آن را کاهش داد.

۲- تقارن محوری که همانند مورد اول بوده با این تفاوت که در میدان الکتریکی قوی‌تر از مورد قبلی، اتفاق می‌افتد.

۳- ناپایداری خمشی که ناشی از تقارن غیر محوری است که به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین بارهای سطحی جریان شتاب‌دار مایع در یک میدان الکتریکی قوی پدید می‌آید [۳۱].

برهم‌کنش بارهای محصور در جریان سریع مایع و نیروی میدان الکتریکی خارجی، باعث ایجاد این سه نوع ناپایداری می‌شود که با تنظیم شرایط فیزیکی- شیمیایی محلول و پارامترهای الکتروریسی کنترل می‌شوند.

طی ناپایداری خمشی، در مدت زمان ۰/۰۵ ثانیه یا کمتر، طول جریان سریع مایع می‌تواند تا ۱۰۰۰۰ بار افزایش یابد. در نتیجه، قطر جریان سریع مایع تا چندین مرتبه کاهش می‌یابد که به تشکیل الیافی با قطرهای زیر میکرون و حتی نانومتر منجر می‌شود [۳۳]؛ بنابراین اگر جریان سریع مایع قبل از مرحله ناپایداری خمشی، جامد شود، قطر آن دیگر طی این فرایند کاهش نمی‌یابد. تبخیر حلال، باعث کاهش حجم و تغییر پارامترهای ویسکوالاستیک جریان سریع مایع، در طول مسیر حرکت آن می‌شود که مانع از کشیدگی هرچه بیشتر آن می‌گردد؛ بنابراین حلقه‌های کوچک‌تری در مسیر حرکت جریان سریع مایع شکل می‌گیرد. به دلیل حرکت خمشی جریان سریع مایع، بخش اعظم ازدیاد طول آن به‌واسطه ایجاد این حلقه‌ها است (شکل ۱ ب)).

الیاف با جامد شدن جریان سریع مایع در مرحله طویل

شدن، تشکیل می‌شوند که یا از طریق تبخیر حلال یا سرد شدن مذاب است. وقتی جامد شدن الیاف به‌کندی صورت گیرد، طولی شدن آن‌ها می‌تواند در مدت زمان بیشتری ادامه یابد که به تشکیل الیافی با قطر کمتر منجر می‌شود. مشاهده شده که بزرگی قطر لیف جامدشده در اثر کشیدگی و تبخیر حلال، در حدود $10^3 \times 1/3$ برابر از قطر اولیه جریان سریع مایع، کمتر شده است [۲۳]. پس از جامد شدن، بارهای الکتریکی همچنان بر سطح لیف خشک‌شده محبوس هستند، اما تمام آن ناپایداری‌ها متوقف می‌شود.

آخرین مرحله فرایند الکتروریسی، نشان دادن الیاف بر روی صفحه جمع‌کننده دارای اتصال به زمین است. شکل الیاف، تابع ناپایداری خمشی‌ای است که طی آن مرحله، روی صفحه جمع‌کننده می‌نشینند. الیاف را می‌توان طی مرحله اولیه تشکیل حلقه که شامل ناپایداری مرحله اول است، جمع‌آوری کرد که به‌صورت لایه‌ای بی‌بافت بر سطح جمع‌کننده ساکن یا متحرک جمع می‌شوند. اگرچه الیاف را می‌توان در مرحله تشکیل ماریپج در ناپایداری‌های ناحیه دوم و سوم که الگوی پیچیده‌ای به خود می‌گیرند نیز، جمع‌آوری کرد که الیافی به شکل مستقیم، موج‌دار یا با ماریپج‌های متعدد حاصل می‌شوند. پس از نشستن الیاف بر جمع‌کننده، قسمت اعظم بارها از طریق اتصال به زمین، به‌سرعت تخلیه می‌شوند؛ اما به دلیل رسانایی کم مواد تشکیل‌دهنده الیاف، بارهای سطحی روی نانوالیاف باقی می‌مانند [۳۴]. بارهای باقی‌مانده بر روی نانوالیاف تمایل دارند تا بارهای الکتریکی همنام با خود را در جریان سریع مایع، دفع کنند؛ بنابراین ضخامت لایه نفاخته از الیاف الکتروریسی‌شده، در بیشترین حالت به ۱ میلی‌متر می‌رسد [۵].

شدن، تشکیل می‌شوند که یا از طریق تبخیر حلال یا سرد شدن مذاب است. وقتی جامد شدن الیاف به‌کندی صورت گیرد، طولی شدن آن‌ها می‌تواند در مدت زمان بیشتری ادامه یابد که به تشکیل الیافی با قطر کمتر منجر می‌شود. مشاهده شده که بزرگی قطر لیف جامدشده در اثر کشیدگی و تبخیر حلال، در حدود $10^3 \times 1/3$ برابر از قطر اولیه جریان سریع مایع، کمتر شده است [۲۳]. پس از جامد شدن، بارهای الکتریکی همچنان بر سطح لیف خشک‌شده محبوس هستند، اما تمام آن ناپایداری‌ها متوقف می‌شود.

آخرین مرحله فرایند الکتروریسی، نشان دادن الیاف بر روی صفحه جمع‌کننده دارای اتصال به زمین است. شکل الیاف، تابع ناپایداری خمشی‌ای است که طی آن مرحله، روی صفحه جمع‌کننده می‌نشینند. الیاف را می‌توان طی مرحله اولیه تشکیل حلقه که شامل ناپایداری مرحله اول است، جمع‌آوری کرد که به‌صورت لایه‌ای بی‌بافت بر سطح جمع‌کننده ساکن یا متحرک جمع می‌شوند. اگرچه الیاف را می‌توان در مرحله تشکیل ماریپج در ناپایداری‌های ناحیه دوم و سوم که الگوی پیچیده‌ای به خود می‌گیرند نیز، جمع‌آوری کرد که الیافی به شکل مستقیم، موج‌دار یا با ماریپج‌های متعدد حاصل می‌شوند. پس از نشستن الیاف بر جمع‌کننده، قسمت اعظم بارها از طریق اتصال به زمین، به‌سرعت تخلیه می‌شوند؛ اما به دلیل رسانایی کم مواد تشکیل‌دهنده الیاف، بارهای سطحی روی نانوالیاف باقی می‌مانند [۳۴]. بارهای باقی‌مانده بر روی نانوالیاف تمایل دارند تا بارهای الکتریکی همنام با خود را در جریان سریع مایع، دفع کنند؛ بنابراین ضخامت لایه نفاخته از الیاف الکتروریسی‌شده، در بیشترین حالت به ۱ میلی‌متر می‌رسد [۵].

تشکیل الیاف الکتروریسی‌شده و کنترل قطر آن‌ها، توسط پارامترهایی از قبیل ولتاژ اعمال‌شده، فاصله بین نوک سوزن تا سطح جمع‌کننده، غلظت محلول و سرعت تزریق آن، انجام می‌شود. به‌طورکلی، تداخل پارامترهای مؤثر در فرایند الکتروریسی باعث کنترل شکل و قطر نانوالیاف می‌شود. درنتیجه، باید تمام پارامترها را بهینه کرد تا بتوان فرایند الکتروریسی را کنترل کرد.

طی روش الکتروریسی، فاصله بین نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده، تعیین‌کننده مرحله‌ای است که الیاف بر روی

۳- روش تحقیق

۳-۱- مواد مصرفی

در این پژوهش از تیتانیم ایزوپروپوکسید (شرکت مرک^۱، ۹۸ درصد)، پلی وینیل پیرولیدون (شرکت سیگما^۲، جرم مولکولی برابر $360,000$ گرم بر مول)، ۲- پروپانول (شرکت مرک)، اتانول (شرکت مرک، ۱۰۰ درصد)، استیک اسید گلاسیال (شرکت مرک، ۹۹ درصد)، سرنگ پلی‌اتیلنی ۱۰ میلی‌لیتر و سوزن تزریقی G21 استفاده شده است.

۳-۲- تجهیزات

دستگاه الکتروریسی (I series، شرکت نانو ساختار آسیا، ایران)، دستگاه رئومتر (MCR-501، شرکت آنتون پار، اتریش) و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (VEGA II Tescan، جمهوری چک) مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۳- روش کار

محلول‌های سُل، مطابق روش ارائه‌شده در مقالات قبلی [۱۱ و ۱۲] تهیه شدند. به‌طور خلاصه، برای تهیه محلول‌های سُل، از مقادیر ثابت پیش‌ماده تیتانیم ایزوپروپوکسید (۱ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ درصد حجمی در بوتانول) در محیط غیر آبی شامل حلال ۲- پروپانل (۷ میلی‌لیتر)، استیک اسید

¹ Merck

² Sigma

³ Scanning Electron Microscope

الکتروریسی بر روی ورق آلومینیومی و به مدت ۱ ساعت انجام شد. بقیه شرایط الکتروریسی برای نمونه‌های تهیه‌شده، به شرح جدول (۱) است. در این آزمایشات قطر سوزن نیز یکسان (G۲۱) انتخاب شد تا از کاهش یا افزایش قطر الیاف به دلیل تغییر قطر داخلی سوزن اجتناب شود.

