ISSN 2008 - 7462

نشریه مهندسی متالورژی و مواد
شماره پیاپی ۴۳
سال ۳۷، شماره ۳، ۱۴۰۵

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

فصلنامه

شماره پیاپی: ۴۳

انجمن آهن و فولاد ایران

سنتز احتراقی نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی/خاک رس و بررسی خواص ساختاری و ضدباکتریایی ۱
ستاره خسروان – جلیل وحدتی خاکی – مصطفی میرجلیلی
مریم مقدم متین – نعیمه اسفندیاری

مهندسی زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک؛ رویکردی نوین برای تسریع ترمیم زخم‌های مزمن ۲۳
حسین نوروزی بزمین‌آبادی - زهرا محمدی - شقایق کهزادی

مروری بر برخی از سرامیک‌های مورد استفاده در دندانپزشکی ترمیمی ۶۳
پریسا راستگو اسکویی - محمد رضوانی

بررسی سینتیک تبلورمجدد، تکامل ریزساختار و خواص مکانیکی ورق آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی در فرایند آنیل ۸۱
محمد طالبی - علیرضا ایوانی - سعید شبستری

ساخت مفتول جوشکاری پایه نیکل با استفاده از قطعات اسقاطی نیروگاهی ۱۰۱
علی شفیعی محمدآبادی – آیدا کریمی خواجه غیاثی
سعید خانی مقانکی

بررسی مقاومت به خوردگی تنشی و تردی هیدروژنی فولادهای X70 و X80 با رویکردی نوین ۱۱۵
احسان الهیاری – علی داودی – سید عبدالکریم سجادی

بررسی برهم‌کنش مواد مؤثر عصاره زعفران با پروتئین نورآمینیداز ویروس آنفولانزا با رویکرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ۱۳۷
مریم بندخت - سپیده امجد ایرانق

سال ۳۷، شماره ۳

پاییز، ۱۴۰۵

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سردبیر : جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز : دانشگاه فردوسی مشهد — شماره نامه مجوز : ۱۴۸۴۲۳

هیئت تحریریه :

دکتر رسول آذری خسروشاهی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر غلامرضا ابراهیمی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر قاسم براتی دربند	استادیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد
دکتر محسن حداد سبزوار	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر ابوالفضل رضائی بزاز	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرجد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سجاد سهرابی	پژوهشگر	دانشگاه شنژن، چین
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقی‌نژاد	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علیرضا کیانی‌رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مصطفی میرجلیلی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جین یانگ لی	دانشیار	شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین
دکتر یونلا پونیتا بیرلوآگا	دانشیار	دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا
دکتر مسعود سکاکی	پسا دکتری	دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان
دکتر حسین شالچیان	پسا دکتری	دانشگاه لواکوئیلا، ایتالیا
دکتر فرهاد صبا	پسا دکتری	دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیائو تونگ، شانگهای، چین

ویراستار متن : دکتر سحر ملازاده بیدختی – الهام دهقان — **مسئول دفتر نشریه :** تکتم هوشمند

ویرایش و صفحه‌آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. http://www.srlst.com

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

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

فهرست مطالب

سنتز احتراقی نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی/خاک رس و بررسی خواص ساختاری و ضدباکتریایی ۱

ستاره خسروان – جلیل وحدتی خاکی – مصطفی میرجلیلی – مریم مقدم متین – نعیمه اسفندیاری

مهندسی زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک؛ رویکردی نوین برای تسریع ترمیم زخم‌های مزمن ۲۳

حسین نوروزی بزمین‌آبادی - زهرا محمدی - شقایق کهزادی

مروری بر برخی از سرامیک‌های مورد استفاده در دندانپزشکی ترمیمی ۶۳

پریسا راستگو اسکویی - محمد رضوانی

بررسی سینتیک تبلورمجدد، تکامل ریزساختار و خواص مکانیکی ورق آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی در فرایند آنیل ۸۱

محمد طالبی - علیرضا ایوانی - سعید شبستری

ساخت مفتول جوشکاری پایه نیکل با استفاده از قطعات اسقاطی نیروگاهی ۱۰۱

علی شفیعی محمدآبادی – آیدا کریمی خواجه غیاثی – سعید خانی مقانکی

بررسی مقاومت به خوردگی تنشی و تردی هیدروژنی فولادهای X70 و X80 با رویکردی نوین ۱۱۵

احسان الهیاری – علی داودی – سید عبدالکریم سجادی

بررسی برهم‌کنش مواد مؤثر عصاره زعفران با پروتئین نورآمینیداز ویروس آنفولانزا با رویکرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ۱۳۷

مریم بندخت - سپیده امجد ایرانق

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 3. 2026. (1-22)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Solution Combustion Synthesis of Metal Oxide/Clay Nanocomposites and Investigation of Their Structural and Antibacterial Properties

Research Article

Setareh Khosrovan [1], Jalil Vahdati Khaki [2], Mostafa Mirjalili [3], Maryam Moghaddam Matin [4], Naeemeh Esfandiari [5]

10.22067/jmme.2026.97256.1232

Abstract

The increasing prevalence of bacterial infections and antimicrobial resistance highlights the need for effective and environmentally friendly antibacterial materials. In this study, ternary ZnO/CuO/Clay nanocomposites were synthesized via solution combustion synthesis using glycine as a green fuel. The effects of phase composition and clay content on structural properties and antibacterial performance were investigated. Thermodynamic analysis indicated that kaolin reduced the adiabatic reaction temperature, limiting particle growth and promoting the formation of finer, more porous structures. FE-SEM and EDS mapping confirmed the distribution of spherical ZnO and CuO nanoparticles on the kaolin surface and within its interlayers. BET analysis revealed mesopores of 3–5 nm and increased specific surface area, particularly in samples containing 25 wt% clay. Antibacterial evaluations against Gram-negative Escherichia coli and Gram-positive Staphylococcus aureus demonstrated superior activity in nanocomposites containing 25 wt% clay and higher ZnO/CuO proportions, achieving up to 100% bacterial growth inhibition at relatively low concentrations. The proposed antibacterial mechanisms included cell membrane disruption, reactive oxygen species generation, and metal ion release. Overall, these findings highlight the potential of solution-combustion-synthesized ZnO/CuO/Clay nanocomposites as multifunctional, environmentally friendly materials for biomedical and antibacterial applications.

Keywords: Nanocomposite, Solution combustion synthesis, Kaolin, Metal oxide, Antibacterial

1- Introduction

The rapid spread of bacterial infections and the growing emergence of antibiotic-resistant strains pose a serious global health challenge, significantly limiting the effectiveness of conventional antimicrobial treatments. Gram-positive and Gram-negative bacteria are responsible for a wide range of infections, particularly in clinical environments [1, 2]. Therefore, the development of novel, efficient, and environmentally friendly antibacterial materials has become increasingly important.

Metal oxide nanoparticles, especially zinc oxide (ZnO) and copper oxide (CuO), have gained considerable attention due to their strong antibacterial activity, chemical stability, and ability to generate reactive oxygen species (ROS) [3, 4]. ZnO is an FDA-approved material with low toxicity, while CuO exhibits notable biological activity. Combining these oxides in hybrid systems can enhance antibacterial efficiency through synergistic effects [5, 6]. However, nanoparticle agglomeration and stability issues remain major challenges.

Clay minerals such as kaolin provide an effective solution due to their layered structure, high surface area, biocompatibility, and low cost. Kaolin can act as a stable support, preventing agglomeration and improving nanoparticle dispersion [7, 8]. Solution combustion synthesis (SCS), particularly when combined with green fuels such as glycine, offers a rapid, low-cost, and environmentally friendly approach for producing porous

* Manuscript received December 29, 2025, Revised January 05, 2026, Accepted February 07, 2026.

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

[2] Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[3] Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email**: mirjalili@um.ac.ir

[4] Professor, Department of Biology, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[5] PhD in Metallurgical and Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

nanocomposites [9, 10]. Despite extensive studies on individual oxides, reports on ternary ZnO/CuO/Clay nanocomposites synthesized via SCS are still limited. This study aims to address this gap.

2- Materials and Methods

Ternary ZnO/CuO/Clay nanocomposites were synthesized using solution combustion synthesis with glycine as a green fuel. Zinc nitrate hexahydrate and copper nitrate trihydrate were used as metal precursors, and kaolin served as the clay substrate. Two sets of samples containing 25 % and 50 % kaolin were prepared with varying ZnO/CuO molar ratios. The precursor solutions were heated at 350 °C until spontaneous ignition occurred, producing porous nanocomposites. The resulting powders were washed and dried at 75 °C. Structural and morphological properties were examined using FE-SEM and EDS elemental mapping. Textural characteristics were evaluated by BET analysis. Antibacterial activity against *Escherichia coli* (ATCC 25922) and *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) was assessed using the broth microdilution method.

3- Results and Discussion

Thermodynamic analysis showed that increasing kaolin content reduced the adiabatic combustion temperature, limiting excessive grain growth. Samples containing 25 % kaolin exhibited higher gas evolution during combustion, resulting in more porous structures. FE-SEM images revealed well-dispersed ZnO and CuO nanoparticles anchored on and between the kaolin layers, while EDS mapping confirmed the uniform distribution of all constituent elements. BET results indicated mesoporous structures with average pore diameters of approximately 3–5 nm. The nanocomposites with lower kaolin content demonstrated higher specific surface areas and pore volumes.

