



نشریه علمی - پژوهشی

دوره‌ی هفتم شماره‌ی ۳ پاییز ۱۳۹۷

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه‌ی شماره‌ی ۳/۲۳۳۲۰+ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه‌ی علمی - پژوهشی گردیده است.

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

سندوق پستی: تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علی‌رضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر پروین علیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
- ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ مهندس حسین قصاعی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد علی هادیان - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر عبدالرضا سیم‌چی - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر عباس یوسفی - موسسه تحقیقاتی پر طاووس مشهد
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابوالقاسم عطایی - دانشگاه تهران

داوران این شماره:

- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سعید مرتضی مسعودپناه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر سبیل مهدوی - دانشگاه صنعتی سهند
- ◀ زهرا درخشی - شرکت درداران سریر
- ◀ دکتر حسین ملایی - صنایع سرامیک

فهرست مقالات

- ۱ سنتز و مطالعه اثر مدت زمان تابش مایکروویو بر زیست آزمون ضد باکتری نانوبلورهای سلنید روی در حضور دو باکتری گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس
نوشین سلیمی، داریوش سوری، مهدی قبولی
- ۱۵ بررسی تاثیر زمان آسیاب و فشار پرس در سنتز مکس فاز نانولایه Ti_3SiC_2 با روش مذاب‌خورانی واکنشی
سید علی حسینی‌زاده، حمیدرضا بهاروندی، ناصر احسانی، حمزه فراتی‌راد
- ۲۹ بررسی اثر عوامل فعال سطحی مختلف بر سنتز پودر نانو کامپوزیت β -TCP/HA
مژده آقایی میبیدی، فاطمه میرجلیلی، سعید باغشاهی
- ۴۳ بررسی خواص بلوری و اپتیکی نانوذرات TiO_2 آلاییده با اتم‌های سریم تهیه شده با روش شیمیایی سل ژل
اعظم جعفری، مجید فرهمند جو، سیامک خادمی
- ۵۳ ساخت غشاهای سرامیکی ارزان قیمت جهت کاهش ذرات جامد محلول در آب
محمد فانی خشتی، مجتبی ساعی مقدم، علی یونسی
- ۶۳ تاثیر نانوذرات بایوسرامیکی دی کلسیم فسفات دی هیدرات بر نانوالیاف پلی کاپرولاکتون الکترورسی شده با هدف مهندسی بافت استخوان
میلاد انگورج تقوی، سید محمود ربیعی، محسن جهانشاهی، فاطمه نصیری
- ۷۳ بررسی تأثیر نیترا ت سدیم بر خواص بدنه‌های گچی
هاجر احمدی مقدم

سنتر و مطالعه اثر مدت زمان تابش مایکروویو بر زیست آزمون ضد باکتری نانوبلورهای سلنید روی در حضور دو باکتری گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس

نوشین سلیمی^۱، داریوش سوری^{۱*}، مهدی قبولی^۲

^۱ دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر
^۲ دانشکده کشاورزی، گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشگاه ملایر

* d.souri@gmail.com

چکیده:

در کار حاضر، نانوذرات سلنیدروی از طریق روش آبی-مایکروویو و با اعمال مدت زمان‌های مختلف تابش در $pH=11/2$ سنتز شده‌اند و خواص ضد میکروبی آن‌ها علیه باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس بررسی شد. تکنیک‌های استفاده شده برای مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده عبارتند از پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی روبشی که به ترتیب برای تعیین ساختار بلوری و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده مورد استفاده قرار گرفته است و خواص نوری به وسیله طیف سنجی UV-Vis بررسی شده است؛ مشخصه‌نگاری پراش پرتو ایکس و طیف سنجی فرابنفش-مرئی مؤید تشکیل فاز نانو درگستره ۲/۱۴۲-۱/۹۴۲ نانومتر می‌باشد. با توجه به اندازه کوچک نانوذرات حاصل، خاصیت آنتی باکتریال این نانوذرات به روش انتشار دیسک در محیط کشت جامد مولر-هیتون آگار انجام شده است؛ نانوذرات ZnSe با بار منفی خود با گروه‌های تیول در غشای سلولی پروتئین واکنش نشان می‌دهند و عملکرد سلول‌ها را مختل می‌کند و به نظر می‌رسد که اتصال به سطح و نفوذ و از بین بردن غشاء، مهم‌ترین مکانیزم نانوذرات ZnSe است؛ در مجموع می‌توان این گونه بیان کرد که مکانیزم اصلی ویژگی‌های ضدباکتریایی نانوذرات سلنیدروی، رسوخ کردن این نانوذرات به دیواره سلول باکتری است. از میان سوبه‌های مورد بررسی، نتایج نشان داد که نانوذرات سلنیدروی خاصیت ضد میکروبی بالایی در مقابل باکتری باسیلوس سرئوس دارند. قطر هاله عدم رشد باکتری باسیلوس سرئوس و استافیلوکوک اورئوس برای نمونه‌های مختلف به ترتیب در گستره $16/86-1/96$ (mm) و $14/34-9/37$ بود و به طور کلی رابطه معکوسی بین قطر هاله عدم رشد و اندازه نانوذرات وجود دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ تیر ۱۳۹۷
پذیرش: ۲۲ دی ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانوذرات سلنید روی، زمان تابش مایکروویو، روش انتشار دیسک، خاصیت آنتی باکتریال، باکتری‌های گرم مثبت

۱- مقدمه

کاربردهای مورد نیاز مدیریت شود. اکثر فرآیندهای طبیعی در مقیاس نانومتر اتفاق می‌افتد، بنابراین تلاقی نانوفناوری و بیوفناوری خواهد توانست بسیاری از مسائل مربوط به زیست

نانو فناوری کنترل مواد در مقیاس اتمی به منظور دستیابی به ویژگی‌های منحصر به فرد است که می‌تواند به سمت



سلول‌های باکتریایی عمل انتقال مواد معدنی از سطح دیواره‌ی سلول را به عهده دارند، که نانو مواد با اثر بر روی این پروتئین‌ها باعث غیرفعال شدن و نفوذ ناپذیری غشا می‌شوند [۱۱]. غیرفعال شدن تراوایی غشاء در نهایت باعث مرگ سلول می‌شود [۱۲]. نقاط کوانتومی سلنیدروی با گاف ۲/۷۲ الکترون ولت در حالت توده از جمله مهم‌ترین نقاط کوانتومی نیم‌رسانا هستند. گاف انرژی این دسته نانو ساختارها با تغییر اندازه قابل کنترل است بنابراین در سنتز نانوذرات بسیار مهم است که نه تنها اندازه ذرات، بلکه شکل و مورفولوژی ذرات نیز کنترل شود. روش‌های مختلفی که برای سنتز نانو ذرات وجود دارد [۱۳]، اما اخیراً روش تابش ماکروویو به عنوان یک روش جدید، سریع و کم هزینه جهت تهیه نانوذرات نیم‌رسانا سلنید روی مورد توجه واقع شده است که این روش جزء روش‌های پایین به بالای ترموشیمیایی محسوب می‌گردد و توزیع باریک اندازه ذرات در آن قابل کنترل است. در این پژوهش ضمن استفاده از روش آبی در سنتز نانوذرات و رشد آن‌ها تحت تابش مایکروویو؛ از تیوگلیکولیک اسید با نام اختصاری TGA به عنوان یک عامل پوششی قوی برای نگه داشتن ذرات در ابعاد نانو استفاده شده که علاوه بر جلوگیری از رشد بی‌رویه و کلوخه‌ای شدن ذرات، باعث تسریع واکنش نیز میشود. در این پژوهش پس از سنتز نانوذرات سلنید روی و در نظر گرفتن ملاحظات ساختاری و نوری آن‌ها [۱۴]، خاصیت آنتی باکتریال آن‌ها علیه باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس جهت ارزیابی عملکرد نانو ذرات سلنید روی صورت گرفت. از آنجا که درمان عفونت باکتریایی هزینه زیادی را به بخش درمان

پزشکی را حل و تحویلی در زمینه سلامت ایجاد کند [۱-۳]. واژه‌ی نانو بیوتکنولوژی مربوط به استفاده عملی نانوذرات در سیستم‌های بیولوژی بوده و به دلیل اهمیت بالای آن روز به روز رو به گسترش است [۴]. امروزه به رغم این واقعیت که زندگی انسان در مسیر رفاه است، طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها در حال رشد هستند و در تعادل طبیعی با بدن انسان و محیط قرار دارند و از این رو کنترل اثرات مضر آنها حیاتی است [۵]. برای حل این مشکل، بسیاری از راه‌ها و مواد توسط محققان پیشنهاد شده است، (برای مثال استفاده از عوامل ضد میکروبی سنتی مانند کانامینسین، اسپکتینیمایسین و پنی سیلین)، با این حال استفاده مکرر از این عوامل موجب مقاومت در برابر میکروب‌ها می‌شود [۶]. در سال‌های اخیر خاصیت ضد میکروبی و ضد باکتری نانوذرات و برخی پلیمرها توجه زیادی در مباحث مقاومت میکروبی و رژیم دارویی به خود جلب نموده‌اند؛ نانو ذرات می‌توانند به درون سلول باکتری نفوذ کنند و پس از ورود با تخریب آنزیم‌ها و سایر بخش‌های درونی سلول، از رشد باکتری جلوگیری کرده و جمعیت باکتریایی را کاهش دهند [۷-۱۰]. پوشش سلولی باکتری نقش مهمی در افزایش توانایی زیست باکتری‌ها دارد؛ پوشش سلولی شامل لایه‌های مختلفی می‌باشد که یکی از آن‌ها غشای سلولی و لایه‌ی دیگر دیواره سلولی است؛ دیواره سلولی در باکتری‌ها بسیار مهم می‌باشد. مهم‌ترین ترکیب دیواره سلولی ترکیبی به نام پپتیدوگلیکان است که این ترکیب متشکل از پروتئین و قند می‌باشد. دیواره‌ی سلولی به صورت لایه‌ای تکرار می‌شود و در باکتری‌های گرم مثبت تا چهل لایه پپتیدوگلیکان وجود دارد [۸]. تعدادی از پروتئین‌های غشای



کشور تحمیل می کند، به نظر می رسد کنترل عفونت و یا

حتی تغییری کوچک ولی موثر در جهت کنترل عفونت ناشی

از باکتری ها می تواند از دیدگاه اقتصاد سلامت، بسیار مفید و مقرون به صرفه باشد. در این کار به منظور بررسی قابلیت آنتی باکتریال از روش انتشار دیسک استفاده شده است، که از مزایای این روش می توان به توانایی آزمایش تعداد زیادی میکروارگانیسم و عوامل ضد میکروبی و سهولت تفسیر نتایج اشاره نمود. از آنجا که تست های انتشار دیسک، فعالیت ضد باکتری را تشخیص می دهند، بنابراین می توان از آن با اندازه گیری قطر هاله عدم رشد میکروارگانیسم به خوبی استفاده نمود.

۲- فعالیت های تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

۳- روش آزمایش

۱-۳- سنتز نانوذرات

سه مرحله اصلی در فرآیند ساخت نانو ذرات سلنید روی در نظر گرفته شده است، که پایان این مراحل به معنای آغاز فرایند هسته زایی و تولید نانو ذرات سلنید روی است. در تمام مراحل سنتز از آب دیونیزه بعنوان حلال اصلی استفاده شده است. این مراحل به این شرح است: الف) با اضافه کردن پودر سلنیوم و سدیم بروهیدرید در یک بالن سه دهانه حاوی ۴ میلی لیتر آب گاززدایی شده تحت شارش گاز نیتروژن، محلولی به عنوان منبع یون سلنیوم تهیه شد، سپس این محلول به یک سرنگ که حاوی ۱۲ میلی لیتر آب گاززدایی شده است منتقل گردید. ب) پودر استات روی در ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و سپس تیوگلیکولیک اسید به عنوان عامل پوششی به محلول اضافه گردید. سپس با استفاده از سدیم هیدروکسید pH آن بر روی ۱۱/۲ تنظیم شد در این مرحله منبع یون نیز تهیه گردید. ج) در مرحله آخر منبع یون سلنیوم به منبع یون روی تحت شارش گاز نیتروژن اضافه گردید و نانوذرات سلنید روی تشکیل شدند. در نهایت محلول حاصل جهت رشد نانوذرات در زمان های مختلف ۰، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ دقیقه تحت تابش مایکروویو قرار گرفته است. از طیف جذب ناحیه فرابنفش - مرئی آن ها جهت تحلیل های نوری و از پودر خشک حاصل از سانتریفیوژ محلول نهایی، جهت تحلیل ساختاری و حصول پراش پرتو ایکس استفاده شده است.

این پژوهش تجربی بوده و در آزمایشگاه با سنتز نانوذرات مورد نظر، روی سوبه های استاندارد باکتریایی انجام شده است. به منظور سنتز نانوذرات سلنید روی به روش آبی و بررسی قابلیت ضد میکروبی آن ها از مواد اولیه پودر سلنیوم (Se)، سدیم بروهیدرید (NaBH_4)، استات روی ($(\text{Ac})\text{Zn}_2$)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و تیوگلیکولیک اسید (TGA) و پودر مولر-هینتون آگار و پودر مولر-هینتون برات استفاده شده است، کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از محصولات شرکت مرک آلمان تهیه گردید. بر مبنای گزارشات قبلی طیف جذب نمونه ها توسط دستگاه UV - Visible (Perkin Elmer, Lambda25-USA) به دست آمده است و تحلیل ساختاری و حصول پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD (Bruker diffractometer)



۳-۲- بررسی قابلیت ضد میکروبی نانوذرات سلنید روی

ابتدا قبل از انجام هر آزمایش ضد باکتری تست‌های کنترل منفی و مثبت انجام گرفت تا از صحت عملکرد رشد باکتری در غیاب هر گونه عامل مهارکننده (بدون نانو ذره کنترل مثبت) و استریل بودن نمونه‌های نانو ذرات (کنترل منفی) اطمینان حاصل شود. بررسی فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات سلنید روی در محیط کشت مولر-هینتون آگار حاوی دو نوع باکتری گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس به روش انتشار دیسک انجام شد. در این پژوهش ابتدا برای ایجاد بستر کشت جامد، طبق پروتکل شرکت سازنده ۴/۲ گرم پودر مولر هینتون برات با ۳ گرم پودر آگار در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده است و محلول حاصل به مدت ۴۰ دقیقه در اتوکلاو به منظور استریل شدن قرار گرفت؛ و در نهایت محلول استریل شده در زیر هود به داخل پتری دیش‌های با اندازه‌های یکسان منتقل گردید.

در ادامه ۱/۰۵ گرم پودر مولر هینتون برات در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده است محلول حاصل جهت تلقیح باکتری و ایجاد نیم‌مک مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه سوسپانسیون باکتریایی جهت انجام آزمایش، ابتدا سلول‌های باکتریایی را به کمک لوب استریل جمع آوری و در ۵ میلی لیتر محلول آب +براث مخلوط گردید تا سوسپانسیونی معادل با کدورت نیم مک فارلند (۱/۵×۱۰^۸ عدد باکتری در هر میلی لیتر) تهیه شد. برای اطمینان از ایجاد کدورت مذکور، جذب آن به وسیله اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش در محدوده طول موج ۶۳۰ نانومتر اندازه گیری و جذب مطلوب نیم مک در محدوده ۰/۱۳-۰/۰۸ می‌باشد. در ادامه سطح

پلیت حاوی محیط مغذی استریل را با سوسپانسیون باکتری (استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس) با استفاده از سواب به صورت خطوطی موازی بر هم کشت داده (کشت چمنی)، به گونه‌ای که تمام سطح کشت جامد واقع در پلیت از یک‌لایه میکروبی یکنواخت پوشیده شود. در ادامه آزمایش جهت بارگذاری دیسک‌های دایره‌ای تهیه شده از کاغذ واتمن، از نانوذراتی که در ابتدای کار به روش آبی سنتر شده‌اند و در داخل مایکروویو در زمان‌های ۰، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ دقیقه رشد یافته‌اند، استفاده شده است. با استفاده از یک میکروسپلر از هر نوع نانو ذره به تدریج و در چند مرحله مقدار ۱۴۰ میکرولیتر برداشته و روی دیسک‌های کاغذی بارگذاری شده است. برای در نظر گرفتن میانگین نتایج، این مراحل ۳ بار تکرار گردید. سپس دیسک‌های بارگذاری شده با فاصله مناسب از همدیگر بر روی پتری دیش‌ها قرار گرفت. در نهایت پلیت‌ها در انکوباتور شیکردار (۱۸۰ دور در دقیقه، دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و حداکثر زمان ۱۸ ساعت) گرمخانه گذاری شدند. میزان تأثیر زمان تابش‌های مختلف مایکروویو بر خاصیت آنتی باکتریال این نانوذرات علیه باکتری‌های گرم مثبت مورد آزمون با توجه به اندازه‌گیری قطر هاله ممانعت از رشد باکتری مشخص گردید.

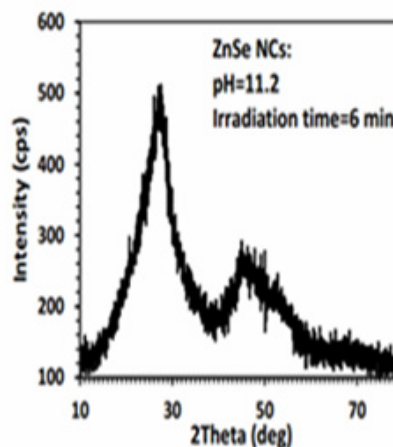
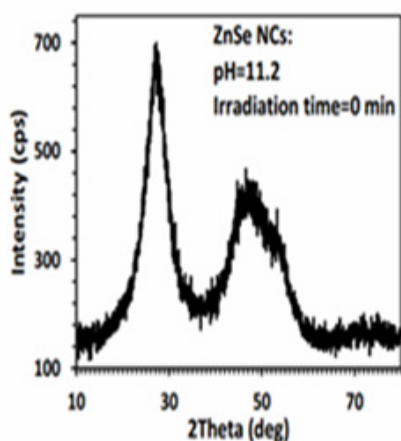
۴- نتایج و بحث

نتایج گزارش شده‌ی الگوی پراش پرتو ایکس در آزمون XRD بیانگر ساختار مکعبی و مرکز وجهی نانو ذرات بوده است. در الگوی پراش شکل ۱ مقدار شاخص‌های میلر (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) به ترتیب مربوط به قله‌های از چپ



کلی نانو ذرات اثری نداشته است و جایجایی در قله‌های الگوی پراش ایکس مشاهده نمی‌شود [۱۴].

به راست می‌باشد [۱۴]. همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که تغییر زمان تابش مایکروویو از صفر به ۶ دقیقه روی ساختار



شکل ۱- الگوی XRD نانو ذرات سلنید روی سنتز شده در زمان تابش مایکروویو صفر و ۶ دقیقه [۱۵]

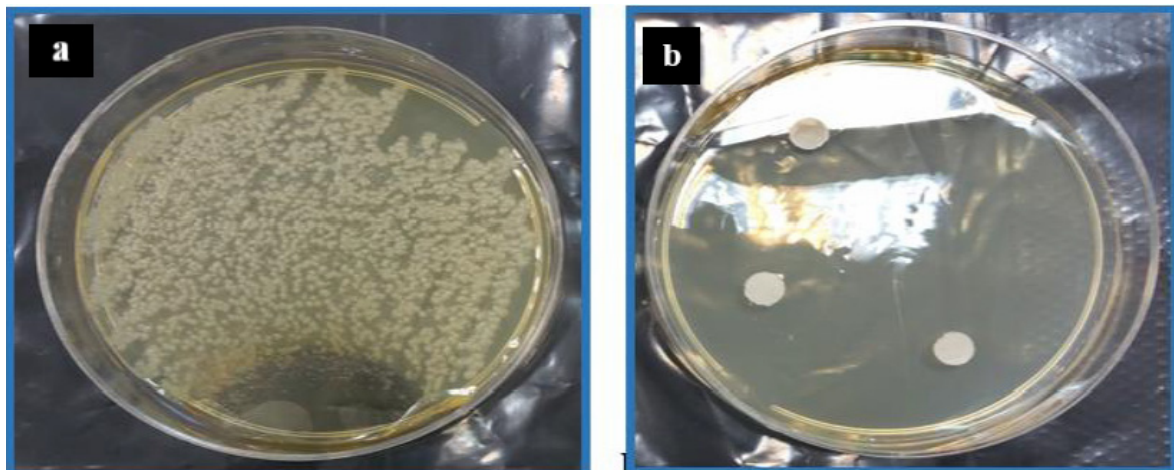
برای نانوذرات سلنیدروی در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو مختلف آمده است [۱۴]. حال به نتایج تست‌های کنترل و نتایج آنتی باکتریال نانو ذرات می‌پردازیم: طبق شکل (C⁺) ۲a همان طور که مشاهده می‌شود، در محیط کنترل مثبت که نانو ذرات به محیط کشت اضافه نگردید رشد باکتری در تمام سطح پتری دیش قابل مشاهده است و همان طور که انتظار می‌رود در این محیط کنترل به دلیل عدم حضور دیسک حاوی نانو ذره هیچ‌گونه فعالیت باکتری کشتی در سطح پتری دیش صورت نگرفته است. از طرفی مطابق شکل ۲b از محیط کشت بدون باکتری (C⁻)، یعنی تنها شامل نمونه‌های شاهد نانو ذره به عنوان کنترل منفی استفاده شد که در این فرآیند نیز مطابق انتظار به دلیل عدم کشت باکتری و آلوده بودن نانوذرات، اثری از تشکیل کلنی و رشد باکتری روی محیط کشت جامد مولر هیتتون آگار مشاهده نگردید.

نتایج حاصل از رابطه شرر [۱۵] و الگوی XRD نشان داده است که با افزایش زمان تابش از صفر به ۶ دقیقه، اندازه نانو ذرات از ۱/۹۴۲ نانومتر به ۲/۱۴۲ نانومتر، افزایش یافته است [۱۴]. همچنین طیف جذبی نمونه‌های نوعی سنتز شده سلنید روی در گستره‌ی فرابنفش-مرئی نشان داده است که با افزایش زمان تابش مایکروویو در pH=۱۱/۲ لبه جذب نمونه‌ها به سمت طول موج قرمز انتقال پیدا کرده است و گاف انرژی نمونه‌ها (بدست آمده از روش DASF) (مشتق انطباق طیف جذبی)) در جدول ۱ آمده است [۱۳ و ۱۶]. گزارش‌های قبلی نشان‌دهنده ماهیت نیم‌رسانایی گاف مستقیم نمونه‌ها می‌باشد [۱۵]. همچنین با توجه به مقادیر به دست آمده و رابطه‌ی تقریب جرم موثر [۱۷] می‌توان اندازه ذرات را در زمان‌های مختلف پرتو دهی مایکروویو محاسبه نمود. در جدول ۱ مقادیر گاف انرژی، اندازه ذرات با استفاده از تقریب جرم موثر، اندازه ذرات در روش پراش پرتو X و انرژی اورباخ (معیار کیفیت بلوری و بی نظمی ساختاری)



جدول ۱- نتایج مربوط به ملاحظات نوری و اندازه ذرات نانوبلورهای سلنیدروی سنتز شده در این پژوهش [۱۴]

زمان تابش مایکروویو	اندازه ذرات از رابطه شرر (nm)	E_{gap}^{D4SF} (eV)	اندازه‌ی ذرات (نانومتر) در تقریب جرم موثر	E_{Tail} (eV)
صفر دقیقه	۱/۹۴۲	۳/۶۵۲	۱/۵۹۳	-/۰-۶۷۸
یک دقیقه	-	۳/۶۲۵	۱/۶۱۷	-/۰-۶۶۹
دو دقیقه	-	۳/۵۸۴	۱/۶۵۴	-/۰-۶۱۲
سه دقیقه	-	۳/۵۵۷	۱/۶۷۱	-/۰-۵۶۳
چهار دقیقه	-	۳/۵۴۳	۱/۶۹۳	-/۰-۵۸۲
شش دقیقه	۲/۱۴۲	۳/۵۰۰	۱/۷۳۸	-/۰-۵۱۴



شکل ۲- تصاویر نتایج کنترل مثبت (C^+) و کنترل منفی (C^-)

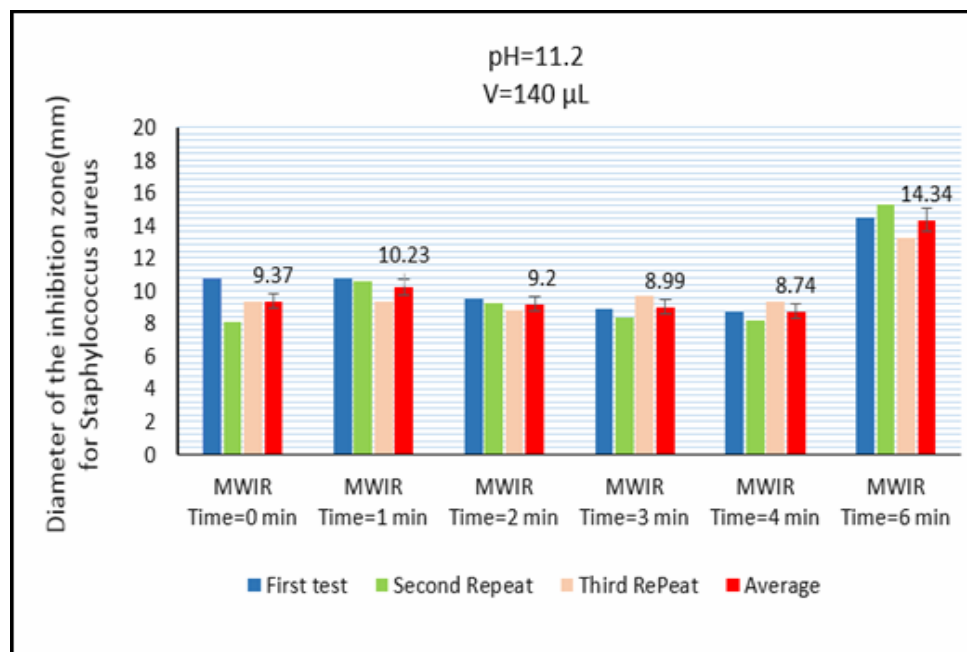
نمودار، با افزایش زمان تابش مایکروویو که طبق جدول ۱ منجر به افزایش اندازه نانوذرات می‌شود، این پاتوژن در حضور این نانوذرات (به جز نمونه رشد یافته در زمان تابش شش دقیقه) مقاومت بیشتری نشان داده است. زیرا با کاهش اندازه ذرات، فعالیت سطحی مواد افزایش چشمگیری می‌یابد و نسبت واکنش مواد با محیط اطراف به دلیل ازدیاد

شکل ۳، نتایج بررسی قابلیت ضد میکروبی نانوذرات سلنید روی رشد یافته در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو علیه باکتری استافیلوکوک اورئوس نشان می‌دهد که بیشترین اثر بازدارندگی این باکتری در حضور نانوذرات با حجم ۱۴۰ میکرولیتر مربوط به نمونه رشد یافته در زمان تابش یک دقیقه با قطر هاله عدم رشد ۱۰/۲۳ میلی‌متر می‌باشد. طبق



طبق نمودار هیستوگرام شکل ۳ می‌توان گفت، با وجود نوساناتی که در مهار و رشد باکتری مشاهده شده است، اما به طور کلی تمام نمونه‌های مورد بررسی خاصیت آنتی باکتریایی را در زمان تابش‌های مختلف علیه باکتری مذکور از خود نشان داده‌اند.

سایت‌های فعال سطحی، بیشتر می‌شود و در نتیجه نانوذرات بهتر می‌توانند به داخل غشای سلول باکتری نفوذ کرده و باعث ایجاد اختلال و حتی مرگ باکتری شوند. بنابراین این نتایج تأکیدی بر نقش اندازه نانوذرات، به عنوان یکی از مهم ترین معیارهای اثرگذار بر اثر ضد باکتری می‌باشد. از طرفی



شکل ۳- نمودار عملکرد خاصیت آنتی باکتریایی نانو ذرات سلنید روی رشد یافته در زمان تابش های مختلف مایکروویو علیه باکتری استافیلوکوک اورئوس در حجم بارگذاری نانوذرات ۱۴۰ میکرولیتر

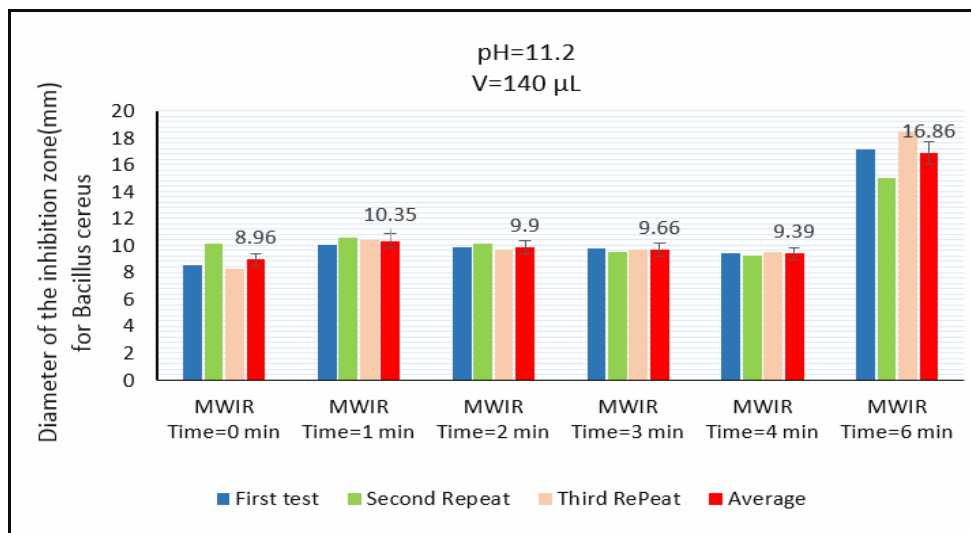
ذرات به دلیل نفوذ کمتر به داخل غشای سلول اثر مهار کمتری علیه این باکتری نشان داده‌اند. طبق نتایج شکل ۴ در سایر زمان‌های تابش مایکروویو نیز خاصیت مهار شدگی باکتری باسیلوس سرئوس مشاهده می‌شود که این نشان‌دهنده عملکرد خوب نانو ذرات علیه باکتری باسیلوس می‌باشد. هاله عدم رشد در حضور نمونه بدون زمان تابش مایکروویو جز کوچک‌ترین هاله‌ها است و این نمونه با میانگین شعاع هاله ۸/۹۶ میلی متر بیشترین مقاومت را نسبت به سایر نمونه‌ها در حضور این باکتری از خود نشان

شکل ۴ نتایج تست آنتی باکتریال به روش انتشار دیسک را بر روی باکتری باسیلوس سرئوس در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو و با حجم ۱۴۰ میکرولیتر نانوذره بارگذاری شده را نشان می‌دهد. طبق نمودار شکل ۴ خاصیت آنتی باکتریایی (به جز نمونه رشد یافته در زمان تابش شش دقیقه) در زمان تابش یک دقیقه مشهودتر است. که در این زمان تابش در حجم ۱۴۰ میکرولیتر میانگین قطر هاله عدم رشد ۱۰/۳۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. به طور کلی، طی روند کاهش گاف و افزایش اندازه نانوذرات مورد بررسی، نانو

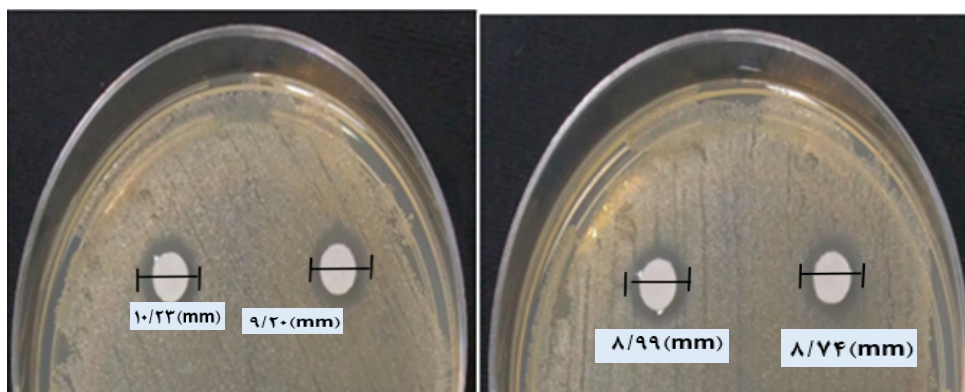


صورت نوعی، هاله ممانعت از رشد باکتری استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس را در اطراف دیسک‌های بارگذاری شده با ۱۴۰ میکرولیتر از حجم نانوذره رشد یافته در زمان تابش ۱، ۲، ۳ و ۴ دقیقه را نشان می‌دهد، که طبق این شکل نانوذرات موجب ایجاد یک سطح مهارری روی محیط کشت مولر- هیتون آگار در اطراف دیسک شده است.

داده است. برتری نمونه رشد یافته با زمان تابش یک دقیقه بر نمونه بدون حرارت را شاید بتوان به دلیل کیفیت بلوری بهتر این نانوذره بر اساس کمتر بودن انرژی اورباخ آن توجیه کرد (جدول ۱). از طرفی بزرگتر بودن قطر هاله نمونه رشد یافته در زمان تابش شش دقیقه، نسبت به سایر نمونه‌ها را با توجه به جدول ۱ می‌توان به کمتر بودن مقدار انرژی اورباخ این نمونه، و کیفیت بلوری بهتر آن نسبت داد. شکل ۵ به



شکل ۴- نمودار عملکرد خاصیت آنتی باکتریایی نانو ذرات سلنید روی رشد یافته در زمان تابش های مختلف مایکروویو علیه باکتری باسیلوس سرئوس در حجم بارگذاری نانوذرات ۱۴۰ میکرولیتر



شکل ۵- تصویر نوعی هاله ممانعت از رشد در اطراف دیسک‌های بارگذاری شده توسط نانو ذرات سلنید روی در زمان‌های مختلف مایکروویو بر باکتری استافیلوکوک اورئوس



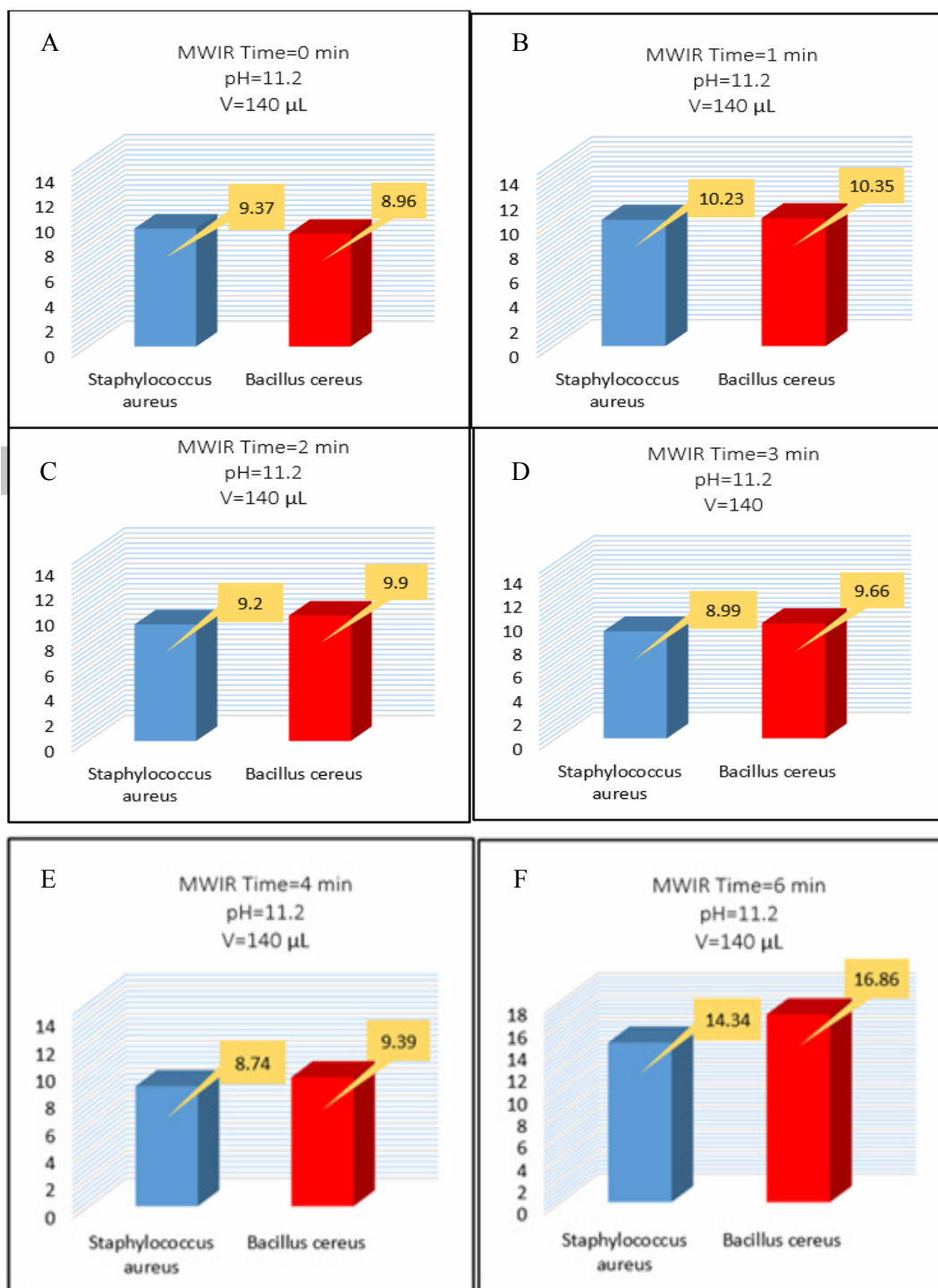
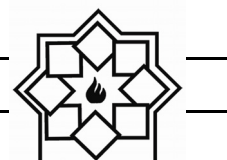
جدول ۲- جزئیات نمونه‌ها، باکتری‌ها و اندازه‌های قطر هاله‌های ممانعت از رشد باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس) مورد آزمون را در حضور نانوذرات سلنید روی رشد یافته در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو

زمان تابش مایکروویو	قطر هاله عدم رشد باکتری استافیلوکوک اورئوس (mm)				قطر هاله عدم رشد باکتری باسیلوس سرئوس (mm)			
	آزمایش اول	تکرار دوم	تکرار سوم	میانگین قطر هاله عدم رشد	آزمایش اول	تکرار دوم	تکرار سوم	میانگین قطر هاله عدم رشد
صفر دقیقه	۱۰/۷۳	۸/۰۷	۹/۳۱	۹/۲۷	۸/۵۳	۱۰/۱۲	۸/۲۵	۸/۹۶
یک دقیقه	۱۰/۷۹	۱۰/۵۹	۹/۲۲	۱۰/۲۲	۱۰/۰۵	۱۰/۶۰	۱۰/۴۰	۱۰/۳۵
دو دقیقه	۹/۵۵	۹/۲۳	۸/۸۳	۹/۲۰	۹/۸۸	۱۰/۱۵	۹/۶۷	۹/۹
سه دقیقه	۸/۸۹	۸/۳۹	۹/۷۰	۸/۹۹	۹/۷۵	۹/۵۵	۹/۶۸	۹/۶۶
چهار دقیقه	۸/۷۵	۸/۱۵	۹/۲۴	۸/۷۴	۹/۴۴	۹/۲۷	۹/۴۷	۹/۳۹
شش دقیقه	۱۴/۴۹	۱۵/۳۱	۱۲/۲۴	۱۴/۳۴	۱۷/۱۲	۱۵/۰۳	۱۸/۴۵	۱۶/۸۶

نانوذره بر روی باکتری باسیلوس سرئوس با میانگین شعاع هاله ۱۰/۳۵ میلی‌متر تأثیر مثبت بیشتری داشته است، که مؤید اثر مهارتی بیشتر این نمونه برای مهار باکتری باسیلوس سرئوس است.