جدول ۱. شرایط الکتروریسی نانوالیاف TiO_2/PVP برای صفحه

ساکن و استوانه چرخان با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه

کد نمونه	سرعت تزریق (میلی-لیتر بر ساعت)	فاصله (سانتی‌متر)	ولتاژ (کیلوولت)
3AC10	۰/۵	۱۰	۱۰
5AC15	۰/۸	۹	۱۵
7AC15	۰/۸	۹	۱۵
3A*	۰/۵	۱۲	۱۰
5A**	۰/۸	۱۲	۱۵
7A	۰/۸	۹	۱۵

(*) مرجع ۱۲ (**) مرجع ۱۱

۴- نتایج و بحث

کسب موفقیت در الکتروریسی محلول‌های پلیمری و تولید نانوالیافی با ساختار و شکل موردنظر، با کنترل مجموعه‌ای از پارامترهای مربوط به پلیمر، حلال، محلول پلیمری، پارامترهای فرایند و شرایط محیطی حاصل می‌شود. غلظت پلیمر، بر گرانروی و کشش سطحی محلول تأثیر می‌گذارد و هر دوی این عوامل، بر شکل و قطر الیاف حاصل، اثرگذارند. با افزایش غلظت محلول پلیمری، به دلیل افزایش درهم‌رفتگی زنجیره‌ای و گرانروی، الیاف یکنواخت تشکیل می‌شود. همچنین کاهش گرانروی و کشش سطحی محلول باعث تشکیل الیاف نازک‌تر می‌شود. مقادیر گرانروی محلول‌های سُل تهیه‌شده با درصدهای وزنی مختلف پلیمر PVP در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲. تغییرات گرانروی محلول‌های سُل TiO_2/PVP نسبت به

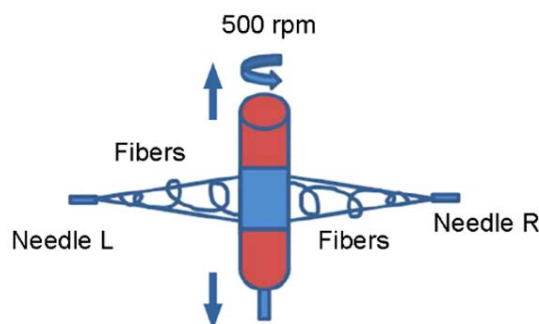
غلظت پلیمر [۱۲]

کد محلول سُل	3A	5A	7A
گرانروی (سانتی پواز)	۲۸/۱	۱۱۹/۵	۲۹۱/۱

گلاسیال (۴ میلی‌لیتر) و ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی پلیمر پلی‌وینیل - پیرولیدون (PVP) استفاده شد. سُل‌های تهیه‌شده به ترتیب 3A، 5A و 7A نام‌گذاری شدند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تهیه سُل‌ها، مقدار تیتانیم ایزوپروپوکسید (TIP) ثابت و درصد وزنی پلیمر تغییر می‌کند تا تأثیر هم‌زمان غلظت پلیمر و نوع سطح جمع‌کننده بر روی ریخت‌شناسی نانوالیاف بررسی شود. برای دست‌یافتن به الیاف بدون دانه، گرانروی محلول باید مناسب باشد که این امر در گرو استفاده از مقدار کافی پلیمر با وزن مولکولی مناسب است.

برای الکتروریسی از دستگاهی شامل سامانه‌ای با دو سوزن تزریق استفاده شد که به صورت افقی روبه‌روی یکدیگر تعبیه شده و هرکدام به یک سرنگ جداگانه پلی‌اتیلنی حاوی محلول سُل یکسان متصل بودند. یک استوانه چرخان با قطر ۵۰ میلی‌متر که سطح آن با ورق آلومینیومی پوشانده شده بود در ناحیه بین دو سوزن و به فاصله مساوی ۱۰ سانتی‌متر از هر یک، قرار داشت که به‌عنوان جمع‌کننده نانوالیاف به‌کار می‌رفت. طرحواره این سامانه الکتروریسی در شکل (۲) نشان داده شده است.



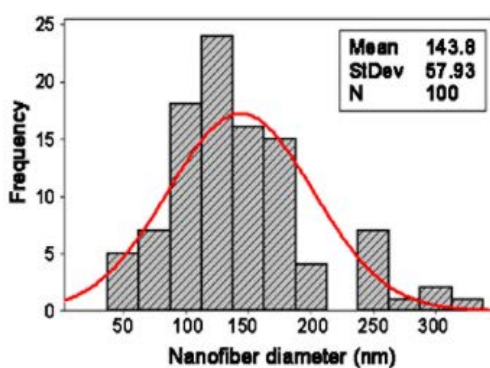
شکل ۲. طرحواره سامانه الکتروریسی هم‌زمان با دو سوزن یکسان و مقابل هم بر روی استوانه چرخان

این مجموعه، درون یک محفظه عایق قرار داشت. سرعت چرخش این استوانه قابل تنظیم بود که در این آزمایش از سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. برای جلوگیری از تجمع منطقه‌ای نانوالیاف بر سطح استوانه چرخان، پایه نگهدارنده آن دارای تنظیمات برای اعمال یک حرکت رفت و برگشتی خطی در جهت افقی در امتداد محور استوانه بود که برای هر آزمایش، به مقدار ۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه تنظیم شد.

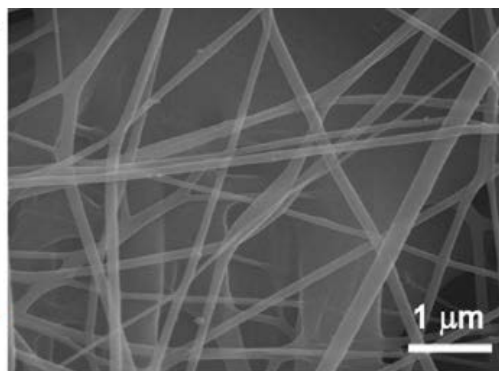
ماتریس پلیمری تشکیل می‌شود و نانوالیاف متشکل از فاز معدنی - پلیمری به‌دست می‌آید [۱۱].

برای بررسی ریخت‌شناسی نانوالیاف TiO_2/PVP از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد و سطح نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش، با لایه‌ای از طلا پوشش داده شد. قطر نانوالیاف به کمک نرم‌افزار ImageJ تعیین گردید و میانگین قطر نانوالیاف با ۱۰۰ بار اندازه‌گیری در هر تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محاسبه شد. با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده و به‌کمک نرم‌افزار Minitab، منحنی توزیع قطر نانوالیاف برای هر نمونه رسم گردید.

در شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترونی‌شده TiO_2/PVP مربوط به نمونه 3AC10 بر ورق آلومینیومی مستقر بر استوانه چرخان با سرعت چرخش ۵۰۰ دور در دقیقه و نیز منحنی توزیع قطر نانوالیاف نشان داده شده است.



(ب)



(الف)

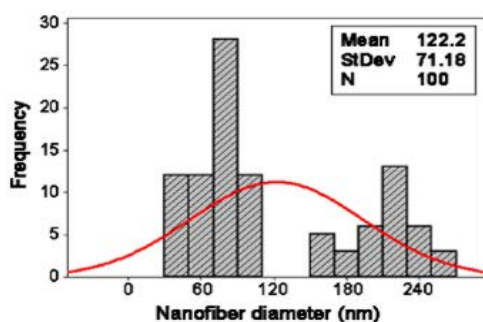
شکل ۳. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترونی‌شده TiO_2/PVP مربوط به نمونه 3AC10 بر صفحه آلومینیومی تحت ولتاژ ۱۰ کیلوولت، سرعت تزریق ۰/۵ میلی‌لیتر در ساعت، فاصله ۱۰ سانتی‌متر و سرعت چرخش ۵۰۰ دور در دقیقه، (ب) منحنی توزیع قطر نانوالیاف الکترونی‌شده TiO_2/PVP

ساختار نانوالیاف الکترونی‌شده TiO_2/PVP برای صفحه تخت ساکن، به‌دلیل پایین بودن ولتاژ (۱۰ کیلوولت) و کم بودن گرانیروی محلول سُل 3A، به شکل لوله ناقص مشاهده شد [۱۲]؛ درحالی‌که برای نانوالیاف تولیدشده با استوانه چرخان، ساختار الیاف، منسجم بوده و بندرت ساختار دوکی شکل دیده می‌شود که به‌واسطه پایین‌بودن گرانیروی محلول الکترونی‌سی 3A است. با کاهش غلظت محلول و در نتیجه، کاهش گرانیوی آن، میزان تحرک‌پذیری زنجیره‌های

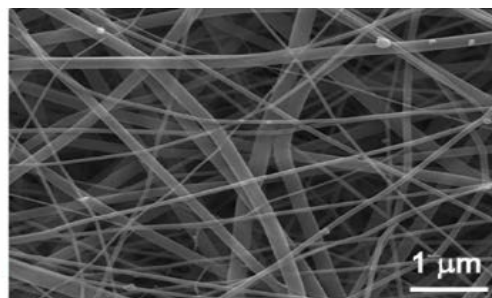
همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، میانگین قطر نانوالیاف TiO_2/PVP به همراه انحراف معیار آن در نمونه 3AC10، 144 ± 58 نانومتر به‌دست آمده است که در مقایسه با میانگین قطر نانوالیاف تولیدشده نمونه مشابه با صفحه تخت ساکن [۱۲] به مقدار 171 ± 44 نانومتر (جدول ۳)، کاهش در مقدار قطر نانوالیاف الکترونی‌شده TiO_2/PVP برای استوانه چرخان مشاهده می‌شود که آن را می‌توان به اثر کشندگی مضاعف حرکت چرخشی استوانه نسبت داد [۷].