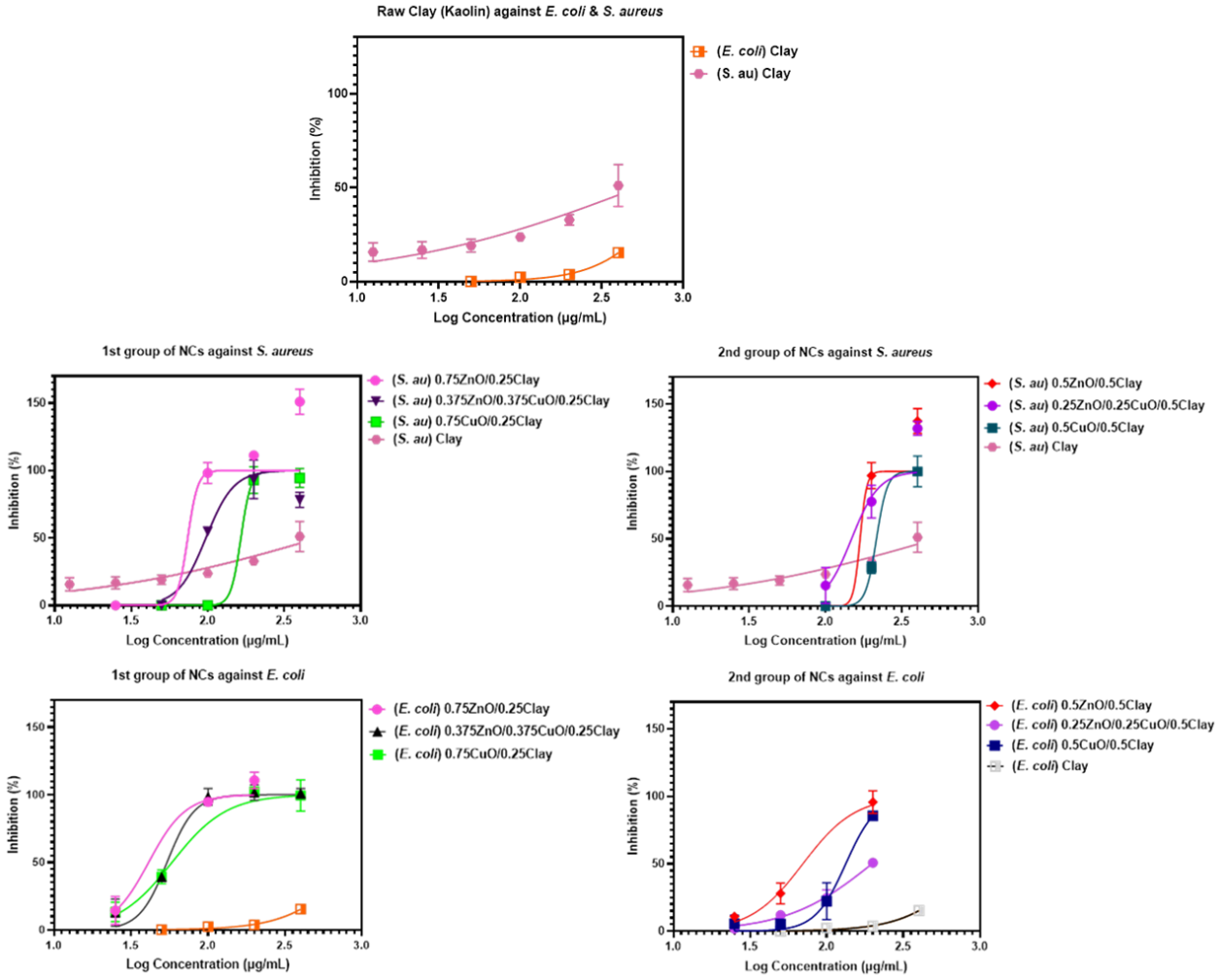


Fig 1. A comparative evaluation of the inhibition percentage as a function of the logarithm of nanoparticle concentration for both the 1st and 2nd series of synthesized nanocomposites, in comparison with pure kaolin, against the growth of *E. coli* and *S. aureus*

Antibacterial studies showed that ternary ZnO/CuO/Clay nanocomposites exhibited significantly enhanced antibacterial activity compared to raw kaolin. Nearly complete inhibition of *E. coli* and *S. aureus* was achieved at low concentrations, particularly for samples containing 25% kaolin. As shown in Figure 1, raw clay displayed substantially weaker antibacterial performance, whereas nanocomposites synthesized via solution combustion showed pronounced efficacy. Among the samples, 0.5ZnO/0.5Clay, 0.75ZnO/0.25Clay and 0.75CuO/0.25Clay exhibited the highest inhibition percentages.

4- Conclusion

Environmentally friendly ZnO/CuO/Clay nanocomposites were successfully synthesized via solution combustion synthesis using glycine as a green fuel. Kaolin content played a critical role in controlling combustion behavior, porosity, and surface area. Nanocomposites containing 25 % kaolin exhibited optimized mesoporous structures and superior antibacterial activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. These results demonstrate the strong potential of ZnO/CuO/Clay nanocomposites as efficient and sustainable antibacterial materials for biomedical applications.

5- Reference

[1] C. Ashajyothi, K. H. Harish, N. Dubey, and R. K. Chandrakanth, "Antibiofilm activity of biogenic copper and zinc oxide nanoparticles-antimicrobials collegiate against multiple drug resistant bacteria: a nanoscale approach," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 329-341, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s40097-016-0205-2

[2] P. P. Mahamuni-Badiger, P. M. Patil, M. V. Badiger, P. R. Patel, B. S. Thorat-Gadgil, A. Pandit, and R. A. Bohara, "Biofilm formation to inhibition: Role of zinc oxide-based nanoparticles," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 108, p. 110319, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110319

[3] S. Sharma, K. Kumar, N. Thakur, S. Chauhan, and M. S. Chauhan, "Eco-friendly Ocimum tenuiflorum green route synthesis of CuO nanoparticles: Characterizations on photocatalytic and antibacterial activities," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105395, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105395

[4] T. T. T. Nguyen, Y. N. N. Nguyen, X. T. Tran, T. T. T. Nguyen, and T. Van Tran, "Green synthesis of CuO, ZnO and CuO/ZnO nanoparticles using Annona glabra leaf extract for antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 5, p. 111003, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111003

[5] S. S. Sana, D. V. Kumbhakar, A. Pasha, S. C. Pawar, A. N. Grace, R. P. Singh, et al., "Crotalaria verrucosa leaf extract mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles: assessment of antimicrobial and anticancer activity," *Molecules*, vol. 25, no. 21, p. 4896, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/molecules25214896

[6] R. Kaur, M. Suresh, J. López-Vidrier, S. Gutsch, C. Weiss, M. Prescher, et al., "In situ approach to fabricate heterojunction p–n CuO–ZnO nanostructures for efficient photocatalytic reactions," *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 45, pp. 19742-19752, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D0NJ03770B

[7] O. Kabadayi, E. Altintig, and G. Ballai, "Zeolite supported zinc oxide nanoparticles composite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for methylene blue dye degradation," *Desalination and Water Treatment*, vol. 319, p. 100433, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100433

[8] I. Ahmed and U. Javed, "Innovative PVA-kaolin-thyme composite: synthesis, hemostatic efficiency, and antimicrobial properties," *Polymer Bulletin*, pp. 1-20, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s00289-025-05841-0

[9] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M. A. Rafiq, and X. Zhang, "Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts," *Nanoscale*, vol. 14, no. 33, pp. 11806-11868, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D2NR02714C

[10] Z. Yin, S. Li, X. Li, W. Shi, W. Liu, Z. Gao, et al., "A review on the synthesis of metal oxide nanomaterials by microwave induced solution combustion," *RSC Advances*, vol. 13, no. 5, pp. 3265-3277, 2023. [Online].Available: https://doi.org/10.1039/D2RA07936D

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۱-۲۲)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

سنتز احتراقی نانوکامپوزیت‌های اکسید فلزی/خاک رس و بررسی خواص ساختاری و ضدباکتریایی*

مقاله پژوهشی

ستاره خسروان[۱] جلیل وحدتی خاکی[۲] مصطفی میرجلیلی[۳] مریم مقدم متین[۴] نعیمه اسفندیاری[۵]