شکل ۶C، نتایج کیفی بررسی خاصیت آنتی باکتریایی نانوذرات رشد یافته در زمان تابش دو دقیقه و غلظت ۱۴۰ میکرولیتر علیه باکتری استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس را نشان می‌دهد. طبق شکل بیشترین محدوده ضد میکروبی مربوط به باکتری باسیلوس سرئوس با میانگین شعاع هاله عدم رشد ۹/۹ میلی‌متر می‌باشد بنابراین باکتری باسیلوس سرئوس به نانوذرات رشد یافته در زمان تابش ۲ دقیقه در مقایسه با استافیلوکوک اورئوس بیشتر اجازه نفوذ می‌دهد.

شکل ۶A، نمودار میانگین هاله عدم رشد باکتری‌های گرم مثبت مورد آزمون را در حضور نانوذره بدون تابش مایکروویو (بدون حرارت) نشان می‌دهد. مطابق شکل نتایج بررسی نشان داد که باکتری استافیلوکوک اورئوس با میانگین شعاع هاله عدم رشد ۹/۳۷ میلی‌متر حساسیت بیشتری نسبت به باکتری باسیلوس سرئوس داشته است. طبق شکل ۶B، نمونه حرارت دیده در زمان تابش یک دقیقه و در حجم بارگذاری ۱۴۰ میکرولیتر تأثیر قابل توجهی علیه باکتری‌های گرم مثبت مورد آزمون از خود نشان داده است، همان طور که قبلاً ذکر شد برتری نمونه رشد یافته با زمان تابش یک دقیقه بر نمونه بدون حرارت به دلیل کیفیت بلوری بهتر نانوذره بر اساس کمتر بودن انرژی اورباخ آن می‌باشد و از بین دو میکروارگانیسم مورد بررسی این



شکل ۶- نمودار مقایسه فعالیت ضد میکروبی نانو ذرات سلنید در زمان‌های تابش صفر دقیقه (A)، یک دقیقه (B)، دو دقیقه (C)، سه دقیقه (D)، چهار دقیقه (E) و شش دقیقه (F) با حجم بارگذاری ۱۴۰ میکرولیتر علیه باکتری های استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس

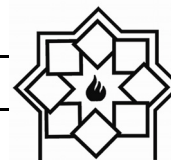


باسیلوس سرئوس بیشتر بوده است. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در این پژوهش، نانوذرات سلنید روی سنتز شده بروش آبی - میکروویو (که دارای توزیع اندازه باریک و کنترل پذیرند) به عنوان کلاس جدیدی از نانو مواد ضد باکتری جهت کاربردهای کشاورزی، زیست پزشکی، صنایع غذایی و بهداشتی معرفی می‌گردند.

۵- نتیجه‌گیری

نتایج خاصیت آنتی باکتریایی نانو ذرات سلنید روی سنتز شده در زمان‌های مختلف تابش میکروویو علیه باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس نشان داد که با افزایش زمان تابش میکروویو و افزایش اندازه نانو ذرات خاصیت آنتی باکتریایی کاهش یافته است، از طرفی علی‌رغم اینکه هر دو میکروارگانیسم مورد بررسی گرم مثبت می‌باشند، اما نانوذرات مذکور بر روی هر دو باکتری مورد بررسی اثر مشابهی را اعمال نمی‌کنند و خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات روی باکتری باسیلوس سرئوس بیشتر بوده است که دلیل احتمالی این تفاوت را می‌توان در ساختار دیواره سلولی، نوع دیواره باکتری گرم مثبت، فیزیولوژی این باکتری و متابولیسم آن جستجو کرد. به طور کلی قطر هاله عدم رشد باکتری باسیلوس سرئوس و استافیلوکوک اورئوس برای نمونه‌های مختلف به ترتیب در گستره (mm) ۱۶/۸۶ - ۸/۹۶ و (mm) ۱۴/۳۴ - ۹/۳۷ بود. در این مطالعه کاهش اندازه ذرات باعث تغییر ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌گردد. کاهش اندازه ذرات سبب سهل الوصول شدن دسترسی آن‌ها برای موجودات زنده شده و در نتیجه منجر به افزایش قدرت تخریبی آن‌ها

مطابق شکل ۶D، نتایج نشان داد که عملکرد فعالیت آنتی باکتریایی نانوذره رشد یافته در زمان تابش ۳ دقیقه علیه باکتری‌های گرم مثبت بر باکتری باسیلوس با میانگین شعاع هاله ۹/۶۶ میلی متر مشهودتر است. و این مؤید آن است که این نمونه فعالیت آنتی باکتریایی بیشتری را بر روی باسیلوس سرئوس داشته است و بنابراین برای مهار این باکتری مناسب تر است. دلیل احتمالی تفاوت عملکرد برای این دو باکتری را می‌توان در ساختار دیواره سلولی آن‌ها جستجو کرد [۱۸]. شکل ۶E بیان می‌کند که باز هم با افزایش زمان تابش میکروویو، یعنی برای نانوذرات رشد یافته در زمان تابش ۴ دقیقه باکتری باسیلوس سرئوس حساسیت بیشتری نسبت به باکتری استافیلوکوک اورئوس از خود نشان داده است بنابراین افزایش هاله ممانعت از رشد و در نتیجه افزایش قابلیت آنتی باکتریایی در باکتری باسیلوس سرئوس در طی زمان‌های مختلف تابش میکروویو نسبت به باکتری استافیلوکوک اورئوس بیشتر می‌باشد. در نهایت، نتایج نمودار شکل ۶F نشان دهنده مقاومت باکتری استافیلوکوک اورئوس و حساسیت باکتری باسیلوس سرئوس در حضور نانوذره رشد یافته در زمان تابش ۶ دقیقه می‌باشد. از طرفی با وجود اختلاف میانگین قطر هاله عدم رشد دو باکتری مذکور، به طور کلی این نانوذره بر هر دو باکتری گرم مثبت مورد آزمون تأثیر بسیار قابل توجهی اعمال نموده که با توجه به جدول ۱ و کمترین مقدار انرژی اوره‌ای این نمونه، افزایش نسبی مهارکنندگی باکتری‌ها را به طور کل شاید بتوان به کیفیت بلوری بهتر این نمونه نسبت داد. به طور کلی ضمن حساسیت خاصیت آنتی باکتریال به اندازه نانوذرات، این خاصیت نانو ذرات مورد مطالعه روی باکتری



- [4] M. I. Sriram, K. Kalishwaralal, S. Barathmanikanth, S. Gurunathani, "Size-based cytotoxicity of silver nanoparticles in bovine retinal endothelial cells," *Nanoscience Methods*, 1(1), pp 56-77, 2012,
- [5] R. Dastjerdi, M. Montazer, "A review on the application of inorganic nanostructured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79(1), pp 5-18, 2010.
- [6] H. Z. Zardini, A. Amiri, M. Shanbedi, M. Maghrebi, M. Baniadam, "Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, pp 196-202, 2012.
- [7] Chaliha, B. K. Nath, P. k. Verma, E. Kalita, "Synthesis of functionalized Cu: ZnS nanosystems and its antibacterial potential," *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.
- [8] Kwamboka, W. Omwoyo, N. Oyaro, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of ZnS nanoparticles," *Vol 4(2)*, 2016.

می‌ود. کاهش اندازه و بنابراین افزایش سطح نسبت به حجم به عنوان عامل افزایش واکنش پذیری نانوذره شده و متقابلاً به عنوان مهم‌ترین فاکتور برای افزایش سمیت نانو ذرات شده است. تاثیر اندازه نانوذرات در فعالیت آنتی باکتریایی توسط Baker و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت و نشان دادند که ذرات کوچک با افزایش سطح نسبت به حجم دارای فعالیت ضد میکروبی بیشتری است [۱۹]. مجموع ویژگی‌های فوق نانو ذرات سلنید روی را به ماده‌ای مناسب جهت کاربردهای پزشکی تبدیل خواهد کرد.

۶- سپاسگزاری

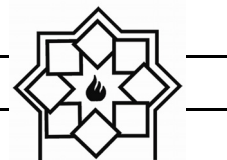
از سرکار خانم دکتر حدیث طوافی به پاس در اختیار قراردادن باکتری‌های مورد استفاده در این آزمایش تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] H. Glitter, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure," *Acta materialia*, 48(1), pp 1-29, 2000.
- [2] Curtis, C. Wilkinson, "Nanotechniques and approaches in biotechnology Trends", *Biotechnol*, 19, pp 97-101, 2001.
- [3] L. Zhang, T. J. Webster, "Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration," *Nano today*, 4(1), pp 66-80, 2009.



- of clones of hospital-acquired methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* in Malaysia,” *Journal of Clinical Microbiology*, 48(3), pp 867-872, 2010.
- [13] D. Souri, M. Sarfehjou, A. R. Khezripour, “The effect of ambient temperature on the optical properties and crystalline quality of ZnSe and ZnSe: Cu NCs grown by rapid microwave irradiation,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp 1-12, 2017.
- [۱۴] ک. احمدیان، "اثر pH و زمان تابش بر خواص نوری و ساختاری نانو بلورهای ZnSe سنتز شده به روش تابش میکروویو،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ملایر، ایران، ۱۳۹۶.
- [15] H. P. Klong, L.F. Alexander, “X-ray diffraction procedures, 1954.
- [16] D. Souri, Z. E.Tahan, “A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors,” *Applied Physics B* 119, no. 2 pp273-279, 2015.
- [17] K. Singh, V. Viswanath, V. C. Janu, “Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles,” *Journal*
- [9] M. Costa, S. Silva, S. Vicente, C. Neto, P. M. Castro, M. Veiga, M. M. Pintado, “Chitosan nanoparticles as alternative anti-staphylococci agents: Bactericidal, antibiofilm and antiadhesive effects,” *Materials Science and Engineering: C*, 79, PP 221-226, 2017.
- [10] P.W. Su, C.H. Yang, J. F. Yang, P. Y. Su, L. Y. Chuang, “Antibacterial activities and antibacterial mechanism of *Polygonum cuspidatum* extracts against nosocomial drug-resistant pathogens,” *Molecules*, 20(6), pp 11119-11130, 2015.
- [11] S. Selvam, R. R. Gandhi, J. Suresh, S. Gowri, S. Ravikumar, M. Sundrarajan, Antibacterial effect of novel synthesized sulfated β -cyclodextrin crosslinked cotton fabric and its improved antibacterial activities with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles coating,” *International journal of pharmaceutics*, 434(1-2), pp 366-374, 2012.
- [12] Ghaznavi-Rad, M. N. Shamsudin, Z. Sekawi, L. Y. Khoon, M. N. Aziz, R. A. Hamat, R. A. Hamat, N. Othman, P. P. Chong, A. Belkum, H. G. Moghaddam, V. Neela, “Predominance and emergence



of Luminescence 129, no. 8 pp 874-878,
2009.

[۱۸] نطاقتی، ن، پور آقایی، س. "سنتز نانوذرات نقره با ساختار مثلثی شکل و بررسی خواص ضد باکتریایی آنها بر روی باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت،" اولین همایش ملی کاربردهای نانو فناوری در صنعت، معدن، کشاورزی و پزشکی.

[19] C. Baker, A. Pradhan, L. Pakstis, D. J. Pochan, S. I. Shah, "Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles," Journal of nanoscience and nanotechnology, 5(2), 244-249, 2005.

بررسی تاثیر زمان آسیاب و فشار پرس در سنتز مکس فاز نانولایه Ti_3SiC_2 با روش مذاب خورانی واکنشی

سید علی حسینی‌زاده^{۱*}، حمیدرضا بهاروندی^۲، ناصر احسانی^۳، حمزه فراتی‌راد^۴

^۱ کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ^۲ دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران
^۳ استاد تمام دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ^۴ استادیار سازمان انرژی اتمی

* ali.hosseini.2540@gmail.com

چکیده:

قطعات بالک Ti_3SiC_2 با روش رخنه‌دهی مذاب Si به داخل پریفورم‌های متخلخل $3TiC/0.3Si$ سنتز شدند. در مرحله اول؛ به منظور دستیابی به یک زمان آسیاب بهینه، پودرها با زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آسیاب شدند و سپس تحت فشار 80MPa پرس سرد شدند و سپس توسط مذاب Si رخنه‌دهی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و ریتولید، ۶۰ دقیقه به عنوان زمان آسیاب بهینه انتخاب شد. در مرحله دوم؛ به منظور تعیین بهترین فشار پرس، ابتدا پودرها به مدت ۶۰ دقیقه آسیاب شدند و سپس تحت فشارهای ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰MPa پرس سرد شدند و سپس توسط مذاب Si رخنه‌دهی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و ریتولید، ۴۰MPa به عنوان فشار پرس بهینه انتخاب شد. تمامی نمونه‌ها در دمای $1500^{\circ}C$ و به مدت ۱ ساعت در خلا $10^{-4} torr$ مذاب خورانی شدند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۷ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

مذاب خورانی واکنشی، مکس فاز، بالک Ti_3SiC_2 ، پرس سرد، زمان آسیاب، فشار پرس، سرامیک‌های لایه‌ای

۱- مقدمه

از معروف‌ترین اعضای خانواده مکس فازهاست که در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی آن انجام شده است [۱-۴]. Ti_3SiC_2 دارای استحکام بالا، سختی پایین، دانسیته پایین، رسانایی الکتریکی و حرارتی خوب، مقاومت به شوک حرارتی بالا، مقاومت به اکسیداسیون خوب و قابلیت ماشین‌کاری بسیار عالی می‌باشد [۵-۸].

روش‌های متعددی برای سنتز Ti_3SiC_2 مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد

مکس فازها خانواده نسبتاً جدیدی از ترکیبات سه‌تایی با فرمول شیمیایی $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3,\dots$) هستند که M یک فلز واسطه، A یک عنصر از گروه‌های ۱۵ یا ۱۶ و X نیز C یا N می‌باشد. این مواد دارای ساختاری نانولایه هستند و به دلیل همین ساختار دارای خواص منحصر به فردی می‌باشند. این مواد به دلیل ادغام خواص خوب سرامیک‌ها و فلزات با یکدیگر به شدت در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. Ti_3SiC_2 یکی



و فشار ۱۵۰MPa، لیم [۲] و همکارانش از آسیاب خشک و فشار ۱۶/۷MPa، شان [۱۰] و همکارانش از اختلاط دستی به مدت نیم ساعت و فشار ۱۰MPa و هوانگ [۱۴] و همکارانش از آسیاب تر و فشار ۴۰MPa استفاده کردند. البته یک عامل مهم دیگری که وجود دارد و خود آن بر روی انتخاب زمان آسیاب و فشار پرس تأثیرگذار است اندازه پودرهای اولیه مورد استفاده است. اما به هر حال آنچه که اهمیت دارد رفتار ماده در مقابل زمان‌های آسیاب و فشارهای پرس مختلف در اندازه پودر اولیه ثابت می‌باشد. هدف از این پژوهش به دست آوردن یک مقدار بهینه برای دو عامل زمان آسیاب و فشار پرس برای پریفورم‌هایی با ترکیب 3TiC/0.3Si به منظور سنتز مکس فاز نانولایه Ti_3SiC_2 بالک می‌باشد تا بیشترین درصد خلوص مکس و دانسیته نسبی حاصل شود.

یکی از موارد بسیار مهمی که در فهم فرآیندهای انجام شده موثر است مکانیزم‌های تشکیل Ti_3SiC_2 و واکنش‌هایی است که در فرآیند RMI اتفاق می‌افتد. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، این مکانیزم‌ها به دو دسته مستقیم و غیر مستقیم تقسیم می‌شوند.

در روش مستقیم که توسط شان [۱۰] و همکارانش (واکنش ۱) و همچنین فراتی‌راد [۷] و همکارانش (واکنش ۲) پیشنهاد شده است، Ti_3SiC_2 از واکنش مستقیم Si و TiC به وجود می‌آید.



در روش غیرمستقیم که توسط فن [۱۱] و همکارانش پیشنهاد شد، فرض شد که TiC در ابتدا با Si واکنش داده و

توجه قرار گرفته روش مذاب‌خورانی واکنشی^۱ (RMI) می‌باشد. مزیت این روش نسبت به سایر روش‌ها سرعت بالا [۲]، هزینه پایین [۹]، سادگی فرآیند [۹]، دمای کاری نسبتاً پایین [۲]، قابلیت ساخت قطعات با ابعاد بزرگ [۱۰] و اشکال پیچیده [۱۱] و نزدیک به ابعاد نهایی [۱۱، ۱۲] می‌باشد. در این روش ابتدا با استفاده از روش‌های مختلفی مانند پرس سرد، ریخته‌گری ژلی، پرینت سه‌بعدی و... یک پریفورم متخلخل ساخته می‌شود و سپس این پریفورم متخلخل توسط مذاب Si رخنه‌دهی شده تا قطعه بالک به دست بیاید [۲، ۱۱، ۱۲]. اما گاهی اوقات نیازی به ساختن قطعاتی با اشکال پیچیده نیست، در این حالت بهتر است برای ساخت پریفورم متخلخل از ساده‌ترین، سریع‌ترین و ارزان‌ترین روش ساخت پریفورم یعنی روش پرس سرد استفاده شود. دو ویژگی مهمی که یک پریفورم در فرآیند RMI باید داشته باشد این است که اولاً دارای استحکام خام قابل قبولی باشد و ثانیاً دارای تخلخل‌های مناسبی برای نفوذ مذاب از طریق لوله‌های موئین باشد. دو پارامتر بسیار مهمی که در ساخت نمونه با روش پرس سرد به شدت بر روی کیفیت پریفورم و در نهایت شرایط مذاب‌خورانی تأثیرگذار هستند زمان آسیاب و فشار پرس می‌باشد. برخی از پژوهشگرانی که بر روی سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 با استفاده از روش مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) مطالعه کرده‌اند پریفورم‌های خود را با استفاده از روش پرس سرد تهیه کرده‌اند اما هیچ کدام به بررسی این دو عامل و بهینه‌سازی آن نپرداخته‌اند. به عنوان مثال فن [۱۱، ۱۳] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب، لو [۹] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب

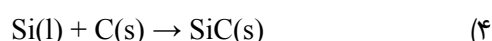
¹ Reactive Melt Infiltration



TiSi₂ تشکیل می‌شود (واکنش ۳).



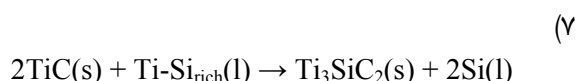
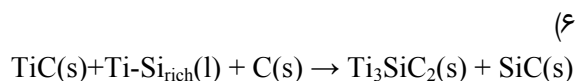
سپس در صورت وجود کربن واکنش ۴ اتفاق می‌افتد و SiC تولید می‌شود، که این کربن می‌تواند از ابتدا به ترکیب اضافه شده باشد و یا از واکنش ۲ به وجود آمده باشد و یا اینکه ناشی از کربن قالب باشد [۱۱، ۱۳].



به دلیل دمای بالای مذاب‌خورانی، TiSi₂ به وجود آمده از واکنش ۳ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک Ti-Si_{rich} را به وجود می‌آورد (واکنش ۵) [۱۱، ۱۳].



در نهایت در صورت وجود کربن، واکنش ۶ [۱۳] و در صورت عدم وجود آن، واکنش ۷ [۱۱] انجام شده و فاز Ti₃SiC₂ تشکیل می‌شود.



۲- فعالیت‌های تجربی

پودرهای TiC (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین ۵-۳ μm) و Si (۹۹٪ و ۵-۲ μm) با نسبت مولی ۳/۰ : TiC:Si=۳، وزن شدند. در مرحله اول به منظور بررسی زمان آسیاب، پودرهای توزین شده به مدت ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای به صورت تر همراه با اتانول در محیط آرگون مخلوط شدند. سرعت آسیاب ۱۸۰ rpm، گلوله‌ها از جنس زیرکونیا و نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱

انتخاب شد. سپس پودرها به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰۰°C در درون خشک‌کن قرار داده شد تا الکل موجود در آن‌ها حذف شود. به منظور گرانوله کردن، پودرها از درون الک با مش ۴۵ عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار ۸۰ MPa به صورت سرد پرس شدند تا قرص‌هایی با $\phi=16\text{mm}$ و ارتفاع ۵ mm به دست آید. سپس نمونه‌ها در درون یک بوته گرافیتی قرار داده شد و شمش‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و بر روی قرص‌ها قرار داده شد و به منظور انجام فرآیند مذاب‌خورانی به کوره تیوبی آلومینایی با خلا 10^{-4} torr منتقل شد. ابتدا نمونه‌ها با نرخ گرمایش ۱۰°C/min تا دمای ۱۴۰۰°C گرم شدند و سپس از ۱۴۰۰°C تا ۱۵۰۰°C با نرخ ۳°C/min گرم شدند و پس از رسیدن به دمای ۱۵۰۰°C به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شدند و در نهایت در درون کوره تا دمای اتاق سرد شدند. نمونه‌هایی که در زمان‌های ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه آسیاب شدند به ترتیب تحت عنوان M1 تا M6 نامگذاری شدند.

در مرحله دوم به منظور بررسی فشار پرس، پودرهای توزین شده با نسبت مولی ۳/۰ : TiC:Si=۳، به مدت ۶۰ دقیقه (که زمان بهینه به دست آمده از مرحله اول است) تحت شرایط مشابه با مرحله اول در آسیاب سیاره‌ای مخلوط شدند و سپس تحت فشارهای ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ MPa پرس سرد شدند و قرص‌هایی با $\phi=16\text{mm}$ و ارتفاع ۵ mm تولید شد و در نهایت تحت شرایط مرحله اول مذاب‌خورانی شدند. نمونه‌هایی که تحت فشارهای ۴۰ تا ۱۶۰ MPa پرس سرد شدند به ترتیب تحت عنوان P1 تا P4 نامگذاری شدند. بدین ترتیب در دو مرحله کاملاً مجزا، زمان آسیاب و فشار



۳- نتایج و بحث

۳-۱- زمان آسیاب

فرآیند آسیاب یکی از عوامل مهمی است که بر روی فرآیند مذاب‌خورانی تاثیر مستقیم دارد. فرآیند آسیاب در این پژوهش به چند دلیل انجام شد، اول اینکه در ابتدای کار، یکسری نمونه به صورت اختلاط دستی تهیه شد که به هیچ وجه استحکام خام مناسبی نداشت و نمونه‌های نهایی که از مذاب‌خورانی آنها به دست آمد نمونه‌هایی کاملاً متلاشی و فاقد اعتبار بود. دوم اینکه با انجام فرآیند آسیاب، اختلاط پودرها به خوبی انجام می‌شود و توزیع ترکیب در کل نمونه یکنواخت خواهد بود، در نتیجه واکنش‌ها در کل نمونه به صورت یکنواخت انجام خواهد شد. سوم اینکه با انجام فرآیند آسیاب، پودرها ریزتر شده و می‌توان در طی آن به یک اندازه پودر بهینه دست پیدا کرد. چهارم اینکه با انجام فرآیند آسیاب، سطح پودرها فعال شده و برای انجام واکنش مستعدتر می‌شوند. با توجه به این موارد زمان‌های آسیاب ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه انتخاب شد و بقیه پارامترها ثابت نگه داشته شد تا شرایط برای همه نمونه‌ها یکسان باشد. افزایش زمان آسیاب دو تاثیر مهم را بر روی پودر می‌گذارد، اول اختلاط و یکنواختی بهتر و دوم ریز شدن پودر. مورد اول یک عامل مفید بوده و به سود فرآیند مذاب‌خورانی است، مورد دوم نیز تا یک حدی برای فرآیند مذاب‌خورانی مفید است و از یک جایی به بعد نامطلوب می‌شود و باعث کاهش بازده مذاب‌خورانی می‌گردد. اگر زمان آسیاب خیلی کم باشد و پودرها درشت باشند تخلخل‌ها بسته نمی‌شود و فضا برای نفوذ مذاب Si باز است، اما از طرفی وقتی ذرات پودر درشت هستند نرخ واکنش کاهش می‌یابد زیرا مذاب Si باید به داخل

پرس مورد بررسی قرار گرفت تا مقادیر بهینه مربوط به هر مرحله مشخص گردد و در نهایت نمونه‌های بالکی تولید شود که درصد خلوص مکس و دانسیته آنها بالاتر باشد. شرایط آماده‌سازی و سنتز نمونه‌ها به تفکیک در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- شرایط آماده‌سازی و سنتز نمونه‌های مربوط به دو مرحله بررسی زمان آسیاب و فشار پرس (در همه نمونه‌ها زمان مذاب‌خورانی ۱ ساعت، دمای مذاب‌خورانی 1500°C و مقدار شمش Si معادل ۳ برابر مقدار استوکیومتری انتخاب شد)

نمونه	زمان آسیاب	فشار پرس
M1	۱۵ دقیقه	۸۰ MPa
M2	۳۰ دقیقه	۸۰ MPa
M3	۴۵ دقیقه	۸۰ MPa
M4	۶۰ دقیقه	۸۰ MPa
M5	۹۰ دقیقه	۸۰ MPa
M6	۱۲۰ دقیقه	۸۰ MPa
P1	۶۰ دقیقه	۴۰ MPa
(M4) P2	۶۰ دقیقه	۸۰ MPa
P3	۶۰ دقیقه	۱۲۰ MPa
P4	۶۰ دقیقه	۱۶۰ MPa

بررسی زمان آسیاب

بررسی فشار پرس

در این پژوهش از چسب استفاده نشد زیرا پس از پیرولیز مقداری کربن در ساختار به جا خواهد گذاشت که منجر به یک واکنش ناخواسته با Si مذاب شده و SiC تولید می‌شود. در نتیجه سعی شد که بدون نیاز به چسب و تنها با تغییرات زمان آسیاب و فشار پرس، استحکام خام مناسبی در نمونه ایجاد شود.



پودرها است، زیرا زمانی که پودرها درشت هستند مذاب Si باید به داخل پودر نفوذ کند و فرآیند نفوذ نیز زمان بر است و در نتیجه احتمال واکنش کامل میان همه TiC ها و مذاب Si کاهش می‌یابد؛ اما از طرفی مشاهده می‌شود که مقدار فاز Ti_3SiC_2 قابل قبول است که نشان‌دهنده نفوذ مناسب مذاب Si از داخل تخلخل‌ها و لوله‌های موئین است. با توجه به شکل ۱-ب و شکل ۲ مشاهده می‌شود که در نمونه M2 با افزایش زمان آسیاب به ۳۰ دقیقه، مقدار فاز Ti_3SiC_2 کاهش یافته و مقدار فاز TiC افزایش می‌یابد و فاز SiC نیز تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. همانطور که در شکل ۱-ج و شکل ۲ مشاهده می‌شود در نمونه M3 با افزایش زمان آسیاب به ۴۵ دقیقه، مقدار فاز Ti_3SiC_2 باز هم کاهش یافته و مقدار فاز TiC افزایش یافته و فاز SiC نیز به طور کامل حذف شده است. افزایش مقدار TiC نشان می‌دهد که واکنش میان پودرهای TiC و مذاب Si به خوبی انجام نشده که احتمالاً ناشی از محدود شدن تخلخل‌ها است، حذف کامل SiC در نمونه M3 نیز می‌تواند به همین دلیل باشد، یعنی با محدود شدن تخلخل‌ها میزان نفوذ Si کاهش یافته به طوری که هیچ Si سرگردانی در داخل پیش‌سازه وجود نخواهد داشت تا با کربن واکنش داده و SiC تولید کند؛ البته احتمالاً مقدار کمی SiC که ناشی از واکنش ۳ می‌باشد در این نمونه وجود دارد اما از آنجا که مقدار آن کمتر از حد شناسایی XRD است مشاهده نشده است [۱۱]؛ و اما در شکل ۱-د مشاهده می‌شود که در نمونه M4 پیک‌های TiC به‌طور کامل ناپدید شده و مقدار فاز Ti_3SiC_2 به حداکثر مقدار خود رسیده است و تعدادی از پیک‌های SiC نیز در کنار آن مشاهده می‌شوند که در واقع با توجه به واکنش‌های

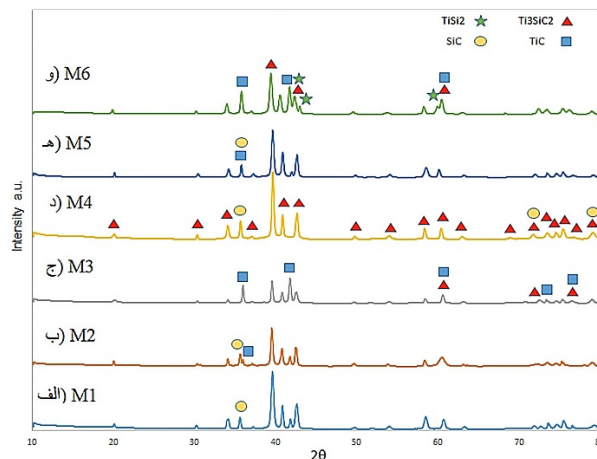
پودرهای درشت نفوذ کند تا بتواند همه TiC موجود در پیش‌سازه را در واکنش دخیل سازد. اگر زمان آسیاب خیلی زیاد شود، اندازه ذرات پودر ریز شده و نرخ واکنش افزایش پیدا می‌کند اما یک مشکل اساسی را بر سر راه مذاب‌خورانی ایجاد می‌کند و آن هم بسته شدن تخلخل‌ها و لوله‌های موئین است؛ بنابراین باید یک حد بهینه‌ای انتخاب شود که اندازه پودرها نه آن قدر بزرگ باشند که نرخ واکنش کاهش یابد و نه آن قدر ریز باشند که تخلخل‌ها و لوله‌های موئین بسته شود. لازم به ذکر است که در این پژوهش از چسب استفاده نشد زیرا باعث ایجاد کربن باقی‌مانده در نمونه شده و در اثر واکنش با Si مذاب، ناخالصی SiC تولید می‌شود.

الگو XRD نمونه‌های M1 تا M6 در شکل ۱ ارائه شده است. شکل ۲ نیز نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های M1 تا M6 را نشان می‌دهد که از آزمون ریتویلد به دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار فاز Ti_3SiC_2 در نمونه‌ای با زمان آسیاب ۱۵ دقیقه نسبتاً مناسب است و با افزایش زمان به ۳۰ و ۴۵ دقیقه رو به کاهش گذاشته و به یک‌باره در ۶۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد و پس‌از آن نیز دوباره کاهش می‌یابد. این اتفاق احتمالاً به دلیل عامل اندازه پودر است که در مورد آن بحث شد. در واقع در اینجا دو عامل نرخ واکنش و اندازه تخلخل‌ها که ناشی از اندازه پودر است با یکدیگر در تقابل بوده و باید به یک مقدار بهینه از هر دو عامل دست پیدا کرد. همان‌طور که در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، نمونه M1 که به مدت ۱۵ دقیقه آسیاب شده دارای فازهای Ti_3SiC_2 ، TiC و SiC است. وجود TiC نشان می‌دهد که همچنان برخی از نواحی بدون واکنش باقی مانده‌اند که احتمالاً ناشی از درشت بودن



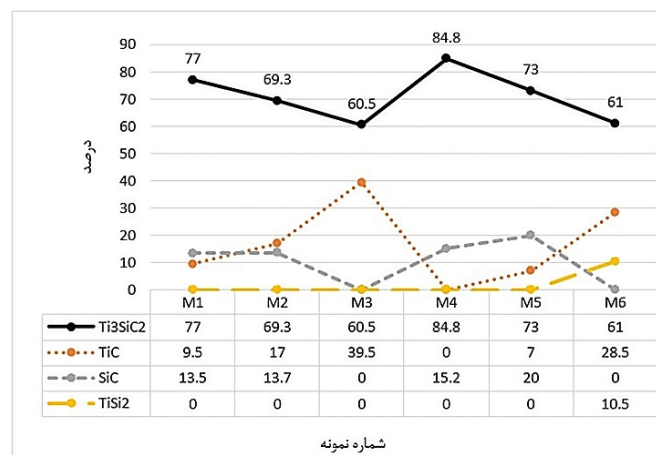
در آن پخش شود. همان طور که در شکل ۱-ه و مشاهده می شود با افزایش بیشتر زمان آسیاب در نمونه های M5 و M6، مقدار فاز Ti_3SiC_2 کاهش پیدا کرده و دوباره پیک های TiC ظاهر شده و شدت آن افزایش یافته است. دلیل آن نیز با توجه به روند نمونه های قبلی احتمالاً به دلیل ریز شدن بیش از حد اندازه پودرها و مسدود شدن تخلخل ها و لوله های موئین است. بنابراین در نمونه M4، فاز Ti_3SiC_2 به بیشترین مقدار خود یعنی ۸۴/۸٪ رسیده و فاز TiC به طور کامل حذف شده است.