پلیمری بیشتر شده و محلول پلیمری دچار کشش بیشتری می-شود [۳۷]؛ از این رو، میزان انحراف معیار قطر نانوالیاف الکتروریسی شده TiO_2/PVP با استوانه چرخان، بیشتر می-شود که آن را می-توان به غیریکنواختی در قطر نانوالیاف منتسب کرد. این امر ناشی از حرکت دورانی استوانه جمع کننده است که کشیدگی و حرکت مارپیچی مضاعف بر نانوالیاف ایجاد می-کند و چون غلظت محلول و گرانیروی آن پایین است، خود را به صورت غیریکنواختی بیشتر در قطر نانوالیاف نشان می-دهد [۴].

در شکل (۴)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکتروریسی شده نمونه 5AC15 بر صفحه آلومینیومی مستقر بر استوانه چرخان (با سرعت چرخش ۵۰۰ دور در دقیقه و ولتاژ ۱۵ کیلوولت) و نیز منحنی توزیع قطر این نانوالیاف، نشان داده شده است. همان طور که در این شکل



(ب)



(الف)

شکل ۴. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکتروریسی شده نمونه 5AC15 بر صفحه آلومینیومی، تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت، سرعت تزریق ۰/۸ میلی لیتر در ساعت، فاصله ۱۰ سانتی متر و سرعت چرخش ۵۰۰ دور در دقیقه، (ب) منحنی توزیع قطر نانوالیاف الکتروریسی- شده TiO_2/PVP

آزمایش، الیاف باریک تری تولید می-کند. بنابراین برای این نوع از الکتروریسی بر استوانه چرخان، دومین پارامتر مؤثر بر اندازه قطر نانوالیاف، سرعت چرخش استوانه است [۴]. همچنین، مقدار انحراف معیار نانوالیاف TiO_2/PVP تولیدشده با استوانه چرخان، کمتر از الیاف مشابه تولیدشده با صفحه تخت ساکن است.

به عبارت دیگر وجود الیاف با قطر کم در میان الیاف با قطر بیشتر، باعث همگن شدن اندازه حفره ها در غشای تولیدشده می-شود [۳۸]. مقادیر متوسط قطر نانوالیاف TiO_2/PVP تولیدشده، برای مقایسه بهتر در جدول (۳) ارائه شده است.

مقایسه دو نمونه نانوالیاف 3A و 5A نشان می-دهد که ولتاژ، غلظت پلیمر و سرعت تزریق برای نمونه 5A افزایش یافته است که تأثیر افزایش این سه پارامتر به افزایش قطر نانوالیاف 5A منجر شده است. برای صفحه تخت ساکن، پارامتر اصلی که بیشترین تأثیر را بر قطر نانوالیاف دارد، غلظت محلول (غلظت پلیمر) است و ولتاژ و سرعت تزریق به ترتیب، دومین و سومین پارامتر محسوب می-شوند [۴].

استفاده از استوانه چرخان برای محلول شل (5A) نیز به تولید نانوالیاف نازک تری منجر شده است (نمونه 5AC15 در شکل ۴ (الف)). این امر ناشی از حرکت دورانی استوانه جمع کننده است که در شرایط یکسان

مستقر بر استوانه چرخان، تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت و سرعت تزریق ۰/۸ میلی لیتر در ساعت را نشان می دهد.

در این شکل، میانگین قطر نانوالیاف TiO_2/PVP برای نمونه 7AC15 به همراه انحراف معیار آن، 293 ± 135 نانومتر به دست آمده است که در مقایسه با میانگین قطر نانوالیاف به-دست آمده با صفحه تخت ساکن؛ 258 ± 122 نانومتر؛ (جدول ۳) مشاهده می شود که الیاف تولیدشده با استوانه چرخان، هم متوسط قطر بیشتری دارند و هم انحراف معیار بزرگ تری نشان می دهند. یک دلیل می تواند سرعت تزریق بیشتر باشد. نتایج نشان داده است که افزایش سرعت تزریق، باعث افزایش قطر نانوالیاف می شود زیرا ضمن بزرگ تر شدن قطرکها، چگالی بار الکتریکی بر سطح آنها کاهش می یابد [۳۹]. ازطرف دیگر افزایش غلظت پلیمر مستقل از نوع سطح جمع کننده، به عنوان مهم ترین عامل در افزایش قطر نانوالیاف معرفی شده است [۴] که در این پژوهش، افزایش قطر متوسط نانوالیاف تولیدشده از سل های 3A، 5A و 7A برای هر دو نوع جمع کننده، در جدول (۳) قابل مشاهده است.

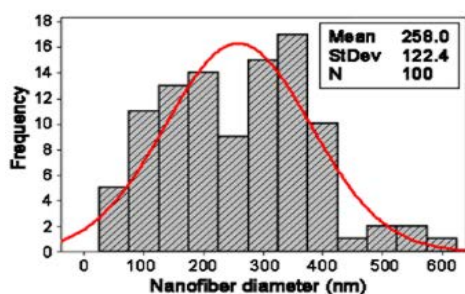
جدول ۳. متوسط قطر نانوالیاف TiO_2/PVP جمع شده بر صفحه ساکن و استوانه چرخان برای سل های با غلظت های ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی (PVP)

کدمحلول سل	ولتاژ (کیلوولت)	میانگین قطر نانوالیاف (برحسب نانومتر) $\pm$ انحراف معیار	
		استوانه چرخان	صفحه ساکن
3A	۱۰	144 ± 58	$171 \pm 44^*$
5A	۱۵	122 ± 71	$191 \pm 85^{**}$
7A	۱۵	292 ± 135	258 ± 122

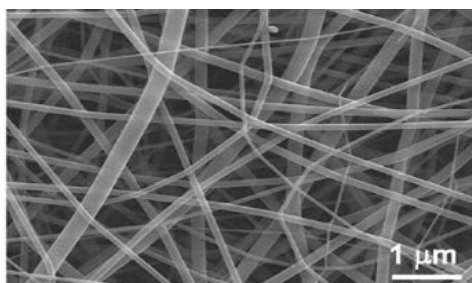
(*) مرجع ۱۲ (**) مرجع ۱۱

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترورسی شده سل 7A بر روی ورق آلومینیومی مستقر بر صفحه تخت ساکن، تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت و سرعت تزریق ۰/۸ میلی لیتر در ساعت را نشان می دهد.

شکل (۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترورسی شده سل 7A بر روی ورق آلومینیومی

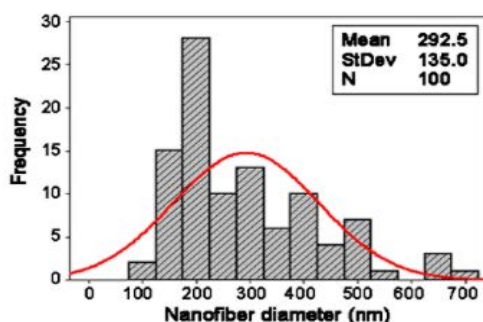


(ب)

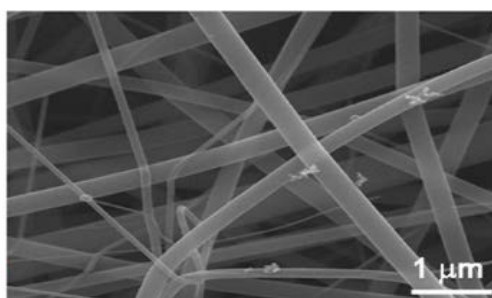


(الف)

شکل ۵. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترورسی شده نمونه 7A بر ورق آلومینیومی بر صفحه تخت ساکن تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت و سرعت تزریق ۰/۸ میلی لیتر در ساعت، (ب) منحنی توزیع قطر نانوالیاف الکترورسی شده TiO_2/PVP



(ب)



(الف)

شکل ۶. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکترورسی شده نمونه 7AC15 بر ورق آلومینیومی مستقر بر استوانه چرخان تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت و سرعت تزریق ۰/۸ میلی لیتر در ساعت، (ب) منحنی توزیع قطر نانوالیاف الکترورسی شده TiO_2/PVP