DOI: 10.22067/jmme.2026.97256.1232

چکیده *گسترش سریع عفونت‌های باکتریایی و افزایش مقاومت دارویی، نیاز به توسعه مواد ضدباکتریایی نوین، ایمن و کارآمد را بیش از پیش برجسته کرده است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی ZnO/CuO/Clay با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول و به‌کارگیری سوخت سبز گلایسین سنتز شدند و اثر نسبت‌های مختلف فازی و مقدار خاک رس بر ویژگی‌های ساختاری و عملکرد ضدباکتریایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ترمودینامیکی نشان داد که حضور کائولن با کاهش دمای آدیاباتیک واکنش، از رشد بیش از حد ذرات جلوگیری می‌کند و زمینه را برای تشکیل نانوذرات ریزتر با تخلخل بالاتر فراهم می‌کند. آنالیزهای FE-SEM و EDS-MAP توزیع یکنواخت نانوذرات کروی ZnO و CuO را بر سطح و میان‌لایه‌های کائولن و تشکیل ساختارهای ناهمگون پایدار، تأیید کردند. نتایج BET وجود تخلخل‌های مزوحفره‌ای (۳–۵ نانومتری) و افزایش قابل توجه سطح ویژه، به خصوص در نمونه‌های حاوی ٪۲۵ خاک رس، را نشان داد. ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی علیه باکتری‌های گرم‌منفی E. coli و گرم‌مثبت S. aureus بیانگر عملکرد برتر نمونه‌های با ٪۲۵ خاک رس و نسبت‌های بالاتر ZnO و CuO بود، به طوری که مهار ٪۱۰۰ از رشد باکتری حتی در غلظت‌های پایین نیز حاصل شد. بررسی مکانیسم عملکرد ضدباکتریایی نشان داد که تخریب مکانیکی غشای سلولی، تولید گونه‌های فعال اکسیژنی و رهایش یون‌های فلزی، نقش‌های اصلی را ایفا می‌کنند. در مجموع، نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay سنتزشده به روش احتراقی در محلول، به عنوان سامانه‌هایی چندمنظوره و دوست‌دار محیط‌زیست، پتانسیل بالایی برای کاربردهای زیست‌پزشکی و ضدباکتریایی دارند.*

واژه‌های کلیدی نانوکامپوزیت، سنتز احتراقی در محلول، ZnO، CuO، اکسیدفلزی، کائولن، ضدباکتری.

Solution Combustion Synthesis of Metal Oxide/Clay Nanocomposites and Investigation of Their Structural and Antibacterial Properties

Setareh Khosrovan Jalil Vahdati Khaki Mostafa Mirjalili Maryam Moghaddam Matin Naeemeh Esfandiari

Abstract The rapid spread of bacterial infections and the increasing emergence of drug-resistant strains have intensified the need for the development of novel, safe, and efficient antibacterial materials. In this study, ternary ZnO/CuO/Clay nanocomposites were synthesized via solution combustion synthesis using glycine as a green fuel, and the effects of different phase ratios and clay contents on their structural characteristics and antibacterial performance were systematically investigated. Thermodynamic analyses revealed that the presence of kaolin reduced the adiabatic reaction temperature, thereby suppressing excessive particle growth and promoting the formation of finer nanoparticles with higher porosity. FE-SEM and EDS elemental mapping confirmed the uniform distribution of spherical ZnO and CuO nanoparticles on the surface and within the interlayers of kaolin, leading to the formation of stable heterogeneous structures. BET analysis demonstrated the presence of mesoporous structures with pore sizes in the range of 3–5 nm and a significant increase in specific surface area, particularly for samples containing 25% clay. Antibacterial evaluation against the Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus* indicated superior antibacterial activity for nanocomposites with 25% clay and higher ZnO and CuO ratios, achieving up to 100% bacterial growth inhibition even at low concentrations. Investigation of the antibacterial mechanisms suggested that mechanical disruption of bacterial cell membranes, reactive oxygen species generation, and metal ion release play dominant roles. Overall, ZnO/CuO/Clay nanocomposites synthesized via solution combustion synthesis exhibit high potential as multifunctional and environmentally friendly materials for antibacterial and biomedical applications.

Keywords Nanocomposite, Solution Combustion Synthesis, ZnO, CuO, Metal Oxide, Kaolin, Antibacterial.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱۰/۸ و تاریخ اصلاح مقاله ۱۴۰۴/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۱۸ می‌باشد.

(۱) دکترای مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) نویسندهٔ مسئول، دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد. **Email:** mirjalili@um.ac.ir

(۴) استاد گروه بیولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۵) دکترای مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

بیماری‌های عفونی از مهم‌ترین چالش‌های سلامت جهانی محسوب می‌شوند که سال‌هاست تهدیدی جدی برای زندگی انسان‌ها به شمار می‌آیند. گسترش سریع عفونت‌های باکتریایی، به ویژه با ظهور سویه‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، کارایی درمان‌های رایج را به شدت کاهش داده و منجر به افزایش نرخ بیماری و مرگ و میر شده است [1,2]. باکتری‌های گرم‌مثبت و گرم‌منفی از عوامل اصلی بروز عفونت‌های بیمارستانی، عفونت‌های زخم و سوختگی، عفونت‌های مرتبط با دیابت و همچنین عفونت‌های ناشی از کاشت ایمپلنت‌ها هستند. استفاده گسترده و مکرر از آنتی‌بیوتیک‌ها نه‌تنها در بسیاری از موارد اثربخشی خود را از دست داده، بلکه موجب شکل‌گیری گونه‌های مقاوم شده است که درمان آن‌ها با روش‌های متداول دشوار یا حتی غیر ممکن است. این شرایط، نیاز فوری به توسعه راهکارهای نوین، ایمن و مؤثر برای کنترل عفونت‌های میکروبی را برجسته می‌سازد [3,4].

در این میان، نانوزیست‌فناوری نقش کلیدی در توسعه نانومواد فلزی و اکسید فلزی با ویژگی‌های فیزیکی ـ شیمیایی منحصر به فرد ایفا کرده است. نانوذرات اکسید فلزی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، زیست‌فعالی قابل توجه، قابلیت تولید گونه‌های فعال اکسیژنی (Reactive Oxygen Species) (ROS) و توانایی برهم‌کنش مؤثر با سلول‌های میکروبی، توجه گسترده‌ای را در حوزه‌های زیست‌پزشکی و زیست‌محیطی به خود جلب کرده‌اند [7-5]. با این حال، یکی از چالش‌های اساسی در کاربرد نانوذرات خالص، احتمال بروز سمیت سلولی و تجمع ذرات است که می‌تواند کاربردهای بالینی آن‌ها را محدود سازد. از این رو، کامپوزیت کردن نانوذرات با بسترهای زیست‌سازگار به عنوان راهکاری مؤثر برای کاهش سمیت، افزایش پایداری و بهبود کارایی زیستی آن‌ها مطرح شده است [11-8].

در میان اکسیدهای فلزی مختلف، اکسید روی (ZnO) و اکسید مس (CuO) به دلیل فراوانی طبیعی، هزینه پایین، سمیت نسبتا کم، سطح ویژه بالا و خواص فوتوکاتالیستی برجسته، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند [12,13]. اکسید روی به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع n با شکاف باند وسیع، توانایی تولید ROS و فعالیت ضدباکتریایی مؤثری دارد و استفاده از آن برای مصارف انسانی توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) تأیید شده است [14,15]. در مقابل، اکسید مس یک نیمه‌رسانای نوع p با شکاف باند باریک‌تر است که به دلیل ویژگی‌های نوری، الکتریکی و زیستی خاص خود، فعالیت ضدباکتریایی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد [15]. ترکیب این دو اکسید فلزی در قالب نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند با ایجاد اثرات هم‌افزایی، منجر به بهبود جداسازی جفت‌های الکترون ـ حفره، افزایش تولید ROSها و ارتقای عملکرد ضدباکتریایی نیز شود [3,16].

در کنار اکسیدهای فلزی، کانی‌های رسی به ویژه کائولن، به دلیل زیست‌سازگاری، غیر سمی بودن، هزینه پایین، ساختار لایه‌ای، سطح ویژه مناسب و ظرفیت بالای جذب یون‌ها، به عنوان بسترهای پایدار و سبز برای تثبیت نانوذرات مورد توجه قرار گرفته‌اند [19-17]. کائولن با ساختار فیلوسیلیکاتی ۱:۱، علاوه بر جلوگیری از تجمع نانوذرات، موجب پراکندگی یکنواخت آن‌ها و افزایش سطح تماس مؤثر با سلول‌های باکتریایی می‌شود [17,20]. از سوی دیگر، سابقه طولانی استفاده از کانی‌های رسی در کاربردهای دارویی، آرایشی و ترمیم زخم، نشان‌دهنده ایمنی و پتانسیل بالای این مواد در کاربردهای زیستی است [23-21].