ارائه شده در بخش مکانیزم های تشکیل Ti_3SiC_2 ، وجود SiC اجتناب ناپذیر بوده و باید تنها به دنبال کاهش مقدار آن باشیم؛ بنابراین ۶۰ دقیقه آسیاب منجر به یک مقدار بهینه از اندازه پودر و اندازه تخلخل شده و نرخ واکنش افزایش یافته است. در واقع اتفاقی که در اینجا رخ داده ناشی از تقابل دو عامل اندازه پودر و باز بودن تخلخل ها است، به طوری که در نمونه M4 هم اندازه پودرها به نحوی بوده که نفوذ به داخل هر پودر و واکنش با آن خیلی زمان بر نبوده و هم تخلخل ها به اندازه ای باز بودند که مذاب بتواند به کل نمونه نفوذ کند و



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه های 3TiC/0.3Si که به مدت

الف) ۱۵ دقیقه، ب) ۳۰ دقیقه، ج) ۴۵ دقیقه، د) ۶۰ دقیقه، ه) ۹۰ دقیقه و و) ۱۲۰ دقیقه آسیاب شده اند.

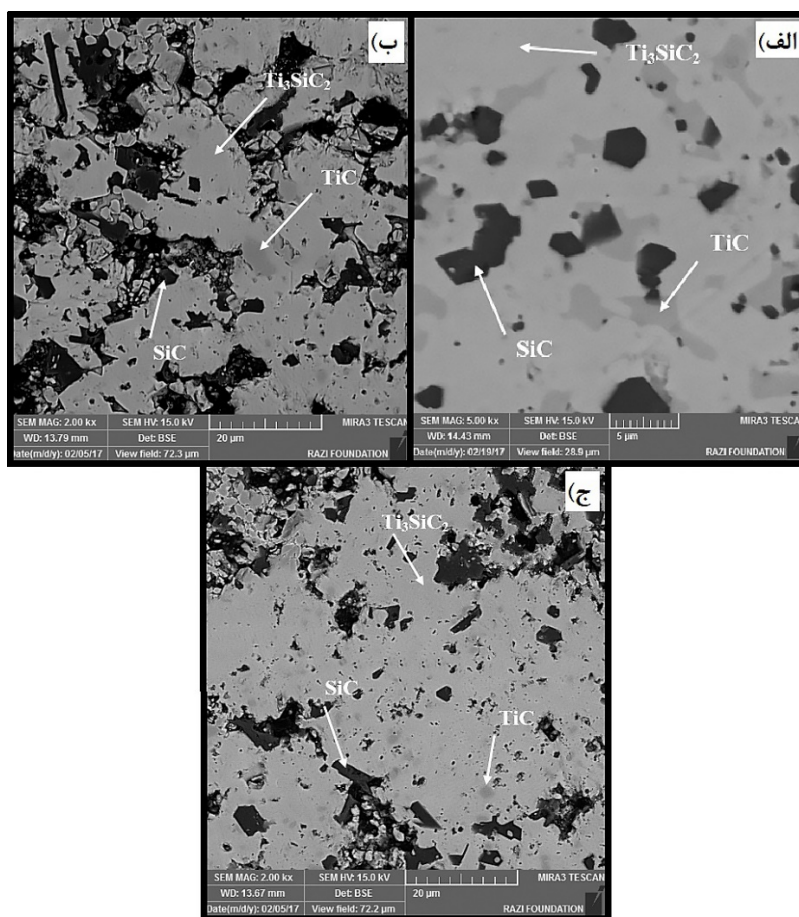


شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه های M1 تا M6.



هستند؛ اما در نمونه M4 علاوه بر Ti_3SiC_2 و SiC که در آنالیز XRD شناسایی شده‌اند مقداری فاز TiC نیز مشاهده می‌شود که احتمالاً به دلیل کم بودن مقدار آن در آنالیز XRD شناسایی نشده است. در این نمونه‌ها فاز روشن Ti_3SiC_2 ، فاز خاکستری TiC و فاز تیره SiC است.

شکل ۳-الف، ب و ج به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه‌های M1، M2 و M4 را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود تصاویر FE-SEM نمونه‌های M1 و M2 با XRD آن‌ها کاملاً مطابقت دارد و دارای سه فاز Ti_3SiC_2 ، TiC و SiC



شکل ۳- تصاویر FE-SEM نمونه‌های (الف) M1، (ب) M2 و (ج) M4

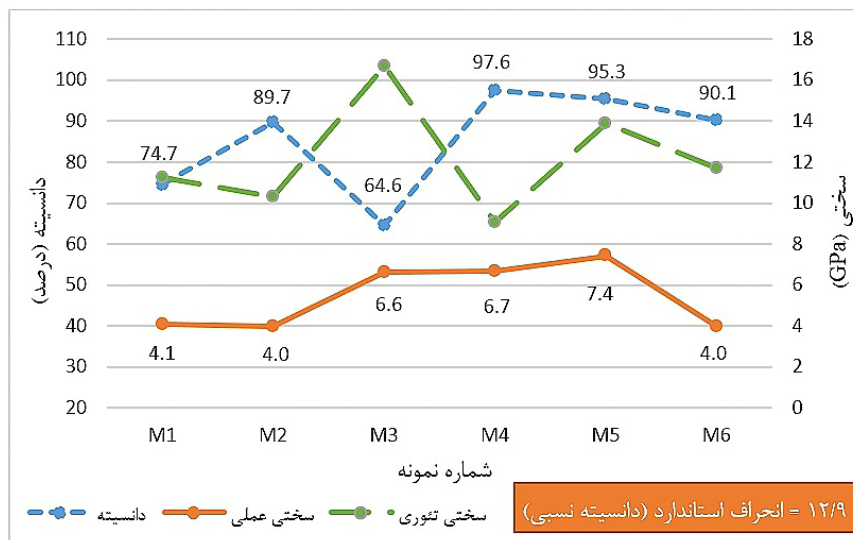
است به طوری که هرچه واکنش‌ها کامل‌تر انجام شود و مواد اولیه به طور کامل مصرف شوند و به محصول تبدیل شوند نمونه فشرده‌تری به دست خواهد آمد. این مسئله از مقایسه شکل ۴ و تغییرات TiC در شکل ۲ مشخص می‌شود. به جز نمونه M1، در سایر نمونه‌ها هرچه میزان TiC باقی‌مانده

شکل ۴ نمودار تغییرات دانسیته نسبی نمونه‌های M1 تا M6 را نشان می‌دهد که زمان‌های آسیاب مختلفی دارند. از آنجا که در نمونه‌های M1 تا M6 فشار پرس ثابت است بنابراین تنها عاملی که می‌تواند بر روی دانسیته نسبی نمونه‌ها تاثیرگذار باشد واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته



می تواند تاثیر گذار بوده باشد. همان طور که مشاهده می شود بیشترین دانسیته نسبی برابر با ۹۷/۵ درصد بوده که مربوط به نمونه M4، یعنی نمونه ای با زمان آسیاب بهینه ۱ ساعت است. بنابراین مشاهده می شود که نمونه M4 که از نظر درصد خلوص مکس فاز Ti_3SiC_2 به عنوان نمونه بهینه شناخته شده بود در اینجا نیز از نظر دانسیته نسبی بهترین شرایط را دارا می باشد.

افزایش یافته دانسیته نسبی کاهش یافته است به طوریکه نمونه M3 با ۳۹/۵ درصد TiC باقی مانده دارای کمترین دانسیته نسبی است زیرا TiC به صورت واکنش نکرده و همچون نمونه خام در آن باقی مانده است. نمونه M4 که TiC موجود در نمونه خام آن به طور کامل واکنش داده و به محصول تبدیل شده است دارای بیشترین دانسیته نسبی است. در نمونه M1 نیز که مقدار دانسیته نسبی آن کمی پایین است عوامل متعددی مانند سایر فازهای تولید شده



شکل ۴- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، سختی عملی و سختی تئوری نمونه های M1 تا M6.

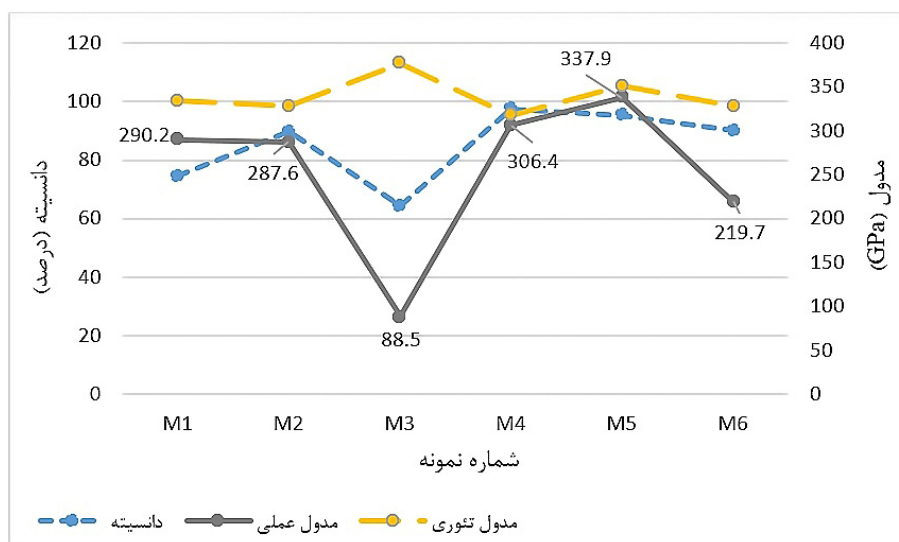
می تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی های موجود در مراجع، برای هر فاز به صورت بازه ای گزارش شده و در اینجا میانگینی از آن برای محاسبات استفاده شده است. مثلاً سختی Ti_3SiC_2 در بازه ۳ تا ۶GPa گزارش شده اما در این محاسبات ۴GPa در نظر گرفته شده است [۱۵]. دوم اینکه سختی یک نمونه علاوه بر فازهای موجود به دانسیته نسبی و مقدار تخلخل های موجود در نمونه نیز وابسته است. در شکل ۴ می توان تغییرات سختی در مقابل

به طور کلی سختی یک نمونه به دو عامل نوع فاز و تخلخل های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می باشد. شکل ۴ تغییرات سختی عملی نمونه های M1 تا M6 که با استفاده از دستگاه سختی سنج اندازه گیری شده را در کنار سختی تئوری آنها که با استفاده از قانون مخلوطها محاسبه شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود تغییرات سختی تئوری و عملی کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند؛ اما اختلاف میان آنها



نمودارهای موجود در شکل ۴ مشخص می‌شود که افزایش سختی در نمودار تئوری بیشتر از آن چیزی است که در نمودار عملی اتفاق افتاده که ناشی از عامل مخالف دانسیته است، یعنی با کاهش دانسیته میزان افزایش سختی کمتر شده است. همچنین از نمونه M3 به M4 دانسیته افزایش یافته و سختی نیز به مقدار ناچیزی افزایش یافته است، این در حالی است که سختی تئوری نشان می‌دهد که مقدار سختی باید کاهش می‌یافت اما عامل دانسیته این تغییرات را به نفع افزایش سختی رغم زده است. از نمونه M4 به M5 به دلیل کاهش دانسیته، میزان افزایش سختی عملی نسبت به سختی تئوری کمتر بوده است. از نمونه M5 به M6 به دلیل همسو بودن دانسیته و سختی تئوری، سختی عملی با شیب بیشتری نسبت به سختی تئوری کاهش پیدا کرده است.

دانسیته را نیز مشاهده کرد. دانسیته بعد از نوع فازها، دومین عاملی است که می‌تواند بر روی سختی یک نمونه تأثیرگذار باشد، در واقع برآیند دو عامل فاز و دانسیته تعیین‌کننده مقدار سختی می‌باشد، به طوری که گاهی اوقات این برآیند به نفع عامل فاز و گاهی اوقات به نفع عامل دانسیته است اما به هر حال هر دو عامل، هر چند به مقدار ناچیز تأثیرگذار خواهند بود. مثلاً از نمونه M1 به M2 دانسیته افزایش یافته اما سختی کاهش یافته است، این نشان می‌دهد که در اینجا برآیند به نفع عامل فاز بوده به طوری که با توجه به شکل سختی تئوری کاهش یافته، یعنی نوع فازها به گونه‌ای است که سختی به صورت ذاتی باید کاهش پیدا کند و عامل دانسیته نیز نتوانسته بر مقدار آن غلبه کند در نتیجه سختی کمی کاهش یافته است و یا از نمونه M2 به M3 دانسیته کاهش یافته اما سختی افزایش یافته است، با در نظر گرفتن



شکل ۵- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و مدول یانگ تئوری نمونه‌های M1 تا M6.

هستند را در کنار هم نشان می‌دهد. مدول یانگ به سرعت صوت نمونه وابسته بوده و سرعت صوت نیز به دو عامل

شکل ۵ تغییرات مدول یانگ تئوری، عملی و دانسیته نسبی نمونه‌های M1 تا M6 که دارای زمان‌های آسیاب مختلفی



نوع فاز و تخلخل‌های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می‌باشد. نوع فاز یک عامل ذاتی بوده و سرعت صوت در هر فازی یک مقدار مشخص دارد و تخلخل‌های موجود در نمونه نیز باعث کاهش سرعت صوت می‌شوند. در شکل ۵ تغییرات مدول یانگ تئوری که با استفاده از قانون مخلوطها محاسبه شده (مدول یانگ Ti_3SiC_2 ، TiC ، $TiSi_2$ و TiC به ترتیب ۳۲۲، ۴۵۰، ۴۳۹/۴۳ و ۲۵۵/۶ در فرمول جاگذاری شد] ۱۵- [۱۷]) در کنار تغییرات مدول یانگ عملی که با استفاده از دستگاه ضخامت سنج فراصوت اندازه‌گیری شده ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌جز نمونه M3، تغییرات مدول یانگ تئوری و عملی سایر نمونه‌ها با یکدیگر متناسب است، یعنی در هر دو نمودار کاهش و افزایش مدول هم‌راستا است. علت تناقض در نمونه M3 کاهش زیاد دانسیته نسبی یا افزایش تخلخل موجود در این نمونه می‌باشد.

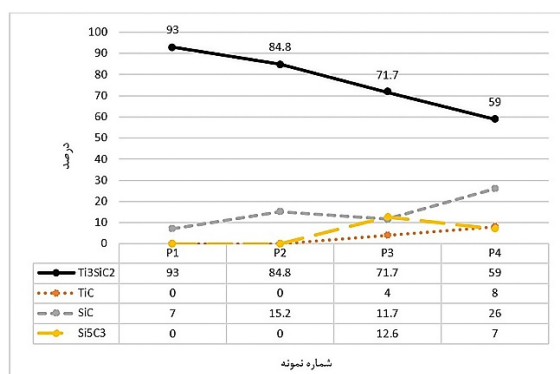
۳-۲- فشار پرس

فشار پرس در فرآیند مذاب‌خورانی از دو جنبه حائز اهمیت است. اول استحکام خام نمونه و دوم بسته شدن تخلخل‌ها. اگر فشار پرس خیلی کم باشد، تخلخل‌ها باز بوده اما از طرفی استحکام خام نمونه کاهش می‌یابد که بر روی کیفیت نمونه نهایی تأثیر منفی خواهد گذاشت. از طرفی اگر فشار پرس خیلی زیاد شود، استحکام خام افزایش یافته و نمونه با دقت ابعادی بیشتری تولید می‌شود اما تخلخل‌ها بسته شده و فرآیند مذاب‌خورانی به‌طور کامل انجام نخواهد شد. در نتیجه باید به یک مقدار بهینه از فشار دست پیدا کرد تا هر دو عامل استحکام خام و تخلخل در کنار یکدیگر

وجود داشته باشند. شکل ۶ الگوی XRD نمونه‌های P1 تا P4 را نشان می‌دهد. شکل ۷ نیز نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های P1 تا P4 را نشان می‌دهد که از آزمون ریتویلد به دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار پرس، مقدار فاز Ti_3SiC_2 کاهش یافته و پیک‌های ناخالصی همچون TiC و Si_5C_3 در نمونه ظاهر شده است. با توجه به دو شکل ۶ و شکل ۷ مشاهده می‌شود که فشار بهینه برابر با ۴۰ MPa (نمونه P1) بوده که دارای بیشترین مقدار فاز Ti_3SiC_2 یعنی ۹۳٪ و مقدار کمی SiC معادل با ۷٪ می‌باشد (شکل ۶-الف). با توجه به شکل ۶-الف و ب مشاهده می‌شود که در فشارهای ۴۰ و ۸۰ مگاپاسکال، تنها فازهای شناسایی شده Ti_3SiC_2 و SiC است و هیچ فاز TiC در ساختار باقی نمانده است. این نشان می‌دهد که لوله‌های موئین و تخلخل‌ها به‌خوبی مأموریت خود را انجام داده‌اند به‌طوری‌که Si به تمام قسمت‌های نمونه رسیده و تمام TiC مصرف شده است. باین‌وجود با افزایش فشار از ۴۰ به ۸۰ MPa مقدار فاز Ti_3SiC_2 در نمونه P2 کمی کاهش یافته است. با توجه به شکل ۶-ج و د نیز مشاهده می‌شود که در نمونه P3 با افزایش فشار به ۱۲۰ MPa پیک‌های TiC و Si_5C_3 در نمونه ظاهر شده و با افزایش بیشتر فشار به ۱۶۰ MPa در نمونه P4 مقدار فازهای TiC و SiC افزایش یافته است. این اتفاق نشان‌دهنده آن است که میزان واکنش میان پیش‌ساز TiC و مذاب Si کاهش یافته که ناشی از بسته شدن تخلخل‌ها و دشوار شدن کار مذاب Si برای رسیدن به ذرات TiC است. از طرفی، مذاب Si که نتوانسته با TiC واکنش دهد وارد واکنش با کربن قالب (و

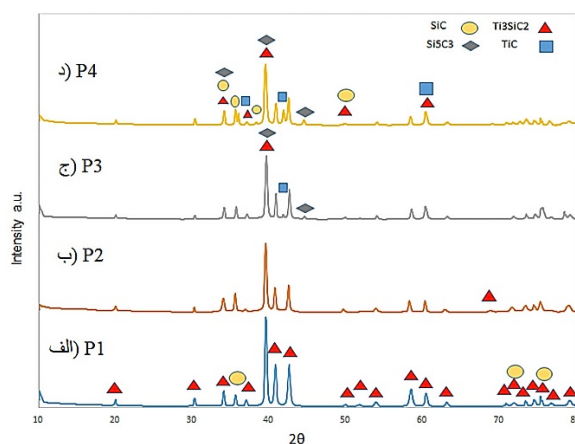


شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه P1 را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه P2 که در واقع همان نمونه M4 است نیز در شکل ۳-ج ارائه شده است. از مقایسه تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز XRD نمونه P1 مشخص است که در این نمونه نیز مانند نمونه P2 مقدار کمی TiC وجود دارد که توسط آنالیز XRD شناسایی نشده است.

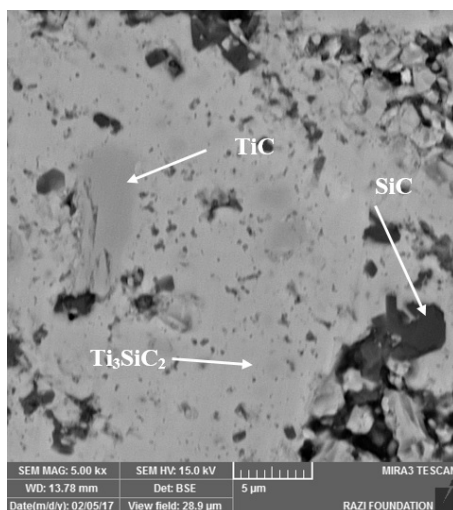


شکل ۷- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های P1 تا P4.

یا کربن حاصل از واکنش ۲ در صورتی که اتفاق بیفتد [۱۰]) شده و فاز Si_3C_3 را به وجود آورده است. در نتیجه با توجه به مستندات، فشار بهینه در این بخش ۴۰ MPa است. فشارهای پایین‌تر از ۴۰ MPa نیز مورد بررسی قرار گرفتند اما به دلیل آنکه از استحکام خام مناسبی برخوردار نبودند در حین مذاب‌خورانی متلاشی شدند. در نتیجه بیشترین مقدار Ti_3SiC_2 مربوط به نمونه P1 با ۹۳٪ است.



شکل ۶- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های 3TiC/0.3Si که با فشارهای الف) ۴۰ MPa، ب) ۸۰ MPa، ج) ۱۲۰ MPa و د) ۱۶۰ MPa پرس شده‌اند.

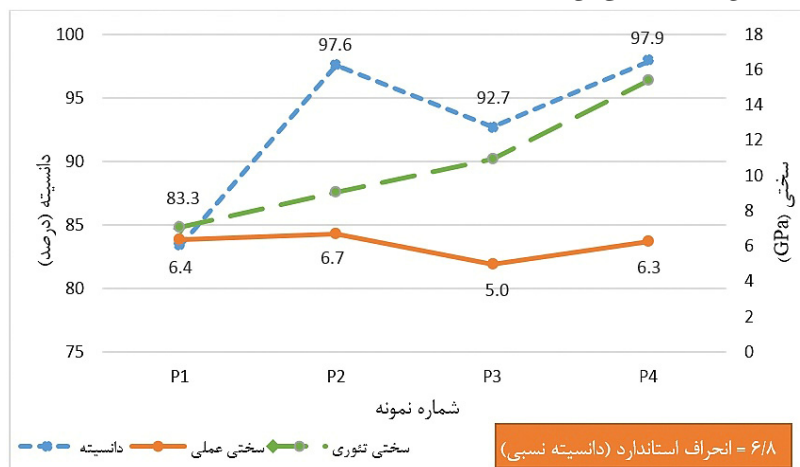


شکل ۸- تصویر FE-SEM نمونه P1.

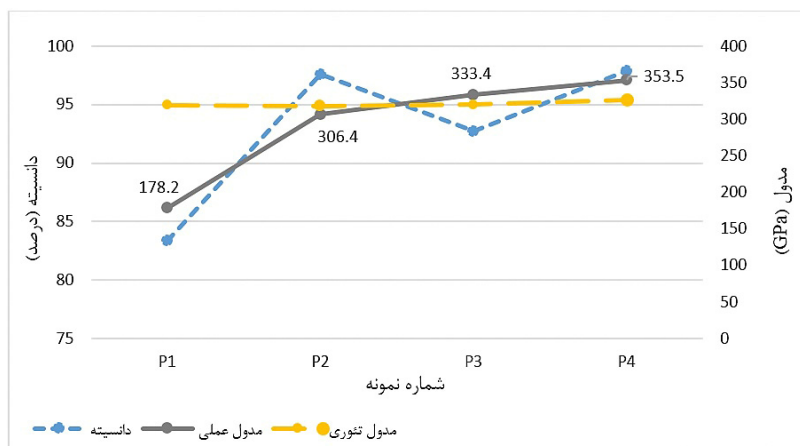


شکل ۱۰ تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و تئوری نمونه‌های P1 تا P4 را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد که با فشارهای مختلفی پرس شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به جز نمونه P1 تغییرات مدول یانگ تئوری و عملی سایر نمونه‌ها مطابقت خوبی با یکدیگر دارد. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد تغییرات مدول یانگ یک نمونه تحت تأثیر برآیند دو عامل نوع فاز و تخلخل می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود دانسیته نسبی نمونه P1 پایین بوده و در نتیجه منجر به افزایش تخلخل و کاهش مدول یانگ شده است.

شکل ۹ نمودار تغییرات سختی تئوری، عملی و دانسیته نسبی نمونه‌های P1 تا P4 با فشارهای پرس مختلف را در کنار هم نشان می‌دهد. هر چه نمونه خام با فشار پرس بیشتری تولید شده باشد در نهایت نمونه‌ای متراکم‌تر و با دانسیته نسبی بیشتری به دست خواهد آمد که این مسئله در شکل ۹ قابل مشاهده می‌باشد. تغییرات سختی نیز همان‌طور که قبلاً بحث شد به دو عامل دانسیته و سختی تئوری وابسته است. در این شکل، به جز نمونه P3 تغییرات سختی تئوری و عملی سایر نمونه‌ها با یکدیگر مطابقت دارد و از مقایسه نمودارها مشخص می‌شود که کاهش سختی نمونه P3 به علت کاهش دانسیته نسبی آن است.



شکل ۹- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، سختی عملی و سختی تئوری نمونه‌های P1 تا P4.



شکل ۱۰- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و مدول یانگ تئوری نمونه‌های P1 تا P4.



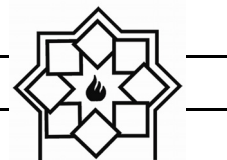
- Metal Ceramics, _vol. 53(7-8), PP. 392-398, 2014.
- [6] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti₃SiC₂ MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process," _Journal of Materials Letters, _vol. 180, PP. 219-222, 2016.
- [7] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Effect of excess silicon content on the formation of nano-layered Ti₃SiC₂ ceramic via infiltration of TiC preforms," _Journal of the European Ceramic Society, _vol. 37(2), PP. 451-457, 2017.
- [8] B. Nan, X.Yin, L.Zhang and L.Cheng, "Three-Dimensional Printing of Ti₃SiC₂-Based Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 94(4), PP. 969-972, 2011.
- [9] ZL.Lu, QD.Xiao, YX.Zhou and H.Xie, "Synthesis of High-Purity Ti₃SiC₂ by Infiltration-Sintering," in Materials Science Forum, Trans Tech Publ, vol. 695, PP. 433-436, 2011.
- [10] D.Shan, G.Yan, L.Zhou, C.Li, J.Li, G.Liu and J.Feng, "Synthesis of Ti₃SiC₂ bulks by infiltration method," _Journal of Alloys and Compounds, _vol. 509(8), PP. 3602-3605, 2011.
- [11] X.Fan, X.Yin, L.Wang, P.Greil and N.Travitzky, "Synthesis of Ti₃SiC₂-based materials by reactive melt infiltration," _Journal of International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, _vol. 45, PP. 1-7, 2014.
- [12] L.Wang, X.Yin, X.Fan, P.Greil and N.Travitzky, "Ti₃Si(Al)C₂-based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with Al₇₀Si₃₀ alloy," _Journal of the European Ceramic Society, _vol. 34(6), PP. 1493-1499, 2014.
- [13] X.Fan, X.Yin, L.Wang, L.Zhang and L.Cheng, "Effect of Carbon Content on the Formation of Ti₃SiC₂ in the Liquid Silicon Infiltration Process," _Journal of

۴ - نتیجه گیری

از نتایج به دست آمده از این پژوهش مشخص شد که در تهیه پریفورم با روش پرس سرد، دو پارامتر زمان آسیاب و فشار پرس به شدت تاثیرگذار هستند. مشخص شد که ۶۰ دقیقه بهترین زمان آسیاب است به طوری که هم اختلاط پودرها با یکدیگر به خوبی انجام شده و هم مذاب Si توانسته است که به داخل پریفورم نفوذ کند و درصد مکس قابل قبولی را ایجاد کند. بهترین فشار پرس نیز برابر با ۴۰MPa بود به طوری که هم پریفورم از استحکام خام مناسبی برخوردار بود و هم مذاب Si توانسته به داخل پریفورم نفوذ کند.

مراجع

- [1] M.W.Barsoum, "MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides," John Wiley & Sons, 2013.
- [2] B.Lim, SW.Park, SS.Lee and TW.Kim, "The Synthesis of Ti₃SiC₂ BY Si Melt Infiltration," in 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, John Wiley & Sons, _Vol. 22, PP. 89-95, 2009.
- [3] M.W.Barsoum, "The MN⁺ 1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," _Journal of Progress in Solid State Chemistry, _Vol. 28(1-4), PP. 201-281, 2000.
- [4] M.W.Barsoum and T.El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂," _Journal of the American Ceramic Society, _vol. 79(7), PP. 1953-1956, 1996.
- [5] M.Xue, H.Tang, and C.Li, "Synthesis of Ti₃SiC₂ Through Pressureless Sintering," _Journal of Powder Metallurgy and



- High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions, _Vol. 248, PP. 499-507, 2014.
- [14] SS.Hwang, J.Han, D.Lee and SW.Park, "Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si," _Journal of Alloys and Compounds, _Vol. 509(35), PP. L336-L339, 2011.
- [15] Z.Sun, "Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds" _Journal of International Materials Reviews, 56(3), PP. 143-166, 2011.
- [16] P.Ravindran, L.Fast, PA.Korzhavyi, B.Johansson, J.Wills, and O.Eriksson, "Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to $TiSi_2$," _Journal of Applied Physics, _Vol. 84(9), PP. 4891-4904, 1998.
- [17] https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html.

بررسی اثر عوامل فعال سطحی مختلف بر سنتز پودر نانو کامپوزیت

 β -TCP/HAمژده آقایی میبدی^۱، فاطمه میرجلیلی^{۲*}، سعید باغشاهی^۳^۱ گروه مواد غیرفلزی و حفاظت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران^۲ گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد، میبد، ایران^۳ گروه علم و مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

* Fm.mirjalili@gmail.com

چکیده:

پودر نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات/ هیدروکسی آپاتیت (β -TCP/HA) از روش رسوب شیمیایی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت سنتز و شناسایی شد و سپس تأثیر عوامل فعال سطحی مختلف بر پودر حاصل مورد بررسی قرار گرفت. ساختار بلوری و فازهای حاصل با پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی اندازه و ریخت‌شناسی ذرات و اگلومراسیون پودرهای به‌دست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) انجام گرفت. مطابق با نتایج به‌دست آمده در نسبت مولی $Ca/P=1/58$ ، $pH=10$ ، غلظت ۰/۳ مولار نمک کلسیم و ۰/۱۹۱ مولار نمک فسفات، نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات/ هیدروکسی آپاتیت با نسبت ۶۰ به ۴۰ با توزیع اندازه ذرات یکنواخت به‌دست آمد. هم‌چنین پراکنده ساز Span 20 در مقایسه با Aliquat 336 پراکندگی بهتر ذرات را نشان داد و از آگلومره شدن و چسبیدن ذرات نانو کامپوزیت به یکدیگر پیش‌گیری و امکان تشکیل ذراتی با اندازه ذرات در محدوده ۴۰-۵۰ نانومتر را فراهم آورد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ تیر ۱۳۹۷

پذیرش: ۹ دی ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانو کامپوزیت β -TCP/HA سنتز، روش رسوب شیمیایی، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

۱- مقدمه

زیادی در شرایط بیولوژیکی دارند. تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در زمینه بیوسرامیک‌ها کمک شایانی به سلامتی و بهبود زندگی انسان‌ها کرده‌اند. از این مواد زیستی می‌توان در بدن انسان برای جایگزین کردن بخش‌های استخوانی آسیب دیده استفاده کرد [۴-۵]. با پیشرفت نانو فناوری، ثابت شده است که آپاتیت استخوانی حاوی بلورهای کلسیم فسفات در اندازه‌های نانویی هستند [۶]. تحقیقات بسیار

سرامیک‌ها در سال ۱۹۶۰ میلادی برای کاربردهای ارتوپدی معرفی شدند. استحکام فشاری، سختی بالا و زیست سازگاری بالایی که با بافت زنده دارند از ویژگی‌های کاشتنی‌های سرامیکی است [۳-۱]. بیوسرامیک‌های نظیر آلومینا، زیرکون، فسفات‌های کلسیم و بیوشیشه‌ها اهمیت



چندانی ندارد، لیکن شباهت‌ها و نزدیکی بیولوژیکی تری‌کلسیم فسفات نوع β به بافت سخت در کنار فعالیت بالا و پاسخ بسیار عالی آن به محیط فیزیولوژیکی، از این کلسیم فسفات بیوسرامیکی تاثیر گذار در زمینه کاربردهای پزشکی همچون ارتوپدی به وجود آورده است [۱۵، ۱۴].

β -TCP با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ دارای نسبت $\text{Ca}/\text{P}=1/5$ با ساختار بلوری هگزاگونال است که از نوع بیوسرامیک‌های تخریب‌پذیر است [۱۵]. بیشتر کلسیم فسفات‌ها در حضور مقادیر کافی از آب می‌توانند به هیدروکسی آپاتیت تبدیل شوند. به طور کلی درجه حرارت و فشار جزئی آب موجود در اتمسفر، دو فاکتور تاثیر گذار در تبدیل فازهای کلسیم فسفاتی به هیدروکسی آپاتیت محسوب می‌شود [۱۶]. استحاله فازی نمک کلسیم فسفاتی با نسبت $\text{Ca}/\text{P}=1/5$ در دمای بالاتر از 80°C درجه سانتی‌گراد سبب تغییر ساختار آپاتیت به β -TCP خواهد شد، در حالیکه ترکیبات کلسیم فسفاتی با نسبت $\text{Ca}/\text{P}=1/67$ حتی با قرارگیری در این دما نیز ساختار آپاتیتی خود را حفظ می‌کنند. ترکیب شیمیایی بسیار نزدیک کلسیم فسفات‌ها به استخوان طبیعی در کنار ویژگی‌های چون سبکی و پایداری شیمیایی در محیط‌های فیزیولوژیک و عدم تولید پادتن سبب شده تا این دسته از بیوسرامیک‌ها در مهندسی پزشکی بویژه در ترمیم بافت سخت کاربرد موفقیت آمیزی داشته باشند از جمله این ترکیبات می‌توان به تری‌کلسیم فسفات، دی‌کلسیم فسفات، دی‌کلسیم دی‌هیدرات و اکتاکلسیم فسفات اشاره داشت [۱۷]. زیست فعالی مواد کلسیم فسفات و بسیاری از فاکتورها در طی روند سنتز شامل معرف‌ها، ناخالصی‌ها، اندازه بلورها، درجه تراکم، pH و دما بستگی دارد [۱۸]. در صورتی HA در

نشان داده‌اند که به‌طور معمول سلول‌های تشکیل دهنده استخوان با سطوح در مقیاس نانویی مواد زیستی در کنش هستند و این ویژگی نانویی در مواد کاشته شده برای جلوگیری از پس زدن آن‌ها بسیار مهم است [۸-۷]. به دلیل ساختار شبه آپاتیت بافت‌های سختی مانند استخوان، مینای دندان و... از فسفات‌های کلسیم در پزشکی استفاده‌ی گسترده‌ای می‌شود. علاوه بر این بلورهای هیدروکسی آپاتیت با فرمول $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ دارای نسبت $\text{Ca}/\text{P}=1/67$ می‌توانند 69% وزن استخوان طبیعی را تشکیل دهند [۹]. هیدروکسی آپاتیت‌ها به عنوان اصلی‌ترین فاز مینرالی تشکیل دهنده استخوان خواصی چون زیست سازگاری بالا، چگالی و ضریب اصطکاک کم، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی، کاربردهای فراوانی در بدن به‌ویژه در ترمیم بافت سخت پیدا کرده است [۱۰].

نزدیکی شیمیایی و ساختاری هیدروکسی آپاتیت به فاز مینرالی بافت سخت از آپاتیت بیوسرامیکی ساخته است که در کنار زیست سازگاری بالا قابلیت هدایت سلولی و اتصال زیادی به بافت را نیز داراست [۱۱]. قرارگیری این بیوسرامیک زیست فعال در محیط بدن و در تماس با بافت سخت سبب تشکیل لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت در حد فاصل بافت و کاشتنی خواهد شد. شکل گیری این لایه پیوندی زیست فعال را ما بین بافت و کاشتنی نتیجه خواهد داد [۱۲]. مجموعه این عوامل سبب شده تا این کلسیم فسفات‌ها در ساخت کاشتنی‌های بدن کاربرد بیش‌تری را داشته باشد. از نظر ترمودینامیکی تری‌کلسیم فسفات‌ها در دمای بالا پایداری این ترکیب کلسیم فسفاتی بر خلاف آپاتیت قابلیت بازجذب دوباره دارد [۱۳]. تری‌کلسیم فسفات نوع آلفا در زمینه پزشکی جایگاه



استخوان طبیعی، پیرولیز (گرماکافت)، مایکروویو و فرآیند احتراق، کلسیم فسفات دوفازی متشکل از HA و β -TCP را بهبود بخشند [۲۲-۲۴]. نانو ساختارهای β -TCP سازگاری زیستی بهتر و خواص مکانیکی مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های میکرومتری در محیط بدن از خود نشان می‌دهد. این کارایی مطلوب زمانی بهینه است که ذرات نانومتری β -TCP از اندازه و شکل یکنواخت و کمترین میزان توده شدن (به هم چسبیدن) برخوردار باشند [۲۵]. بنابراین ضروری است تا ذرات β -TCP به صورت نانو تهیه گردیده تا خواص فوق‌العاده را به قطعه جایگزینی در بدن ارائه دهد. در این تحقیق ذرات کلسیم فسفات دوفازی با استفاده از مواد اولیه دی‌آمونوم فسفات و نیتريد کلسیم (کلرید کلسیم) و روش رسوب‌گذاری تهیه شدند که مزایای فراوانی از جمله قابلیت انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه مورد استفاده، سادگی و مقرون به صرفه بودن، کنترل اندازه و شکل واگلومراسیون ذرات را فراهم می‌آورند. با توجه به این که ذرات نانو بسیار ریز هستند و مشکل آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به هم وجود دارد، برای پراکندگی بهتر ذرات از پراکنده کننده‌های مختلف استفاده شد تا بهترین نوع آن از نظر پراکندگی ذرات و شکل مناسب ذرات کلسیم فسفات دوفازی به دست آید.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه‌ی مورد استفاده در

پژوهش

در این پروژه پودر نانو کامپوزیت بتاتری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب‌گذاری سنتز شده است. مواد اولیه برای این سنتز در (جدول ۱) مشخص شده است.