1. Lavielle, N., Hebraud, A., Schlatter, G., Thöny-Meyer, L., Rossi, R. M., Popa, A. -M., "Simultaneous electrospinning and electrospraying: A straightforward approach for fabricating hierarchically structured composite membranes", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, No. 20, (2013), 10090-10097. <https://doi.org/10.1021/am402676m>
2. Sabzroo, N., Rohani Bastami, T., Karimi, M., Heidari, T., "Optimization of electrospinning conditions for magnetic poly (acrylonitrile- co- acrylic acid) nanofibers", *Journal of Nanostructures*, Vol. 9, No. 2, (2019), 301-315. https://jns.kashanu.ac.ir/article_88811_07646726d890973ed0474d837f648ac3.pdf
3. Alfaro De Pra, M. A., Ribeiro-do-Valle, R. M., Maraschin, M., Veleirinho, B., "Effect of collector design on the morphological properties of polycaprolactone electrospun fibers", *Materials Letters*, Vol. 193, No. 1, (2017), 154-157. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.102>
4. Yıldız Çavdar, F., Uğuz, A., "Comparative study of electrospinning process for two different collectors: the effect of the collecting method on the nanofiber diameters", *Mechanical Engineering Journal*, Vol. 6, No. 1, (2019), 18-00298. <https://doi.org/10.1299/mej.18-00298>
5. Filatov, Y., Budyka, A., Kirichenko, V., *Electrospinning of Micro-and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes*, Begell House Publishers, USA, (2007). <http://www.begellhouse.com/books>
6. Katta, P., Alessandro, M., Ramsier, R. D., Chase, G. G., "Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector", *Nano Letter*, Vol. 4, No. 11, (2004), 2215-2218. <https://doi.org/10.1021/nl0486158>
7. Zaarour, B., Zhu, L., Huang, C., Jin, X., "Enhanced piezoelectric properties of randomly oriented and aligned electrospun PVDF fibers by regulating the surface morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, No. 6, (2019), 47049. <https://doi.org/10.1002/app.47049>
8. Sarlak, N., Nejad, M. A. F., Shakheshi, S., Shabani, K. "Effects of electrospinning parameters on titanium dioxide nanofibers diameter and morphology: An investigation by Box-Wilson central composite design (CCD)", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, (2012), 410-416. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.087>
9. Farhang Dehghan, S., Maddah, B., Golbabeai, F., "The development of nanofibrous media filter containing nanoparticles for removing particles from air stream", *Iranian Journal of Health and Environment*. Vol. 8, No. 4, (2016), 509-524. (In Farsi). <http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-5511-en.html>
10. Mali, S. S., Shim, C. S., Kim, H., Patil, J. V., Ahn, D. H., Patil, P. S., Hong, C. K., "Evaluation of various diameters of titanium oxide nanofibers for efficient dye sensitized solar cells synthesized by electrospinning technique: A systematic study and their application", *Electrochimica Acta*, Vol. 166, (2015), 356-366. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.113>
11. Mirmohammad Sadeghi, S., Vaezi, M., Kazemzadeh, A., Jamjah, R., "Morphology enhancement of TiO₂/PVP composite nanofibers based on solution viscosity and processing parameters of electrospinning method", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 135, No. 23, (2018), 46337. <https://doi.org/10.1002/app.46337>
12. Mirmohammad Sadeghi, S., Vaezi, M., Kazemzadeh, A., Jamjah, R., "Effects of polymer concentration on rheological behavior of TiO₂/PVP sol solutions and morphology of electrospun nanofibers", *Proceedings of 1st International Conference on Rheology (ICOR 2019)*, Tehran, Iran, (17-18 Dec. 2019).
13. Im, J. S., Kim, M. I., Lee, Y. S., "Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation", *Materials Letters*, Vol. 62, No. 21-22, (2008), 3652-3655. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.019>
14. He, X., Yang, C. P., Zhang, G. L., Shi, D. W., Huang, Q. A., Xiao, H. B., Liu, Y., Xiong, R., "Supercapacitor of TiO₂ nanofibers by electrospinning and KOH treatment", *Materials & Design*, Vol. 160, No. 1, (2016), 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.025>
15. Tohidloo, M. H., Shafiei, S. S., Shiralipour, F., "Preparation and evaluation of polycaprolactone /amine functionalized carbon nanotube electrospun nanocomposite scaffold containing

هادی و همکاران [۴۰] مشاهده کردند که با افزایش

ولتاژ، ناپایداری‌های خمشی در جریان سریع محلول پلیمری افزایش می‌یابد و این امر از میزان موازی بودن نانوالیاف می‌کاهد که برای رفع این نقیصه، باید سرعت چرخش استوانه جمع‌کننده را افزایش داد. از طرف دیگر، افزایش سرعت چرخش استوانه، ضمن موازی‌کردن نانوالیاف باعث باریک‌تر شدن آنها می‌شود [۲].

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر نوع جمع‌کننده و غلظت پلیمر بر میانگین قطر نانوالیاف الکترورسی‌شده TiO₂/PVP و میزان انحراف معیار آنها بررسی شده است. در فرایند الکترورسی، از استوانه چرخان و صفحه تخت ساکن استفاده شد و نانوالیاف بر روی ورق آلومینیومی تولید شدند. سرعت چرخش استوانه ۵۰۰ دور در دقیقه بود. مشاهده شد که چرخش استوانه جمع‌کننده در مقایسه با صفحه تخت ساکن برای محلول سل با غلظت‌های پایین پلیمر (هرگاه دیگر پارامترها یکسان نگه داشته شوند)، موجب تولید نانوالیاف با قطر کمتر می‌شود. در غلظت‌های بالاتر پلیمر، نانوالیاف الکترورسی‌شده TiO₂/PVP با استوانه چرخان نسبت به نمونه‌های تولیدشده با صفحه تخت ساکن، قطر بیشتری داشتند که نتیجه‌گیری می‌شود با افزایش غلظت پلیمر، باید سرعت چرخش استوانه جمع‌کننده را افزایش داد تا بتوان الیاف باریک‌تری تولید کرد.

۶- سپاسگزاری

این پژوهش بخشی از پروژه دکتری نویسنده اول است که تحت کد پروژه ۷۸۱۳۹۲۰۵۴، در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است. همچنین از حمایت مالی شرکت مهندسی «دریا فن شیمی» در این پروژه قدردانی می‌شود. نانوالیاف الکترورسی‌شده TiO₂/PVP به‌وسیله دستگاه الکترورسی مستقر در آزمایشگاه پلاستیک پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه شده بود، که بدین وسیله تشکر می‌شود.

مراجع

- Society*, Vol. 125, No. 5, (2003), 1154-1155. <https://doi.org/10.1021/ja028983i>
28. Li, D., Wang, Y., Xia, Y., "Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays", *Nano Letters*, Vol. 3, No. 8, (2003), 1167-1171. <https://doi.org/10.1021/nl0344256>
 29. Xue, J., Xie, J., Liu, W., Xia, Y., "Electrospun nanofibers: New concepts, materials, and applications", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 50, No. 8, (2017), 1976-1987. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00218>
 30. Reneker, D. H., Fong, H., (Eds.), *Polymeric Nanofibers*, ACS Symposium Series, Washington, DC, USA, Vol. 918, (2006). <https://doi.org/10.1021/bk-2006-0918.ch001>
 31. Reneker, D. H., Yarin, A. L., "Electrospinning jets and polymer nanofibers", *Polymer*, Vol. 49, No. 10, (2008), 2387-2425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>
 32. He, J. -H., Wu, Y., Zuo, W. -W., "Critical length of straight jet in electrospinning", *Polymer*, Vol. 46, No. 26, (2005), 12637-12640. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.130>
 33. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge G. C., "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 8, (2001), 1149-1151. <https://doi.org/10.1063/1.1345798>
 34. Collins, G., Federici, J., Imura, Y., Catalani, L. H., "Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications", *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, No. 4, (2012), 044701. <https://doi.org/10.1063/1.3682464>
 35. Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C., Pisignano, D., "Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 298, No. 5, (2013), 504-520. <https://doi.org/10.1002/mame.201200290>
 36. Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., Doeuff, S., "The chemistry of the sol-gel process", *Solid State Ionics*, Vol. 32-33, Part 2, (1989), 633-638. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90338-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90338-X)
 37. Gu, S., Ren, J., Vancso, G., "Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers", *European Polymer Journal*, Vol. 41, No. 11, (2005), 2559-2568. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.008>
 38. Patra, S. N., Easteal, A. J., Bhattacharyya, D., "Parametric study of manufacturing poly(lactic) acid nanofibrous mat by electrospinning", *Journal of Material Science*, Vol. 44, No. 2, (2009), 647-654. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3050-y>
 39. Someswararao, M. V., Dubey, R. S., Subbarao, P. S. V., Singh, S., "Electrospinning process parameters dependent investigation of TiO₂ nanofibers", *Results in Physics*, Vol. 11, No. 1, (2018), 223-231. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.08.054>
 40. Hadi, Z., Dabirian, F., Safi, S., Zojajian, A., Firoozi, M., "Fabrication of aligned nanofibers by manipulated rotating drum method and studying the effective parameters on fibers alignment by image processing", *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 25, No. 5, (2013), 339-350. (In Farsi). <https://doi.org/10.22063/JIPST.2013.606>
 - mesenchymal stem cells for use in hard tissue engineering", *Journal of Advance Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 4, (2020), 19-30. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.93226>
 16. Zadehnajar, P., Karbasi, S., Akbari, B., Mirmusavi, M. H., "Evaluation of physical and mechanical properties of electrospinning nanocomposite scaffolds poly ε-caprolactone-gelatin/multi walled carbon nanotube", *Journal of Advance Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 4, (2019), 93-100. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.84403>
 17. Najafiasl, M., Osfour, S., Azin, R., Zaeri, S., "Alginate-based electrospun core/shell nanofibers containing dextran: A good candidate for wound dressing", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Vol. 57, (2020), 101708. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101708>
 18. Cao, Y., Tang, P., Han, Y., Qiu, W., "Synthesis of La₂Ti₂O₇ flexible self-supporting film and its application in flexible energy storage device", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 842, (2020), 155581. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155581>
 19. Khatri, M., Ahmed, F., Ali, S., Mehdi, M., Ullah, S., Duy-Nam, P., Khatri, Z., Kim, I. -S., "Photosensitive nanofibers for data recording and erasing", *The Journal of The Textile Institute*, Vol. 112, No. 3, (2020), 429-438. <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1761681>
 20. Dzenis, Y., "Spinning continuous fibers for nanotechnology", *Science*, Vol. 304, No. 5679, (2004), 1917-1919. <https://science.sciencemag.org/content/304/5679/1917>
 21. Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H., "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer*, Vol. 40, No. 16, (1999), 4585-4592. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3)
 22. Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S., "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning", *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, No. 9, (2000), 4531-4547. <https://doi.org/10.1063/1.373532>
 23. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C., "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities", *Polymer*, Vol. 42, No. 25, (2001), 09955-09967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00540-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00540-7)
 24. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. C., Brenner, M. P., "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory", *Physics of Fluids*, Vol. 13, No. 8, (2001), 2201-2220. <https://doi.org/10.1063/1.1383791>
 25. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. C., Brenner, M. P., "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications", *Physics of Fluids*, Vol. 13, No. 8, (2001), 2221-2236. <https://doi.org/10.1063/1.1384013>
 26. Dai, H., Gong, J., Kim, H., Lee D., "A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique", *Nanotechnology*, Vol. 13, No. 5, (2002), 674-677. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/5/327>
 27. Larsen, G., Velarde-Ortiz, R., Minchow, K., Barrero, A., Loscertales, I. G., "A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets", *Journal of American Chemical*