روش سنتز یکی از عوامل تعیین‌کننده در کنترل ریزساختار، مورفولوژی و عملکرد نهایی نانوکامپوزیت‌ها به شمار می‌رود. در سال‌های اخیر، روش سنتز احتراقی در محلول (SCS) (Solution Combustion Synthesis) به عنوان روشی ساده، سریع، مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش با ایجاد واکنش‌های بسیار گرمازا و کوتاه‌مدت، امکان تولید نانومواد متخلخل با اندازه ذرات نانومتری و پراکندگی مناسب را فراهم می‌کند [26-24]. استفاده از سوخت‌های سبز نظیر گلایسین، علاوه بر همراستایی با اصول شیمی سبز، موجب کاهش پسماندهای خطرناک و افزایش یکنواختی محصولات نهایی می‌شود. آزادسازی حجم قابل توجهی از گازها در طول فرایند احتراق، از رشد بیش از حد ذرات جلوگیری می‌کند و ساختارهای نانومتخلخل با سطح ویژه بالا ایجاد می‌کند که برای کاربردهای ضد باکتریایی بسیار مطلوب هستند [27,28]. به جهت مقایسه روش سنتز احتراقی در محلول با دیگر روش‌های سنتز مطالعه‌شده در گذشته، جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱ مزایا و معایب فرایندهای مختلف سنتز نانوذرات اکسیدفلزی [2]

شماره	روش سنتز	مزایا	معایب
۱	فرایند مکانوشیمیایی	سادگی، قابلیت تولید در مقیاس بالا، هزینه فرآوری کم، اندازه کوچک ذرات، بلورینگی بالا	وجود مقادیر بالای ناخالصی
۲	روش هم ـ رسوبی	سادگی، قابلیت کنترل پارامترهای فرایند سنتز	احتمال بالای توده‌ای شدن ذرات
۳	روش سل ـ ژل	آسان، ارزان، تکرارپذیر	احتمال بالای توده‌ای شدن ذرات، چالش در تولید با مقیاس بالا
۴	روش سولوترمال و هیدروترمال	درجه بالای بلورینگی، خلوص بالا	نیاز به فشار و دمای بالا
۵	روش میکروامولسیون	آسان، بازگشت‌پذیر، از لحاظ ترمودینامیکی پایدار	احتیاج به عامل فعال سطحی برای پایداری، ظرفیت حلالیت کم، نقطه ذوب بالا
۶	روش‌های بیولوژیک	بی‌خطر برای محیط‌زیست، ارزان قیمت	نداشتن توزیع اندازه یکنواخت
۷	روش سنتز احتراقی در محلول	بی‌خطر برای محیط‌زیست، ارزان قیمت، کوتاه بودن زمان فرایند، امکان تولید مواد نانومقیاس، آسان، خلوص بالا	دشواری کنترل دقیق فرایند واکنش

با وجود گزارش‌های متعدد درباره نانوذرات اکسید روی، اکسید مس و حتی نانوکامپوزیت‌های دوتایی آن‌ها، بررسی نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی ZnO/CuO/Clay و با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول، تا کنون و به جز در این پژوهش، مورد توجه قرار نگرفته است. این خلأ پژوهشی، زمینه‌ساز نوآوری تحقیق حاضر به شمار می‌رود.

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول و سوخت سبز گلایسین سنتز شده‌اند. سپس، ویژگی‌های فیزیکی ـ شیمیایی و ریزساختاری نمونه‌ها با بهره‌گیری از تصاویر FESEM، آنالیز EDS-MAP و BET مورد بررسی قرار گرفته و رفتار واکنش احتراقی نیز ارزیابی شده است. علاوه بر این، عملکرد ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌ها در برابر باکتری‌های گرم‌مثبت استافیلوکوکوس اورئوس (Staphylococcus aureus) و گرم‌منفی ای کلای (Escherichia coli) مطالعه شده است تا ارتباط میان ساختار، مورفولوژی و کارایی ضد باکتریایی این مواد روشن گردد. نتایج این مطالعه می‌تواند گامی مؤثر در توسعه نانومواد ایمن، پایدار و سازگار با محیط زیست برای کاربردهای زیست‌پزشکی و کنترل عفونت‌های میکروبی باشد.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها و بررسی خواص ضدباکتریایی

مواد مورد نیاز برای تولید نانوکامپوزیت‌های ZnO/Clay، CuO/Clay و ZnO/CuO/Clay، با روش سنتز احتراقی در محلول شامل آب مقطر، آب دیونیزه، خاک رس (کائولن)$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ کد ۱۰۴۴۴۰– مرک (Merck)، آلمان)، نیترات روی ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$> 98%) (مرک، آلمان)، نیترات مس ۳ یا ۶ آبه ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$> 99.5%) (لوبا شیمی (Loba Chemie)، هند)، گلایسین ($C_2H_5NO_2$> 99%) (سامچون شیمی (Samchun Chemicals)، کره جنوبی) بودند. تمام محلول‌ها در آب دیونیزه تهیه شدند.

در ادامه باکتری‌های اشریشیا کلی (E. coli) گرم‌منفی و استافیلوکوکوس اورئوس (S. aureus) گرم‌مثبت و محیط کشت براث (Broth)، برای انجام آزمون‌های بررسی خواص ضد باکتریایی از آزمایشگاه کشت سلولی گروه زیست‌شناسی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه شدند.

نحوه سنتز نانوکامپوزیت‌های ZnO/Clay، CuO/Clay و ZnO/CuO/Clay

طبق جدول (۲)، برای تولید نانوکامپوزیت‌های پیش‌بینی‌شده در این پژوهش، دو سری و در هر سری، سه نمونه به ترتیب سنتز شدند که در آن نسبت مولی خاک رس ۰/۲۵ و ۰/۵ مول تعیین شده بود، به طوری که مقدار خاک رس در هر گروه (ثابت) و نسبت ZnO/CuO از ۱/۳ تا ۲ (متغیر) در نظر گرفته شد.

برای سنتز نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay، مقادیر مورد نظر از هر پیش‌ماده (با توجه به جدول ۲) یعنی نیترات‌ها، سوخت

گلایسین و خاک رس با دقت وزن شدند و درون بوته‌های سرامیکی ریخته شدند. سپس این پیش‌ماده‌ها بر اساس نسبت‌های استوکیومتری سوخت به اکسیدکننده (F/O) برابر با ۱/۱۱ و با حداقل حجم مورد نیاز آب دیونیزه (۱۰ میلی‌لیتر) درون بوته سرامیکی حل شدند. این ترکیب به مدت ۲۰ تا ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شد تا محلول همگنی به دست آید و مواد به طور کامل در یکدیگر حل گردند. سپس محلول به دست آمده روی یک هیتر که از قبل در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شده بود، قرار داده شد تا باعث تبخیر آب محلول و تشکیل مخلوط ژل‌مانند گردد. با افزایش دمای ژل تا نقطه اشتعال، واکنش سنتز احتراقی شروع شد و با مشاهده شعله و انتشار گازها (دود) این واکنش به پایان رسید و محصول مورد نظر پس از فرایندهای احتراقی شدیدی که رخ داد، به دست آمد. پس از آن، پودرهای نانوکامپوزیتی جمع‌آوری‌شده، سه بار با آب مقطر شسته شدند، از کاغذ صافی عبور داده شدند و سپس به مدت دو ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، در آون خشک شدند. در نهایت نانوکامپوزیت‌های سنتز شده پس از خشک شدن، جمع‌آوری و مطابق با جدول (۲)، نام‌گذاری شدند.

جدول ۲ دو سری ترکیبی مورد نظر برای تولید نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay

آزمایش / ترکیب	سری اول			سری دوم		
	۱-۱	۲-۱	۳-۱	۱-۲	۲-۲	۳-۲
Clay (mol)	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
ZnO (mol)	۰/۷۵	۰/۳۷۵	۰	۰/۵	۰/۲۵	۰
CuO (mol)	۰	۰/۳۷۵	۰/۷۵	۰	۰/۲۵	۰/۵

روش‌های مشخصه‌یابی

بررسی مورفولوژی، ریزساختار و ترکیب شیمیایی هر کدام از نمونه‌های سنتز شده با کمک آنالیزهای FE-SEM و EDS-MAP انجام شد. همچنین با آنالیز BET بسیاری از پارامترهای ساختاری مثل اندازه ذرات، اندازه حفرات، میزان تخلخل و مقادیر مساحت سطحی برای هر کدام از پودرهای نانوکامپوزیتی محصول محاسبه و ارائه شد.

بررسی خاصیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌ها با کمک روش رقیق‌سازی براث

بررسی رفتار ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، یکی از اهداف مهم این پژوهش است که از طریق رقت‌سازی متوالی در ظروف کشت ۹۶ خانه و طبق دستورالعمل مؤسسه استانداردهای بالینی و آزمایشگاهی (CLSI) (Clinical and Laboratory Standards Institute) ارزیابی گردید. در این پژوهش، باکتری گرم‌منفی ای کلای E. coli (ATCC 25922) و گرم‌مثبت استافیلوکوکوس اورئوس S. aureus (ATCC 25923) برای ارزیابی فعالیت ضد باکتریایی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی خواص ضد باکتریایی همه نانوکامپوزیت‌های تولیدشده و خاک رس کائولن خام، مورد آزمایش قرار گرفت و در ادامه تمامی مراحل روند این آزمون به ترتیب توضیح داده شده است.