محیط مایع بدن پایدار عمل می‌کند که TCP قابلیت حل شدن داشته باشد. همچنین اصلی‌ترین نقطه ضعف هیدروکسی آپاتیت و کلسیم فسفات‌های دیگر ضعف ذاتی در خواص مکانیکی آن‌ها به حساب می‌آید [۱۹]. استحکام پیوندی پایین، تافنس ضعیف و در نهایت تردی بالا و حساسیت زیاد هیدروکسی آپاتیت به رشد ترک زمینه ساز ناپایداری و ناسامانی این بیوسرامیک در طول قرارگیری آن در سیال بدن خواهد شد و کاربرد آن را در محیط‌های فیزیولوژیک تنها به تشکیل فاز دوم کامپوزیت‌های مورد استفاده در بدن مانند پوشش کاشتنی‌های فلزی و پرکننده‌های گرانولی محدود می‌سازد [۲۰]. آزمایشات انحلال در آزمایشگاه و در بدن موجود زنده نشان دادند که سرعت انحلال HA در بدن انسان بعد از ایمپلنت کردن، آن قدر پایین است که به شکل‌گیری حداکثر بافت استخوان منتهی نمی‌شود [۲۱]. از طرف دیگر، هنگامی که β -TCP در معرض مایعات فیزیولوژیکی قرار می‌گیرد، به سرعت یون‌های PO_4^{3-} و Ca^{2+} آزاد می‌شوند. این انحلال سریع، به شدت سطح مورد نیاز برای رشد سلولی استخوان را کاهش داده و بنابراین کاربرد آن در موارد پزشکی محدود می‌شود [۲۲].

بنابراین کلسیم فسفات دوفازی شامل HA و β -TCP می‌تواند جهت کنترل قابلیت زیست جذبی مورد استفاده قرار گیرند و نتایج بهینه‌ای را به دست آورند. ترکیبات کلسیم فسفات دوفازی (BCP) شامل HA و β -TCP دارای کاربرد زیادی در بدن انسان است. اخیراً تحقیقاتی انجام شده است تا با استفاده از راه‌های مختلف سنتز از جمله مخلوط کردن فسفات‌های کلسیم مختلف در واکنش‌های حالت جامدی، رسوب، روش‌های مخلوط مایعی، رفتار



جدول ۱- مواد اولیه مورد نیاز برای سنتز نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت

کد	فرمول شیمیایی	ماده
Merck prolabo 0308821 142	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	کلسیم نیترات تترا هیدرات
Merck prolabo A0143307 037	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	دی آمونیوم هیدروژن فسفات
Sigma – Aldrich 2923.90.0090	$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$	Aliquat336
Sigma – Aldrich 1338.39.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$	SPAN20
Merck ZU 282722 850	NH_4	آمونیاک
Merck 00100 199	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	استون

در ادامه برای جدایش از محلول واکنش، از کاغذ صافی عبور و با آب مقطر شسته شد. رسوب پودر بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به دست آمده در این مرحله به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C در خشک کن، خشک شده و در نهایت به منظور ریزدانگی بیشتر در هاون سرامیکی آسیاب و در نهایت در دمای 110°C به منظور دستیابی به ترکیب فازی و ساختار مناسب به مدت ۲ ساعت کلسینه شد [۵].

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت در حضور پراکنده سازهای مختلف

برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت در حضور پراکنده ساز، محلول آبی نمک کلسیم با غلظت $0/3$ مولار و نمک فسفات با غلظت $0/191$ مولار تهیه شد. سپس محلول Aliquat 336 و Span 20 تهیه شدند [۱۴، ۱۸، ۲۶]. شرایط سنتز در این مرحله از آزمایش دقیقاً مشابه مرحله قبلی می باشد با این تفاوت که در این مرحله همزمان با به هم زدن محلول آبی نمک کلسیم و فسفات، محلول پراکنده ساز Aliquat 336 اضافه

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت

نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب شیمیایی با انواع پراکنده کننده های مختلف سنتز شد. بدین منظور برای سنتز نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت، محلول های آبی نمک کلسیم با غلظت $0/3$ مولار و نمک فسفات با غلظت $0/191$ مولار به صورت جداگانه تهیه شدند. سپس دی آمونیوم هیدروژن فسفات به صورت قطره قطره به مدت ۱ ساعت به محلول کلسیم نیترات تتراهیدرات اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت بر روی هم زن مغناطیسی مخلوط گردید تا کاملاً یکنواخت گردد و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. سپس دو محلول آبی حاصل با هم مخلوط شدند و محلول های حاصل به وسیله مگنت با دور 1000 rpm به هم زده شدند [۵]. در حین به هم زدن محلول واکنش با هم زن مغناطیسی، محلول آمونیاک به صورت قطره قطره به سیستم افزوده شده تا pH بر روی ۱۰ تنظیم شود. برای جلوگیری از ورود ذرات گرد و غبار به داخل محلول واکنش، روی آن توسط یک لایه فویل آلومینیومی پوشانده شده است.



شد و به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس رسوب بر جای مانده بر روی صافی به وسیله آب مقطر شسته شد و بعد از خشک شدن در دمای 110°C در خشک کن در دمای 110°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده که با کد B1 نمایش داده شده است. به نمونه B2 پراکنده ساز Span 20 اضافه شده و مراحل قبل انجام شده است.

آماده سازی محلول کلسیم نیترات تتراهیدرات 0.3 مولار در آب



شکل ۱- نمودار کلی روش ساخت نانو ذرات بتا تری کلسیم فسفات (نمونه های B1-B2) به روش رسوب شیمیایی

جدول ۲- پراکنده سازهای مورد استفاده برای نمونه های B1-B2 پراکنده سازهای مورد استفاده برای نمونه های B1-B2

نمونه	پراکنده ساز
B1	Aliquat 336
B2	Span 20

از پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ در ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی آمپر در محدوده ی زوایا 60° - 0° درجه بررسی شده است. آنالیزهای انتقال فوریه فرو سرخ (FTIR) در محدوده موج

شناسایی فازها، میزان بلورینگی و در نهایت اندازه بلورکها به روش پرتو X (XRD) به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PW 1800 ساخت شرکت Philips با استفاده



ساعت را نشان می‌دهد. با مقایسه پیک‌های موجود در این الگو با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد (JCPDS09-432) و (JCPDS09-169) مشخص شد که بر اساس شرایط سنتز در نمونه A فاز β -TCP (JCPDS09-169) و HA (JCPDS09-432) تشکیل شده است. آنالیز XRD مربوط به نانوکامپوزیت‌های β -TCP/HA تهیه شده به روش رسوب شیمیایی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت بعد از افزودن پراکنده سازهای 20 SPAN و Aliquat در شکل (۳) نشان داده شده است. همان گونه که در این تصویر مشاهده می‌شود پیک مربوط به β -TCP فاز اصلی در نمودارهای رسم شده توسط آنالیز XRD را به خود اختصاص داده است. مقایسه بین این دو نمونه اختلاف قابل ملاحظه‌ای را بین آن‌ها نشان نمی‌دهد، این موضوع بیانگر عدم تأثیرگذاری پراکنده ساز بر ساختار محصول نهایی می‌باشد. اما همان طور که در تصویر مشخص است شدت پیک در نمونه B1 نسبت به نمونه B2 به طور قابل توجهی کشفیده‌تر و بلندتر است. اندازه بلوری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش شرر در جدول (۳) ارائه شده است. لازم به توضیح است که با افزایش SPAN، اندازه دانه کاهش یافت، اما با افزودن Aliquat اندازه بلوری به دلیل توده بودن نانو ذرات بالاتر بوده است. که با نتایج حاصل از TEM نیز مطابقت دارد.

cm^{-1} (۴۰۰-۴۰۰۰) (در حالت عبوری) به منظور تکمیل و تأیید نتایج به دست آمده از آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet Nexus انجام شده است. برای بررسی اندازه و ریخت‌شناسی ذرات و اگلومراسیون پودرهای به دست آمده در این بخش از کار، از مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208 ساخت شرکت Philips آلمان استفاده شده است. به منظور مشخصه یابی ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی عناصر نمونه‌های سنتز شده ابتدا قابلیت رسانایی نمونه‌ها با استفاده از پوشش طلا فراهم گردید. سپس از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-FESEM) مدل PEG ۲۰۰GM ساخت شرکت Philips آلمان برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های استفاده شد.

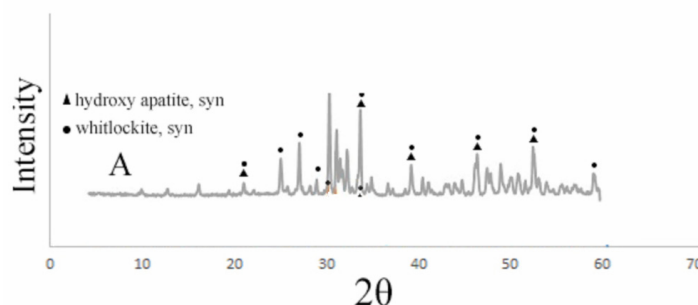
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازهای تشکیل شده در

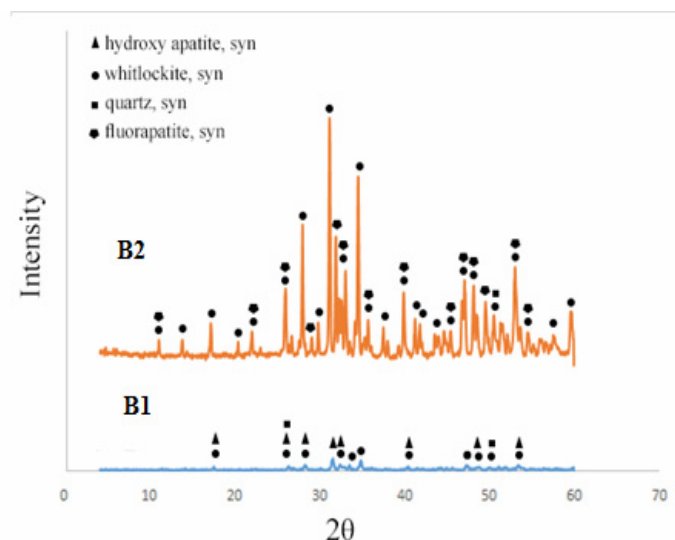
نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش

اشعه ایکس (XRD)

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای مطالعه فازهای تشکیل دهنده نانوپودرهای A سنتز شده بعد از کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X از نمونه A



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X از نمونه‌های سنتز شده B1-B2

جدول ۳- مقایسه اندازه بلورک در نمونه‌ها

اندازه بلورک (nm)	کد نمونه
۱۶۸	B1
۵۶	B2

570 cm^{-1} و 600 cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌باشند [۳۰-۳۱]. پیک‌های موجود در طول موج‌های 630 cm^{-1} و 3576 cm^{-1} معرف حرکات کششی یون‌های هیدروکسیل موجود در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌باشند. پیک‌های موجود در 962 cm^{-1} ، 1043 cm^{-1} و 1088 cm^{-1} نشان دهنده حرکات کششی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت است [۳۱، ۳۹].

باندهای ظاهر شده در نواحی تقریبی 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده می‌باشد. اغلب به دلیل سطح ویژه بالایی که پودرهای آپاتیتی دارد، مقداری آب در سطح آنها جذب

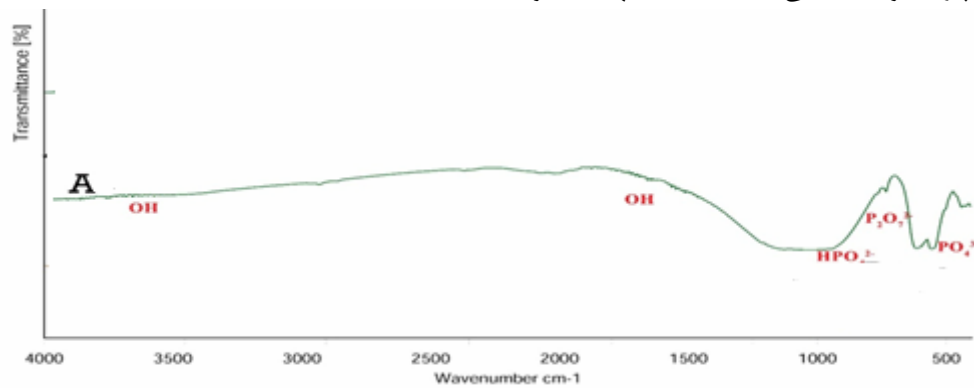
۳-۲- بررسی پیوندهای تشکیل شده در ساختار نمونه‌ها بوسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

به منظور تأیید تشکیل پیوندها در ساختار نانوپودر، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها انجام شد. شکل ۴ طیف FTIR مربوط به پودرهای A بعد از کلسیناسیون در دمای 1100 به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز نشان می‌دهد باندهای جذبی در محدوده $800-1000 \text{ cm}^{-1}$ (HPO_4^{2-})، $730-700 \text{ cm}^{-1}$ (باند فسفات $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$) و $600-480 \text{ cm}^{-1}$ (باند فسفات PO_4^{3-}) نمایانگر گروه‌های فسفات و نشان دهنده β -TCP و در نواحی تقریبی

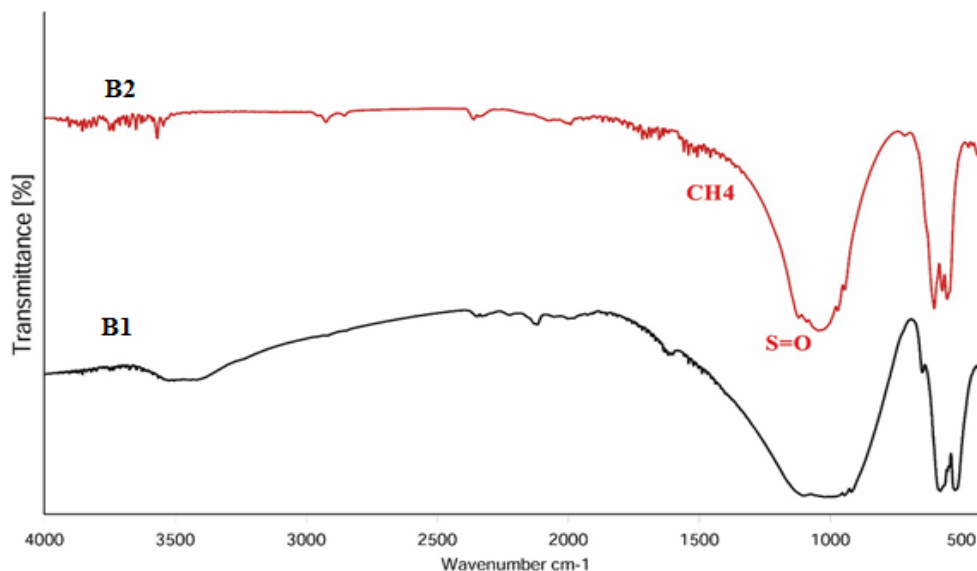


قابل توجه در طول موج محدوده 1650 cm^{-1} می باشد که شدت طیف در این منطقه افزایش یافته است. به نظر می رسد این موضوع به دلیل هم پوشانی گروه های کربناتی با ارتعاشات خمشی نامتقارن گروه متیل در طول موج 1469 cm^{-1} باشد. طیف مادون قرمز همچنین قله هایی در محدوده 1200 cm^{-1} را نشان می دهد که بیان کننده مد ارتعاشی کششی گروه های اسید سولفونیک (S=O) موجود در پراکنده ساز است [۳۴، ۳۵].

می شود. این آب جذب شده با قله 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مشخص شده است [۳۲]. پیک های مشاهده شده در نواحی 1989 cm^{-1} و 2076 cm^{-1} مربوط به گروه های HPO_4^{2-} و پیک های 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاش گروه هیدروکسیل آب جذب شده هستند [۳۳]. از نانو کامپوزیت HA/ β -TCP با پراکنده ساز SPAN و Aliquat تحلیل FTIR صورت گرفت (شکل ۵). به طور کلی نمودار دچار تغییرات خاصی نشده است. تنها تغییر



شکل ۴- طیف سنجی FTIR از نمونه A



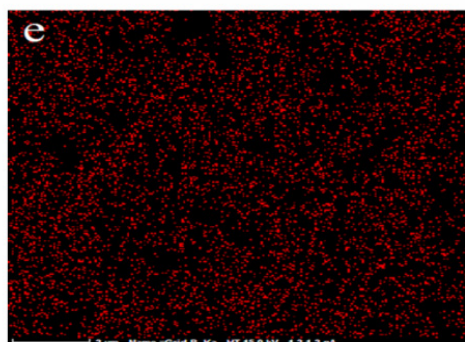
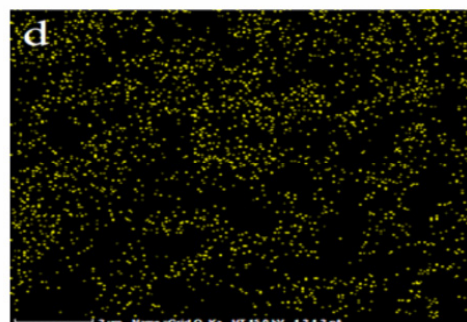
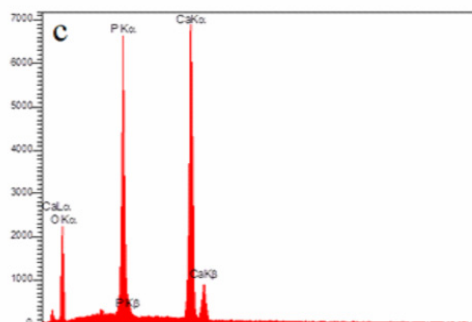
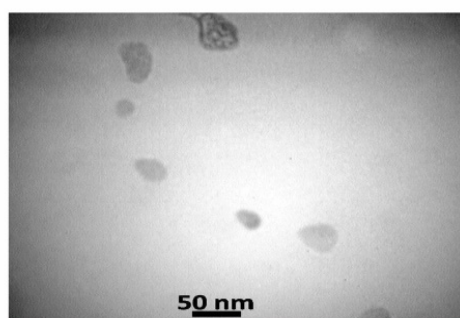
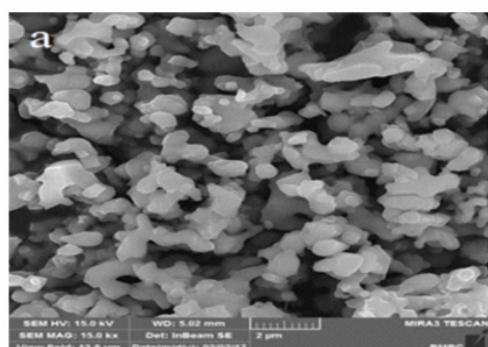
شکل ۵- طیف سنجی FTIR از نمونه های سنتز شده B1-B2



می‌دهد. با دقت در تصویر FESEM مشاهده می‌شود که بلورها دارای ساختار چندضلعی (که خود نشان‌دهنده تکمیل رشد بلورک‌های کلسیم فسفات است) و تا حدودی به صورت کروی شکل هستند که به طور یکنواختی پراکنده شده است.

۳-۳- بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها بوسیله FESEM و TEM

شکل (a و b) به ترتیب تصاویر FESEM و TEM از پودر کامپوزیتی زینتر شده A در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که به روش رسوب‌شیمیایی تهیه شده را نشان

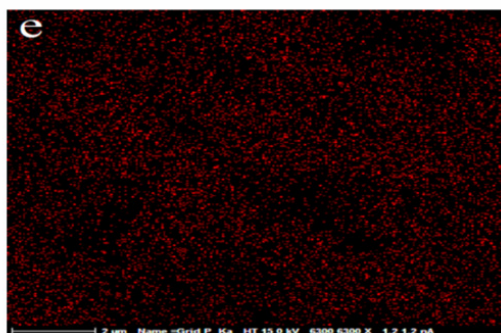
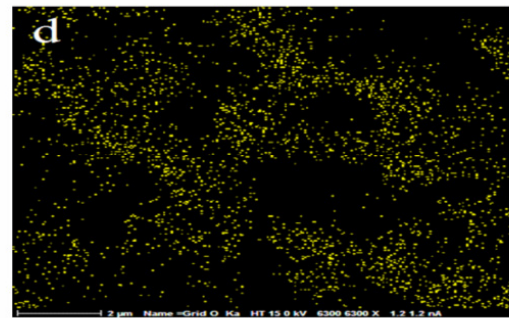
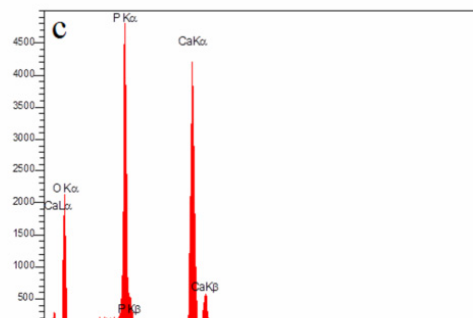
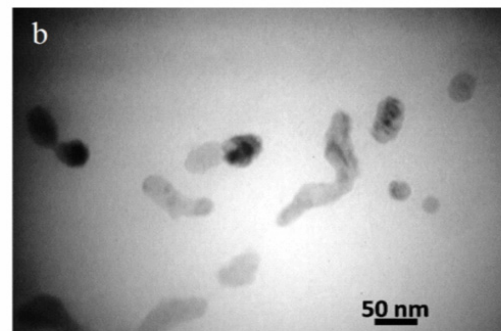
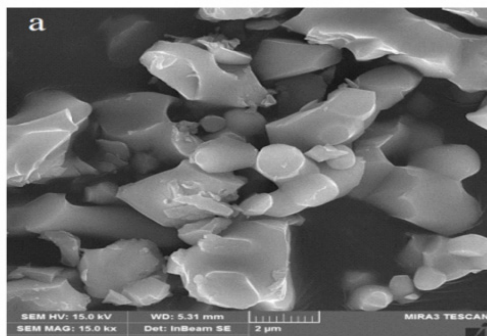


شکل ۶- (a) تصاویر FESEM، (b) TEM، (c) EDS و (d و e) MAP از نمونه A

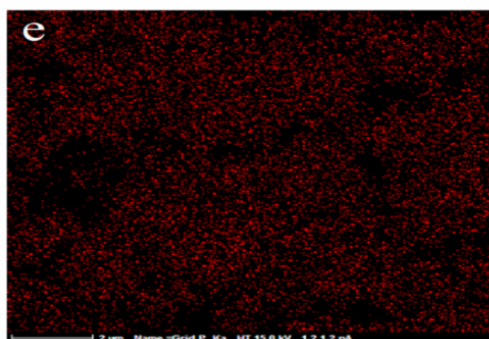
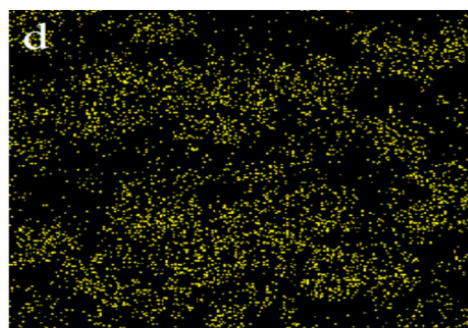
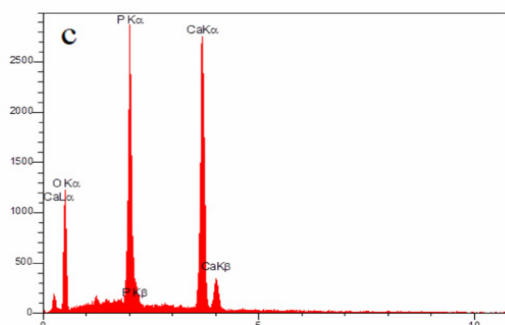
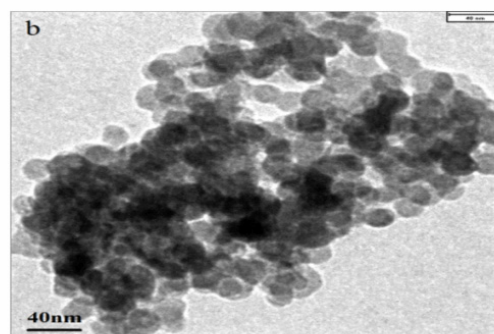
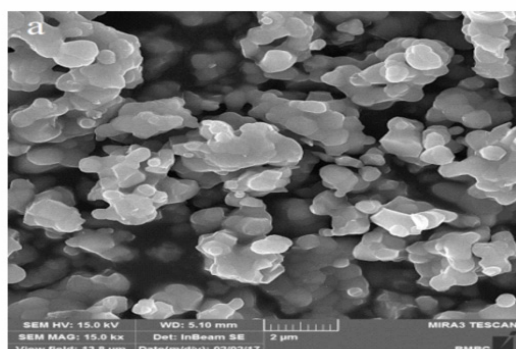


آنالیز MAP نیز به خوبی نشان دهنده وجود کلسیم و فسفات در کامپوزیت و پراکندگی مناسب آن‌ها می‌باشد (شکل ۶d و ۶e). شکل (۷a و ۷b) به ترتیب تصاویر FESEM از نمونه B1 و B2 در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که به روش رسوب شیمیایی تهیه شده را نشان می‌دهد.

نتایج آنالیز EDS بر روی نمونه مورد نظر در شکل (۶c) قابل مشاهده است که نشان دهنده حضور درصد بالایی از عناصر کلسیم و فسفر با نسبت استوکیومتری نزدیک به β -TCP و HA می‌باشد. از طرفی این نتایج می‌تواند تشکیل فازهای کلسیم فسفاتی را تایید کند. نمونه A تأییدکننده حضور فازهای کلسیم فسفاتی می‌باشد. هم چنین



شکل ۷- (a) تصاویر FESEM، (b) TEM، (c) EDS و (d و e) MAP به ترتیب از کلسیم و فسفات از نمونه B1



شکل ۸- (a) تصاویر FESEM، (b) TEM، (c) EDS و (d) و (e) MAP از نمونه B2

مختلف، چالش‌هایی را در درک و تشخیص رفتار مواد در مقیاس نانو ایجاد می‌کند. دانستن اندازه و توزیع اندازه ذرات، از اطلاعات پیش‌نیاز برای تولید و ساخت محصولات مختلف است. از آنجایی که اندازه و توزیع اندازه ذرات، تأثیر زیادی بر روی استحکام مکانیکی، دانسیته و خواص نوری و

با دقت در تصویر FESEM مشاهده می‌شود که بلورها دارای ساختار چندضلعی (که خود نشان‌دهنده تکمیل رشد بلورک‌های کلسیم فسفاتی است) و در برخی نقاط تا حدودی به صورت کروی شکل هستند که به‌طور یکنواخت پراکنده شده است. نانوتکنولوژی و کاربردهای آن در زمینه‌های



سورفکتانت از آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به یکدیگر کاسته و امکان تشکیل ذراتی با اندازه ۵۰-۴۰ نانومتر را فراهم می‌کند.

مراجع

- [1] A. I. Misions, T. C. Vaimakis, C. C. Trapalis, "The effect of citric acid on the sintering of calcium phosphate bioceramics," *Ceramic international*, Vol. 36, pp. 623-637, 2010.
- [2] T. V. Thamaraiselvi, S. Rajeswari, "Biological evaluation of bioceramic materials—a review" *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, Vol. 18, pp. 9-17, 2004.
- [3] T. Kim, Y. M. Park, D. H. Kim, H. H. Jin, K. Shin, J. S. Jung, CH. Park, S. Y. Yoon, "In situ formation of biphasic calcium phosphates and their biological performance in vivo" *Ceramics international*, Vol. 38, pp. 1965-1974, 2012.
- [4] H. Boyang, C. Guilherme, "Polymer-Ceramic Composite Scaffolds: The Effect of Hydroxyapatite and β -tri-Calcium Phosphate," *Materials (Basel)*, Vol. 11, pp. 129-139, 2018.
- [5] S. Yamada, D. Heymann, J. M. Bouler, G. Daculsi, "Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramics with different hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios," *Biomaterials*, Vol. 18, pp. 1037-1041, 1994.
- [6] J. M. Bouler, R. Z. Legeros, G. Daculsi, "Biphasic Calcium Phosphates influence of three synthesis parameters on the HA/B-TCP ratio," *J. Biomed. Mater. Res. ASI*, pp. 680-684, 2000.
- [7] Park, Lakes, "Biomaterials, an introduction", Third edition., Springer. ISBN: 78-0-387-37879-4, New York, 1998.
- [8] S. Xiaolan, J. Nan, Li. Yukun, Xu. Dayu, Q. Guanzhou, "Synthesis and

حرارتی محصول نهایی دارد، تعیین این اندازه‌ها بسیار ضروری‌اند.

از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای بررسی اندازه ذرات و ریخت‌شناسی پودر نانو کامپوزیت در این نمونه‌ها استفاده شد (b و ۷ a). همچنین در میکروگراف TEM از نمونه B2 طیف وسیعی از ذرات با اندازه ۵۰-۴۰ نانومتر وجود دارند که علت اصلی آن انتخاب روش خوب سنتز و نقش پراکنده ساز در این امر می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ذرات به طور یکنواخت پراکنده شده‌اند ولی در تصاویر ارائه شده برای نمونه B2 اثری از توده شدن ذرات مشاهده می‌شود قابل ذکر است که اندازه دانه کاملاً منطبق با نتایج ارائه شده در جدول (۳) می‌باشد.

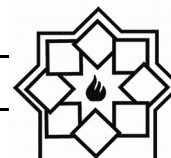
نتایج حاصل از آنالیز EDS در شکل (c و ۷ a) قابل مشاهده است که شدت پیک کلسیم و فسفر را نشان می‌دهد. نتایج کمی حاصل از این آزمون نشان‌دهنده نسبت کلسیم به فسفر نزدیک به کلسیم فسفات‌های است. از سوی دیگر آنالیز MAP یکنواختی توزیع عناصر در نمونه‌های نانو کامپوزیتی را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو کامپوزیت HA/ β -TCP با استفاده از روش رسوب شیمیایی تهیه و مشاهده شد که با غلظت ۰/۳ مولار نمک کلسیم و ۰/۱۹۱ مولار نمک فسفات نانو کامپوزیت بتاتری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با آپاتیت معدنی موجود در بدن، تشخیص داده شد. پراکندگی ذرات با استفاده از پراکنده ساز SPAN 20 در مقایسه با Aliquat بهتر است که این



- hydrothermal method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99, pp.235-239,2006.
- [19] Y. Li, W. Weng, K. Tam, "Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α -tricalcium phosphate and β -tricalcium phosphate", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 251-254,2007.
- [20] W. Habraken, J. Wolke, J. A. Jansen, "Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 59, pp. 234-248,2007.
- [21] S. Kalita, A. Bhardwaj, A. Bhatt, Himesh, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 27, pp. 441-449,2007.
- [22] P. Boyne, B. Shapton, "The Response of Surgical Prosthesis to Implantation with Ceramic", *Trans 4th Ann. Meet. Soc. Biomater*, Vol. 42, pp.150-160,1978.
- [23] L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74, No. 7, pp. 1487-1510,1991.
- [24] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Wang, J. Ke, "Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process", *J Alloys Compd*, pp. 555-559,2008.
- [25] J. Kalita, A. Bhardwaj, A. Bhatt, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 27, pp. 441-449,2007.
- [26] S. Lilian, G. Cynthia, "Preparation, Characterization and biological studies of B-TCP and B-TCP/ Al_2O_3 scaffolds obtained by gel-casting of foams", *Materials Research*, Vol. 20, pp. 973-983,2017.
- [27] O. Albayrak, "Structural and mechanical characterization of boron doped biphasic calcium phosphate produced by wet chemical method and subsequent thermal treatment", *Materials Characterization*, Vol. 113, pp. 82-89, 2016.
- [28] E. Fidancevska, G. Ruseska, J. Bossert, Chemtelization of Y-Doped Mesoporous CeO_2 Using A Chemical Precipitation Method", *Journal of Rare Earths*, Vol. 25, pp. 428-433, 2007.
- [9] D. Andrescu, E. Matijevic, D. V. Goia, "Formation of uniform colloidal ceria polyol; Colloid and Surface Science", *Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.29, pp. 93-100, 2006.
- [10] E. B. Nery, K. L. Luch, W. M. Hirthe, U.H. Mueller, "Bioceramic Implant in Surgically Produced Infrabony", *J. Periodontol*, Vol. 46, pp. 328-333,1975.
- [11] Li. Ming, X. Pan, "An overview of graphene-based hydroxyapatite composites for orthopedic applications", *Bioactive Materials*, Vol.3, pp.1-8, 2018.
- [12] H. Aoki, L. Kato, M. Ogiso, T. Tabata, "Studies in the Application of Apatite to Dental Materials", *J. Dent. Eng.*, Vol. 18, pp. 86-90,1977.
- [13] B. Joon, D. Park, "Biomaterials Principles and Application", *The Biomedical Engineering Handbook*. 2nd Edition, Australia, 2003.
- [14] M. Kay, R. Young, A. Posner, "Crystal Structure of Hydroxyapatite", *Nature*, Vol. 204, pp. 1050-1052,1964.
- [15] S. H. Shahi, S. Karbasi, "Evaluation of physical and mechanical properties of tricalcium phosphate/poly-3-hydroxybutyrate nanocomposite scaffold for bone tissue engineering application.", *Scientia Iranica F*, Vol.24, 1654-1668,2017.
- [16] B. Heimann, "A Review of Basic Properties and Applications. *Materials Science of Crystalline Bioceramics*", *CMU. Journal*, Vol. 1, 2002.
- [17] J. J. Kim, K. S. Lee, K. S., "Online Evaluation of Biocompatibility of Porous Hydroxyapatite Developed from Edible Cuttlefish Bone", *Key Engineering Materials*, Vols. 361-363, pp. 155-158, 2007.
- [18] J. Han, H. Song, F. Saito, B. Lee, "Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-



- L. Min, A. Boccaccini, "Fabrication and characterization of porous bioceramic composites based on hydroxy apatite and Titania", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.103, pp.95-100,2007.
- [29] S. Pushpakanth, B. Srinivasan, B. Sreedhar, T. Sastiy, "An in situ approach to prepare nanorods of titania-hydroxyapatite (TiO₂-HAp) nanocomposite by microwave hydrothermal technique", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 107, pp.492-498,2008.
- [30] F. N. Oktar, "Hydroxyapatite-TiO₂ composites", *Materials Letters*, Vol. 60. pp. 2207-2210, 2006.
- [31] S. Nath., R. Tripathi, B. Basu, "Understanding phase stability. Microstructure development and biocompatibility in calcium phosphate-titania composites, synthesized from hydroxyapatite and titanium powder mix", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 29, pp.97-107,2009.
- [32] A. Ruksudjarit, "Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone", *Current Applied Physics*, Vol. 8, pp. 270-272, 2008.
- [33] J. S. Earl, D. J. Wood, S. Milne, "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 26, pp. 268-271, 2006.
- [34] S. Lee, Y. Lee, Y. Yoon, "Characteristics of calcium phosphate powders synthesized from cuttlefish bone and phosphoric acid", *J. Ceram. Proc. Res.*, Vol. 8, pp. 427-430, 2007.
- [35] M. Nagit, T. Nishino, "A new type gas sensor comprising porous hydroxyapatite ceramics", *Sensors and Actuators*, Vol. 15, pp. 145-157,1988.