مطالعه بهینه‌سازی فروشویی نیکل از کاتالیستهای مستعمل و بررسی جداسازی نیکل به صورت

رسوب‌دهی

هادی سالاری*

بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۰۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۰۷

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۱/۲۶

کلیدواژه‌ها:

کاتالیست،

فروشویی نیکل،

بهینه‌سازی

چکیده کاتالیست‌های بر پایه نیکل، در فرایندهای پالایشگاهی و پتروشیمی استفاده می‌شوند. این کاتالیست‌ها پس از چندین بار احیاء و استفاده مجدد، به صورت کاتالیست‌های مستعمل در طبیعت رها می‌شوند که این کار علاوه بر مخاطرات زیست محیطی، از نظر اقتصادی هم؛ به دلیل وجود فلز باارزش نیکل؛ توجه اقتصادی ندارد. عموماً برای استخراج نیکل، از روش‌های هیدرومتالورژی استفاده می‌شود که سخت و گران هستند. با توجه به کمبود قابل توجه معادن کانی نیکل، استفاده از این منابع ثانویه کاملاً حائز اهمیت است. در این پژوهش، امکان بازیابی نیکل از کاتالیست‌های مستعمل، مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا، این کاتالیست‌ها کک‌زدایی شدند و سپس تأثیر سه اسید مختلف در فروشویی نیکل، مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای مختلف، از قبیل دما، سرعت هم‌زدن، نسبت محلول به جامد، اندازه ذرات و غلظت اسید، مورد بررسی قرار گرفتند. پس از فروشویی کامل نیکل، خالص‌سازی نیکل به صورت رسوب‌دهی گزینش‌پذیر نیکل هیدروکسید انجام شد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232659.1093>URL: http://www.jamt.ir/article_129240.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 71-77

Optimization Study of Nickel Leaching from Used Catalysts and Investigation of Nickel Separation by Precipitation

Hadi Salari*

Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, Fars, Iran

Paper History:

Received: 2020-05-26

Revised in revised form: 2021-01-26

Accepted: 2021-04-15

Keywords:

Catalysts,
Ni Leaching,
Optimization

Abstract

Nickel-based catalysts are used in refining and petrochemical processes. After being regenerated and reused several times, these catalysts are released as used catalysts in nature, which, in addition to environmental risks, are not economically viable due to the presence of the precious metal nickel. Hydrometallurgical methods are commonly used to extract nickel, which is difficult and expensive. Due to the significant shortage of nickel mines, the use of these secondary resources is quite important. In this study, the possibility of nickel recovery from used catalysts has been investigated. Initially, the cokes were removed, and then the effects of three different acids on nickel leaching were investigated. Various parameters such as temperature, mixing speed, liquid to solid ratio, particle size, and acid concentration were investigated. After the complete leaching of nickel, nickel purification was performed by selective nickel hydroxide precipitation.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232659.1093>URL: http://www.jamt.ir/article_129240.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی، تلفن: ۰۷۱-۳۶۱۶۷۱۷۳، دورنگار: -

پیام نگار: hsalari@shirazu.ac.ir

Please cite this article as: Salari, H., "Optimization study of nickel leaching from used catalysts and investigation of nickel separation by precipitation", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 71-77. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232659.1093>).



۱- مقدمه

نیکل از فلزات بسیار مهم و راهبردی در صنعت به حساب می آید. این فلز کاربردهای متنوعی در صنایع گوناگون مانند الکترونیک، فولاد، باتری سازی، آبکاری و صنایع شیمیایی دارد. این فلز از لحاظ قیمتی، با ارزش بوده و منابع معدنی آن در کشور بسیار محدود است. همچنین، استخراج آن از معادن موجود، به دلیل کم عیار بودن، توجیه اقتصادی ندارد. سالیانه مقادیر زیادی از این فلز به صورت شمش و یا ترکیبات مختلف معدنی وارد کشور می شود. استفاده از منابع ثانویه نیکل؛ که همان کاتالیست های مستعمل نیکل می باشند؛ از اهمیت زیادی برخوردار است. در بسیاری از فرایندهای شیمیایی، پالایشگاهی و پتروشیمیایی از کاتالیست های بر پایه نیکل استفاده می شود. فرایندهای هیدروژن دار کردن^۱، ریفرمینگ^۲، هیدروکراکینگ^۳، آلکیل دار شدن^۴، پلیمریزاسیون^۵ و تولید متان نمونه هایی از کاربرد کاتالیست های نیکل در صنعت هستند.

این کاتالیست ها پس از احیاء مجدد و استفاده چندین باره، به صورت ضایعات درمی آیند. پسماندهای کاتالیستی؛ به دلیل دارا بودن مقادیر فراوان فلزات سنگین؛ آلودگی های زیست محیطی شدیدی را تولید می کنند و دفن آن ها علاوه بر ایجاد مخاطرات زیستی، از لحاظ اقتصادی هم پرهزینه خواهد بود. بازیافت این کاتالیست ها و استخراج فلزات سنگین، علاوه بر بازدهی اقتصادی فراوان، خطرات زیست محیطی آن ها را نیز کاهش می دهد.

کاتالیست های مختلف استفاده شده در فرایند ریفرمینگ، دارای اکسید نیکل (NiO) هستند که بر پایه آلومینا قرار گرفته اند. عناصر مختلفی مانند کلسیم، منیزیم و آهن در این کاتالیست ها وجود دارند که جداسازی و خالص سازی نیکل را دشوار می کنند. این عناصر در مرحله فروشویی با نیکل، به راحتی وارد محلول می شوند. اگرچه مقدار آن ها نسبت به نیکل کمتر است؛ ولی به عنوان ناخالصی، حضور جدی دارند.

روش های مختلفی برای فروشویی نیکل وجود دارد. این مرحله از اهمیت به سزایی برخوردار است؛ زیرا باعث بازیابی نیکل و استحصال بهتر آن در مراحل بعدی می شود. فروشویی با اسید، ارزان ترین و مؤثرترین راه برای جدا کردن نیکل از بدنه کاتالیست است. بیشتر اسیدهای صنعتی و قوی در ایران تولید می شوند و طراحی روش هایی مبتنی بر استفاده از اسید، اقتصادی و قابل اجراست. اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک، متداول ترین اسیدهای معدنی استفاده شده در فروشویی فلزات هستند. در کاتالیست های بر پایه نیکل، فلز به صورت سولفات نیکل، نترات نیکل و کلرید نیکل، وارد فاز محلول می شود. پارامترهای تجربی مختلفی بر فرایند فروشویی اسیدی تأثیرگذارند. نسبت جامد به محلول، سرعت هم زدن، اندازه ذرات کاتالیست، غلظت اسید به کار رفته، نوع اسید استفاده شده و زمان، از جمله مهم ترین عوامل تأثیرگذار بر فروشویی هستند.

پس از ورود نیکل به فاز محلول، نوبت خالص سازی و جداسازی آن از فاز محلول است. این مرحله، یک گام بسیار حیاتی در فرایند بازیابی نیکل است؛ چراکه خلوص محصول نهایی را مشخص می کند. یکی از روش های متداول برای جداسازی نیکل از سایر فلزات، استفاده از روش های احیاء الکتروشیمیایی (الکترووینینگ^۶) است. این روش ها گران بوده و علاوه بر صرف انرژی زیاد؛ اگر فلزاتی با پنجره پتانسیل مشابه با نیکل، در محلول وجود داشته باشند؛ دیگر کارایی مناسب را ندارند. طراحی روشی ارزان و قابل اجرا در صنعت برای خالص سازی نیکل، از اهمیت کاربردی زیادی برخوردار است.

در این کار پژوهشی از روش مناسبی برای جداسازی نیکل استفاده می شود. رسوب دهی انتخاب پذیر، روشی ارزان، دقیق و پربازده برای جداسازی نیکل به صورت نیکل هیدروکسید است. در این پروژه، فروشویی نیکل با استفاده از اسید سولفوریک انجام می شود. مراحل این فرایند و عوامل مختلف بر آن، بررسی شده و در مرحله بعد خالص سازی نیکل انجام می شود.