نحوه کشت و آماده‌سازی باکتری‌ها برای انجام آزمون اصلی

به منظور آماده‌سازی باکتری‌ها برای انجام آزمون، ابتدا باید تلقیح باکتری‌ها در محیط براث انجام شود. بدین منظور قبل از شروع آزمایش، هر باکتری به مدت ۲۴ ساعت در محیط کشت مغذی مایع انکوبه شد. سپس کلونی‌هایی از هر دو باکتری (E. coli و S. aureus) با کمک دسته (لوپ) فیلدوپلاتین (Fildoplatin loop)، از محیط آگار جدا و به محیط مغذی براث منتقل شد و این سوسپانسیون‌های حاوی باکتری به مدت ۲۴ ساعت در شیکر انکوباتور (Shaker incubator) و در دمای $37\ ^{o}C$ و گردش ۲۰۰ دور در دقیقه، قرار داده شدند. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، نمونه‌های باکتریایی از انکوباتور خارج شدند و غلظت یا کدورت آن‌ها طبق استاندارد ۰/۵ مک فارلند (McFarland)، رقیق شد که در این استاندارد تعداد باکتری‌ها (یعنی میزان رقت) باید برابر با $1/5\times10^{8}$ CFU/mL باشد.

نحوه آماده‌سازی سوسپانسیون نانوذرات

برای آماده‌سازی سوسپانسیونی از هر کدام از نمونه‌های نانوکامپوزیتی تولیدشده، ابتدا ۰/۰۰۲ گرم از هر نمونه را وزن کردند و پس از افزودن محلول براث مغذی به میزان ۲ میلی‌لیتر، سوسپانسیونی با غلظت ۱ mg/mL آماده شد و بعد از قرارگیری نمونه‌ها در اتوکلاو، به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی و سپس ۲۰ تا ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند.

روش انجام آزمون بررسی خواص ضدباکتریایی از طریق رقیق‌سازی براث

به منظور انجام آزمون ضد باکتریایی، روش تهیه سری رقت در ظرف کشت ۹۶تایی انتخاب شد. هر ظرف کشت ۹۶تایی به چهار قسمت تقسیم گردید که به ترتیب شامل الف) چاهک‌های حاوی نانوذره با باکتری در محیط کشت، ب) چاهک‌های حاوی نانوذره و محیط کشت (خانه‌های بلانک (Blank))، ج) چاهک‌های حاوی محیط کشت با باکتری (خانه‌های کنترل مثبت) و د) چاهک‌های حاوی محیط کشت به تنهایی (خانه‌های کنترل منفی)، بودند. همچنین سوسپانسیون نانوذرات برای هر کدام از نمونه‌ها دارای شش سری رقت به ترتیب حاوی غلظت‌های ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۵، ۱۲/۵ µg/mL بودند که پس از آماده‌سازی به چاهک‌های مورد نظر یعنی (الف و ب) اضافه شدند. سپس ۱۰ میکرولیتر از هر کدام از سوسپانسیون‌های باکتریایی به چاهک-های (الف و ج) اضافه شدند. به چاهک‌های باقی‌مانده (د) نیز محیط کشت باکتریایی (براث مغذی (Nutrient Broth)) اضافه شد. پس از اتمام مراحل رقت‌سازی از نانوذرات و پر کردن تمامی خانه‌های ظرف کشت (طبق پروتکل تعریفی در آزمایش)، ظرف کشت‌ها به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور ۳۷ °C قرار داده شدند. پس از اتمام انکوباسیون، جذب هر چاهک در طول موج ۵۹۵ نانومتر و با استفاده از دستگاه ELISA Reader (Awareness start fax 2100) اندازه‌گیری شد تا نهایتا درصد مهار رشد باکتری (%BGI) ((Bacterial Growth Inhibition (%)) برای هر کدام از نمونه‌ها طبق (معادله ۱) محاسبه شود:

$$(\%BGI) = [1 - \frac{جذب_{(ب)} - جذب_{(الف)}}{جذب_{(د)} - جذب_{(ج)}}] \times ۱۰۰ \quad \text{(معادله ۱)} \quad \text{درصد مهار}$$

(الف) خانه‌های حاوی سوسپانسیون نانوذرات و باکتری در محیط براث.

(ب) خانه‌های حاوی فقط سوسپانسیون نانوذرات در محیط براث (بلانک).

(ج) خانه‌های حاوی فقط سوسپانسیون باکتریایی (کنترل مثبت).

(د) خانه‌های حاوی فقط محیط کشت براث (کنترل منفی).

نتایج و بحث

بررسی واکنش احتراقی

گرمای واکنش و دمای آدیاباتیک. بر اساس نسبت‌های مولی ارائه‌شده در جدول (۲)، دو سری و در هر سری، سه گروه از نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay سنتز شدند. واکنش‌های اصلی مربوط به سنتز احتراقی هر سری از نانوکامپوزیت‌های طراحی شده و با نسبت‌های استوکیومتری مشخص، به صورت زیر است:

1) $Zn(NO_3)_2.6H_2O + 1.11C_2H_5NO_2 + (X)Clay = 2.22CO_2(g) + 8.77H_2O(g) + 1.55N_2(g) + ZnO + (X)Clay$

2) $Cu(NO_3)_2.3H_2O + 1.11C_2H_5NO_2 + (X)Clay = 2.22CO_2(g) + 5.77H_2O(g) + 1.55N_2(g) + CuO + (X)Clay$

3) $Zn(NO_3)_2.6H_2O + Cu(NO_3)_2.3H_2O + 2.22C_2H_5NO_2 + (X)Clay = 4.44CO_2(g) + 14.54H_2O(g) + 3.1N_2(g) + ZnO + CuO + (X)Clay$

در جدول (۳)، دماهای آدیاباتیک واکنش‌های سنتزشده به-طور جداگانه محاسبه شده است. با توجه به مطالعات قبلی، هرچه دمای آدیاباتیک یک سیستم بیشتر باشد، یعنی فرایند احتراقی با سرعت بیشتری انجام می‌شود و در حالت تئوری چون این دما برای سیستم بی‌دررو محاسبه می‌گردد، پس در حالت تجربی دمای واکنش‌های احتراقی و گرمازایی انجام‌شده، کمتر خواهد بود [29]. به منظور محاسبه دماهای آدیاباتیک هر کدام از فرایندهای اشاره‌شده در جدول (۳)، از نرم‌افزار HSC Chemistry 9.0 کمک گرفته شد و اطلاعات ترمودینامیکی هر کدام از واکنش‌دهنده‌ها و محصولات نیز به طور جداگانه از این نرم‌افزار و مقالات مرتبط [25,30-32]، استخراج گردید.

با مقایسه دماهای آدیاباتیک محاسبه‌شده در جدول (۳) و برای تمامی واکنش‌های احتراقی، کاملا مشخص است که بالاترین دماها مربوط به گروه اول واکنش‌ها با کمترین میزان خاک رس (۲۵٪) است. همان طور که پیشتر اشاره شد، در حالت تئوری و از آن‌جایی که این دماها برای یک سیستم آدیاباتیک ایدئال (بی-دررو) محاسبه شده‌اند، دماهای واقعی و گرمای آزادشده در واکنش‌های احتراق تجربی کمتر از این مقادیر خواهد بود و دمای آدیاباتیک بالاتر نشان‌دهنده یک فرایند احتراق سریع‌تر است. با افزایش مقدار خاک رس از ۰/۲۵ به ۰/۵ مول، کاهش قابل توجهی

در دمای آدیاباتیک رخ می‌دهد. این کاهش دما به دلیل کم شدن گرمازایی واکنش، در اثر افزایش مقدار خاک رس تا ٪۵۰ اتفاق افتاده است. علاوه بر این، هنگام مقایسه واکنش‌های تولید اکسید روی با واکنش‌های تولید اکسید مس، واضح است که واکنش‌های اکسید مس درجات بالاتری از گرمازایی و دماهای آدیاباتیک بالاتری را نشان می‌دهند. در ادامه و با بررسی دیگر آنالیزهای انجام‌شده، نشان داده خواهد شد که این تفاوت‌های دمایی ایجادشده به چه میزان بر شکل‌گیری پودرهای نانوکامپوزیتی محصول، مؤثر خواهند بود. در جدول (۳) دماهای آدیاباتیک مربوط به تمامی آزمایش‌های طراحی‌شده که توسط نرم‌افزار HSC Chemistry 9.0 محاسبه شده‌اند، آورده شده است.

تأثیر افزایش خاک رس بر معادلات ترمودینامیکی. نکته قابل توجه دیگر مربوط به چگونگی تأثیر افزایش مقادیر خاک رس بر تغییرات ترمودینامیکی واکنش و دمای آدیاباتیک مربوط به هر کدام از واکنش‌های احتراقی است. در ادامه و با توجه به مطالبی که از دیگر منابع جمع‌آوری شده است به بررسی نقش مهم تعیین متغیرهای ترمودینامیکی مؤثر در محاسبه دمای آدیاباتیک، پرداخته خواهد شد.