بررسی خواص بلوری و اپتیکی نانوذرات TiO_2 آلاییده با اتم‌های سریم تهیه شده با روش شیمیایی سل ژل

اعظم جعفری^۱، مجید فرهمند جو^{۲*}، سیامک خادمی^۱

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

* farahmandjou@jauvaramin.ac.ir

چکیده:

آلاییدن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) با فلزات واسطه می‌تواند خواص فیزیکی آن را تغییر دهد. در این تحقیق نانوذرات خالص TiO_2 و ناخالص Ce -doped TiO_2 با درصد مولی ۲۰٪ با استفاده از تتراتیانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) به عنوان ماده پایه و نترات سریم به عنوان ماده ناخالصی، ساخته شدند. ساختار نمونه‌ها توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. اندازه نانوذرات با وجود ناخالصی Ce ، کاهش نشان داد و ساختار کریستالی آن‌ها تراگونال در فاز آاناتاز تشخیص داده شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، یکنواختی نانوذرات را نشان داد. نتایج آنالیز TEM نشان داد که نانوذرات با ناخالصی ۲۰٪ بصورت شبه کروی در اندازه ۳۷ نانومتر تشکیل می‌شوند. سپس با آنالیزهای اپتیکی طیف بازتاب پخش (DRS)، نشان داده شد که نوار ممنوع انرژی برای نانوذرات با ناخالصی سریم تا ۲/۰۱ الکترون ولت کاهش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز فتولومینسانس (PL) نشان داد که با افزایش ناخالصی از شدت فتولومینسانس کاسته می‌شود که این باعث کاهش باز ترکیب زوج الکترون-حفره و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در نانوذرات آلیاژی Ce -doped TiO_2 می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲ بهمن ۱۳۹۷

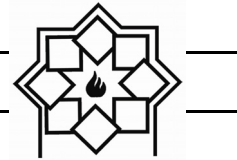
کلید واژه:

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، روش سل ژل، فتوکاتالیست، خواص فیزیکی

۱- مقدمه

ارگانیک، توجه فراوانی را به خود اختصاص داده‌اند. گزارش شده است که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 به شدت به دو عامل رفتار جذب و میزان ظرفیت جداسازی زوج الکترون و حفره بستگی دارد [۳و۲]. همچنین تحقیقات نشان می‌دهند که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در فاز آاناتاز به مراتب بیشتر از فاز روتایل است. TiO_2 یک فتوکاتالیست جالب توجه است، زیرا عملکرد، ایمنی و پایداری آن نسبت به سایر

دی اکسید تیتانیوم یک نیمه‌رسانای نوع n است که در سه فاز متفاوت آاناتاز، روتایل و بروکیت یافت می‌شود. این نیمه‌هادی در فاز آاناتاز گاف انرژی غیر مستقیم و در حدود ۳/۲ الکترون ولت دارد [۱]. بیش از یک دهه است که فتوکاتالیست‌های برپایه ی TiO_2 برای تجزیه مواد سمی



همچنین موجب گسترش طول موج آنها به سمت منطقه مرئی شود [۱۳ و ۱۲]. از طرفی فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 با الایتین یون‌های اکسیدهای لاتنایدی مانند اکسید سریم با پیکربندی الکترونی 4f افزایش می‌یابد [۱۴ و ۱۵]. برای ساخت نانوکامپوزیت تیتانیا - سریم روشهای متفاوتی مانند سل-ژل، هیدرو ترمال، هم رسوبی و قوس الکتریکی گزارش شده است [۸-۱۰ و ۱۴]. در این میان روش سل ژل برای تولید نانوکامپوزیت‌ها، مزایایی بسیاری همچون سنتز در دمای پایین، ساخت ترکیبات یکنواخت با خلوص بالا و کنترل آسان شرایط واکنش نسبت به سایر روش‌ها دارد [۲ و ۵]. در تحقیقات گذشته، ساخت این نوع از نانوذرات با این روش و با درصد ناخالصی بالای ۱۰٪ گزارش نشده است. در این تحقیق نانوذرات Ce-TiO_2 با روش سل ژل با ناخالصی ۲۰٪ سریم، با پیش ماده‌های TTIP و $\text{Ce(NO}_3)_3$ ساخته شدند و خواص بلوری، مورفولوژیکی، اپتیکی و الکترونی آن‌ها با آنالیزهای XRD، FESEM، TEM، FTIR، UV-DRS و PL مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

نانوذرات TiO_2 خالص و آلیاژی Ce-doped TiO_2 با روش سل ژل ساخته شدند. برای ساخت نمونه خالص، ابتدا TTIP را در ۵۰ ml اتانول خالص توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد. پس از ۱۰ دقیقه، اسید استیک بعنوان کاتالیزور اضافه و دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. سپس پایدارساز اتیلن گلیکل (EG) به محلول اضافه و اجازه داده شد تا محلول به طور کامل خشک شود.

فتوکاتالیست‌ها مانند ZnO ، ZrO_2 و WO_3 بسیار بالاتر است و همچنین ارزان‌تر از بقیه است [۴]. همچنین این مواد در مواد خود تمیز شونده استفاده می‌شوند و قادرند ارگانیک‌ها (موجودات زنده‌ی میکروسکوپی مثل باکتری‌ها، قارچ‌ها و ویروس‌ها) و NO_x و SO_x را از سطح جدا کنند. در آزمایش فتوکاتالیستی، هنگامی که TiO_2 به عنوان زیر لایه اصلی تجزیه در مخزن واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد، واکنش نوری آن در تابش نور مرئی از لحاظ هزینه بسیار حائز اهمیت است [۵]. به این دلیل که معمولاً TiO_2 فقط تحت نور ماوراء بنفش به عنوان یک فتوکاتالیست عمل می‌کند (بدلیل گاف نواری ۳/۲ eV)، شیشه کوارتز برای این مواد و پنجره‌ها مورد نیاز است. علاوه بر این، نور UV نیز هزینه بیشتری نسبت به نور مرئی دارد و همچنین باعث ایجاد مشکلاتی مانند آفتاب سوختگی، لک و سرطان پوست می‌شود. برای بهبود این مشکلات، گسترش فعالیت فتوکاتالیستی به منطقه مرئی مفید است [۶ و ۷]. اخیراً نانوذرات تیتانیا با روش‌های شیمیایی توسط فرهمندجو و همکاران ساخته شدند [۸ و ۹]. گزارش‌هایی در تغییر و تبدیل سطح و همچنین آلیاژ این مواد با یون‌های ناخالصی Fe، Cu و دیگر فلزات واسطه، یون‌های قلیایی خاکی و یون‌های غیر فلزای مانند S و N با استفاده از روش مخلوط کردن و یا کلسیناسیون ارائه شده است [۱۰ و ۱۱]. همچنین گزارش شده است که آلیاژ تیتانیا با یون‌های فلزات واسطه یا فلزات نجیب مانند Al و Fe، یا اکسید فلزی با پیکربندی اوربیتالی d به شبکه TiO_2 می‌تواند باز ترکیب^۱ جفت الکترون - حفره را به طور قابل توجهی کاهش دهد و

¹ Recombination



آمریکا به ثبت رسید. برای اندازه گیری طیف فتولومینسانس (PL) ماده از یک دستگاه طیف سنجی اسپکترومتر Avantes 2048 TEC که تولید شرکت Avantes هلند است در طول موج تحریک ۲۷۹ نانومتر استفاده شد. همچنین برای بررسی ساختار میکروسکوپی و یکنواختی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با دستگاه MIRA3 شرکت TE-SCAN و برای بررسی دقیق تر شکل و اندازه نانوذرات از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) با دستگاه Zeiss EM-900, 80 kV استفاده شده است.

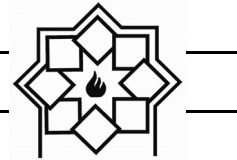
۴- نتایج و بحث

شکل ۱، نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌های خالص و نمونه با ناخالصی ۲۰٪ سرب را نشان می‌دهد. هر دو نمونه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. قله‌های بوجود آمده نشانگر فاز آاناتاز در ساختار تتراگونال TiO_2 نمونه خالص می‌باشند. همچنین در زاویه 27° قله کوچکی برای نمونه خالص ظاهر می‌شود که مربوط به فاز روتایل است که برای نمونه ناخالص از میزان آن کاسته و ساختار نمونه به طور کامل به فاز آاناتاز تبدیل می‌شود. در شکل هیچ اثری از قله‌های ناخالصی سرب در طیف اشعه X دیده نمی‌شود که این حاکی از نفوذ یون‌های سرب در ساختار TiO_2 است. اندازه نانوبلورها با استفاده از رابطه شرر بدست می‌آید [۱۷]. نتایج حاکی از آن است که با افزایش ناخالصی سرب، اندازه نانوبلورها از ۳۹ نانومتر برای نمونه خالص به ۳۶/۷ نانومتر برای نمونه ناخالص کاهش می‌یابد. این درحالی است که با وجود ناخالصی سرب، ساختار TiO_2 بدون تغییر

اتیلن گلیکل با تغییر pH محیط در پایداری و اندازه نانوذرات تاثیر فراوانی دارد. پس از آن به منظور حذف ناخالصی‌ها، پودر نمونه‌های حاصل چندین بار با آب و اتانول شستشو داده شد و در نهایت در خشک‌کن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای ساخت نمونه تیتانیای ناخالص Ce-doped TiO_2 ، مشابه روش ساخت نمونه خالص TiO_2 ، ابتدا ناخالصی سرب با استفاده از حلال آبی $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ بصورت ۱ مولار تهیه و سپس با درصد مولی ۲۰٪ به محلول الکلی TTIP در دمای اتاق اضافه شد. مشابه حالت خالص پس از خالص سازی و خشک شدن نمونه‌های پودری، آنها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی با سرعت گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه قرار گرفتند.

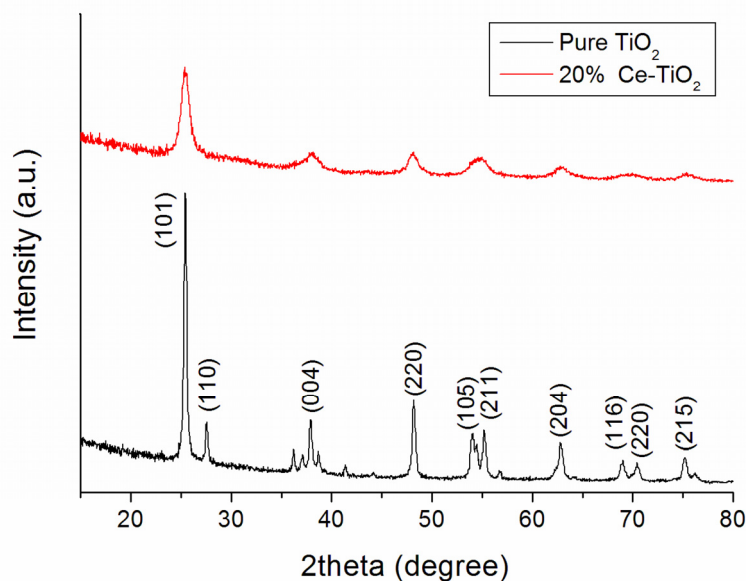
۳- مشخصه یابی

برای مطالعه نمونه‌ها، خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژیکی نانوذرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از یک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Compan ساخت کشور هلند، با تابش $K\alpha$ مس (Cu) ثبت شد. اندازه گیری طیف بازتاب / عبور پخشی (DRS) منتشر شده توسط دستگاه اندازه گیری اسپکترومتر Avantes مدل AvaLamp با Avaspec-2048-TEC با DH-S Setup انجام شد. اندازه گیری طیف عبور (یا جذب) نوری در ناحیه طیفی مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Spectrum RX I ساخت شرکت PerkinElmer ایالات متحده



در کاهش شدت قله اصلی با افزودن ناخالصی Ce کاملاً مشهود است [۱۴ و ۱۵]. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با اضافه کردن ناخالصی، از بلورینگی نمونه کاسته می‌شود. در واقع با افزودن یون‌های ناخالصی سریم و جایگزینی آنها در شبکه TiO_2 ، فاز اکتاهدرال Ti تشکیل می‌شود و در نتیجه از کریستال شدن فاز روتایل جلوگیری به عمل می‌آید و همچنین مقدار بلورینگی نمونه کاهش می‌یابد.

باقی می‌ماند. علت کاهش اندازه نانوکریستال‌ها با افزایش ناخالصی سریم، این است که چون شعاع یونی Ce^{+3} (1.03 \AA) و Ce^{+4} (1.02 \AA) از شعاع یونی Ti^{+4} (0.68 \AA) بیشتر است، جایگزینی یون‌های Ce در ماتریس Ti با مشکل مواجه می‌شود و در نتیجه یون‌های ناخالصی Ce در سطح نانوذرات پراکنده شده و در مرزدانه‌ها باعث جدایی نانوکریستال‌ها و مانع از رشد آنها می‌شوند. این کاهش اندازه،



شکل ۱- طیف پراش اشعه X مربوط به نمونه خالص و نمونه آلاینده شده با ناخالصی سریم

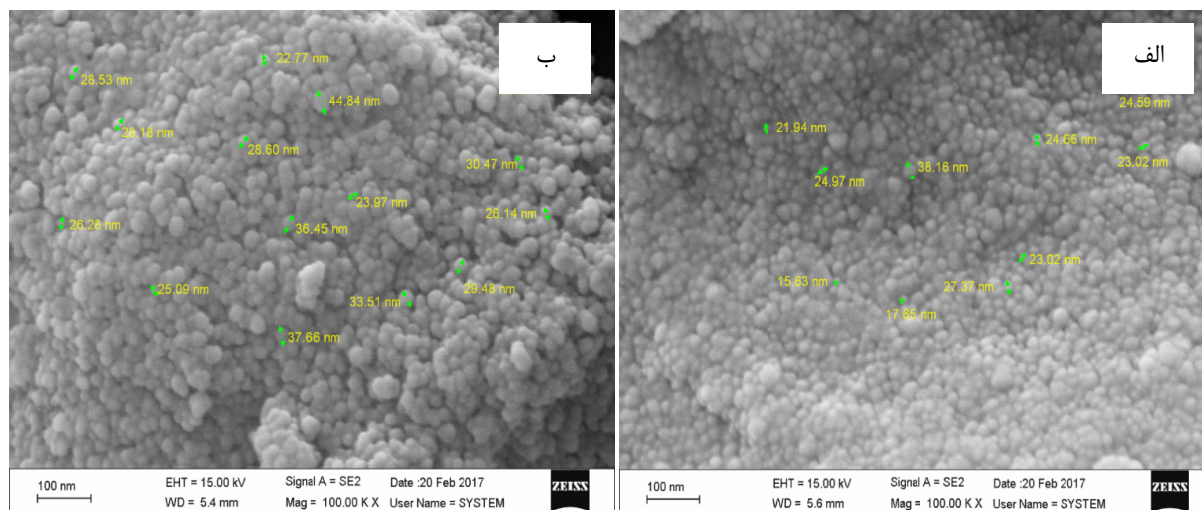
نانوذرات خالص ۴۰ نانومتر و برای نمونه ناخالص ۳۵ نانومتر اندازه گیری شد که در توافق با گزارش‌های XRD است. برای تعیین گروه‌های عاملی و پیوندهای ارتعاشی نمونه از آنالیز طیف عبوری مادون قرمز FTIR استفاده شد. شکل ۳، میزان عبور از نمونه خالص و ناخالص بر حسب عدد موج را نشان می‌دهد. مطابق شکل قله‌های ایجاد شده در فرکانس‌های 3740 cm^{-1} و 3435 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی O-H گروه الکل و فعال شدن رادیکال‌های OH° و

شکل ۲، مورفولوژی سطح نانوذرات خالص TiO_2 و نمونه ناخالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر مشخص است با اضافه کردن سریم از یکنواختی نانوذرات به واسطه کاهش اندازه، کاسته می‌شود. در حقیقت با کاهش اندازه، نیروهای بین اتمی و مولکولی افزایش می‌یابد و نیروی جاذبه قوی باعث می‌شود تا نانوذرات تمایل بیشتری به نزدیک شدن به هم داشته باشند و این منجر به کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود. اندازه میانگین محاسبه شده برای

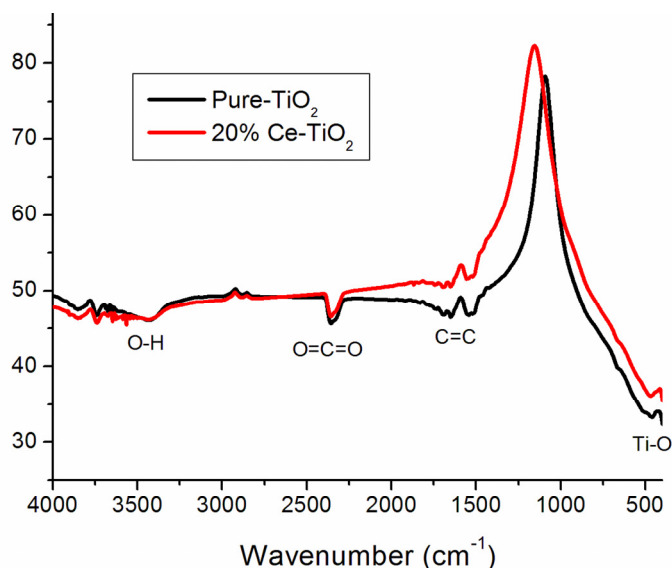


بسیار شدید در عدد موجهای 458 cm^{-1} و 471 cm^{-1} به ترتیب برای نمونه‌های خالص و نمونه ناخالص، مربوط به پیوند ارتعاشی گروه Ti-O-Ce است. تغییر ایجاد شده در فرکانس این ارتعاش، نشان دهنده وارد شدن ناخالصی سریم در شبکه TiO_2 می‌باشد.

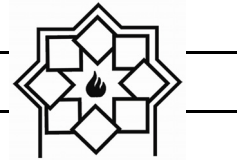
افزایش خاصیت فتوکاتالیستی است. همچنین قله ایجاد شده در فرکانس 2356 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی C=O گروه کربوکسیلیک اسید و قله ارتعاشی در فرکانس 1652 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی C=C گروه استر و از برهمکنش TTIP و اسید استیک بوجود می‌آید. قله جذب



شکل ۲- تصاویر FESEM نانوذرات TiO_2 (الف) نمونه خالص و (ب) نمونه آلاینده شده با سریم



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه خالص و نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی ناخالص سریم



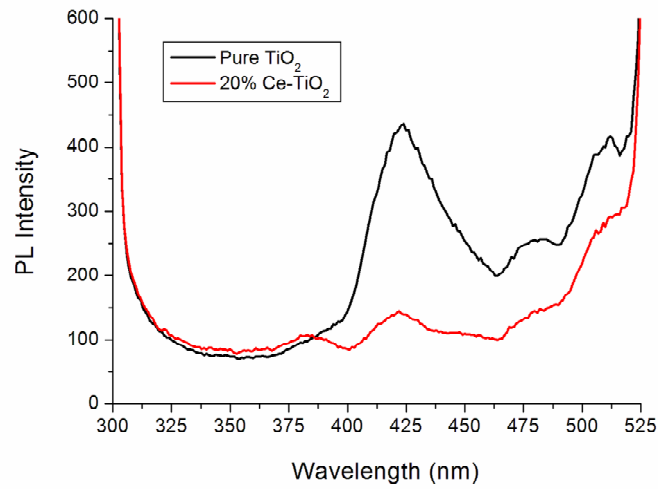
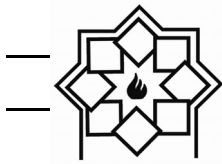
گاف نواری در نمونه را بدست می‌دهد [۱۶]. نتایج نشان می‌دهند که با اضافه نمودن سریم، گاف نواری انرژی کاهش می‌یابد، به طوریکه برای نمونه خالص گاف نواری 2.84eV و برای نمونه ناخالص، مقدار گاف نواری به 2.01eV کاهش می‌یابد و باعث انتقال قرمز^۲ می‌شود. البته در این روش ساخت برای نمونه خالص، گاف نواری TiO_2 نسبت به گزارشات صورت گرفته ($E_g = 3/2\text{ eV}$) به میزان قابل توجهی کاهش داشته است [۸-۱۵]. در حقیقت نقص شبکه و تغییر در پارامترهای شبکه در اندازه گاف انرژی موثر است. همچنین محققان گزارش کرده اند که کاهش گاف نواری در نتیجه تبادل sp-d بین الکترون‌های نواری در TiO_2 و الکترون‌های d نوار ناخالصی Ce^{3+} است [۱۵]. برای تعیین اندازه دقیق و شکل ظاهری نانوذرات از میکروسکپ الکترون عبوری (TEM) استفاده شد. همانگونه که از شکل ۶ (الف) مشخص است نانوذرات بصورت کلوخه‌ای تشکیل شده‌اند که این ناشی از حذف پایدارسازها پس از کلسیناسیون در دمای 550°C درجه سانتی‌گراد است. درحقیقت با حذف پایدارسازها، نیروی جاذبه بین اتمی نانوذرات افزایش یافته و باعث کلوخه ای شدن آنها می‌شود. با محاسبه توزیع اندازه نانوذرات و انطباق آن با تابع گاوسی برای نمونه ناخالص (شکل ب)، اندازه میانگین نانوذرات برابر 37 nm با انحراف از میانگین 0.98 بدست آمد که در تطابق با اندازه گیری‌های انجام شده با آنالیز XRD است.

برای تعیین میزان بازترکیب در نمونه و رفتار زوج الکترون-حفره از آنالیز PL (فتولومینسانس) استفاده شد. در شکل ۴، طیف PL برحسب طول موج برای نمونه‌های TiO_2 خالص و نمونه ناخالص نشان داده شده است. همانگونه که از شکل مشخص است، با افزودن ناخالصی سریم از شدت فتولومینسانس کاسته می‌شود که نشان دهنده کاهش بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های القایی و در نتیجه افزایش خاصیت فتوکاتالیستی است. قله‌های بوجود آمده در طیف، ناشی از نقایص مواضع اکسیژن در شبکه و جایگزینی Ce^{3+} در آنها است [۱۴و۱۵]. در واقع با افزودن ناخالصی سریم، یک نوار ناخالصی در پایین نوار هدایت اکسید تیتانیم ایجاد می‌شود که از بازترکیب مجدد الکترون-حفره جلوگیری کرده و باعث جداسازی الکترون و حفره می‌شود. این نوار ناخالصی Ce^{3+} ، از به دام افتادن حفره‌ها توسط نوار Ti^{4+} در نوار رسانش جلوگیری کرده و این عمل باعث کاهش شدت فتولومینسانس و در نتیجه کاهش نوار ممنوعه^۱ می‌شود [۱۵].

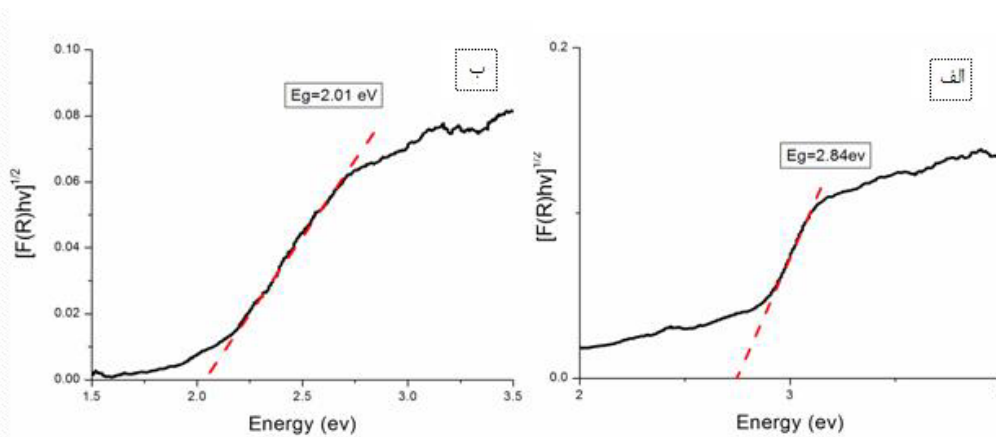
برای تعیین طول موج جذب در نمونه از آنالیز UV-Vis استفاده شد. شکل ۵ طیف انعکاسی UV-DRS برای نمونه خالص و نمونه با ناخالصی سریم را نشان می‌دهد. به منظور محاسبه گاف نواری نمونه‌ها، منحنی تائوک $((F(R)h\nu)^{1/2})$ برحسب انرژی فوتون $E(h\nu)$ رسم شد. $F(R)$ تابع کوبلکا-مونک و برابر با $(1-R)^2/2R$ است. بیشترین شیب خط مماس بر منحنی و محل تلاقی آن با محور انرژی، میزان

² Redshift

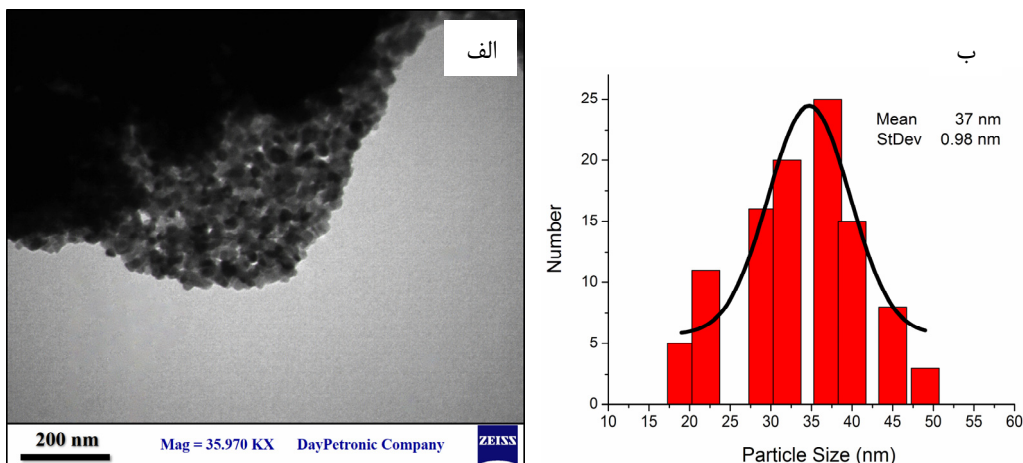
¹ Band gap



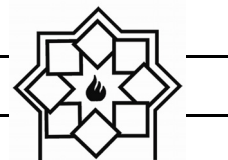
شکل ۴- طیف فتولومینسانس (PL) نمونه TiO_2 خالص و ناخالص بر حسب طول موج



شکل ۵- منحنی‌های تائوک نمونه (الف) خالص و (ب) با ناخالصی ۲۰٪ به منظور محاسبه گاف نواری



شکل ۶- (الف) تصویر TEM نانوذرات با ناخالصی ۲۰٪، (ب) منحنی توزیع اندازه نانوذرات منطبق شده با تابع گاوسی

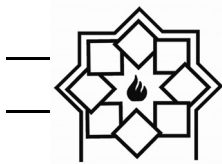


۵- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات اکسید تیتانیم خالص و آلیاژی Ce-TiO_2 با ناخالصی ۲۰٪ مولی با موفقیت با روش سل ژل با موفقیت ساخته شدند. نتایج ساختاری XRD نشان دادند که در نمونه خالص TiO_2 ، درصد کمی از فاز روتایل در ساختار تتراگونال وجود دارد که با افزودن ناخالصی سریم و نفوذ اتمهای Ce^{3+} درون ماتریس TiO_2 این مقدار کاهش یافته و فاز آنها به طور کامل به حالت آناتاز تبدیل شد. همچنین نتایج آنالیز XRD و FESEM نشان دادند که اندازه نانوذرات با افزایش ناخالصی سریم، کاهش یافت. نتایج آنالیز FTIR نشان داد که قله جذب ایجاد شده در عدد موج 3435 cm^{-1} مربوط به فعالسازی رادیکالهای OH است، که با افزودن ناخالصی مقدار آن افزایش یافته و در نتیجه باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در این نمونه شد. در آنالیز اپتیکی UV-DRS، طول موج جذب با وجود ناخالصی سریم افزایش نشان داد که منجر به ایجاد انتقال قرمز و کاهش گاف نواری تا $2/01 \text{ eV}$ در نمونه ناخالص شد. در نهایت، آنالیز PL نشان داد که میزان بازترکیب زوج حامل‌های الکترون-حفره با افزایش ناخالصی سریم کاهش داشته به طوری که برای نمونه ناخالص بواسطه کاهش میزان بازترکیب، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی مشاهده شد.

مراجع

- [1] H.Y. Yang, M.F. Lee, C.H. Huang, Y.S. Lo, Y.J. Chen, and M.S. Wang, "Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells", *Thin films*, vol. 518, pp. 1590-1594, 2009.
- [2] W. Chung-Yi, L. Yuan-Ling, L. Yu-Shiu,
- [3] W.H. Ma, Z. Lu, and M.S. Zhang, "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy", *Applied Physics A*, vol. 66, pp. 621-627, 1998.
- [4] B. O'Regan, and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [5] W. Xue, G. Zhang, X. Xu, X. Yang, C. Liu, and, Y. Xu, "Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate", *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, pp. 397-402, 2011.
- [6] M. Yanagawa, H. Chen, and L. Han, "Surface treatment for effective dye adsorption on nanocrystalline TiO_2 ", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, pp. 10-16, 2012.
- [7] C.H. Choi, Y.M. Jung, and S.B. Kim, "Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles", *Vibration Spectroscopy*, vol. 37, pp. 33-38, 2005.
- [8] M. Ramazani, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, "Fabrication and Characterization of Rutile TiO_2 Nanocrystals by Water Soluble Precursor", *Physical Chemistry Research*, vol. 3, pp. 293-298, 2015.
- [9] M. Ramazani, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, "Effect of Nitric acid on Particle Morphology of the Nano- TiO_2 ", *International journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, pp. 115-122, 2015.
- [10] M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, and C.S. Gopinath, "Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO_2 nanocatalyst",



- Chemical Materials, vol. 17, pp. 6349-6353, 2005.
- [11] T. Ohno, "Preparation of S-doped TiO₂ and its sensitization", *Electrochemistry*, vol. 73, pp. 1047-1051, 2005.
- [12] J. Xiaoyuan, H. Li, and X. Zheng, "Catalytic activity of CuO loaded TiO₂/Al₂O₃ for NO reduction by CO", *Journal of Material Sciences*, vol. 43, pp. 6505-6512, 2008.
- [13] M. Popa, L. Diamandescu, F. Vasiliu, C.M. Teodorescu, V. Cosoveanu, M. Baia, M., Feder, L. Baia, and V. Danciu, "Synthesis, structural characterization, and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ aerogels", *Journal of Material Sciences*, vol. 44, pp. 358-364, 2009.
- [14] T. Marimuthu, N. Anandhan, S. Rajendran, M. Mummoorthy, and M. Vidhya, "Studies on pure and Ce doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique", *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, pp. 5309-5314, 2014.
- [15] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, and W.C.H. Choy, "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control", *Applied Catalysis A: General*, vol. 285, pp. 181-189, 2005.
- [16] F. Landolsi, Y. Sun, H. Lu, F.H. Ghorbel, and J. Lou, "Regular and reverse nanoscale stick-slip behavior: Modeling and experiments", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2577-2582, 2010.
- [17] P. Scherrer. P, "Göttinger Nachrichten Gesell", *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98-100, 1918.

ساخت غشاهای سرامیکی ارزان قیمت جهت کاهش ذرات جامد محلول در آب

محمد فانی خشتی^۱، مجتبی ساعی مقدم^{۲*}، علی یونسی^۲^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان

* mojtabasaei@qiet.ac.ir

چکیده:

غشاهای سرامیکی که در فرآیند تصفیه آب به کار می‌روند مزیت‌های زیادی نسبت به غشاهای پلیمری رایج دارند. از این رو در این مقاله به تولید غشاهای ارزان قیمت با مواد ساده در دسترس و بررسی ویژگی‌های آب عبوری از آن‌ها می‌پردازیم. در ابتدا دستگاهی برای تست غشاها ساخته شد. سپس برای ساخت سرامیک‌های متخلخل از روش‌های پرس کردن و ریخته‌گری دوغابی استفاده شده است. برای مثال، ماده مورد استفاده شامل پودر سرامیکی حاوی ۸۴ درصد وزنی آلومینا، ۱۲ درصد کاتولن و ۴ درصد فلدسپار و سایر مواد افزودنی به آن می‌باشد که در شرایط مختلف از نظر مقدار ماده افزودنی و همچنین دما و فشارهای گوناگون اقدام به ساخت قرص‌هایی با ضخامت‌های مختلف از آن شده است. نتایج کلی تست دستگاه با هر کدام از قرص‌های سرامیکی نشان دهنده قدرت بالای این سرامیک‌های متخلخل در فرآیند تصفیه آب می‌باشد به طوری که نمونه با ضخامت ۲۰ میلی‌متر توانست کل مواد جامد محلول^۱ در آب را از ۹۵۰ ppm به ۴۰۰ ppm کاهش دهد و همچنین در استفاده متوالی سه قرص با ضخامت‌های ۱۰، ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر کل مواد جامد محلول آب از ۱۲۰۰ ppm به ۳۲۰ ppm کاهش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ آبان ۱۳۹۷

پذیرش: ۲ بهمن ۱۳۹۷

کلید واژه:

غشای سرامیکی متخلخل، تصفیه آب، نمک زدایی.

۱- مقدمه

اگرچه دوسوم سطح زمین پوشیده از آب است، فقط سه درصد از آن آب شیرین است و دوسوم از آب شیرین موجود هم غیر قابل دسترس است. مهم‌ترین علتی که باعث غیر مناسب بودن آب برای آشامیدن و کارهای صنعتی می‌شود وجود انواع مختلفی از آلودگی‌ها در ابعاد میکرومتر (باکتری‌ها) تا چند ده برابر کوچکتر از نانومتر (یون‌های حل شده) در آن می‌باشد [۱].

کارآمدی روش‌های غشایی مثل نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و اسمز معکوس در فرآیند تصفیه آب در بخش‌های مختلف صنعت مانند تهیه آب آشامیدنی و تصفیه پساب صنعتی تایید شده است. غشاهای سرامیکی دسته‌ای از انواع غشاهای مصنوعی هستند که از ترکیبات معدنی مانند آلومینا، تیتانیا، اکسیدهای زیرکونیوم، سیلیکا و... ساخته می‌شوند [۲] و دارای خواص

^۱ Total Dissolved Solids



اندازه حفره‌های غشا، شکل حفره‌ها، درصد تخلخل و ضخامت غشا. یک غشای ایده آل برای جداسازی، غشایی است که دارای ساختاری پیوسته، عاری از ترک و شامل اندازه حفره‌های همگن و توزیع اندازه حفره‌های باریک باشد [۷]. در این پژوهش سعی شده با استفاده از امکانات موجود یک نوع غشای سرامیکی جهت کاهش کل مواد جامد محلول آب ساخته شود.

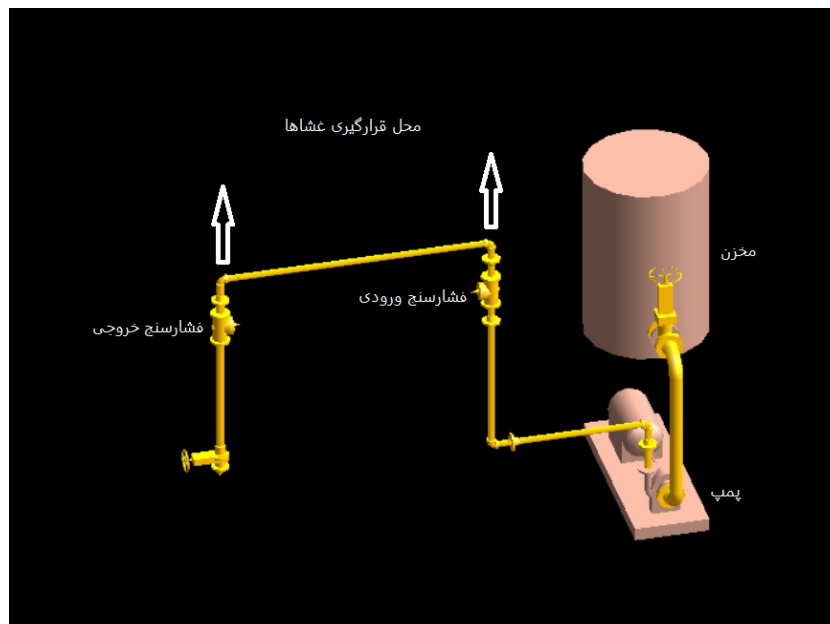
۲- فعالیت‌های تجربی

این فعالیت شامل دو بخش ساخت سیستم تصفیه و بخش تولید غشای سرامیکی است:

۱- سیستم تصفیه:

برای تست عملیاتی نمونه‌ها، یک واحد عملیاتی مطابق با شکل ۱ آماده شد.