¹ Hydrogenation² Reforming³ Hydrocracking⁴ Alkylation⁵ Polymerization⁶ Electrowinning

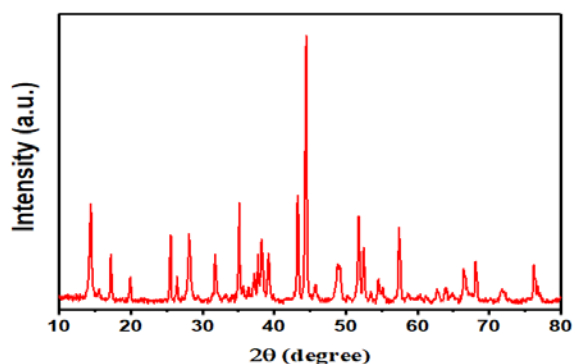
۲- بخش تجربی

مواد مورد استفاده، شامل اسید سولفوریک ۹۸ درصد، اسید نیتریک ۶۵ درصد، اسید هیدروکلریک ۳۵ درصد، سود و آب مقطر است. از همزن حرارتی برای هم زدن و کنترل دمایی استفاده می شود. مواد، ساخت شرکت مرک بوده که دارای خلوص ۹۹/۹ درصد می باشند. در ابتدا، فرایند کک زدایی انجام می شود. مقدار زیادی کک، حین فرایندهای پالایشگاهی و پتروشیمیایی، بر روی کاتالیست قرار می گیرد که سایت های فعال کاتالیست را مسدود می کند. کک زدایی در کوره در دمای بالا انجام می شود. برای این کار، کاتالیست در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در کوره نگه داشته می شود تا کک به صورت دی اکسید کربن خارج شود. در این حالت، رنگ ظاهری کاتالیست نیز تغییر می کند. عمل کک زدایی، فرایند فروشویی نیکل را شتاب می دهد. در مرحله بعد، فروشویی نیکل با اسید انجام می شود که پارامترهای مختلف بر این فرایند، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. پس از انتخاب نوع اسید، در هر مرحله ۱ گرم از کاتالیست را به مقدار مشخصی اسید اضافه می کنیم و مخلوط با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه هم می خورد. اثر پارامترهایی مثل نسبت جامد به مایع، دما و زمان هضم، باید مورد بررسی قرار گیرد. پس از صاف کردن، از طریق روش جذب اتمی، مقدار نیکل اندازه گیری می شود. کاتالیست های مستعمل بعد از کک زدایی، به صورت مش های مختلفی در می آیند و تأثیر اندازه ذرات نیز بر فرایند فروشویی مورد بررسی قرار می گیرد. بعد از بهینه کردن شرایط در مرحله فروشویی و رسیدن به بیشترین مقدار فروشویی، مرحله رسوب گیری گزینش پذیر با محلول سود انجام می شود. در این مرحله نیکل به صورت هیدروکسید نیکل جدا خواهد شد.

۳- نتایج و بحث

در ابتدا برای تشخیص عناصر و اکسیدهای فلزی موجود در ساختار کاتالیست مستعمل، تحلیل های پراش پرتوی ایکس^۱ (XRD)، فلورسانس اشعه ایکس^۲ (XRF)، پلاسمای جفت شده القایی^۳ (ICP) و جذب اتمی انجام شد. شکل (۱)، الگوی

پراش پرتوی ایکس کاتالیست مستعمل را نشان می دهد. پیک های پراش در درجه های ۳۷/۲، ۴۳/۱، ۶۲/۸ و ۷۵/۲ مربوط به سطوح بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) اکسید نیکل هستند [۱]. پیک های متعدد دیگر، بیانگر حضور سایر اکسیدهای فلزی می باشند که با آنالیزهای دیگر هم قابل تأیید است. پیک های حاضر شده در درجه های ۳۶/۹، ۴۲/۹، ۶۲/۳، ۷۴/۶ و ۷۸/۶ مربوط به سطوح بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) ساختار اکسید منیزیم است [۲]. پیک های مربوط به آلفا آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) نیز در درجه های ۲۵/۵، ۳۵/۱، ۳۷/۷، ۴۳/۳، ۴۶/۱، ۵۳/۱، ۵۷/۵، ۶۱/۳، ۶۶/۴، ۶۸/۱ و ۷۶/۸ مربوط به سطوح (۰۱۲)، (۰۱۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۲۰۲)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۰۱۸)، (۲۱۴)، (۳۰۰) و (۱۰۱) هستند که در شکل، ظاهر شده اند [۳].



شکل ۱. الگوی XRD مربوط به کاتالیست مستعمل

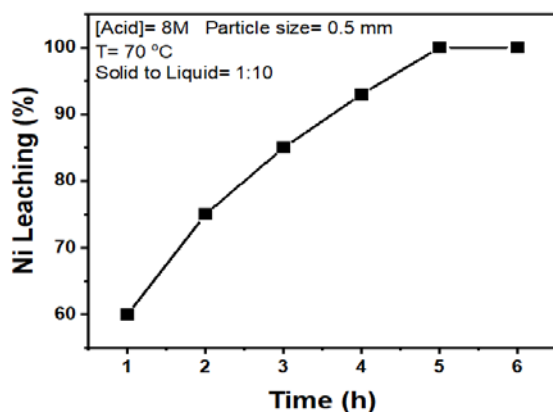
از آنالیز جذب اتمی و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) برای تشخیص عناصر موجود و میزان آن ها در کاتالیست مستعمل، استفاده شد. ابتدا مقدار مشخصی کاتالیست مستعمل، به صورت پودر ریز درآمد و در محلول تیزاب سلطانی تازه، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت قرار داده شد. محلول حاصل، صاف شد و به حجم رسید. محلول های آماده شده به دستگاه جذب اتمی و ICP تزریق شدند. طبق این آنالیزها، مقدار میانگین فلز نیکل ۱۰/۹۴ درصد گزارش شد. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) نیز درصد اکسید نیکل را ۱۳ درصد گزارش کرده است.

شکل شماره (۲)، تأثیر سه نوع اسید را بر فروشویی نیکل نشان می دهد. همان طور که مشخص است، اسید سولفوریک با غلظت ۸ مولار پس از ۵ ساعت در دمای ۷۰

^۱ X-Ray Diffraction

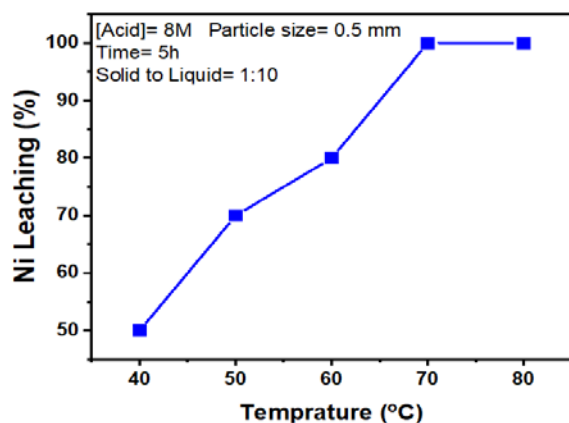
^۲ X-Ray Fluorescence

^۳ Inductively Coupled Plasma



شکل ۳. اثر زمان بر فروشوی نیکل

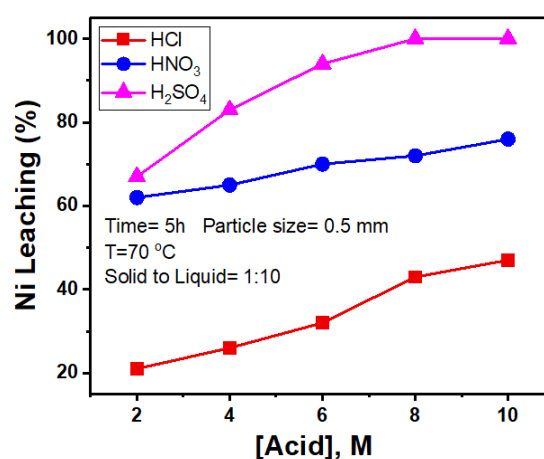
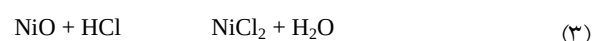
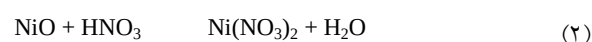
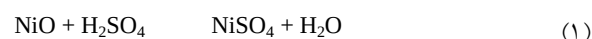
شکل شماره (۴)، تأثیر دما (بازه ۴۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس) را بر فروشوی نیکل نشان می‌دهد. با افزایش دما، درصد فروشوی نیکل، افزایش زیادی می‌یابد. بیشترین مقدار فروشوی، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس پس از ۵ ساعت ایجاد شده است. با افزایش دما، سرعت فعل و انفعالات شیمیایی؛ به علت افزایش بسامد برخوردها؛ افزایش می‌یابد و طبیعتاً سرعت واکنش اسید سولفوریک با نیکل نیز بیشتر می‌شود. یکی از پارامترهای مهم در فرایند فروشوی، نسبت جامد به مایع است. بهینه‌سازی این فرایند بسیار مهم است؛ زیرا مانع استفاده زیاد از سیال موردنظر می‌شود. علاوه بر این، سایر فرایندهای بعدی را نیز به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد.



شکل ۴. اثر دما بر فروشوی نیکل

در شکل شماره (۵)، نتایج مربوط به فرایند فروشوی در نسبت‌های مختلف جامد به مایع مورد بررسی قرار گرفته است. در نسبت یک به ده، بیشترین درصد فروشوی مشاهده می‌شود. در نسبت‌های کمتر؛ سیال به خوبی در تماس با ذرات جامد قرار نمی‌گیرد و در نتیجه، درصد فروشوی کاهش

درجه سلسیوس، به طور کامل نیکل را از بدنه کاتالیست جدا کرده است. اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک نیز به ترتیب در جایگاه‌های بعدی قرار دارند. اسید سولفوریک؛ به علت داشتن دو هیدروژن اسیدی در یک غلظت یکسان؛ سرعت بیشتری در فروشوی نیکل خواهد داشت (معادلات ۱-۳).