واکنش‌های احتراقی، فرایندهایی پیچیده هستند و ممکن است شامل مجموعه‌ای از واکنش‌های تفکیکی (Dissociation reactions) جداگانه باشند که در زمان‌های مختلف در طی فرایند احتراق رخ می‌دهند که برخی از این مراحل گرماگیرند و موجب کاهش دمای نهایی سیستم می‌شوند [32]. پدیده ذکرشده را می‌توان با معادله دمای شعله آدیاباتیک و اثر افزودن خاک رس در کاهش آن توضیح داد. دمای شعله آدیاباتیک واکنش را می‌توان از طریق حل معادله (۲) محاسبه کرد [32]:

$$\Delta H_{combustion} = \int_{T_0}^{T_{ad}} (\Sigma\ nCp)_{products}\, dT \qquad (۲)$$

در این معادله، T_{ad} برابر دمای شعله آدیاباتیک، T_0 دمای اولیه، n تعداد مول‌های محصول واکنش و C_p مقدار ظرفیت گرمایی محصولات در فشار ثابت است. با توجه به آنتالپی تشکیل و ظرفیت گرمایی، می‌توان این معادله را برای به دست آوردن دمای شعله آدیاباتیک تئوری حل کرد. با این حال، دمای شعله تجربی معمولا کمتر از مقدار تئوری است، زیرا در طی واکنش احتراقی بخشی از گرما از دست می‌رود. از آن‌جا که تغییر دما در واکنش‌های احتراقی بسیار سریع و زیاد هستند و پیش‌بینی دقیق محصولات واکنش دشوار است، محاسبه دمای شعله به طور دقیق فرایند آسانی نیست [32,33]. با حل معادله (۳) می‌توان نحوه دستیابی به دمای شعله آدیاباتیک را به صورت دقیق‌تر بیان کرد:

$$Tad = T_0 + \frac{\Delta H^0 products - \Delta H^0 reactants}{(Cp)products} \qquad (۳)$$

بر اساس این رابطه، سه پارامتر در افزایش دمای شعله آدیاباتیک مؤثر است:

افزایش آنتالپی تشکیل محصولات ($\Delta H^0 products$)، کاهش آنتالپی تشکیل واکنش‌دهنده‌ها ($\Delta H^0 reactants$) و کاهش ظرفیت حرارتی محصولات (C_P) [32]. در واقع می‌توان از طریق افزودن موادی که مقدار انرژی گرمایی محصولات را کاهش می‌دهند، آنتالپی تشکیل محصولات را کاهش داد و دمای شعله آدیاباتیک را نهایتا کمتر کرد و نانوذرات کوچک‌تری را به عنوان محصول به دست آورد.

از طرفی دیگر بر اساس داده‌های جدول (۳) مشاهده شده که هنگامی که مقدار خاک رس از ۰/۲۵ تا ۰/۵ مول افزایش می‌یابد، کاهش قابل توجهی (حدود ۱۷۰C°) در دمای آدیاباتیک تئوری مشاهده می‌شود. این کاهش تولید گرما در اثر افزایش مقدار خاک رس به وجود می‌آید و در ابتدای طراحی آزمایش نیز پیش‌بینی شده بود که با کاهش دادن گرمای بالای واکنش، اندازه ذرات کوچک‌تری حاصل شود که البته در ادامه توضیح داده خواهد شد که عامل نرخ خروج گازهای داغ احتراقی در رقابت با کاهش دمای آدیاباتیک واکنش، منجر به ریزتر شدن ذرات پودری محصول شده است.

جدول ۳ اطلاعات مربوط به واکنش‌های انجام‌شده و دماهای آدیاباتیک حاصل با کمک نرم‌افزار HSC Chemistry 9.0

آزمایشات طراحی‌شده	واکنش آزمایش	دمای آدیاباتیک (°C)
(سری اول) 1-1 (0.75ZnO/0.25Clay)	$0.75Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.83333C_2H_5NO_2 + 0.25Al_2Si_2O_5(OH)_4 = 1.6667CO_2(g) + 6.5833H_2O(g) + 1.1667N_2(g) + 0.75ZnO + 0.25Al_2Si_2O_5(OH)_4$	728.7
(سری اول) 2-1 (0.375ZnO/0.375CuO/0.25Clay)	$0.375Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.375Cu(NO_3)_2.6H_2O + 0.83334C_2H_5NO_2 + 0.25Al_2Si_2O_5(OH)_4 = 1.66666CO_2(g) + 6.5834H_2O(g) + 1.16668N_2(g) + 0.375ZnO + 0.375CuO + 0.25 Al_2Si_2O_5(OH)_4$	729.9
(سری اول) 3-1 (0.75CuO/0.25Clay)	$0.75Cu(NO_3)_2.6H_2O + 0.83333C_2H_5NO_2 + 0.25Al_2Si_2O_5(OH)_4 = 1.6667CO_2(g) + 6.5833H_2O(g) + 1.1667N_2(g) + 0.75CuO+0.25Al_2Si_2O_5(OH)_4$	731.1
(سری دوم) 1-2 (0.5ZnO/0.5Clay)	$0.5Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.55556C_2H_5NO_2 + 0.5Al_2Si_2O_5(OH)_4 = 1.1111CO_2(g) + 4.3889H_2O(g) + 0.77778N_2(g) + 0.5ZnO + 0.5\ Al_2Si_2O_5(OH)_4$	558.6
(سری دوم) 2-2 (0.25ZnO/0.25CuO/0.5Clay)	$0.25Zn(NO_3)_2.6H_2O + 0.25Cu(NO_3)_2.6H_2O + 0.55556C_2H_5NO_2 + 0.5Al_2Si_2O_5(OH)_4 = 1.1111CO_2(g) + 4.3889H_2O(g) + 0.77786N_2(g) + 0.25ZnO + 0.25CuO + 0.5\ Al_2Si_2O_5(OH)_4$	560.5
(سری دوم) 3-2 (0.5CuO/0.5Clay)	$0.5Cu(NO_3)_2.6H_2O + 0.55556C_2H_5NO_2 + 0.5Al_2Si_2O_5(OH)_4 = 1.1111CO_2(g) + 4.3889H_2O(g) + 0.77778N_2(g) + 0.5CuO + 0.5\ Al_2Si_2O_5(OH)_4$	561.5

جدول ۴ مشخصات وزنی و مولی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در دو سری سنتزشده

	مقادیر مولی واکنش‌دهنده‌ها (mol)				مقادیر وزنی واکنش‌دهنده‌ها (به یک ضریب ثابت تقسیم شده‌اند) (g)				وزن محصول نانوکامپوزیتی پس از خشک شدن (g)
ماده / نمونه	نیترات روی هگزاهیدرات	نیترات مس تری هیدرات	گلایسین	کائولن	نیترات روی هگزاهیدرات	نیترات مس تری هیدرات	گلایسین	کائولن	ZnO/CuO/Clay
(0.75ZnO/0.25Clay)	0.75	0	0.833	0.25	3.187	0	0.893	0.92	1.71
(0.375ZnO/0.375CuO/0.25Clay)	0.375	0.375	0.833	0.25	1.59	1.29	0.893	0.92	1.55
(0.75CuO/0.25Clay)	0	0.75	0.833	0.25	0	2.59	0.893	0.92	1.08
(0.5ZnO/0.5Clay)	0.5	0	0.555	0.5	2.12	0	0.59	1.84	2.10
(0.25ZnO/0.25CuO/0.5Clay)	0.25	0.25	0.555	0.5	1.062	0.86	0.59	1.84	1.97
(0.5CuO/0.5Clay)	0	0.5	0.555	0.5	0	1.73	0.59	1.84	1.92

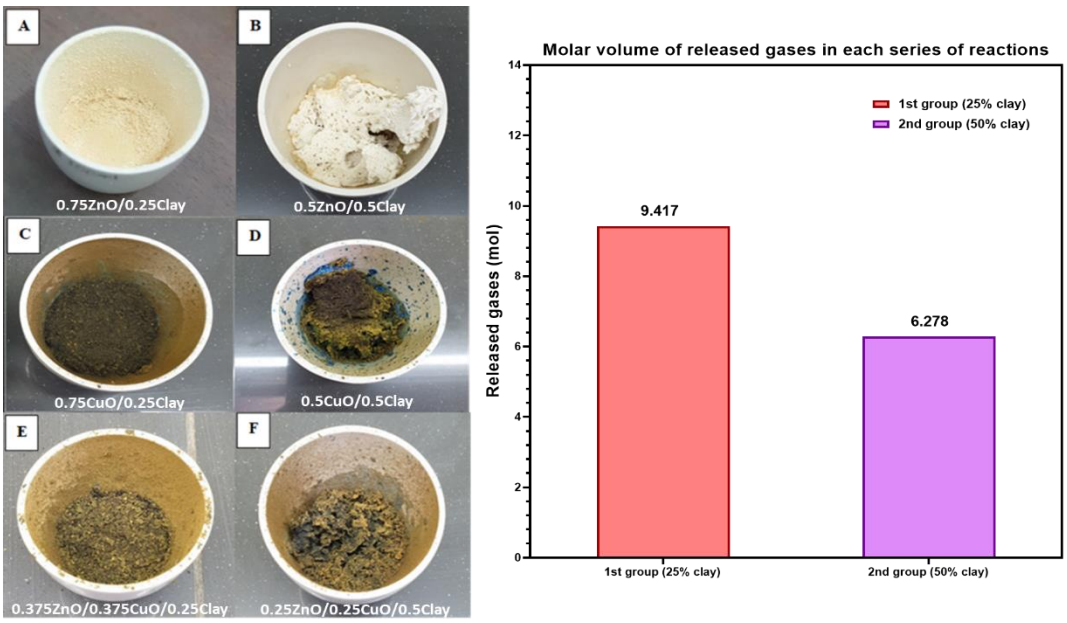
نکته قابل توجه دیگر مربوط به تأثیر سوخت انتخابی بر گرمای واکنش و دمای نهایی شعله است. تفاوت در آنتالپی تشکیل سوخت‌های مختلف، یکی از دلایل اصلی عملکرد متفاوت آن‌ها در فرایند احتراقی است، زیرا هر سوخت مقدار متفاوتی گرما در طی واکنش تولید می‌کند. در پژوهش حاضر، سوخت گلایسین به دلیل آنتالپی احتراق یا ΔHcombustion کمتر آن انتخاب شد. بر اساس گزارش Liao و همکارانش [34]، در سنتز پودرهای $Lu_3Al_5O_{12}$ دوپ‌شده با Tb، استفاده از گلایسین در مقایسه با اوره، آنتالپی احتراق پایین‌تری ایجاد کرده و در نتیجه منجر به تشکیل ذرات کوچک‌تری در محصول نیز شده بود. علاوه بر این، در حالی که پودرهای تولیدشده با گلایسین دارای اندازه کوچک‌تری بودند، پودرهای حاصل از احتراق با اوره به شدت آگلومره (توده‌ای) شده بودند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که گرمای اضافی حاصل از احتراق اوره باعث تسریع فرایند زینترینگ از طریق افزایش پدیده نفوذ می‌شود و همین موضوع برتری استفاده از سوخت گلایسین را نشان می‌دهد [34].