بهتر از نظر حرارتی، شیمیایی و پایداری مکانیکی (مقاومت در برابر تخریب باکتریایی) نسبت به غشاهای آلی هستند [۳]. این غشاها نسبت به نوع پلیمری (مخصوصاً جهت تصفیه آب و پساب) از لحاظ قیمت نیز قابل رقابت بوده و دارای یک پتانسیل قوی جهت تصفیه آب‌های آشامیدنی و کشاورزی می‌باشند. امروزه غشاهای سرامیکی به طور موفقیت آمیزی در گستره وسیعی از صنایع مانند صنایع غذایی و نوشیدنی، لبنیات، دارو، بیوتکنولوژی، شیمی و پتروشیمی، نیمه هادی‌ها و دیگر میکروالکترونیک‌ها، استحصال فلزات و نیروگاه تولید برق مورد استفاده قرار گرفته‌اند و شرکت‌های تولیدی مهمی مانند AG nanovation, Hyflux, Pall, Argonide غشاهای سرامیکی تجاری خود را جهت استفاده در سیستم‌های تصفیه آب و پساب به بازار عرضه نموده‌اند [۴-۶]. برخی از خواص مهم غشاها عبارتند از: اندازه حفرات غشا، توزیع

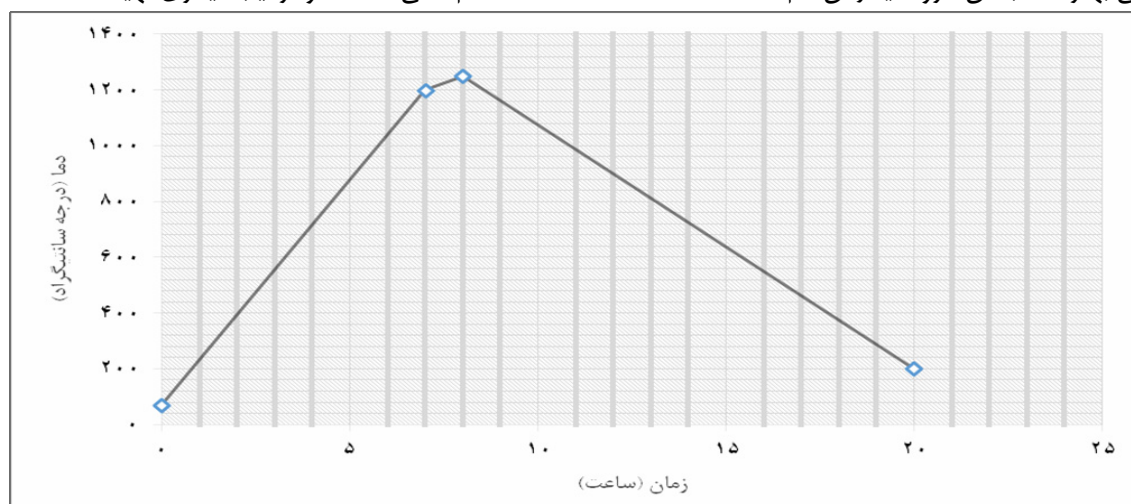


شکل ۱- دستگاه تست غشا



جهت ساخت نمونه‌های سرامیک متخلخل از روش‌های ارزان قیمت شامل پرس کردن و ریخته‌گری دوغابی جهت تولید این بدنه‌ها استفاده شود. روش‌های مد نظر شامل پرس کردن و ریخته‌گری دوغابی می‌باشد. در ابتدا پودر سرامیکی با درصد‌های وزنی ((کائولن ۵۰ درصد) + (فلدسپار ۲۵ درصد) + (سیلیس ۲۵ درصد)) با دقت 0.1 gr توزین شدند. سپس پودر سرامیکی به خوبی با هم مخلوط شده و تحت فشار 40 MPa پرس شدند و نمونه‌هایی به شکل قرص و به قطرهای مختلف از 15 mm تا 40 mm تهیه شد.

قرص‌های تهیه شده در کوره الکتریکی Exciton با نرخ حرارت دهی ملایم به مدت زمان ۲۰ ساعت تحت فرآیند عملیات حرارتی قرار گرفتند که در شکل ۲ مشاهده می‌کنید. به دلیل دمای پخت پایین و درصد بالا از ماده گداز قرص‌ها استحکام کافی نداشتند و ترکیب دیگری تهیه شد.



شکل ۲- نمودار دمای کوره بر حسب زمان

روش قبل تحت فشار حدود 40 مگاپاسکال قرص‌هایی تهیه شد. قرص‌ها در 100 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت خشک شدند و سپس تحت عملیات سینترینگ قرار گرفتند. خلاصه معرفی این نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است.

سیستم تهیه شده دارای یک فشار سنج ورودی و یک فشارسنج خروجی است. جهت اطمینان از آب بند بودن سیستم و همچنین تست فشار سنج‌ها، در حالت عدم حضور فیلتر سرامیکی، یک مسیر مستقیم با انتهای بسته تعبیه شد. هر دو فشارسنج عددی ثابت را نشان دادند که بی عیب بودن سیستم را تصدیق کرد. برای تامین آب مورد نیاز از یک مخزن 20 لیتری استفاده شد که حاوی آب با سختی بالا بوده و همچنین برای تامین فشار مورد نیاز از یک پمپ با توان 0.37 KW بهره‌برده شد. محل قرارگیری فیلترها در جایی بین دو فشارسنج تعبیه شد.

۲- ساخت سرامیک متخلخل:

در ساخت غشا از مواد اولیه ساده و ارزان در دسترس استفاده شده است که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده به تدریج موادی مانند خاک اره جهت کارایی بهتر غشا به آن افزوده یا از آن کم شده است.

بدین منظور نمونه‌های با ترکیب آلومینا (84 درصد وزنی)، کائولن (12 درصد) و فلدسپار (4 درصد) تهیه شد. این ترکیب به همراه مقادیر مختلف صفر، 5 و 10 درصد وزنی خاک اره به منظور ایجاد تخلخل به خوبی مخلوط شدند. سپس به

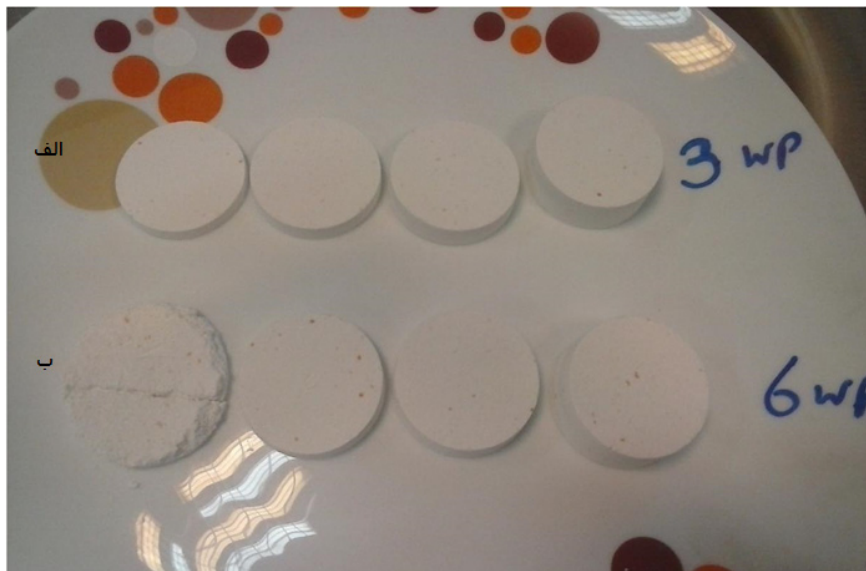


جدول ۱- معرفی نمونه‌های تهیه شده در این مقاله

نمونه‌ها	پودر سرامیک	ضخامت (mm)	توضیحات
گروه یک	کائولن ۵۰ درصد وزنی فلدسپار ۲۵ درصد وزنی سیلیس ۲۵ درصد وزنی	۴۰-۱۵	عدم استحکام مناسب به طوری که قابلیت انجام تست نداشتند.
گروه دو	آلومینا ۸۴ درصد وزنی کائولن ۱۲ درصد وزنی فلدسپار ۴ درصد وزنی	۱۰ و ۲۰	ترکیب با ۱۰ درصد وزنی خاک اره ترکیب با ۵ درصد وزنی خاک اره

تخلخل کم (3wp دارای ۵ درصد خاک اره) و زیاد (6wp) دارای ۱۰ درصد خاک اره) تهیه شد. از مجموع هشت نمونه تهیه شده با ضخامت‌های متفاوت، تنها نمونه با ضخامت کم و تخلخل زیاد، به علت رطوبت کم قبل از پرس، استحکام کمی داشت و قابل استفاده نبود. بقیه نمونه‌ها دارای استحکام بالایی بودند و در ادامه کار مورد استفاده قرار گرفتند.

جهت افزایش استحکام نمونه‌های تهیه شده با استفاده از کمی کمک ذوب مناسب (۴ درصد فلدسپار) و همچنین افزایش دمای پخت نمونه‌های آلومینایی با استحکام بالا تهیه شد که در شکل ۳ نشان داده شده است (عملیات سینترینگ در دمای ۱۵۷۰ درجه سانتی گراد، به مدت ۲ ساعت و سرعت حرارت دهی ۳ درجه بر دقیقه). همانطور که در شکل ۳ مشخص شده است نمونه‌ها در دودسته



شکل ۳- نمونه‌های الف با تخلخل کم (3wp) و ب با تخلخل زیاد (6wp)



توجهی تغییر داد. قرص‌های بدست آمده در سیستم تصفیه آب که برای انجام تست‌ها تعبیه شده است جای‌گذاری شدند و مورد آزمایش قرار گرفتند. غشاهای سری SW0 (بدون حضور خاک اره) در دو ضخامت ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر تولید شدند که در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.



شکل ۴- نمونه‌های بدون خاک اره

در ادامه سعی شد با به دست آوردن تخلخل مناسب در غشاهای سرامیکی پایه آلومینا، در کنار استحکام بالای آن‌ها، بتوان سختی آب را بدون اعمال فشار بالا به مقدار مطلوب کاهش داد. از مجموع قرص‌های بالا فقط نمونه متراکم بدون خاک اره مقدار سختی را به صورت قابل

میلی‌متری؛ هدف از انجام این آزمایش تشخیص وابستگی میزان کاهش TDS آب با ضخامت غشا بود و TDS محلول تصفیه به ۳۲۰ ppm رسید. لازم به ذکر است دبی‌های ذکر شده برای همگی در فشار ۱ بار بوده که با افزایش فشار انتظار می‌رود دبی افزایش یابد همچنین هر غشا بسته به ضخامت، بین ۴۰ تا ۹۰ دقیقه زمان ترش‌دگی نیازمند است. این نتایج در جدول ۲ نیز نشان داده شده است. باید در نظر داشت که، افزایش سطح تماس غشا با محلول می‌تواند از طریق افزایش طول و افزایش قطر غشا در نمونه‌های بزرگتر باشد که سبب افزایش سطح تماس می‌شود، همچنین باعث می‌شود تا دبی عبوری و میزان آب تصفیه شده افزایش پیدا کند. سطح تماس موثر در نمونه‌های تست شده که دایره‌ای به قطر ۳ سانتی‌متر می‌باشد (سطح مورد تماس با محلول که پوشانده نشده است) برابر با ۲۸ سانتی‌متر مربع می‌باشد، در

برای تست غشاها ابتدا از غشا با ضخامت ۲۰ میلی‌متر استفاده شد. محلول (پساب) اولیه مورد استفاده دارای TDS ۹۵۰ ppm بود که پس از تصفیه به مقدار ۴۰۰ ppm کاهش یافت. با استفاده از روش سنجش وزن و زمان (اندازه‌گیری وزن آب خروجی از غشا در مدت زمان مشخص و تبدیل آن به دبی با استفاده از چگالی آب) میزان آب عبوری (دبی) از غشا مورد نظر در فشار ۱ بار مقدار ۹۵ سی‌سی در ساعت می‌باشد. برای تست غشا با ضخامت ۱۰ میلی‌متر از محلول با TDS ۲۰۰۰ ppm استفاده شد که پس از تصفیه به مقدار ۱۴۵۰ ppm رسید. دبی این غشا مطابق روش قبل اندازه‌گیری و مقدار ۱۳۰ سی‌سی در ساعت بدست آمد. در انتها یک آزمایش با محلول دارای TDS ۱۲۰۰ ppm و با قرار دادن سه غشا به ترتیب با ضخامت‌های ۱۰، ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر انجام شد، (تشکیل یک غشا با ضخامت ۴۰



حالی که در یک استوانه به طول ۲۰ سانتی متر و به قطر ۱۰ سانتی متر سطح تماس موثر برابر با ۰/۱۲۵۶ متر مربع می باشد و حدوداً میزان دبی عبوری ۴۵ برابر بیشتر می شود که دبی خروجی به بیش از ۴ لیتر در ساعت افزایش یافت.

جدول ۲- نتایج حاصل از تست غشاهای بدون محتوای خاک اره

اختلاف فشار (bar)	دبی حجمی (cc/hr)	مواد جامد محلول نهایی (PPM)	مواد جامد محلول اولیه (PPM)	ضخامت غشا (mm)
۱	۱۳۰	۱۴۵۰	۲۰۰۰	۱۰
۱	۹۵	۴۰۰	۹۵۰	۲۰
۱	۴۵	۳۲۰	۱۲۰۰	۴۰

اندازه گیری TDS وجود نداشت (یکنواخت نبودن جریان عبوری از سختی سنج).

در نمونه 3WP و 6WP تست شده بر روی دستگاه میزان سختی حدود ۱۰۰ واحد کاهش نشان داد که سرامیک متخلخل در شکل ۶ مشاهده می شود. املاح تصفیه شده در تصویر دوم کاملاً به رنگ قهوه‌ای بر روی غشای سرامیکی مشخص است.

۳- نتایج و بحث

در تست‌های انجام شده از نمونه‌های سرامیک متخلخل مشاهده شد که میزان دبی عبوری از سرامیک متخلخل بسیار کم می باشد، بنا بر شکل ۵ که ناخالصی‌ها به صورت رنگ سیاه روی غشا قرار گرفته‌اند، نمونه‌ها از لحاظ جداسازی بسیار مفید بوده‌اند ولیکن حجم آب عبور داده با فشار ۱ bar توسط پمپ بسیار کم می باشد که قابلیت



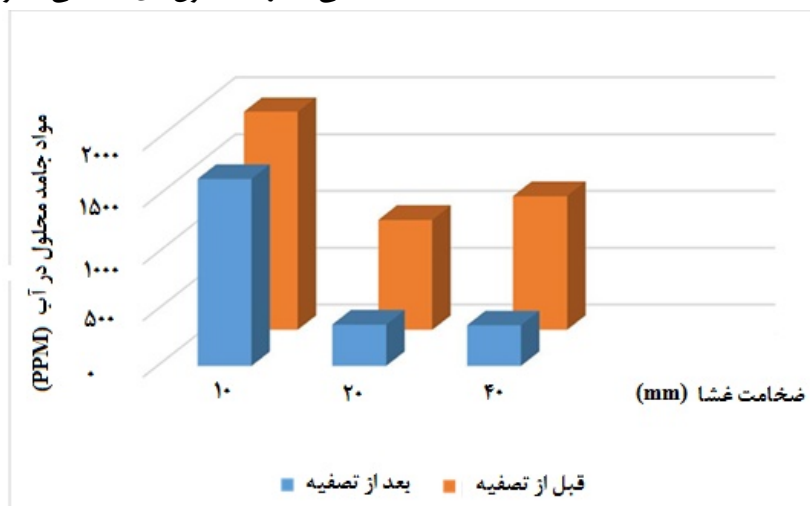
شکل ۵- ناخالصی سیاه رنگ روی غشا



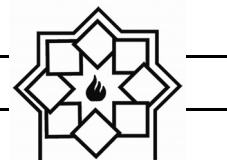
شکل ۶- غشای الف قبل و ب بعد از تصفیه آب

در آزمایشی که بر روی قرص‌های SWO انجام شد نتایج نشان داد که بدون افزودنی خاک اره املاح بیشتری جذب می‌شوند و همچنین با افزایش ضخامت غشا می‌توان محلول‌های با سختی بالا را به محلول‌های با سختی مطلوب رساند.

دیدگاه کلی درباره خاک اره بدین صورت است که وجود خاک اره، علاوه بر افزایش تخلخل سبب ایجاد مسپرهایی برای عبور آب می‌شود که باعث می‌شود سختی آب تنها به مقدار کمی کاهش پیدا کند.



شکل ۷- نمودار میزان کاهش TDS براساس ضخامت غشا در نمونه‌های بدون خاک اره



۴- نتیجه گیری

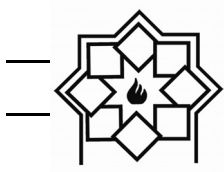
- treatment,”_ Journal of Water Process Engineering, In press. 2018.
- [2] J. M. Benito, M. J. Sánchez, P. Pena and M. A. Rodríguez, “Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water,” Desalination, Vol. 214, pp. 91-101. 2007.
- [3] H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhao and W. Li, “Zirconia and titania composite membranes for liquid phase separation: preparation and characterization,” Desalination, Vol. 190, pp. 172-180. 2006.
- [4] S. S. Wadekar and R. D. Vidic, “Comparison of ceramic and polymeric Nano filtration membranes for treatment of abandoned coal mine drainage,” Desalination, Vol. 440, pp. 135-145. 2018.
- [5] Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, N. A. Koryabkina, A. A. Kirchanov, H. Veringa and P. Pex. “Porous alumina as a support for catalysts and membrane. Preparation and study,” Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Vol. 60, pp. 225-231. 2017.
- [۶] رضاخانی، ناصر، عدل طباطبایی، عباسقلی، معینیان،

نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که غشاهای سرامیکی می‌توانند جایگزین مناسبی برای سایر غشاهای صنعت تصفیه آب و پساب باشند چون توانسته‌اند TDS آب را به مقدار چشم‌گیری کاهش دهند. غشا با ضخامت ۲۰ میلی‌متر TDS آب را از ۹۵۰ ppm به ۴۰۰ ppm کاهش داد و غشا با ضخامت ۱۰ میلی‌متر TDS نمونه مورد آزمایش را از ۲۰۰۰ ppm به ۱۴۵۰ ppm تغییر داد. استفاده سری از غشاهای ۱۰، ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر بیشترین قدرت در جذب املاح محلول در آب را داشت به طوری که TDS نمونه مورد آزمایش از ۱۲۰۰ ppm به ۳۲۰ ppm واحد کاهش پیدا کرد.

طبق نتایج آزمایش می‌توان بدون استفاده از خاک اره برای افزایش تخلل به مقادیر پایین‌تری از TDS رسید ولی مشکلی که در این بین ایجاد شد کاهش دبی آب خروجی بود که با افزایش تعداد ماژول‌ها به صورت موازی در نمونه‌های صنعتی و نیمه صنعتی می‌توان دبی آب تصفیه شده را افزایش داد؛ TDS خروجی متناسب آب شرب می‌باشد و حتی می‌توان با افزایش ضخامت و استفاده از تعداد بیشتری از ماژول‌ها به صورت سری خلوص آب مورد استفاده را نیز بهبود بخشید.

مراجع

- [1] A. Chougui, A. Belouatek and M. Rabiller-Baudry, “Synthesis and characterization of new ultrafiltration ceramic membranes for water



مهدی و ضامن، محمد، "ساخت یک نمونه غشا
سرامیکی نیمه تراوا برای کاهش کل املاح محلول
در آب،" پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی
ایران، ۱۳۹۳.

[7] Manohar. "Development &
Characterization of Ceramic
Membranes,"_ International Journal of
Modern Engineering Research (IJMER)
_Vol.2, pp. 1492-1506. 2012

تأثیر نانوذرات بایوسرامیکی دی کلسیم فسفات دی هیدرات بر نانوالیاف پلی کاپرولاکتون الکتروریسی شده با هدف مهندسی بافت استخوان

میلاذ انگورج تقوی^{۱*}، سید محمود ربیعی^{۲،۱}، محسن جهانشاهی^{۳،۲}، فاطمه نصیری^۴

^۱ دانشکده مهندسی مواد و صنایع، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
^۲ پژوهشکده فناوری نانو، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
^۳ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
^۴ دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* Milad.a.taghavi133@gmail.com

چکیده:

نانوالیاف کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون (PCL)/دی کلسیم فسفات دی هیدرات (DCPD) در حلال مناسب کلروفرم/متانول (۷۵:۲۵) با روش الکتروریسی تهیه شدند. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده یکنواختی مناسب الیاف و عدم نقص گره با تغییر پارامتر الکتروریسی می‌باشد. همچنین نتایج نقشه برداری عنصری حضور و توزیع مناسب نانوذرات DCPD در ماتریس PCL تایید می‌کند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس نشان‌دهنده کاهش زاویه تماس دابست با میانگین قطر الیاف بالاتر در مقایسه با دابست با میانگین قطر الیاف کم‌تر می‌باشد. ارزیابی زیستی (حیات سلولی) با آزمون MTT انجام شد و عدم سمیت داربست‌ها برای سلول‌های لته‌ای انسانی (HGF) آشکار شد. همچنین ترشوندگی و آبدوستی بهتر، شرایط مطلوب‌تری برای چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌ها فراهم کرده است و کامپوزیت زیست‌سازگاری حاصل شده است. این نتایج نشان می‌دهد که داربست کامپوزیتی PCL-DCPD می‌تواند بستری مناسب برای رشد سلول‌های استخوانی فراهم نماید.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۵ دی ۱۳۹۷
 پذیرش: ۲۵ دی ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانوالیاف، پلی کاپرولاکتون (PCL)، دی کلسیم فسفات دی هیدرات (DCPD)، الکتروریسی، داربست‌ها

۱- مقدمه

الکتروریسی به دلیل مشابهت با ساختار طبیعی ماتریکس خارج سلولی^۱ (ECM)، داشتن تخلخل مناسب برای چسبندگی و رشد سلول‌ها، سادگی و سرعت بالای فرآیند مورد استقبال پژوهشگران قرار گرفته است [۱-۴]. تکنیک

در کشور ما سالانه میلیون‌ها نفر دچار آسیب دیدگی و صدمات بافت استخوان می‌شوند. مهندسی بافت استخوان با رویکردی جدید در جهت ترمیم و بهبود بافت آسیب دیده شکل گرفته است. تهیه‌ی داربست‌های نانولیفی به روش

^۱ Extra Cellular Matrix (ECM)



زیست تخریب پذیری می باشند. در حوزه بایومواد سرامیکی، کلسیم فسفات‌هایی مانند هیدروکسی آپاتیت، بتاتری کلسیم فسفات و... به دلیل شباهت ساختاری با فاز معدنی استخوان، هدایت رشد استخوانی و عدم تشکیل واکنش التهابی، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده‌اند. در زمینه تحقیقاتی بیش‌ترین تمرکز روی کاربرد هیدروکسی آپاتیت بوده ولی با همه مزایای هیدروکسی آپاتیت، به دلیل غیرقابل جذب بودن آن نگرانی‌هایی برای جایگزین شدن کامل بافت استخوان ایجاد کرده است. در این تحقیق از دی کلسیم فسفات دی هیدرات^۸ (براشیت) یا DCPD که حلالیت بیشتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت دارد، استفاده شده است. DCPD از سرعت تخریب پذیری بیشتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت برخوردار است و پس از مدتی شروع به حل شدن در محیط فیزیولوژیکی بدن می‌کند و در ضمن این حلالیت، ماتریکس استخوانی متناسب با چسبندگی بهتر سلول‌های استخوانی فراهم می‌سازد [۱۷-۱۳]. از طرفی DCPD همانند سایر سرامیک‌ها به طور ذاتی ترد و شکننده هستند [۱۸]. از این رو برای رفع این مشکل آن‌ها را با پلیمرها که انعطاف پذیری مطلوبی دارند، کامپوزیت می‌کنند. در این تحقیق؛ یک داربست مناسب مشابه ماتریس خارج سلولی با هدف ایجاد یک بستر مناسب مهاجرت، چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌ها تهیه گردید و تاثیر حضور دی کلسیم فسفات دی هیدرات بر نانوالیاف پلی کاپرولاکتون الکتروریسی شده برای مهندسی بافت استخوان مورد مطالعه قرار گرفته است.

الکتروریسی در ساده ترین شکل شامل یک نازل برای خروج سیال پلیمری (سرنگ و پمپ سرنگ)، یک منبع جریان ولتاژ بالا، دو الکتروود مثبت و منفی و صفحه جمع کننده می‌باشد [۷-۵]. با توجه به ساختار کامپوزیتی استخوان که شامل الیاف کلاژنی، آب، هیدروکسی آپاتیت و... می‌باشد، بیومواد مختلفی نظیر پلی لاکتیک اسید^۱، پلی متیل متا اکریلیت^۲، پلی کاپرولاکتون^۳ هیدروکسی آپاتیت (HA)^۴، بتاتری کلسیم فسفات (β-TCP)^۵، دی کلسیم فسفات و شیشه‌های زیستی^۶ مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۹،۸].

از میان پلیمرهای به کار رفته، پلی کاپرولاکتون (PCL) به عنوان پلی استری با خصوصیات آب گریزی و نقطه ذوب پایین (۶۰°C) دارای زیست سازگاری خوب، خصوصیات مکانیکی عالی (انعطاف پذیری بالا)، فرآیند پذیری آسان و ساده، سرعت زیست تخریب پذیری پایین و محصول حاصل از تخریب آن غیرسمی است [۱۰، ۱۱]. اما مشکل اصلی این پلیمر زیستی، عدم زیست مقلدی^۷ و زیست فعالی لازم برای برهم کنش سلول-داربست می‌باشد [۱۲]. از طرفی این ماده علیرغم داشتن انعطاف پذیری بالا در قیاس با استخوان، استحکام مناسبی ندارد. از این رو ترکیب آن با سرامیک‌هایی که بتواند این خصوصیات را بهبود ببخشد، راه حل مناسبی محسوب می‌شود. کلسیم فسفات‌ها دارای خواص بی نظیری از نظر زیست سازگاری، زیست فعالی و

¹ Poly (lactic acid) (PLA)

² Poly (methyl methacrylate) (PMMA)

³ Poly (ε-caprolactone) (PCL)

⁴ Hydroxyapatite (HA)

⁵ β- Tricalcium phosphate (β-TCP)

⁶ Bioactive glass

⁷ Biomimetic

⁸ dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)



۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

نسبت‌های انجام شده بهینه نسبت حلال‌ها و غلظت پلیمر به ترتیب نسبت ۷۵:۲۵ و ۱۲ درصد وزنی بوده است. (سایر نسبت‌ها در تشکیل الیاف با عدم موفقیت همراه بوده است و صرفاً تعدادی قطرات به سمت صفحه جمع‌کننده پرتاب می‌گردید). در نهایت برای توزیع مناسب نانوذرات DCPD درون پلیمر PCL، محلول به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ثابت و در دمای محیط هم‌زده شد تا محلول هم‌وزنی تهیه گردد. همچنین کامپوزیت PCL-DCPD با نسبت ۹۰:۱۰ در حلال کلروفرم و متانول با نسبت ۲۵:۷۵ تهیه شد. کامپوزیت پلیمر/سرامیک همانند قبل برای هم‌وزن شدن به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ثابت و در دمای محیط هم‌زده شد.

۲-۲-۳- ساخت داربست الیافی با استفاده از

الکتروریسی

محلول آماده شده به سرنگ ۲ml با سوزن ۲۲ گیج انتقال پیدا کرد. فاصله بین نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده ۱۸-۱۴cm انتخاب شد. منبع ولتاژ بالا ۱۸ KV به سوزن سرنگ اعمال شد و نرخ جریان ۰/۵ ml/h به پمپ سرنگ در نظر گرفته شد.

۲-۲-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی

روبشی

مورفولوژی الیاف الکتروریسی شده پس از پوشش آن با ورقه‌ای از طلا، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA\TESCAN-XMU- Czech Republic) بررسی گردید. قطر الیاف با استفاده از نرم افزار Image اندازه‌گیری شد. همچنین از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای تایید حضور و توزیع DCPD در پلیمر PCL استفاده شد.

مواد مورد استفاده در انجام این آزمایش شامل: پلیمر پلی‌کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی ۸۰,۰۰۰ (no.۴۴۰۷۴۴) (شرکت Sigma-Aldrich)، بایوسرامیک دی‌کلسیم فسفات دی‌هیدرات (no.۲۱۴۴,DCPD) و حلال دی‌متیل سولفوکساید^۱ (شرکت Merck آلمان)، حلال‌های کلروفرم و متانول (شرکت میکروطب ایران). پودر MTT^۲، فسفات بافر سالین^۳ و آنتی‌بیوتیک (شرکت Sigma آمریکا)، سرم جنین گاوی^۴ (شرکت GIBCO آمریکا) می‌باشد. علاوه بر این سلول فیبروبلاست لثه‌ای انسانی^۵ از بانک سلولی ایران تهیه گردید.

۲-۲-۲- روش

۲-۲-۱- انتخاب حلال مناسب الکتروریسی

از حلال آلی کلروفرم (CHCl_3) برای انحلال PCL و از حلال قطبی متانول (CH_4O) برای پراکنده‌سازی مناسب نانوذرات سرامیکی DCPD درون PCL استفاده شد.

۲-۲-۲- ساخت محلول مناسب الکتروریسی

برای تهیه محلول الکتروریسی، حلال‌های کلروفرم و متانول با نسبت ۵۰:۵۰، ۲۵:۷۵ و ۷۵:۲۵ انتخاب و به ظرف شیشه‌ای انتقال پیدا کرد. محلول پلیمر با غلظت ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ درصد وزنی در حلال با نسبت‌های فوق تهیه گردید. با توجه به

¹Dimethyl sulfoxide (DMSO)

² 3-3-3-(4,5-Dimethylthiazol-2-YI)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide (MTT)

³ Phosphate-buffered saline (PBS)

⁴ Fetal Bovine Serum (FBS)

⁵ Human gingival fibroblast cells (HGF)



۲-۲-۵- آنالیز زاویه تماس

برای تعیین ترشوندگی الیاف، آنالیز زاویه تماس، با رها کردن ۵ میکرولیتر آب مقطر و از سوزن ۲۸ G در مناطق مختلفی از سطوح با استفاده از ابزار اندازه‌گیری زاویه (CA-500M-Iran) صورت پذیرفت.

۲-۲-۶- بررسی زیست سازگاری کامپوزیت PCL-DCPD و کشت سلول

برای ارزیابی میزان بقا سلول‌ها روش سنجش تترازولیوم (روش رنگ‌آمیزی MTT) استفاده شد. پودر MTT را با غلظت ۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر در PBS تهیه شد و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد و در تاریکی نگهداری گردید. پس از قراردادن داربست‌ها در چاهک‌های پلیت ۲۴ خانه، سلول‌های فیبروبلاست HGF موجود در مرکز تحقیقات سلولی پژوهشگاه مواد و انرژی با تراکم 3×10^4 cell/mL برای هر چاهک روی داربست‌ها کشت داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۹۰٪ نگهداری شد. (محیط کشت RPMI 1640، حاوی ۱۰٪ سرم FBS و یک درصد آنتی‌بیوتیک (Penicillin/streptomycin)).

پس از گذشت ۲۴ ساعت، محیط کشت حاوی عصاره‌های تحت تیمار از سلول‌ها خارج شده و به هر خانه ۱ میلی‌لیتر محیط کشت حاوی ۱۰٪ محلول MTT اضافه کرده و به مدت ۴ ساعت در تاریکی و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه گردید. سپس محیط MTT را خارج کرده و ۱۰۰ میکرولیتر حلال دی‌متیل‌سولفوکساید اضافه گردید تا کریستال‌های آبی رنگ تشکیل شده در آن حل شوند. بعد از گذشت ۱۵ دقیقه حلال موجود در هر یک از خانه‌ها را پیتاژ

کرده و سپس توسط دستگاه الیزاریدر در طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانش شد.

با استفاده از کشت سلول‌های فیبروبلاستی بروی داربست‌های تهیه شده، میزان زیست‌پذیری کامپوزیت‌های PCL-DCPD در مدت ۲۴ و ۴۸ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. خانه‌هایی شامل همین تعداد سلول، اما بدون داربست به عنوان کنترل در نظر گرفته شد.

۲-۲-۷- رشد سلول

پس از پوشش‌دهی داربست‌ها با طلا، چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌های HGF قرار گرفته روی داربست‌ها توسط SEM مورد مطالعه قرار گرفتند (تصاویر مربوط با اعمال ولتاژ ۲۰KV تهیه شده‌اند).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی داربست کامپوزیتی الکترورسی شده

با توجه به آزمایش‌های اولیه، نسبت غلظت بهینه پلیمر پلی‌کاپرولاکتون جهت الکترورسی ۱۲ درصد وزنی در نظر گرفته شد. این درصد وزنی از PCL در حلال مناسبی از کلروفورم/متانول با نسبت ۲۵:۷۵ حل شده و الکترورسی با این محلول صورت گرفت.

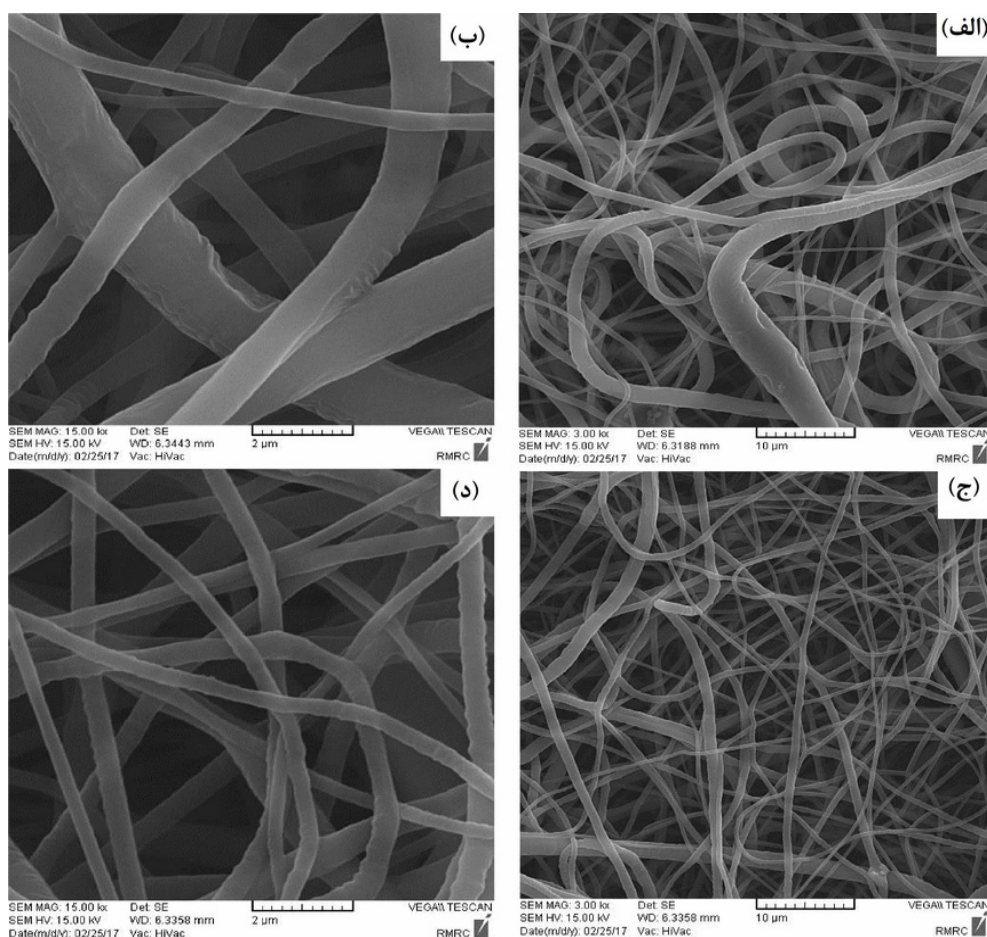
شکل (۱ الف و ب) تصاویر SEM الیاف کامپوزیت PCL-DCPD(90:10) الکترورسی شده را نشان می‌دهد. در این شکل هیچگونه گره و عیبی مشاهده نمی‌شود و الیاف قطری در حدود ۵۰۰-۹۰۰ نانومتر دارند. اگرچه الیاف بدون گره بوده‌اند اما متوسط قطر الیاف زیاد بوده و عدم یکنواختی قطر الیاف نیز دیده شده است. مطابق بررسی‌های انجام



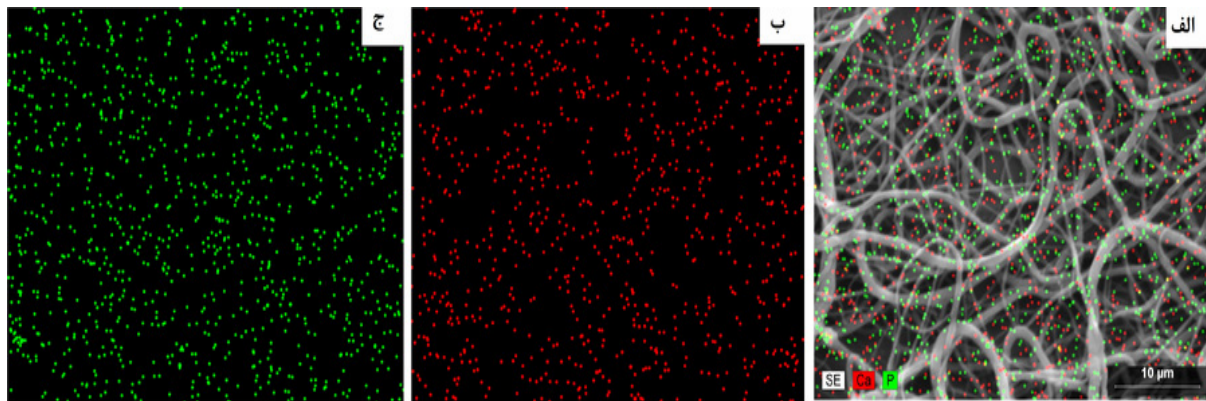
شکل (۲) توزیع مناسب ذرات DCPD را در ماتریس نانولیفی PCL تایید می‌کند. تجزیه و تحلیل نقشه برداری عنصری (EDX) از مکان‌های مختلف الیاف کامپوزیتی نشان می‌دهد؛ عناصر کلسیم و فسفر به طور یکنواخت در الیاف پخش شده‌اند. تولید الیاف بدون نقص گره، لازمه توزیع عنصری مناسب می‌باشد که این خود نشان دهنده اختلاط و توزیع یکنواخت ذرات DCPD با الیاف پلیمری بوده است [۲۰].