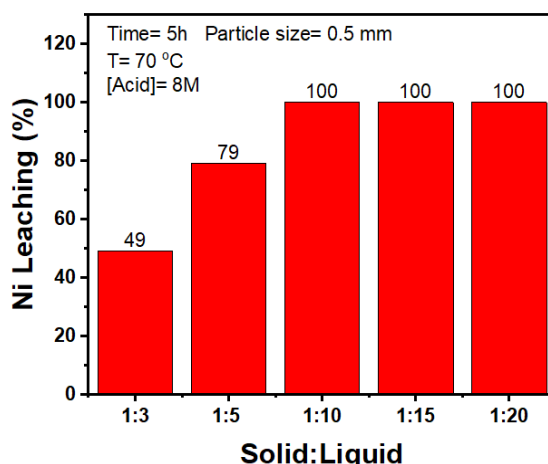


شکل ۵. تأثیر غلظت سه اسید مختلف بر فرایند فروشوی

اسید سولفوریک نسبت به دو اسید دیگر، قیمت پایین‌تری دارد و در داخل کشور نیز تولید می‌شود. بنابراین اسید سولفوریک که یک اسید قوی و در دسترس است، عملکرد مناسبی برای فروشوی نیکل دارد. با افزایش غلظت هر سه اسید، افزایش فروشوی نیکل را شاهد هستیم؛ به طوری که برای اسید سولفوریک در غلظت ۸ مولار، این مقدار به ۱۰۰ درصد می‌رسد. ادامه آزمایشات، با اسید سولفوریک ۸ مولار انجام شده است. نتایج تأثیر زمان هم‌خوردن بر فروشوی نیکل در شکل شماره (۳) نشان داده شده است. با افزایش زمان هم‌خوردن، میزان نیکل جدا شده از بدنه کاتالیست نیز افزایش می‌یابد. در زمان ۵ ساعت، ۱۰۰ درصد نیکل جدا می‌شود و زمان بهینه برای فروشوی نیکل در حضور اسید سولفوریک ۸ مولار، ۵ ساعت می‌باشد. با افزایش زمان، فرصت بیشتری برای برهم‌کنش بین اسید و نیکل موجود در بدنه کاتالیست، وجود دارد و این زمان بعد از ۵ ساعت، به طور کامل فراهم می‌شود.

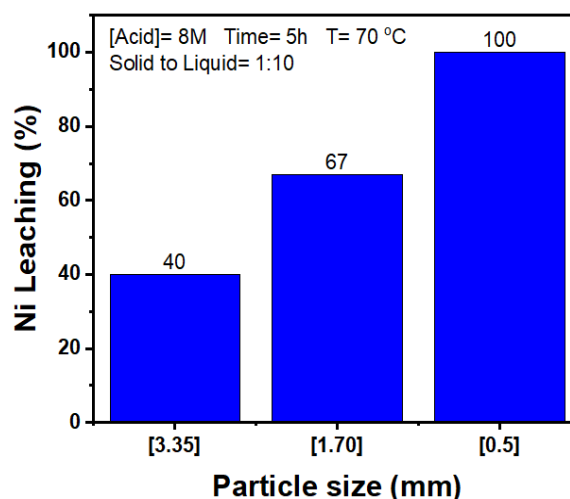
مهم بعدی، جداسازی و خالص سازی نیکل خواهد بود. طبیعتاً به همراه نیکل، سایر فلزات نیز به داخل محلول وارد می شوند که جدا کردن آن ها در خالص سازی نیکل نهایی، حائز اهمیت است. آلومینیوم، منیزیم، آهن و کلسیم مهم ترین فلزات وارد شده به محلول در فرایند فروشویی هستند. روش های مختلفی برای خالص سازی نیکل پیشنهاد شده است. الکترووینینگ نیکل یکی از روش های مبتنی بر الکتروشیمی است که نیکل به صورت فلزی بر روی الکترود قرار می گیرد [۷-۴]. اشکال عمده این روش؛ علاوه بر هزینه ابتدایی زیاد و مصرف انرژی بالا؛ رسوب سایر فلزات در کنار نیکل است که انتخاب پذیری این فرایند را تحت تأثیر قرار می دهد. استفاده از لیگاند هایی که به صورت انتخاب پذیر با نیکل واکنش می دهند، روش گزینش پذیری برای جداسازی نیکل است [۸ و ۹]؛ اما این لیگاندها بسیار گرانند که استفاده از آن ها را به شدت محدود می کند. استفاده از رزین ها برای جذب و جداسازی نیکل هم پیشنهاد شده است که رزین های پیشنهادی؛ به علت گرانی و کمیاب بودن؛ کاربرد زیادی ندارند [۱۳-۱۰]. همه فلزات وارد شده به فاز محلول در مرحله فروشویی، در محیط قلیایی رسوب می کنند. بنابراین دانستن منطقه ای که از لحاظ غلظتی و pH، در آن رسوب دهی اتفاق می افتد، از اهمیت زیادی برخوردار است. همه این فلزات به صورت هیدروکسید رسوب می کنند و برخی از آن ها به دلیل داشتن ثابت انحلال پذیری پایین، خیلی سریع تر رسوب می کنند؛ چراکه انحلال پذیری بسیار پائین تری دارند [۱۴]. جدول شماره (۱) ثابت انحلال پذیری هیدروکسید های فلزی مختلف را در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان می دهد [۱۵]. همان طور که از داده های جدول مشخص است، هیدروکسید فلزاتی مانند کلسیم و منیزیم، انحلال پذیری کمتری دارند. نکته مهم در رسوب دهی فلزات، غلظت اولیه خود فلز نیز می باشد. در غلظت ثابت یون هیدروکسید، طبیعتاً فلزاتی که غلظت بالاتری در محیط دارند، سریع تر به نقطه اشباع می رسند. بنابراین علاوه بر pH، غلظت عناصر موجود در محلول نیز، عامل مهمی در رسوب دهی فلزات داخل محلول می باشد. جدول شماره (۲) غلظت عناصر مختلف را در مرحله فروشویی (در شرایط بهینه شده برای فروشویی کامل نیکل) نشان می دهد.

می یابد. در نسبت های بالاتر نیز فروشویی کامل است؛ اما باید سیال بیشتری استفاده شود.



شکل ۵. اثر نسبت جامد به مایع بر فروشویی نیکل

اندازه ذرات، تأثیر زیادی بر فرایند فروشویی دارد. با کاهش اندازه ذرات، بازدهی فرایند فروشویی افزایش می یابد. ذرات کوچک تر، نسبت سطح به حجم بیشتری دارند و بیشتر در معرض اسید قرار می گیرند که نتیجه آن، فروشویی بیشتر است. تأثیر اندازه ذرات بر فرایند فروشویی در شکل (۶) نشان داده شده است. ذرات با سه اندازه ۳/۲۵، ۱/۷ و ۰/۵ میلی متر مورد استفاده قرار گرفتند و درصد فروشویی آن ها به ترتیب ۴۰، ۶۷ و ۱۰۰ به دست آمد.



شکل ۶. اثر اندازه ذرات کاتالیست مستعمل بر فروشویی نیکل

بعد از انتخاب نوع اسید و بهینه سازی پارامترهای مختلف برای به دست آوردن بیشترین درصد فروشویی، مرحله

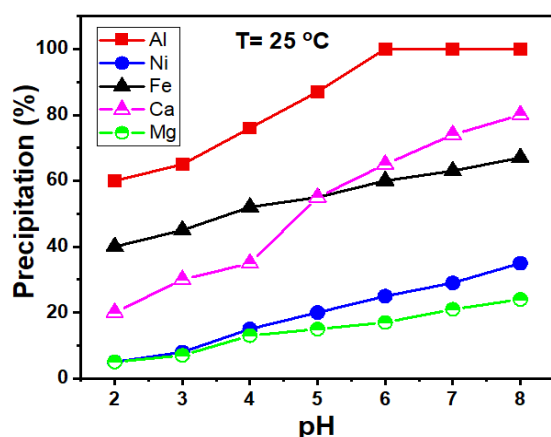
جدول ۱. ثابت حلالیت هیدروکسیدهای مختلف عناصر [۱۴ و ۱۵]

ماده	Ca(OH)_2	Mg(OH)_2	Fe(OH)_3	Ni(OH)_2	Al(OH)_3
K_{sp}	$5/5 \times 10^{-6}$	$1/5 \times 10^{-11}$	$6/3 \times 10^{-38}$	$2/8 \times 10^{-16}$	$2/7 \times 10^{-11}$

جدول ۲. میزان عناصر موجود در محلول پس از فروشویی

عنصر	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Ni
مقدار در محلول (ppm)	۰	۰/۴	۱/۶	۰/۴	۳۰۰	۱۶۰

نتایج نشان داد که راندمان جداسازی نیکل، ۸۶ درصد و خلوص آن، ۹۱ درصد است.



شکل ۷. اثر pH بر رسوبدهی فلزات مختلف

۴- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، فلز باارزش نیکل طی فرایند فروشویی با اسید، از کاتالیست‌های مستعمل پالایشگاهی کاملاً جدا شد. تأثیر پارامترهای مختلف بر سرعت فرایند فروشویی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اسید سولفوریک در مقایسه با اسید نیتریک و اسید هیدروکلریدریک، بازدهی بیشتری را در فرایند فروشویی دارد. بهینه‌سازی پارامترها انجام شد. کاتالیست مستعمل با اندازه ذرات ۰/۵ میلی‌متر، غلظت اسید سولفوریک ۸ مولار، زمان ۵ ساعت، دمای ۷۰ درجه و نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۰، بیشترین تأثیر را بر فرایند فروشویی داشت؛ به‌طوری‌که با حفظ این شرایط، به بازدهی ۱۰۰ درصد در جداسازی نیکل رسیدیم. در مرحله بعد، محدوده pH مناسب برای رسوبدهی نیکل به‌صورت نیکل هیدروکسید، موردبررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که در

از عوامل مختلفی می‌توان برای بالا بردن pH محلول استفاده کرد. محلول آمونیاک می‌تواند گزینه مناسبی برای این کار باشد، اما کار کردن با این مایع خورنده؛ به دلیل بوی زیاد و مایع بودن؛ مشکل است. استفاده از سود سوزآور، گزینه مناسب دیگری است که علاوه بر قیمت مناسب، به دلیل جامد بودن، حمل و نقل و جابجایی راحت‌تری دارد. شکل (۷)، میزان رسوبدهی فلزات گوناگون را در pH های مختلف نشان می‌دهد. در pH برابر با ۲، ۶۰ درصد از آلومینیوم، ۴۰ درصد از آهن و ۲۰ درصد از کلسیم رسوب می‌کند.