تأثیر کاهش دمای آدیاباتیک بر کامل شدن واکنش‌ها. پس از خشک شدن در آون ۷۵ C^o، نمونه‌های نانوکامپوزیتی سنتزشده جمع‌آوری شدند و بعد از اتمام هر مرحله، وزن پودرهای نانوکامپوزیتی تولیدشده اندازه‌گیری گردید. مقادیر مولی و وزنی هر کدام از واکنش‌دهنده‌ها و وزن نهایی محصولات در جدول (۴) ارائه شده‌اند. با توجه به وزن محصولات خشک‌شده به دست آمده در هر دو گروه، واضح است که مقدار کمتر خاک رس در

گروه اول، منجر به کاهش وزن محصولات شده است. این کاهش به حجم بالاتر گازهای آزادشده در طول احتراق گروه اول نسبت داده می‌شود که منجر به پراکندگی بیشتر نانوپودرهای محصول تولیدی شده است.

حجم استوکیومتری گازهای آزادشده در احتراق. یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های سنتز احتراقی، حجم گازهای آزاد شده است. در واقع حجم بالاتر گازهای آزادشده علاوه بر پراکندگی بیشتر نانوذرات تولیدشده منجر به افزایش تخلخل و مساحت سطح ویژه محصول نانوکامپوزیتی می‌شود. علاوه بر این‌ها، حجم گازهای آزادشده بر دمای نهایی محصول پس از احتراق نیز تأثیرگذار است، به طوری که افزایش حجم گازهای آزاد شده باعث کاهش سریع‌تر دمای سیستم می‌شود و در نتیجه از رشد بیش از حد ذرات و آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند [35]. حجم مولی پیش‌بینی‌شده برای گازهای آزادشده در هر گروه از نانوکامپوزیت‌های سنتزشده در نمودار شکل (۱) که بر اساس واکنش‌های درج‌شده در جدول (۳) محاسبه شده‌اند، نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، کاهش درصد خاک رس از ٪۵۰ به ٪۲۵ باعث افزایش حجم گازهای آزادشده از ۶/۲۷۸ به ۹/۴۱۶ مول در طی فرایندهای سنتز احتراقی شده است. شکل (۱-A-F) تصاویر پودرهای متخلخل نانوکامپوزیتی سنتزشده را بلافاصله پس از تکمیل فرایند احتراق (اتمام شعله و آزادسازی گاز و دود) و قبل از نرم‌سابی محصول، نشان می‌دهند.

مقایسه این دو گروه، همان طور که در شکل (۱-A-F) نشان داده شده است، بیانگر آن است که حجم بیشتر گازهای آزادشده، به ویژه در گروه اول، منجر به تشکیل نانو پودرهای اسفنجی و با تخلخل بیشتری شده است. برای تأیید این موضوع از آنالیز BET نیز کمک گرفته شد که در ادامه نتایج آن آورده شده است. نتایج آنالیز BET نیز این موضوع را تأیید کرد، به طوری که افزایش حجم و سرعت آزادسازی گاز در نمونه‌های گروه اول یعنی شکل‌های (۱- A, C, E)، باعث افزایش حجم تخلخل اما کاهش اندازه متوسط حفره‌ها شده است که در ادامه با نتایج BET تأیید می‌شود. در مقابل، در گروه دوم، کاهش حجم و سرعت آزادسازی گازهای داغ احتراقی، موجب افت تدریجی دمای آدیاباتیک احتراق، یعنی در نمونه‌های نشان داده‌شده در تصاویر (۱-B, D, F) گردیده که منجر به تشکیل حفرات کمتر اما بزرگ‌تر و در نهایت کاهش حجم کلی تخلخل نمونه‌های گروه دوم با ٪۵۰ خاک رس شده است که با یافته‌های Moqaddam و همکارانش [36] برای سنتز احتراقی نمونه‌های α-MnO_2 نیز همخوانی دارد. در مطالعه دیگری Novitskaya و همکارانش [32] نیز اشاره کرده بودند که آزادسازی گرمای واکنش (که دمای احتراق آدیاباتیک را افزایش می‌دهد) و همچنین میزان خروج گازهای داغ احتراقی، دو عامل رقابتی در تعیین ساختار نهایی پودرهای سنتزشده از سنتز احتراقی هستند.



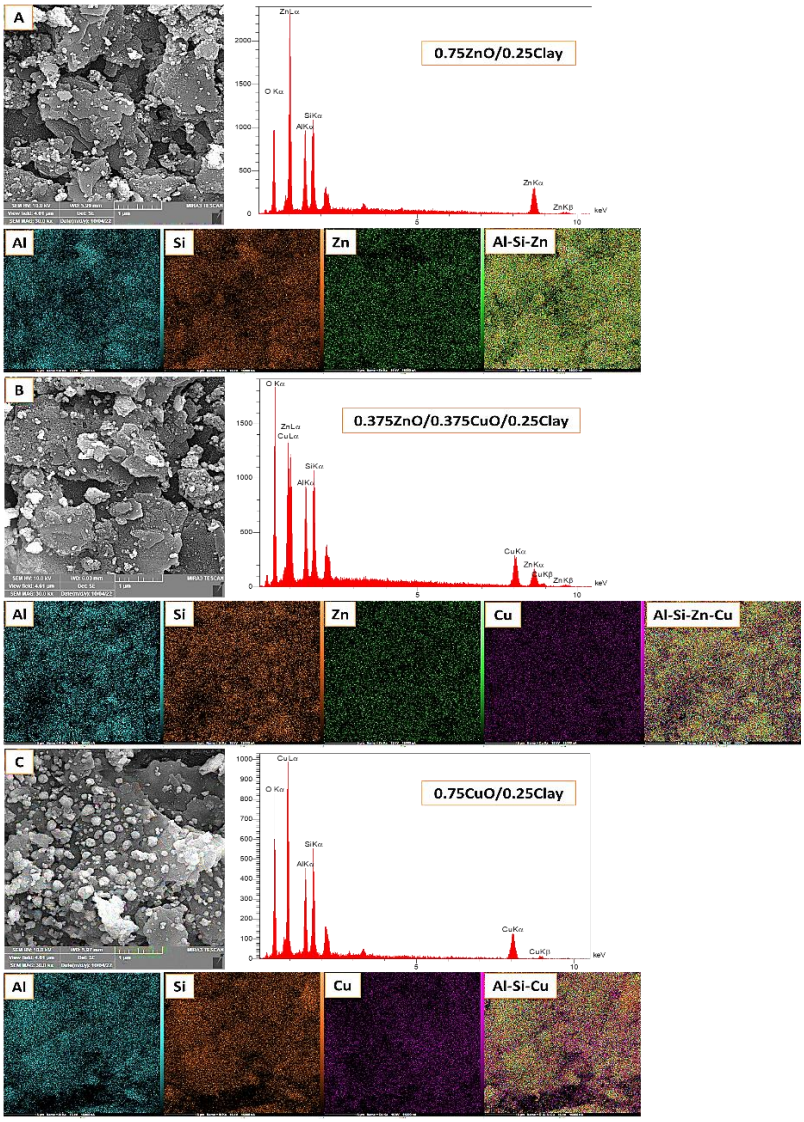
شکل ۱ تصاویر نمودار مقادیر حجم مولی گازهای آزادشده در هر دو سری از واکنش‌ها همراه با تصاویر محصولات سنتزشده بلافاصله پس از اتمام فرایند احتراق و خروج گازها (A-F)