شده و گزارش‌های محققین، در ولتاژ و نرخ جریان ثابت می‌توان با افزایش فاصله بین نوک سوزن و صفحه جمع‌کننده، قطر الیاف را کاهش داد [۱۹].

شکل (۱ ج و د) تصاویر SEM الیاف کامپوزیتی PCL-DCPD(90:10) را با قطر متوسطی در حدود ۲۸۰ تا ۴۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. مطابق انتظار، با افزایش فاصله، نرخ جریان و غلظت پلیمر ثابت قطر الیاف کاهش پیدا کرده است. شکل‌گیری الیاف با یکنواختی مناسب و بدون هیچگونه گره همراه بوده است.



شکل ۱- الف و ب) تصویر SEM نانوالیاف کامپوزیت PCL-DCPD(90:10) الکتروریسی شده با پارامتر نرخ جریان ۰/۵ ml/h، ولتاژ ۱۸KV و فاصله ۱۴ cm (ج و د) نرخ جریان ۰/۵ml/h، ولتاژ ۱۸KV و فاصله ۱۸ cm (الف و ج) مقیاس ۱۰ μm و ب و د) مقیاس ۲ μm.



شکل ۲- الف) نقشه برداری عنصری (توزیع مناسب DCPD در ماتریس نانولیفی PCL) ب) کلسیم ج) فسفر در کامپوزیت PCL-DCPD(90:10).

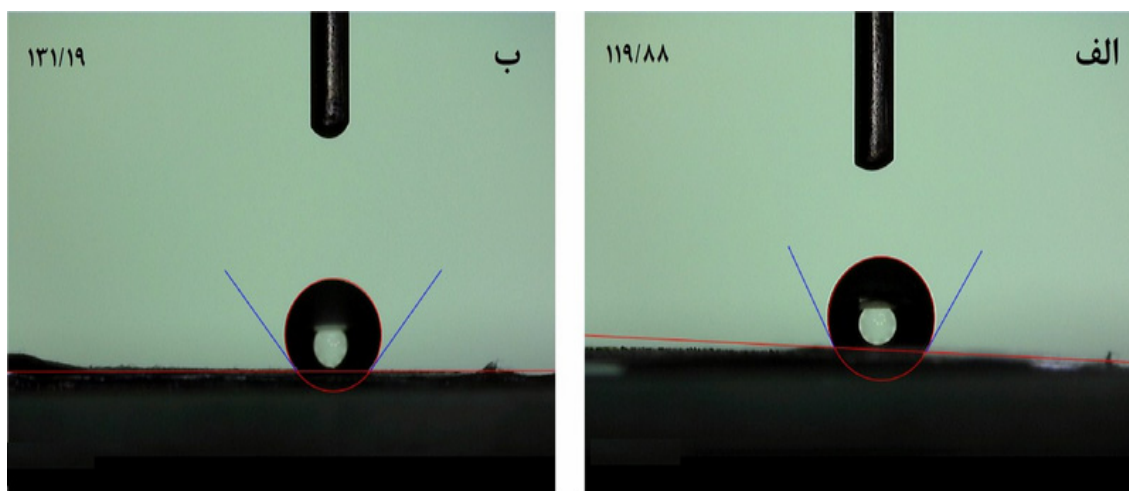
۳-۲- نتایج زاویه تماس

ترشوندگی یا آبدوستی الیاف کامپوزیتی تولید شده، با استفاده از زاویه تماس اندازه‌گیری شد. به طور کلی زاویه تماس کم‌تر به معنای افزایش آبدوستی می‌باشد. از آن جا که PCL پلیمری آب‌گریز است اضافه کردن ذرات DCPD، خواص آبدوستی و زبری سطح الیاف را افزایش می‌دهد. آبدوستی و زبری مناسب می‌تواند محیط مساعد را برای زیست‌تخریب‌پذیری داربست‌ها و چسبندگی سلول‌ها فراهم سازد. همچنین این افزایش، توانایی جذب الیاف کامپوزیتی PCL-DCPD را جهت رشد سلول‌های استخوانی فراهم می‌سازد [۲۱، ۲۲]. نتایج شکل (۳) نشان می‌دهد؛ تغییر میانگین قطر الیاف در میزان زاویه تماس موثر بوده است. به گونه‌ای که کاهش قطر الیاف با افزایش زاویه تماس همراه است (زاویه تماس از $119/88^\circ$ به $131/19^\circ$ افزایش می‌یابد). نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس نشان دهنده بهبود خاصیت ترشوندگی و آب

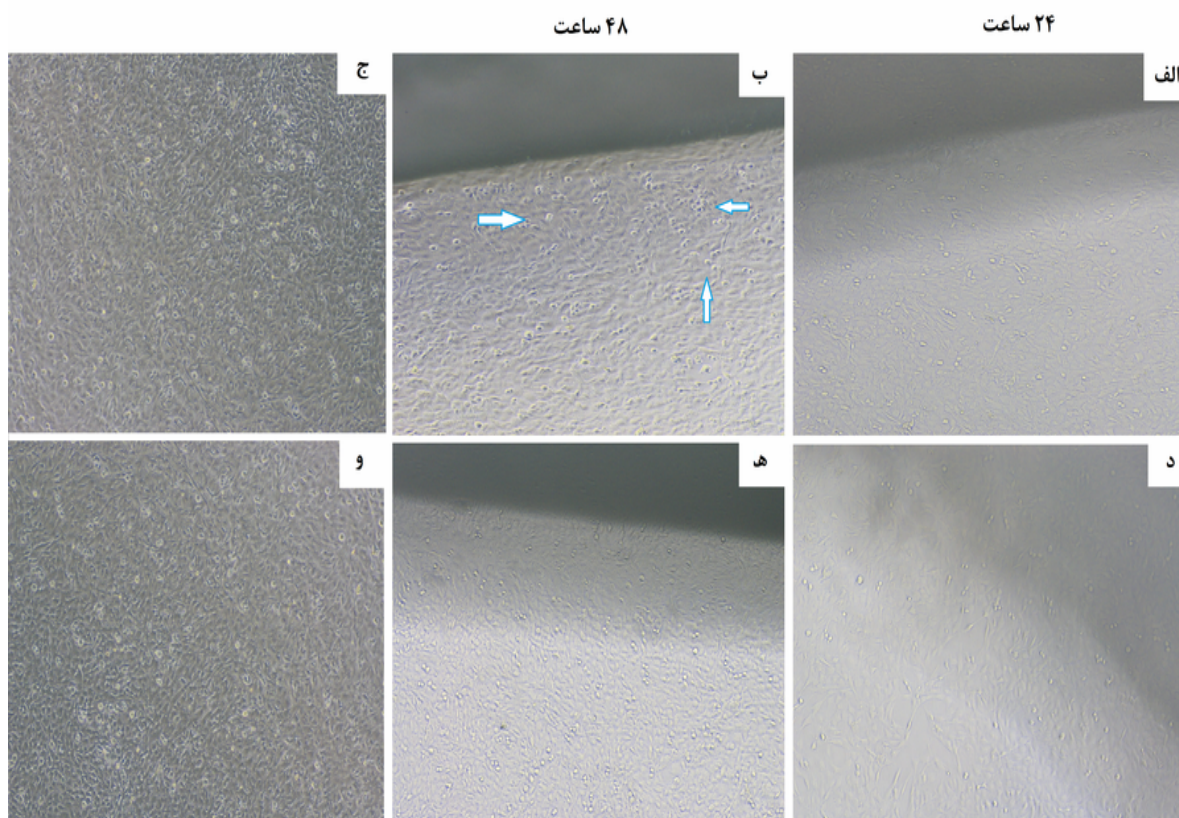
دوستی کامپوزیت با میانگین قطر الیاف بالاتر در مقایسه با قطر الیاف کمتر می‌باشد. یکی از دلایل احتمالی آن می‌تواند حضور بیشتر ترکیبات کلسیم فسفاتی در واحد قطر الیاف آب‌گریز PCL باشد. به نحوی که با کاهش قطر، میزان حضور DCPD در واحد سطح کمتر شده و در نتیجه آبدوستی کاهش می‌یابد.

۳-۳- ارزیابی زیست‌سازگاری کامپوزیت PCL-DCPD

شکل ۴ ارزیابی زیست‌سازگاری کامپوزیت‌ها در ۲۴ و ۴۸ ساعت را نشان می‌دهد. در ۴۸ ساعت بیش‌ترین میزان تکثیر سلول‌ها بر روی داربست کامپوزیتی با میانگین قطر الیاف بیش‌تر نسبت به داربست با میانگین قطر الیاف کم‌تر رخ داده است که نمایانگر عملکرد بهتر این داربست به دلیل ترشوندگی و آبدوستی مناسب‌تر بوده است (میزان تکثیر سلول با پیکان مشخص شده است).



شکل ۳- آنالیز زاویه تماس داربست کامپوزیتی (الف) با پارامتر فاصله ۱۴Cm (میانگین قطر الیاف بیش تر) (ب) با پارامتر فاصله ۱۸Cm (میانگین قطر الیاف کم تر).



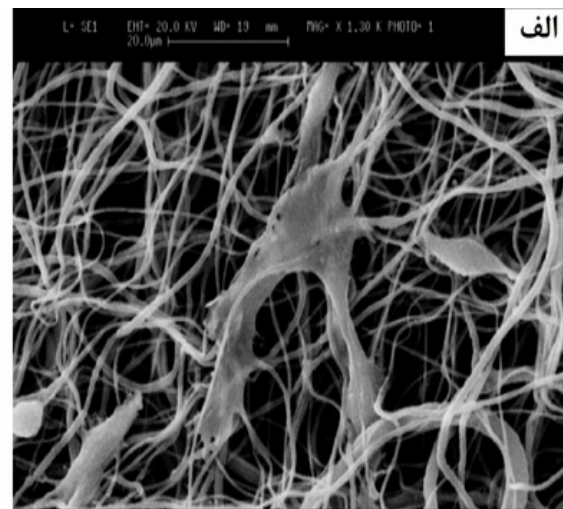
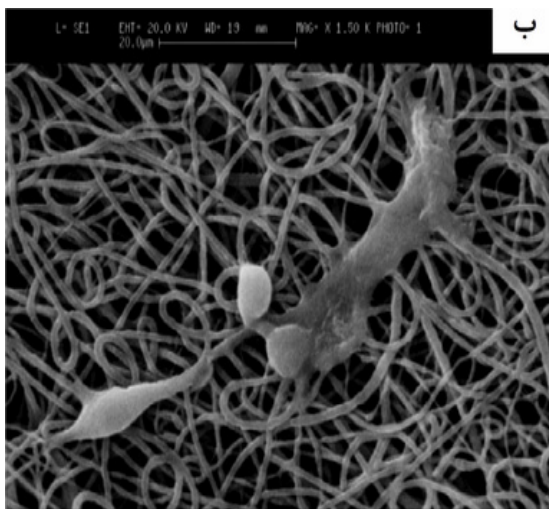
شکل ۴- تصاویر تهیه شده از رشد سلول‌های HGF در کنار داربست‌ها الف و ب) با میانگین قطر الیاف بیش تر د و ه) با میانگین قطر الیاف کم تر پس از گذشت ۲۴ و ۴۸ ساعت ج و و) کنترل (کف پلیت بدون داربست).



۳-۴- تصاویر میکروسکوپی کشت سلول فیبروبلاست بروی داربست‌ها

در شکل ۵ تصاویر SEM حاصل از کشت سلول فیبروبلاست HGF بر روی الیاف کامپوزیتی پس از ۴۸ ساعت نشان می‌دهد. در ابتدا چسبندگی سلولی به عنوان اولین رویداد پاسخ سلولی به طور مطلوبی رخ داده است. در ادامه توانایی‌های رشد و تکثیر سلولی داربست برای ایجاد بستر مناسب فراهم شده است. داربست الف با توجه به زبری سطح الیاف بالاتر و

همچنین ترشوندگی و آبدوستی بهتر شرایط مطلوب‌تری برای چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌ها را فراهم کرده است و کامپوزیت زیست‌سازگارتری حاصل شده است. داربست ب با توجه به یکنواختی در قطر الیاف (منافذ زیاد و نسبت سطح به حجم بالا) شرایط مطلوب برای انتقال اکسیژن، مواد غذایی و رشد سلولی فراهم کرده است. این نتایج نشان می‌دهد که داربست نانولیفی کامپوزیتی PCL-DCPD بستری مناسب برای رشد سلول‌های استخوانی فراهم می‌نماید.



شکل ۵- تصویر SEM رشد سلول HGF در کنار داربست نانولیفی کامپوزیتی (PCL-DCPD(90:10). الف) با پارامتر فاصله ۱۴Cm (میانگین قطر الیاف بیش تر) ب) با پارامتر فاصله ۱۸Cm (میانگین قطر الیاف کم تر).

۴- نتیجه‌گیری

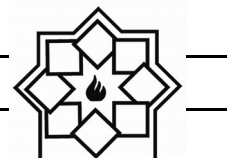
در پژوهش حاضر داربست سه‌بعدی نانوالیاف کامپوزیتی PCL-DCPD با تکنیک الکتروریسی تهیه شد و آزمایش‌هایی به منظور بررسی مورفولوژی، ترشوندگی و آبدوستی داربست‌ها و همچنین ارزیابی زیستی با آزمون MTT و کشت سلولی صورت گرفت. نتایج حاصل از SEM بیان کننده این مطلب می‌باشد که با تغییر پارامتر الکتروریسی، همواری، یکنواختی مناسب الیاف و عدم نقص

گرم حاصل شده است. همچنین نتایج EDX حضور و توزیع مناسب نانوذرات DCPD در ماتریس PCL تایید می‌کند. خاصیت ترشوندگی همراه با کشت سلول بروی داربست با میانگین قطر الیاف بالاتر شرایط مطلوب تری برای زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و در نتیجه رشد و تکثیر سلول HGF فراهم کرده است. در نتیجه نانوالیاف کامپوزیتی PCL-DCPD می‌تواند داربست مناسبی برای بازسازی بافت استخوان باشد.



مراجع

- [11] Cipitria, A., Skelton, A., Dargaville, T.R., Dalton, P.D. and Hutmacher, D.W., "Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds – a review", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, PP. 9419–9453, 2011.
- [12] Elbert, D.L. and Hubbell, J.A., "Surface Treatments of Polymers for Biocompatibility. Annual Reviews", *Material Science*, Vol. 26, PP. 294-365, 1996.
- [13] Rabiee, S. M., "Bioactive Ceramics as Bone Morphogenetic Proteins Carriers", In book: *Biomaterials Applications for Nanomedicine* (Pignatello, R., ed), InTech: pp. 1–15, 2011.
- [14] Rabiee, S. M., Moztarzadeh, F., Salimi-Kenari, H., Solati-Hashjin, M. and Mortazavi, S.M. J., "Study of biodegradable ceramic bone graft substitute", *Advances in Applied Ceramics*, Vol.107, PP. 199-202, 2008.
- [15] Chuanglong, H., Xiao, B. J. and Peter, X. M., "Calcium phosphate deposition rate, structure and osteoconductivity on electrospun poly (L-lactic acid) matrix using electrodeposition or simulated body fluid incubation", *Acta Biomaterialia*, Vol.10, PP.419-427, 2014.
- [16] Yang, F., Wolke, J.G.C. and Jansen, J.A., "Biomimetic calcium phosphate coating on electrospun poly (ϵ -caprolactone) scaffolds for bone tissue engineering", *Chemical Engineering Journal*, Vol.137, PP.154-161, 2008.
- [17] Zhao, X., Lui, Y. S., Choo, C. K., Sow, W.T., Huang, C. L., Woei, N.K., Tan, L. P. and Loo, J. S. C., "Calcium phosphate coated Keratin-PCL scaffolds for potential bone tissue regeneration", *Materials Science and Engineering: C*, Vol.49, PP. 746–753, 2015.
- [18] Hakami Vala, A. H., Omidfar, K., mobini, S., Falah, A., and Solati-Hashjin, M., "Chitosan-Gelatin/Biphasic calcium phosphate composite scaffold for bone tissue engineering: Optimization of mechanical properties with the statistical
- [1] Hollister, S. J., "Porous scaffold design for tissue engineering", *Nature materials*, Vol.4, PP.518-524, 2005.
- [2] Leung, V. and Ko, F., "Biomedical applications of nanofibers", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.22, PP. 350–365, 2011.
- [3] Cunha, C., Panseris, S. and Antonini, S., "Emerging nanotechnology approaches in tissue engineering for peripheral nerve regeneration", *Nanomedicine*, Vol 7(1), PP.50-59, 2011.
- [4] Frey, M.W., "Electrospinning Cellulose and cellulose Derivatives," *Polymer Reviews*, Vol. 48(2), PP. 378-391, 2008.
- [5] Liu, H., Ding, X., Zhou, G., Li, P., Wei, X. and Fan, Y., "Electrospinning of Nanofibers for Tissue Engineering Applications", *Journal of Nanomaterials*, Vol.2013, PP. 1-11, 2013.
- [6] Beachley, V. and Wen, X., "Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization and cell interactions", *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, PP. 868–892, 2010.
- [7] Bhardwaj, N. and Kundu, S.C., "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique *Biotechnology*", *Advances*, Vol.28, PP. 325-347, 2012.
- [8] Gunatilake, A.P. and Adhikari, R., "Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering", *European Cells and Material*, Vol.5, PP.1-16, 2003.
- [9] Huang, Z.M., Zhang, Y.Z, Kotaksi, M. and Ramakrishna, S., "A review on polymer Nanofibers by electrospinning & their application in Nano composites", *Composites Science and Technology*, Vol.63, PP.2223-2253, 2003.
- [10] Fereshteh, Z., Fathi, M.H. and Mozaffarinia, R., "Development and characterization of electrospun Mg-doped fluorapatite nanoparticles PCL nanocomposite scaffold for bone tissue engineering", *Iranian Journal of Biomedical Engineering*, Vol.6, PP. 177-193, 2012.



- model”, Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering. Vol. 2, PP. 1-23, 2013.
- [19] Yang, Y. and Leong, K. W., “Nanoscale surfacing for regenerative medicine, Wiley Reviews Interdisciplinary” .Nanomedicine and Nanobiotechnology, Vol.2, PP. 478-495, 2010.
- [20] Hassan, M.I., Sun, T. and Sultana, N., “Fabrication of Nanohydroxyapatite/Poly-(caprolactone) Composite Microfibers Using Electrospinning Technique for Tissue Engineering Applications”, Journal of Nanomaterials, Vol. 2014, 1-7, 2014.
- [21] Hassan, M.I., Sultana, N. and Hamdan, S., “Bioactivity Assessment of Poly (ϵ -caprolactone)/Hydroxyapatite Electrospun Fibers for Bone Tissue Engineering Application”, Journal of Nanomaterials, Vol. 2014, PP.1-6, 2014.
- [22] Linh, N. T. B., Min, Y. K. and Lee, B. T., “Hybrid hydroxyapatite nanoparticles-loaded PCL/GE blend fibers for bone tissue engineering”. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, Vol.24, PP. 520–538, 2013.

بررسی تأثیر نیترات سدیم بر خواص بدنه‌های گچی

هاجر احمدی مقدم

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

چکیده:

گچ در صنایع مختلف به دلایل خواصی مانند تولید آسان، ساگازی زیست محیطی و قیمت پایین کاربرد وسیعی دارد. در این تحقیق به بررسی تأثیر استفاده از نیترات سدیم به عنوان افزودنی بر خواص فیزیکی و مکانیکی بدنه‌های گچ ساختمانی پرداخته شد. نیترات سدیم به مقادیر ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۸ درصد وزنی مقدار گچ اضافه گردید. طبق نتایج حاصل از زمان گیرش، نیترات سدیم با قابلیت حلالیت در آب نقش تسریع دهنده و کاهش زمان گیرش گچ را دارد. افزودن نیترات سدیم منجر به بهبود خواص مکانیکی بدنه گچ می‌گردد. بیشترین استحکام خمشی و فشاری برای نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم حاصل گردید. با افزودن ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم، استحکام فشاری و خمشی به ترتیب به مقدار ۸۰ و ۷۳ درصد افزایش یافتند. افزودنی نیترات سدیم، منجر به کاهش درصد تخلخل و مقدار جذب آب می‌گردد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که حضور نیترات سدیم درجه بالاتر هیدراته شدن ایجاد می‌کند. کاهش درصد تخلخل بدنه‌های گچی با استفاده از افزودنی نیترات سدیم و ایجاد ریز ساختاری میله‌ای قفل شده در یکدیگر می‌تواند منجر به افزایش استحکام بدنه‌های گچی گردد. نیترات سدیم می‌تواند از طریق افزایش سرعت رسوب کریستال‌های سوزنی شکل سولفات کلسیم دوهیدراته از محلول اشباع منجر به کاهش زمان گیرش و افزایش خواص مکانیکی به دلیل ایجاد سوزن‌های کریستالی با اتصال بیشتر گردد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۲ بهمن ۱۳۹۷

کلید واژه:

گچ، نیترات سدیم، زمان گیرش، خواص مکانیکی، ریزساختار

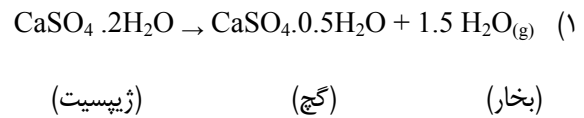
۱- مقدمه

حرارتی سولفات کلسیم دو هیدراته ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در کوره‌های دوار تهیه می‌شود. سولفات کلسیم دو هیدراته خاصیت منحصر به فردی هنگام از دست دادن و بازیابی آب در نتیجه کریستالیزاسیون از خود نشان می‌دهد. در طی فرآیند کلسیناسیون سولفات کلسیم دو هیدراته (ژپیسیت) در محدوده دمایی $120-180^\circ\text{C}$ ، $1/5$ مولکول آب از دست می‌دهد و به سولفات کلسیم نیمه هیدراته (گچ) طبق

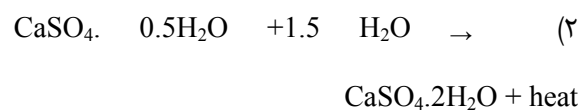
استفاده از گچ به زمان‌های حدود ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد در مقبره‌های مصر مربوط می‌شود. خصوصیات مناسب گچ از جمله تولید آسان، ساگازی زیست محیطی، قیمت پایین و زیبایی منجر به کاربرد گسترده گچ در صنایع مختلف گردیده است [۱،۲]. گچ مینرال سولفات کلسیم نیمه هیدراته ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) می‌باشد که از طریق دوهیدراته



واکنش ۱ تبدیل می‌شود:



واکنش هیدراته شدن سولفات کلسیم نیمه هیدراته بلافاصله بعد از مخلوط شدن با آب طبق واکنش ۲ رخ می‌دهد که این واکنش به صورت گرما زا می‌باشد [۳]:



واکنش هیدراته شدن گچ از طریق مکانیزم کریستالیزاسیون طی سه مرحله انجام می‌شود: (۱) مرحله حل شدن شیمیایی؛ هنگامی که کریستال‌های نیمه هیدراته با آب مخلوط می‌شوند، محلول اشباع از یون‌های Ca^{2+} و SO_4^{2-} ایجاد می‌شود، (۲) مرحله کریستالیزاسیون فیزیکی؛ وقتی محلول به حد اشباع رسید، کریستال‌های دو هیدراته سوزنی شکل رسوب می‌کنند و (۳) مرحله سفت شدن مکانیکی؛ سفت شدن دوغاب گچ با رشد کریستال‌ها و افزایش مناطق تماس آنها رخ می‌دهد [۳، ۱].

فاز نیمه هیدراته در تماس با آب محلول اشباع از یون‌های Ca^{2+} و SO_4^{2-} تشکیل می‌دهد و اولین مراکز جوانه زا برای تشکیل کریستال‌های دو هیدراته در مرحله اول ایجاد می‌شود. کریستال‌های دو هیدراته حلالیت کمتری در آب نسبت به کریستال‌های نیمه هیدراته دارند، بنابراین در مرحله دوم این کریستال‌ها به هم متصل و گیرش گچ شروع می‌شود. با تشکیل پیوسته کریستال‌ها، محیط از کریستال‌های تشکیل شده اشباع می‌شود و سفت شدن گچ رخ می‌دهد [۴].

تعداد مراکز جوانه زا در واحد حجم محلول بر سرعت رشد و اندازه کریستال‌ها تأثیر می‌گذارد. با افزایش یا کاهش تعداد مراکز جوانه زا می‌توان ساختار کریستالی و در نتیجه خواص مکانیکی بدنه گچی را تغییر داد. شرایط رشد کریستال نیز به صورت مستقیم بر خواص فیزیکی و مکانیکی محصول نهایی تأثیر می‌گذارد. مقدار آب، ناخالصی‌ها و افزودنی‌ها عوامل مؤثر در رشد کریستال‌ها و خواص مکانیکی قطعه گچی می‌باشند [۵، ۳].

تأثیر افزودنی‌های مختلف بر روی خصوصیات گچ بررسی شده‌اند [۶-۹]. از جمله این افزودنی‌ها می‌توان به اسید سیتریک، الیاف و نانو لوله‌های کربن، اشاره نمود [۱۰-۱۲]. برخی از افزودنی‌ها می‌توانند زمان گیرش گچ را کاهش یا افزایش دهند و هم چنین موجب تغییر در مورفولوژی قطعه نهایی نیز شوند [۱۳]. پرکننده‌های آلی می‌توانند برای افزایش دانسیته و در نتیجه بهبود استحکام مکانیکی کامپوزیت گچ استفاده شوند [۷]. گچ یک ماده سرامیکی ترد می‌باشد و از فیبرها برای افزایش انرژی شکست، چقرمگی و مقاومت به ضربه آن استفاده می‌شود [۳، ۱۲].

در این تحقیق، تأثیر استفاده از نیترات سدیم به عنوان یک افزودنی بر خصوصیات گچ ساختمانی از جمله زمان گیرش، خواص مکانیکی، جذب آب و ریزساختار آن بررسی گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از گچ ساختمانی رایج ساخت ایران استفاده شد. دوغاب‌های گچی با نسبت وزنی گچ به آب $1/3$ و حاوی نیترات سدیم به مقدار $0/2$ ، $0/4$ و $0/8$ درصد وزنی گچ تهیه گردید. به منظور یکنواختی بهتر، ابتدا نیترات سدیم



نمونه‌های گچی از قالب خارج و در خشک کن در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. برای تعیین استحکام خمشی، از خمش سه نقطه‌ای مطابق با استاندارد NF EN 196-1 استفاده شد. تست فشار با استفاده از دستگاه کشش تک محوره با ظرفیت 30 kN انجام گرفت. تست خمش و فشار برای هر ترکیب بر روی ۳ نمونه انجام و میانگین نتایج آنها گزارش شد.

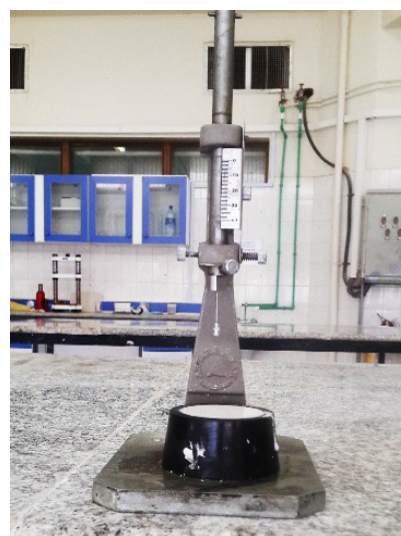
تکه‌های شکسته گچ حاصل از تست خمش، ابتدا وزن (وزن خشک m_0) و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار داده شد و با استفاده از افزایش وزن ناشی از جذب آب (وزن اشباع m_s)، درصد جذب آب (WA) (فرمول ۳) تعیین شد و هم چنین با استفاده از روش ارشمیدس و اندازه‌گیری وزن غوطه وری (m_w) درصد تخلخل ظاهری (AP) نمونه‌های با فرمول ۴ محاسبه شد. خواص مکانیکی و خواص فیزیکی (درصد جذب آب و تخلخل) بعد از ۷ و ۲۸ روز از تهیه نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید.

$$WA = (m_s - m_0) / m_0 \times 100 (\%) \quad (3)$$

$$AP = (m_s - m_0) / (m_s - m_w) \times 100 (\%) \quad (4)$$

تست‌های مکانیکی و جذب آب بعد از ۷ و ۲۸ روز از تهیه نمونه‌ها انجام شد. با دستگاه پراش اشعه x (XRD) مدل Asenware AW-XDM 300 تشعشع Cu-ka با طول موج 1.542 \AA ، بررسی فازها نمونه‌های گچی بعد از ۲۸ روز صورت گرفت. مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌های گچی بعد از ۲۸ روز با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM مدل VEGA-TESCAN-LMU) بررسی گردید.

در آب حل شد و سپس گچ به آن اضافه گردید. نحوه‌ی اضافه کردن گچ به آب به این صورت بود که در مدت ۹۰ ثانیه گچ به آب اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه به آن ماندگاری داده شد و در مدت ۶۰ ثانیه گچ و آب به آرامی مخلوط گردید تا دوغابی یکنواخت حاصل گردید و قبل از استفاده به مدت زمان ۹۰ ثانیه به دوغاب تهیه شده استراحت داده شد. برای تعیین زمان گیرش از دستگاه حلقه ویکات استفاده شد (شکل ۱). دوغاب گچی درون حلقه ویکات ریخته و با استفاده از کورنومتر زمان‌های گیرش اولیه و نهایی را از لحظه ریختن دوغاب در حلقه ویکات تا لحظه‌ای که اثری از سوزن‌های ویکات دیگر بر روی گچ باقی نمی ماند، اندازه‌گیری شد.



شکل ۱- دستگاه حلقه ویکات برای اندازه‌گیری زمان گیرش.

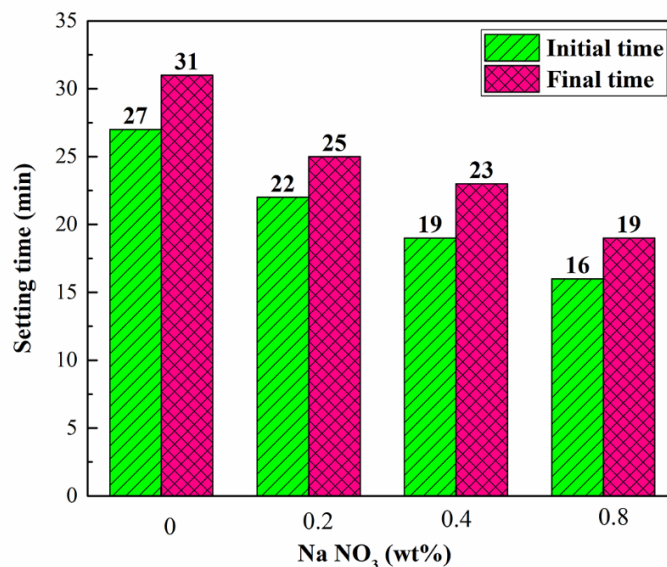
برای اندازه‌گیری استحکام خمشی، دوغاب‌های گچی درون قالب‌های فلزی مکعب مستطیل با ابعاد $4 \times 4 \times 16\text{ cm}$ ریخته شد و همچنین نمونه‌های مکعبی با ابعاد $5 \times 5 \times 5\text{ cm}$ برای تعیین استحکام فشاری تهیه گردید. پس از سفت شدن،



۳- نتایج و بحث

سرعت آزاد شدن گرما در طی هیدراتاسیون و افزایش پتانسیل یونی، زمان گیرش گچ را کاهش می‌دهند. هم چنین افزایش pH آب به دلیل یون‌های سدیم نمک نیترات سدیم می‌تواند باعث تسریع گیرش گچ گردد [۱۳]. پس نیترات سدیم می‌تواند منجر به افزایش سرعت رسوب کریستال‌های سوزنی سولفات کلسیم دوهیدراته از محلول اشباع و در نتیجه کاهش زمان گیرش گردد.

در شکل ۲ نتایج مربوط به تأثیر نیترات سدیم بر زمان گیرش گچ آورده شده است. طبق نتایج نیترات سدیم نقش تسریع دهنده و کاهش زمان گیرش گچ را دارد. با اضافه کردن نیترات سدیم به مقدار ۰/۸ درصد وزنی، زمان گیرش از ۳۱ دقیقه برای نمونه گچ خالص به ۱۹ دقیقه کاهش یافت. گزارش شده که نمک‌های قلیایی از طریق افزایش



شکل ۲- تأثیر نیترات سدیم بر زمان اولیه و نهایی گیرش گچ.

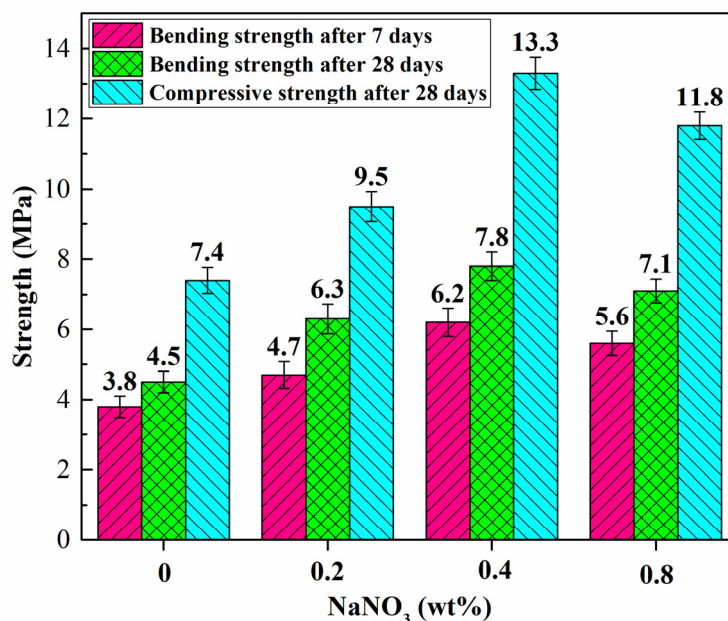
هیدراتاسیون گچ به طور کامل انجام شده است [۱۰،۷]. پیشرفت واکنش هیدراتاسیون، رشد کریستال‌های سولفات کلسیم دو هیدراته و افزایش اتصالات بین کریستال‌ها و هم چنین تبخیر آب‌های باقی مانده در بدنه گچی و رشد کریستال‌ها در حفرات باقی مانده ناشی از تبخیر آب می‌تواند به عنوان دلایل بهبود استحکام بدنه گچی بعد از گذشت ۲۸ روز اشاره گردند [۱۴،۷]. افزودن نیترات سدیم منجر به بهبود خواص مکانیکی بدنه گچ می‌گردد. بیشترین

نتایج مربوط به خواص مکانیکی و تأثیر نیترات سدیم بر استحکام خمشی و استحکام فشاری گچ در شکل ۳ نشان داده شده است. استحکام خمشی، ۷ و ۲۸ روز بعد از تهیه نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و نتایج استحکام فشاری بعد از ۲۸ روز می‌باشد. استحکام خمشی گچ به عنوان یک ماده ترد، کمتر از استحکام فشاری آن خواهد بود. با افزایش زمان از ۷ روز به ۲۸ روز، استحکام خمشی نمونه‌ها افزایش یافته است. طبق نتایج دیگر محققان، بعد از ۲۸ روز واکنش



وزنی نیترات سدیم، استحکام فشاری و خمشی به ترتیب مقادیر $13/3 \pm 0/45$ MPa و $7/8 \pm 0/40$ حاصل شد.