برای سایر فلزات، میزان کمی رسوبدهی مشاهده می‌شود. با افزایش pH، رسوبدهی همه فلزات افزایش می‌یابد. در pH برابر با ۸، ۱۰۰ درصد از آلومینیوم، ۷۵ درصد از کلسیم و ۶۰ درصد از آهن رسوب می‌کنند. اهمیت شکل (۷) در این است که می‌توان محدوده مناسبی را پیدا کرد که در آن، بیشتر فلزات رسوب کنند و کمترین میزان هدررفت نیکل را مشاهده کرد؛ بنابراین در محدوده pH بین ۵ تا ۶، می‌توان بیشتر فلزات را تا حد زیادی رسوب داد و مطمئن بود که میزان کمی از نیکل به همراه سایر فلزات، رسوب می‌کند. در pH برابر با ۶، تمام آلومینیوم رسوب می‌کند و می‌توان از مزاحمت این فلز که بیشترین سهم وزنی را در محلول دارد، راحت شد. نکته قابل توجه این است که می‌توان رسوبدهی را در چند مرحله تکرار کرد. پس از جداسازی کامل آلومینیوم، می‌توان محلول را صاف کرده و مجدداً رسوبدهی را در حضور سایر فلزات تکرار کرد. در این حالت با تغییر غلظت همه فلزات، پروفایل کاملاً متفاوتی به وجود خواهد آمد. در هر مرحله، می‌توان به‌طور کامل یک یا دو فلز مزاحم را حذف کرد. پس از سه بار تکرار این عمل، رسوبدهی کامل هیدروکسید نیکل انجام شد.

- methods", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 148, (2017), 233-244. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.158>
8. Awual, M. R., Hasan, M. M., Iqbal, J., Islam, M. A., Islam, A., Khandaker, S., Asiri, A. M., Rahman, M. M., "Ligand based sustainable composite material for sensitive nickel (II) capturing in aqueous media", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8, (2020), 103591. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103591>
 9. Rath, M., Behera, L. P., Dash, B., Sheik, A. R., Sanjay, K., "Recovery of dimethylglyoxime (DMG) from Ni-DMG complexes", *Hydrometallurgy*, Vol. 176, (2018), 229-234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.014>
 10. Li, T., Xiao, K., Yang, B., Peng, G., Liu, F., Tao, L., Chen, S., Wei, H., Yu, G., Deng, S., "Recovery of Ni (II) from real electroplating wastewater using fixed-bed resin adsorption and subsequent electrodeposition", *Frontiers of Environmental Science Engineering*, Vol. 13, (2019), 91. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1175-7>
 11. Padh, B., Rout, P. C., Mishra, G. K., Suresh, K. R., Reddy, B. R., "Recovery of nickel and molybdate from ammoniacal leach liquors of spent HDS catalysts using chelating ion exchange resin", *Hydrometallurgy*, Vol. 184, (2019), 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.001>
 12. Fila, D., Hubicki, Z., Kołodzyńska, D., "Recovery of metals from waste nickel-metal hydride batteries using multifunctional diphenyl resin", *Adsorption*, Vol. 25, (2019), 367-382. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00013-9>
 13. Junior, A. B. B., Dreisinger, D. B., Espinosa, D. C. R., "A review of nickel, copper, and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings", *Mining Metallurgy & Exploration*, Vol. 36, No. 1, (2019), 199-213. <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0016-8>
 14. Perez, I. D., Correa, M. M. J., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R., "Effect of the pH on the recovery of Al^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} by purolite S950", *Energy Technology, The Minerals, Metals & Materials Series*, Sun, Z. et al. Eds., Springer, Cham, (2018), 385-393. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72362-4_34
 15. Bhattacharya, L., Elzinga, E. J., "A comparison of the solubility products of layered Me(II)-Al(III) hydroxides based on sorption studies with Ni(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), and Mn(II)", *Soil Systems*, Vol. 2, No. 2, (2018), 20. <https://doi.org/10.3390/soilsystems2020020>

محدوده pH بین ۵ تا ۶، می‌توان بیشترین مقدار نیکل را در این محدوده غلظتی بازیابی کرد.

۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های دانشگاه شیراز، در پیشبرد

این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Farhadi, S., Roostaei-Zaniyani, Z., "Preparation and characterization of NiO nanoparticles from thermal decomposition of the $[Ni(en)_3](NO_3)_2$ complex: A facile and low-temperature route", *Polyhedron*, Vol. 30, (2011), 971-975. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.12.044>
2. Nemade, K., Waghuley, S., "Synthesis of MgO nanoparticles by solvent mixed spray pyrolysis technique for optical investigation", *International Journal of Metals*, Vol. 2014, (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/389416>
3. Sriharan, N., Senthil, T., Kang, M., Ganesan, N., "Rutile TiO_2 nanorod arrays incorporated with α -alumina for high efficiency dye sensitized solar cells", *Applied Physics A*, Vol. 125, (2019), 118. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2407-1>
4. Njau, K. N., Janssen, L. J. J., "Electrochemical reduction of nickel ions from dilute solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, (1995), 982-986. <https://doi.org/10.1007/BF00241595>
5. Kim, J., Kim, H. S., Bae, S., "Parametric study for enhanced performance of Cu and Ni electrowinning", *Membrane Water Treatment*, Vol. 10, No. 3, (2019), 201-206. <http://dx.doi.org/10.12989/mwt.2019.10.3.201>
6. Bakhshi, M. H., Zakeri, A., "Electrowinning of nickel from dilute sulfate solution", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 36, No. 4, (2018), 89-103. <https://doi.org/10.29252/jame.36.4.89>
7. Tanong, K., Tran, L. H., Mercier, G., Blais, J. F., "Recovery of Zn(II), Mn(II), Cd(II) and Ni(II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation

CONTENTS

Fabrication of Al₂O₃-B₄C Nanocomposite via Ball Milling, Subsequent Self-Propagation High-Temperature Synthesis, and Final Hot Pressing	1-11
Maryam Vaeedi, Amin Rabieezadeh	
Evaluation of Microstructure and Wear Behavior of Iron-Titanium Composition Coating Applied by HVOF Process	13-21
Amireh Jalali, Mahdi Raoufi, Fardin Nematezadeh	
Rapid and Cost-Effective Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Its Application as an Efficient Catalyst for Dye Removal in Aqueous Media	23-34
Fatemeh Sedaghati, Fayeze Samari, Mojgan Kamali	
Fabrication and Evaluation of Physical and Biological Properties of Hydroxyethyl Cellulose/Hyaluronic Acid-Based Scaffolds Used for Second-Degree (Partial-Thickness) Burns Wounds Healing	35-46
Atefeh Derakhshani, Saeed Hesaraki, Nader Nezafati, Mahmoud Azami	
The Effect of Temperature on the Electrowinning of Antimony from Alkaline Sulfide Solution	47-58
Seyed Mohsen Moosavi Nezhad	
Effects of Rotating Drum and Polymer Concentration on Morphology of Electrospun TiO₂/PVP Nanofibers	59-69
Sorayya Mirmohammad Sadeghi, Mohammadreza Vaezi, Asghar Kazemzadeh	
Optimization Study of Nickel Leaching from Used Catalysts and Investigation of Nickel Separation by Precipitation	71-77
Hadi Salari	

Fabrication of Al₂O₃-B₄C Nanocomposite via Ball Milling, Subsequent Self-Propagation High-Temperature Synthesis, and Final Hot Pressing Maryam Vaeedi, Amin Rabieezadeh	1-11
Evaluation of Microstructure and Wear Behavior of Iron-Titanium Composition Coating Applied by HVOF Process Amireh Jalali, Mahdi Raoufi, Fardin Nematezadeh	13-21
Rapid and Cost-Effective Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Its Application as an Efficient Catalyst for Dye Removal in Aqueous Media Fatemeh Sedaghati, Fayeze Samari, Mojgan Kamali	23-34
Fabrication and Evaluation of Physical and Biological Properties of Hydroxyethyl Cellulose/Hyaluronic Acid-Based Scaffolds Used for Second-Degree (Partial-Thickness) Burns Wounds Healing Atefeh Derakhshani, Saeed Hesarakhi, Nader Nezafati, Mahmoud Azami	35-46
The Effect of Temperature on the Electrowinning of Antimony from Alkaline Sulfide Solution Seyed Mohsen Moosavi Nezhad	47-58
Effects of Rotating Drum and Polymer Concentration on Morphology of Electrospun TiO₂/PVP Nanofibers Sorayya Mirmohammad Sadeghi, Mohammadreza Vaezi, Asghar Kazemzadeh	59-69
Optimization Study of Nickel Leaching from Used Catalysts and Investigation of Nickel Separation by Precipitation Hadi Salari	71-77