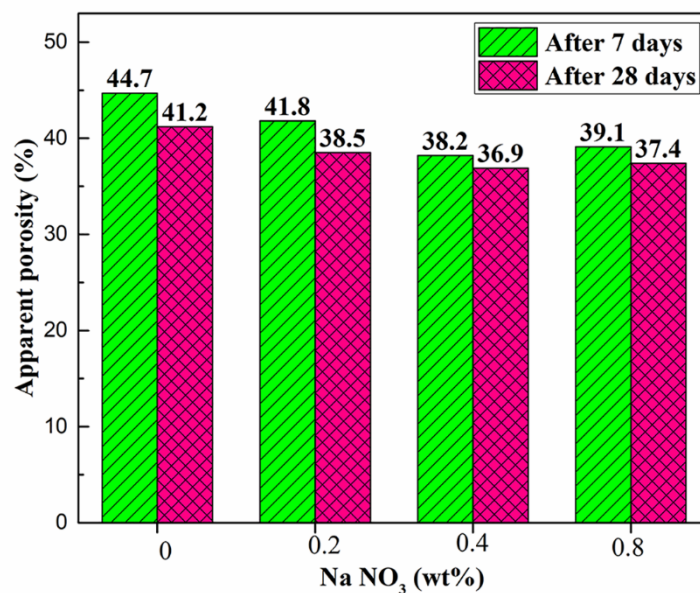
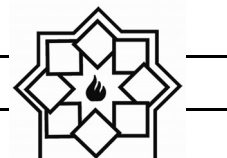
استحکام خمشی و فشاری برای نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم حاصل گردید. با افزودن ۰/۴ درصد



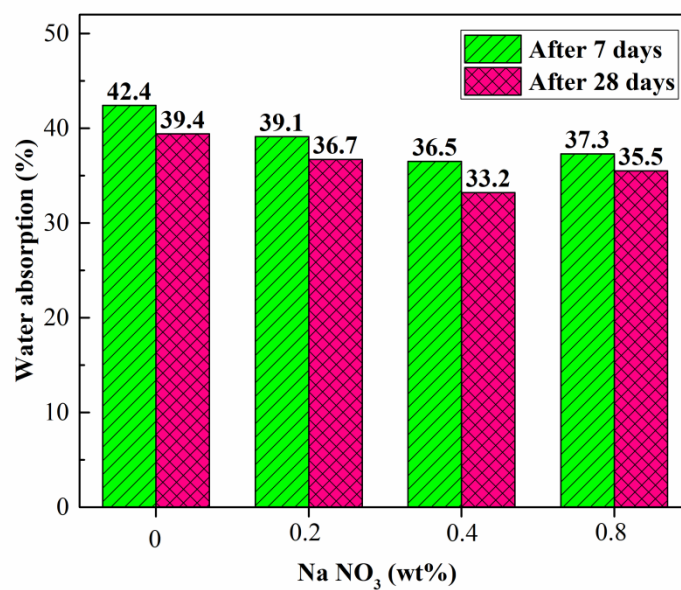
شکل ۳- استحکام خمشی و فشاری بدنه‌های گچی حاوی درصدهای وزنی متفاوت نیترات سدیم.

منجر به افزایش استحکام بدنه‌های گچی گردد [۸،۳]. شکل ۶ الگوهای پراش اشعه X مربوط به دو نمونه خالص و نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم بعد از ۲۸ روز را نشان می‌دهد. بر طبق الگو پراش X، فازهای سولفات کلسیم دوهیدراته به عنوان فاز غالب و اصلی همراه با مقدار کمی فاز سولفات کلسیم نیمه هیدراته در بدنه گچی شناسایی شده است. شدت کمتر پیک فاز سولفات کلسیم نیمه هیدراته در زاویه $25/49^\circ$ در نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم بیان‌گر درجه بالاتر هیدراته شدن در این نمونه می‌باشد. طبق نتایج، افزودنی نیترات سدیم منجر به افزایش هیدراتاسیون گچ می‌گردد [۴، ۶و۱۵].

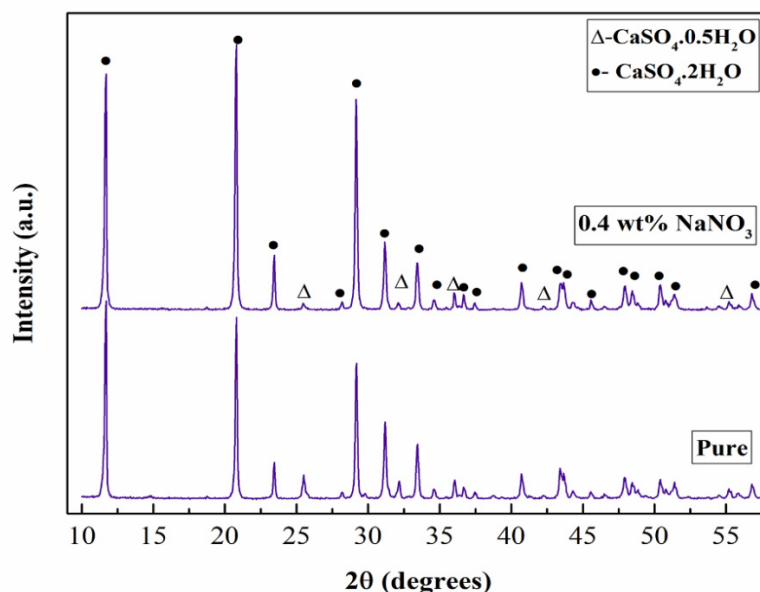
تأثیر نیترات سدیم بر روی خواص فیزیکی شامل تخلخل ظاهری و جذب آب بدنه‌های گچی در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است. طبق نتایج با افزایش زمان از ۷ روز به ۲۸ روز، درصد تخلخل ظاهری کاهش و در نتیجه مقدار جذب آب نیز کمتر می‌شود. افزودنی نیترات سدیم، منجر به کاهش درصد تخلخل و مقدار جذب آب می‌گردد. کاهش درصد تخلخل بعد از ۲۸ روز را می‌توان به کامل شدن واکنش هیدراتاسیون نسبت داد [۱]. کمترین درصد تخلخل و جذب آب برای نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم بعد از ۲۸ روز حاصل گردید. کاهش درصد تخلخل بدنه‌های گچی با استفاده از افزودنی نیترات سدیم می‌تواند



شکل ۴- درصد تخلخل ظاهری بدنه‌های گچی حاوی درصد‌های وزنی متفاوت نیترات سدیم.



شکل ۵- درصد جذب آب بدنه‌های گچی حاوی درصد‌های وزنی متفاوت نیترات سدیم.



شکل ۶- الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه خالص و نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم.

ریزساختار نمونه حاوی نیترات سدیم بیشتر می‌باشد که می‌تواند بیان‌گر درجه بالاتر هیدراته شدن گچ در حضور نیترات سدیم نیز باشد. در تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی بالاتر (شکل‌های ه و و) تراکم بیشتر، اتصالات بیشتر کریستال‌ها و ساختار بین قفلی بالاتر در نمونه حاوی نیترات سدیم مشاهده می‌شود. بنابراین تغییرات در مورفولوژی گچ شامل توزیع یکنواخت‌تر حفرات در سطح، تراکم بیشتر و اتصالات بیشتر بین کریستال‌های سوزنی شکل می‌توانند منجر به بهبود خواص مکانیکی بدنه گچ در حضور افزودنی نیترات سدیم گردد [۳،۴].

تصویر SEM مربوط به نمونه حاوی ۰/۸ درصد وزنی نیترات سدیم در شکل ۸ آورده شده است. کریستال‌های سوزنی شکل کوتاه‌تر این نمونه نسبت به نمونه‌های خالص و حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم (شکل ۷ ه و و) کاملاً مشخص است. با توجه به زمان گیرش کوتاه مدت

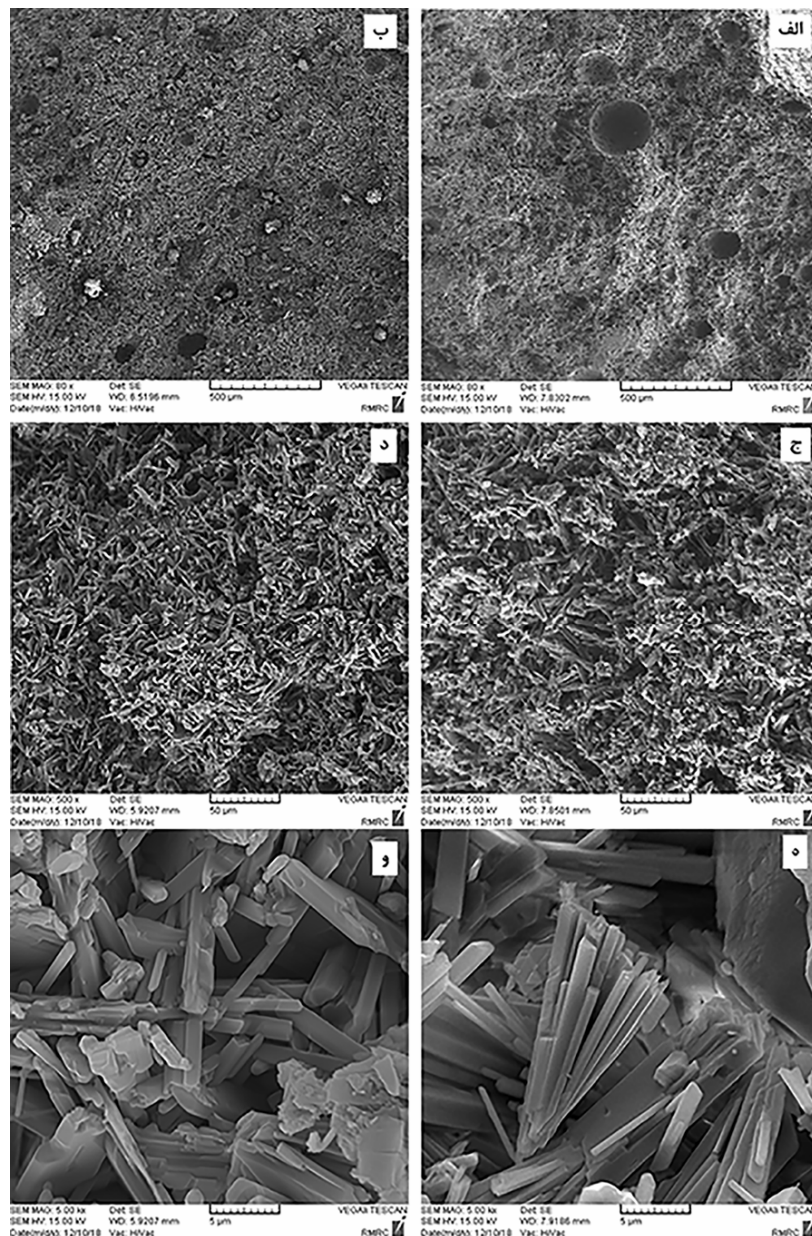
خصوصیات مکانیکی و فیزیکی بدنه‌های گچی وابسته به مورفولوژی کریستالی فاز سولفات کلسیم دوهیدراته می‌باشد که به وسیله تعداد اتصال و استحکام اتصال کریستال‌ها به یکدیگر تعیین می‌گردد. مطالعات مورفولوژی نشان می‌دهد که استحکام ایجاد شده در طی هیدراتاسیون سولفات کلسیم نیمه هیدراته به ساختار بین قفلی^۱، اندازه و شکل کریستال‌های گچ و عیوب آن مربوط می‌شود [۱۶، ۱۷]. شکل ۷، تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های خالص و حاوی نیترات سدیم را نشان می‌دهد. طبق تصاویر الف و ب در شکل ۷، حفره‌های روی سطح در بزرگ‌نمایی کم در نمونه خالص با اندازه‌های متفاوت و توزیع غیر یکنواخت وجود دارد در حالی که در نمونه حاوی ۰/۴ درصد نیترات سدیم حفره‌ها به صورت یکنواخت‌تر توزیع شده‌اند. مطابق با تصاویر ج و د، میزان کریستال‌های سوزنی شکل در

¹ Interlocking structure Interlocking structure

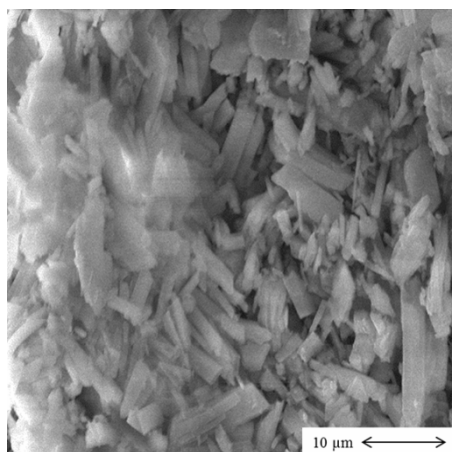


نیترات سدیم به شدت افزایش می‌یابد و منجر به مورفولوژی شامل تعداد زیادی کریستال‌های سوزنی کوتاه می‌گردد که این ریزساختار باعث کاهش استحکام در نمونه حاوی ۰/۸ درصد وزنی نیترات سدیم می‌شود [۳].

نمونه حاوی ۰/۸ درصد وزنی نیترات سدیم، سرعت رسوب کریستال‌های سوزنی بسیار بالا بوده به گونه‌ای که زمان کافی برای رشد و افزایش سطح اتصالات با کریستال‌های مجاور خود را نداشته‌اند. به عبارت دیگر می‌توان گفت سرعت جوانه زنی کریستال‌های سوزنی شکل در مقادیر بالا



شکل ۷- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های خالص (الف، ج و ه) و حاوی نیترات سدیم (ب، د و و) در بزرگنمایی‌های متفاوت.



شکل ۸- تصویر SEM مربوط به نمونه حاوی ۰/۸ درصد وزنی نیترات سدیم.

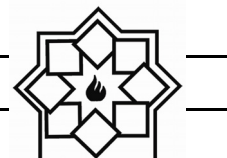
- [2] N. F. Medina, and M. M. Barbero-barrera, "Mechanical and physical enhancement of gypsum composites through a synergic work of polypropylene fiber and recycled isostatic graphite filler," *Construction and Building Materials*, vol. 131, pp.165–177, 2017.
- [3] L. M. Baltar, C. A. M. Baltar, and M. Benachour, "Effect of carboxymethylcellulose on gypsum re-hydration process," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 125, pp. 5–9, 2013.
- [4] M. Lanzón, and P. A. García-ruiz, "Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters," *Construction and Building Materials*, vol. 28, pp. 506–511, 2012.
- [5] D. Bülchen, and J. Plank, "Water retention capacity and working mechanism of methyl hydroxypropyl cellulose (MHPC) in gypsum plaster—which impact has sulfate?," *Cement and Concrete Research*, vol. 46, pp. 66–72, 2013.
- [6] Q. Wu, Z. Zhu, S. Li, S. Wang, and B. Chen, "Effect of polyacrylic ester emulsion on mechanical properties of macro- defect free desulphurization gypsum plaster," *Construction and Building Materials*, vol. 153, pp. 656–662, 2017.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تأثیر نیترات سدیم بر خواص فیزیکی و مکانیکی گچ ساختمانی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ درصد وزنی نیترات سدیم اضافه گردید. برای نمونه حاوی ۰/۴ درصد وزنی نیترات سدیم، بیشترین استحکام خمشی و فشاری حاصل گردید. مطابق نتایج به دست آمده، نیترات سدیم نقش تسریع دهنده و کاهش زمان گیرش را دارد. حضور نیترات سدیم می تواند از طریق افزایش سرعت رسوب کریستال های سوزنی شکل سولفات کلسیم دو هیدراته، منجر به کاهش زمان گیرش، افزایش هیدراتاسیون و ایجاد ریزساختاری با کریستال های سوزنی شکل بیشتر با اتصالات بالاتر گردد و در نتیجه باعث کاهش تخلخل بدنه گچی، کاهش درصد جذب آب و افزایش استحکام آن شود.

مراجع

- [1] J. Karin, and E. Karin, "Gypsum in construction: origin and properties," *Materials and Structures*, vol. 28, pp. 92–100, 1995.



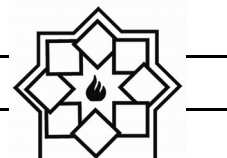
- compounding of sodium tripolyphosphate and super plasticizers on the hydration of α -calcium sulfate hemihydrate," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 26, pp. 737–744, 2011.
- [16] G. N. Pervyshin, G. I. Yakovlev, A. F. Gordina, J. Keriene, I.S. Polyanskikh, H.B. Fischer, N.R. Rachimova, and A.F. Buryanov, "Water-resistant gypsum compositions with man-made modifiers," *Procedia Engineering*, vol. 172, pp. 867–874, 2017.
- [17] R.E. Ochoa, C.A. Gtiérrez, J.C. Rendón, and J.L. Rodríguez, "Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 56, pp. 263–272, 2017.
- [7] A. Khalil, A. Tawfik, A. A. Hegazy, and M. F. El-shahat, "Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites," *Construction and Building Materials*, vol. 68, pp. 580–586, 2014.
- [8] G. Camarini, M.C. Cavalini Pinto, A. G. Moura, and N. R. Manzo, "Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components," *Construction and Building Materials*, vol. 124, pp. 383–390, 2016.
- [9] S. Gutiérrez-gonzález, M. M. Alonso, J. Gadea, A. Rodríguez, and V. Calderón, "Rheological behaviour of gypsum plaster pastes with polyamide powder wastes," *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 407–412, 2013.
- [10] Y. Tokarev, E. Ginchitsky, S. Sychugov, V. Krutikov, G. Yakovlev, A. Buryanov, and S. Senkov "Modification of gypsum binders by using carbon nanotubes and mineral additives," *Procedia Engineering*, vol. 172, pp. 1161–1168, 2017.
- [11] J. Qu, J.H. Peng, and B.Z. Li, "Effect of citric acid on the crystal morphology of gypsum and its action mechanism," In *Advanced Materials Research*, vol. 250, pp. 321–326, 2011.
- [12] O. Gencil, J.J. Coz Diaz, M. Sutcu, F. Koksak, F.P. Álvarez Rabanal, and G. Martínez-Barrera, "A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 113, pp. 732–740, 2016.
- [13] M. J. Ridge, and H. Surkevicius, "Variations in the kinetics of setting of calcined gypsum. I. Effects of retarders and accelerators," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 11, pp. 420–427, 1961.
- [14] H. Wu, Y. Xia, X. Hu, and X. Liu, "Improvement on mechanical strength and water absorption of gypsum modeling material with synthetic polymers," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 14899–14906, 2014.
- [15] P. Wei, and W. Peiming, "Effect of

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

واژه بیگانه	معادل پیشنهادی	ردیف
ceramic	سرامیک	۱
advanced ceramic	سرامیک پیشرفته	۱-۱
engineering ceramic	سرامیک مهندسی	۱-۲
magnetic ceramic	مغنا سرامیک	۱-۳
structural ceramic	سرامیک سازه‌ای	۱-۴
ceramic whiteware	سپیدافزار سرامیکی	۲
fine ceramic	سرامیک ظریف	۳
ceramic process	فرایند ساخت سرامیک	۴
ceramics	سرامیک‌شناسی	۵
electroceramic	الکتروسرامیک	۶
optical ceramic	سرامیک اپتیکی	۷
china clay <i>syn. kaolin</i>	خاک چینی مت. ^۱ کائولن	۸
fireclay <i>syn. fireclay refractory</i>	رُس دیرگداز	۹
ball clay	سیاه‌رُس	۱۰
whiteware	سپیدافزار، سپیدینه	۱۱
alumina whiteware	سپیدینه آلومینی	۱۱-۱
stoneware	سنگینه، داشخال	۱۳

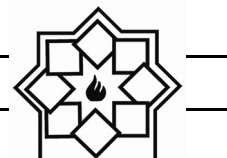
^۱ مترادف



chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱
earthenware	رُسینه	۱۴
sanitary earthenware	رُسینه بهداشتی	۱۴-۱
vitreous china	چینی شیشه‌ای، چینی زجاجی	۱۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشه‌ای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	۱۶-۱
slip	دوغاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوغابی	۱۷-۱
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپُر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکز‌گریز	۲۱
plastic forming	شکل‌دهی موم‌سان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۲۳-۱
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۲۴-۱
mat glaze	لعاب مات	۲۴-۲
opaque glaze	لعاب کدر	۲۴-۳
raw glaze	لعاب خام	۲۴-۴
glaze firing	پخت لعاب	۲۴-۵
crackle glaze	لعاب ترک	۲۴-۶
on-glaze decoration	تزیین رولعابی	۲۵
in-glaze decoration	تزیین تولعابی	۲۶
underglaze decoration	تزیین زیرلعابی	۲۷
enamel	لعاب، لعاب‌فلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸-۱
enamel firing	پخت تزیین	۲۸-۲
frit ¹	فریت	۲۹
frit ²	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱



furnace	کوره	۳۳
annealing furnace	کوره تاب کاری	۳۳-۱
electric furnace	کوره برقی	۳۳-۲
glass furnace	کوره شیشه	۳۳-۳
tank furnace	کوره محفظه‌ای	۳۳-۴
box furnace	کوره اتاقکی	۳۳-۵
kiln	کوره پخت، پزاوه	۳۴
kiln furniture	پخت اسباب	۳۴-۱
sagger (sagger)	جعبه کوره	۳۵
sagger clay	رس جعبه کوره	۳۵-۱
refractory	دیرگداز	۳۶
refractoriness	دیرگدازی	۳۶-۱
refractory cement	سیمان دیرگداز، سیمان نسوز	۳۶-۲
refractory concrete	بتن دیرگداز، بتن نسوز	۳۶-۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	۳۶-۴
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسه دیرگداز	۳۶-۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جداره دیرگداز	۳۶-۷
refractory coating	پوشش دیرگداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶-۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی - ریختگی	۳۶-۱۰
bulk volume	حجم کلی	۳۷
apparent volume	حجم ظاهری	۳۸
true volume	حجم واقعی	۳۹
true density	چگالی واقعی	۴۰
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تپه‌ای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب کاری شیشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه- سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطه نرم‌شوندگی شیشه	۴۹
glass refining/ fining	حباب‌زدایی شیشه	۵۰
sheet glass	شیشه جام	۵۱
container glass	شیشه ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشه‌ای	۵۳
sodalime glass	شیشه سداهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپل‌زن	۵۷-۱

راهنمای تهیه مقاله

نشریه علمی - پژوهشی علم و مهندسی سرامیک با هدف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهش‌های اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام می‌نماید.

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل است: مواد اولیه، کاشی، سیمان، شیشه و شیشه سرامیک‌ها، چینی، لعاب و رنگ، دیرگداز، مدیریت راهبردی در صنعت سرامیک، نانو سرامیک، کامپوزیت، فرآیند و کنترل کیفیت سرامیک‌های اکسیدی و غیر اکسیدی، بیوسرامیک، الکتروسرامیک و نیز موضوعات مرتبط به علم و مهندسی سرامیک

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیت‌های تجربی، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری، مراجع
همچنین مشخصات کامل نویسندگان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عناوین به فارسی و انگلیسی، پست الکترونیکی نویسنده مسئول، چکیده و کلید واژه به فارسی و انگلیسی

* به منظور ترویج زبان فارسی، لازم به ذکر است که در نگارش مقاله از لغات مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی استفاده شود.

www.persianacademy.ir

۲) مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکل‌ها (فایل اصلی جداول و شکل‌ها (TIF) به صورت جداگانه نیز ارسال گردد)

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

- زمینه جداول و شکل‌ها به رنگ سفید باشند.
- متن و اعداد داخل جداول و شکل‌ها فارسی باشند.
- شکل‌ها و نمودارها قاب و حاشیه نداشته باشند.

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتی‌متر از هر طرف و بالا و پایین، متن مقاله به صورت نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space 1.5)، تعداد صفحات حدود ۱۰ صفحه

۴) مراجع در متن با شماره مربوط به خود مشخص شوند. متن مراجع و منابع به صورت کامل حاوی نام نویسندگان، عنوان و نام مجله یا کتاب و سال انتشار باشد.

مثال:

- K. A. Maskall and D. White, "Vitreous Enamelling", (Oxford: pregamon Press, 1986)

- شیمی تجزیه پیشرفته، دکتر محمد ادریسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجد

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

۵) از به کار بردن نام و نشان شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید. در صورت لزوم در قسمت پایانی مقاله به صورت تقدیر آورده شود.

۶) پس از تحویل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن و یا تغییر نام هیچ یک از نویسندگان امکان پذیر نیست.

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تمهیدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه (www.ijcse.ir) ارسال گردد.

مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می‌گیرند.

هیات تحریریه نشریه تلاش دارد تا با بررسی دقیق علمی و در کوتاه‌ترین زمان نسبت به بررسی مقالات ارسالی اقدام نماید.

Investigation the Effect of Sodium Nitrate on the Properties of Gypsum Bodies

Hajar Ahmadimoghadam

**Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University,
Shahrekord, Iran**

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir

Abstract: Gypsum is widely used in various industries because of its easy fabrication feature, environmental friendliness and low price. This study was investigated the effect of sodium nitrate as an additive on the physical and mechanical properties of building plaster bodies. Sodium nitrate was added to the amounts of 0.2, 0.4 and 0.8% by weight of gypsum. According to the results, sodium nitrate plays an accelerator role and reducing the setting time of gypsum. Addition of sodium nitrate leads to improvement of the mechanical properties of the gypsum body. The highest flexural strength and compressive strength were obtained for sample containing 0.4 wt% sodium nitrate. By adding 0.4 wt% sodium nitrate, compressive strength and flexural strength increased by 80% and 73%, respectively. The addition of sodium nitrate reduced the porosity and absorption of water of plaster. The X-ray diffraction results indicated that the presence of sodium nitrate created a higher degree of hydration. The higher strength of gypsum bodies could be attributed to lower porosity and needle-like interlocked microstructure. Sodium nitrate can lead to an increase in the precipitation rate of dihydrated calcium sulfate crystals from the saturated solution which can results in a reduction in the setting time and increasing mechanical properties due to the formation of microstructure with more interlocked crystals.

Keywords: Gypsum, Sodium nitrate, Setting time, Mechanical properties, Microstructure.

Effect of Dicalcium Phosphate Dihydrate Bioceramic Nanoparticles on the Electrospun Poly (ϵ -Caprolacton) Nanofibers for Bone Tissue Engineering

Milad Angooraj Taghavi^{1,2*}, Sayed Mahmood Rabiee^{1,2}, Mohsen Jahanshahi^{2,3}, Fatemeh Nasiri⁴

¹ Department of Materials & Industrial Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

² Nanotechnology Research Institute, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

³ Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

⁴ Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* Milad.a.taghavi133@gmail.com

Abstract: Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) / Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) composite nanofibers were prepared in an appropriate solvent of chloroform / methanol (75:25) by electrospinning method. The results of the scanning electron microscope showed uniformly diameter of fiber and bead-free structure by changing the electrospinning parameter. Elemental mapping results confirmed the presence and proper distribution of DCPD nanoparticles into PCL matrix. The results of measuring the contact angle represents the reduction of the contact angle of scaffold with average diameter higher compared with an average diameter less. Bioassay (cell survival) was performed by MTT assay and the lack of toxicity of the scaffolds for human gingival cells (HGF) was revealed. Also, better wettability and hydrophilicity have provided more favorable conditions for adhesion, growth and proliferation of cells, and more biocompatible composites have been obtained. These results indicate that PCL-DCPD composite scaffold can provide a suitable substrate for the growth of bone cells.

Keywords: Nanofiber, Poly (ϵ -caprolactone) (PCL), Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), Electrospinning, Scaffolds.

Synthesis of Low Cost Ceramic Membranes for Reduction of Water TDS

Mohammad Fany¹, Mojtaba Saei Moghaddam^{2*}, Ali Yunesi²

¹ Department of Chemical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

² Department of Chemical Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran

* mojtabasaei@qiet.ac.ir

Abstract: Ceramic membranes are used in water treatment process have many advantages in comparison with usual polymeric membranes. Hence in this study synthesis of low-cost ceramic membranes with simple and accessible materials also properties of water passing through it were discussed. An apparatus was made for testing membranes. Then porous ceramic membranes were made through press and slip casting process. Raw materials which are contain ceramic powder such as: Alumina with 84% wt, Kaolen with 12%wt and Feldspar with 4%wt and some additives, various tablet of ceramic membranes in several thickness was made in different conditions of pressure, temperature and materials amount. Generally, results show the power of ceramic membranes in water treatment process, usage a tablet with 20mm thickness could decrease TDS from 950 ppm to 400 ppm and in usage a series of tablets in 10, 10 and 20mm TDS decreased from 1200 ppm to 320 ppm.

Keywords: Porous ceramic membranes, Water treatment, Desalination.

Investigation of Crystalline and Optical Properties of TiO₂ Nanoparticles with Cerium Atoms Prepared by Sol-Gel Chemical Method

Azam Jafari¹, Majid Farahmandjou², Siamak Khademi¹

¹ Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan, Iran

² Departments of Physics, Islamic Azad University, Varamin Pishva Branch, Varamin, Iran

* farahmandjou@iauvaramin.ac.ir

Abstract: Transition metals doped-titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles can change their physical properties. In this study, pure TiO₂ and Ce-doped TiO₂ nanoparticles with impurity percentages of 20%, were made using tetra titanium isopropoxide (TTIP) and cerium nitrate precursors. The structure of the samples was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The crystalline structure of the samples was detected as tetragonal structure in the anatase phase and the XRD results also showed that the size of the doped sample decreases. The results of scanning electron microscopy (SEM) showed the uniformity of nanoparticles. The results of the transition electron microscopy (TEM) analysis displayed that doped nanoparticles are quasi-spherical at 37 nm. Diffused reflectance spectroscopy (DRS) analysis revealed that the band gap energy decreases to 2.21 eV for doped sample. The results of photoluminescence (PL) analysis demonstrated that the intensity of PL decreases for doped sample, which reduces the recombination of the electron-hole and increases the photocatalytic activity of Ce-doped TiO₂ nanoparticles.

Keywords: Titanium dioxide nanoparticles, Sol-gel method, Photocatalyst, Physical properties.

Investigation of the Effect of Different Surface Active Agents on the Synthesis of β -TCP / HA Nanocomposite Powder

Fatemeh Mirjalili¹, Saeed Bagheshahi², Mojdeh Aghae³

¹ Department of Material Engineering, Maybod Branch, Islamic Azad University, Maybod, Iran

² Faculty of Science and Engineering - Imam Khomeini International School, Qazvin, Iran

³ Materials Engineering Department, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

* Fm.mirjalili@gmail.com

Abstract: β -TCP/ HA nanocomposite powders were synthesized by precipitation method at 1100°C for 2 hours and the effect of different surfactants on the resulted nano-composite powders were studied. Crystal structure and the formed phases were studied with X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR). Investigating the size and morphology of the particles and agglomeration of the powder were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). According to the results, at Ca/P=1.58, pH=10, concentration of 0.3 molar calcium salt and 0.191 molar phosphate salt, beta-tricalcium phosphate/ hydroxyapatite nano-composites with a uniform particle size distribution a ratio of 60 to 40 in molar was obtained. Also, Span 20 as a dispersant showed better dispersion of particles than Aliquat, and reduced the agglomeration of nanoparticles to each other and resulted in the formation of nano composite particles with a particle size of 40-50 nm.

Keywords: β -TCP/CNT Nanocomposite, Synthetic, Precipitation method, Fourier transforms infrared.

Investigation of the Effect of Milling Time and Press Pressure on Ti_3SiC_2 Nanolayer Maxphase Synthesis Using Reactive Melt Infiltration Process

Seyed ali hosseinizadeh^{1*}, hamidreza baharvandi², naser ehsani³, hamze foratirad⁴

¹ Master graduated from Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

² Associate Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

³ Full Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

⁴ Assistant Professor in Atomic Energy Organization, Tehran, Iran

* ali.hosseini.2540@gmail.com

Abstract: Ti_3SiC_2 bulks have been synthesized by infiltrating Si liquid into porous precursor pellets composed of 3TiC/0.3Si. In the first step, in order to find an optimum milling time, the powders were milled at 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes, then the mixture was cold pressed under the pressure of 80MPa and then infiltrated with molten Si. Based on the results of XRD and Ritvild tests, 60 minutes were selected as optimal milling time. In the second step, in order to determine the best press pressure, the powders were first milled for 60 minutes and then cold pressed under the pressure of 40, 80, 120 and 160MPa and then infiltrated with molten Si. Based on the results of XRD and Ritvild tests, 40MPa was selected as the optimum press pressure. All specimens were infiltrated in a vacuum of 10^{-4} torr at 1500°C for 1 hour.

Keywords: Reactive melt infiltration, Max phase, Ti_3SiC_2 bulk, Cold press, Milling time, Press pressure, Layered ceramics.

Synthesis and Study of Microwave Irradiation Time Effect on the Antibacterial Bioassay of ZnSe Nanocrystals at the Presence of Two Gram-Positive Staphylococcus aureus and Bacillus cereus Bacteria

Noushin Salimi¹, Dariush Souri^{1*}, Mehdi Ghabooli²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University

² Department of Agronomy and Plant Breeding, Faculty of Agriculture, Malayer University

* d.souri@gmail.com

Abstract: In the present work, ZnSe nanoparticles were synthesized at pH=11.2 by aqueous method at different microwave irradiation times, and their antimicrobial properties against the Staphylococcus aureus and Bacillus cereus were investigated. X-ray diffraction and SEM have been used as structural characterization techniques, and optical properties were studied by Uv-Vis spectroscopy; Results of X-ray diffraction characterization and UV- visible spectroscopy, confirm the formation of nanoscale phase within the range of 1.942-2.142 nm. By considering the small size of nanoparticles, Antibacterial property of these nanoparticles has been done by disc-diffusion method at the presence of Muller-Hinton–Agar solid culture. ZnSe nanoparticles owing negative charge interact with Thiol groups of protein cell membrane and perturb the cell operation, and it seems that surface attaching and penetration of nanoparticles on the bacteria cell to be the most important mechanism of antibacterial activity. Generally, it can be stated that the penetration of nanoparticles to the cell walls of bacteria is the principal antibacterial feature of these nanoparticles. Among the studied bacteria, results showed that these nanoparticles have high antimicrobial property against the Bacillus cereus. Inhibition zone diameter against Staphylococcus aureus and Bacillus cereus for different samples, were respectively within the ranges of 8.96-16.86 mm and 9.37-14.34 mm, and certified the inverse relation between inhibition diameter and particle size.

Keywords: ZnSe nanocrystals (NCs), different microwave irradiation times, disc diffusion, antibacterial properties, gram positive bacteria.

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee

Research Materials and Energy

Dr. S. Baghshahi

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

Dr. S. Javadpoor

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

Dr. M. Rezvani

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

Dr. A. Simchi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

Dr. T. Ebadzadeh

Research Materials and Energy

Prof. A. Ataiee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. P. Alizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Dr. E. Ghasemi

Institute for Color Science and Technology

Eng. H. Ghassai

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Dr. R. Naghizadeh

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Dr. M.A. Hadian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. A. Youssefi

Pare Tavous Research Institute

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 7, No. 3, 2018

ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Editor in Chief:

Prof. H. Sarpoolaky

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Prof. F. GolestaniFard

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Prof. J. JavadPour

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Prof. A. Kianvash

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

Prof. F. MoztaZadeh

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

Prof. B. Eftekhari

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Dr. M. A. Faghihi-Sani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. A. Nemati

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. M. Solati

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

Dr. E. TaheriNassaj

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Address: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228