بررسی ساختار فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها

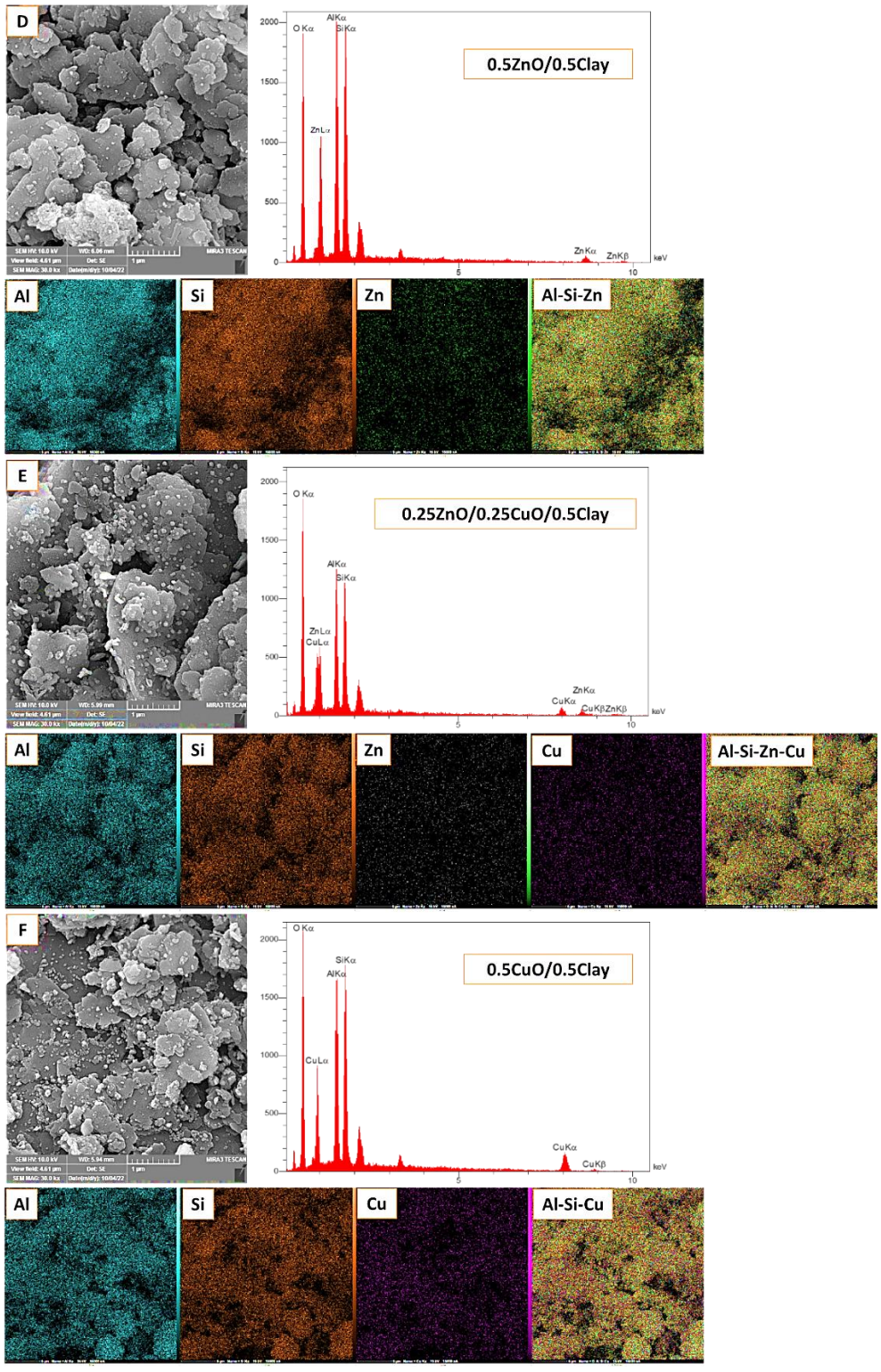
بررسی مورفولوژی، ریزساختار و ترکیب شیمیایی با آنالیزهای FE-SEM و EDS-MAP. تصاویر میکروسکوپی به دست آمده با تصویربرداری FE-SEM، برای بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های سنتزشده استفاده شد. تصاویر FE-SEM در شکل‌های (۲-A-C) و (۳-D-F) ساختار لایه‌ای مشخص کائولن را نشان می‌دهند، که در آن نانوذرات کروی اکسید فلزی هم بر روی سطح و هم در فواصل بین‌لایه‌ای توزیع شده‌اند و در نهایت یک نانوکامپوزیت با پیوند ناهمگون یکپارچه را تشکیل داده‌اند.

ترکیب عنصری تأییدکننده شکل‌گیری فازهای ZnO و CuO در نانوکامپوزیت‌های سنتزشده بر اساس تصاویر FE-SEM و تحلیل EDS و نگاشت عنصری در تصاویر و نمودارهای شکل‌های (۲-A-C) و (۳-D-F) ارائه شده است. طیف‌های EDS، نقشه‌های توزیع عناصر یا نگاشت عنصری و همچنین میکروگراف‌های FE-SEM حضور عناصر Al، Si، Cu و Zn را تأیید می‌کنند که بیانگر تشکیل موفق ساختارهای با پیوند ناهمگون [37] و با نسبت‌های پیش‌بینی‌شده برای نانوکامپوزیت‌های ZnO/Clay، ZnO/CuO/Clay و CuO/Clay است.

مورفولوژی خاص مربوط به محصول تولیدی در فرایندهای سنتز احتراقی در محلول، به مکانیسم شکل‌گیری ساختار نیز وابسته است. میزان گازهای آزادشده یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر اندازه و ترکیب فازی محصول نهایی است. در واقع رهاسازی میزان زیادی محتوای گازی می‌تواند ذرات ریزتری را ایجاد کند که به دلیل سرعت سرد کردن سریع‌تر محصول جامد و جداسازی اجباری ذرات از هم است که نهایتا از ریزتر شدن ذرات و درشت‌تر شدن آن‌ها جلوگیری خواهد کرد [38].



شکل ۲ ارائه تصاویر FE-SEM، نتایج EDS و نگاشت عنصری مربوط به نانوکامپوزیت‌های گروه اول با ٪۲۵ خاک رس



شکل ۳ ارائه تصاویر FE-SEM، نتایج EDS و نگاشت عنصری مربوط به نانوکامپوزیت‌های گروه دوم با ٪۵۰ خاک رس

بررسی پارامترهای حاصل از آنالیز BET. از آنجا که در این پژوهش از روش سنتز احتراقی در محلول بهره گرفته شد، انتظار می‌رفت که حجم بیشتر گازهای آزادشده منجر به ایجاد تخلخل بالاتر در نانوکامپوزیت‌ها شود، روندی که نتایج حاصل از آنالیز BET نیز آن را تأیید کرد. آنالیز BET به منظور مقایسه میزان تخلخل نانوکامپوزیت‌های سنتزشده در هر دو گروه انجام شد. حجم تجمعی حفرات حاصل از جذب BJH (Barrett-Joyner-Halenda) برای گروه اول (۰/۲۵ مول رس) به ترتیب برابر با

۰/۱۲۷، ۰/۱۳۱ و ۰/۱۶۰ سانتی‌متر مکعب بر گرم برای نانوکامپوزیت‌های0.375ZnO/0.375CuO/0.25Clay، 0.75ZnO/0.25Clay و 0.75CuO/0.25Clay بود، در حالی که مقادیر متناظر برای گروه دوم (۰/۵ مول رس) به ترتیب ۰/۱۰۲، ۰/۱۱۳ و ۰/۱۲۰ سانتی‌متر مکعب بر گرم برای نانوکامپوزیت‌های 0.5ZnO/0.5Clay، 0.25ZnO/0.25CuO/0.5Clay و 0.5CuO/0.5Clay به دست آمد.

مقایسه این دو گروه، همان گونه که در تصاویر شکل (A-F-۱) نشان داده شده بود، بیانگر آن است که حجم بیشتر گازهای آزادشده، به ویژه در گروه اول، تشکیل نانوپودرهایی با ساختار اسفنجی‌تر و تخلخل بالاتر را تسهیل کرده است. نتایج آنالیز BET تأیید می‌کند که حجم بیشتر گاز و نرخ آزادسازی سریع‌تر آن در نمونه‌های گروه اول منجر به افزایش حجم تجمعی حفرات شده است، هرچند که اندازه حفرات کوچک‌تر بوده است. در مقابل، حجم کمتر گاز و نرخ آزادسازی آهسته‌تر در گروه دوم باعث کاهش تدریجی دمای احتراقی آدیاباتیک، به ویژه در نمونه‌های نشان داده‌شده در شکل‌های (B, D, F-۱) شده است که این امر به تشکیل تعداد کمتری حفره با اندازه بزرگ‌تر و در نتیجه کاهش حجم کلی تخلخل انجامیده است.

نتایج آنالیز BET در جدول (۵) خلاصه شده‌اند. قطر متوسط حفرات نانوکامپوزیت‌های سنتزشده (۳ ـ ۵ نانومتر) بود که این بازه ماهیت تخلخل‌های مزو (Mesopore)ی آن‌ها را تأیید می‌کند. علاوه بر این، سطح ویژه تمامی نمونه‌های سنتزشده به روش احتراقی در محلول از سطح ویژه کائولن خام بیشتر بود که نشان می‌دهد فرایند سنتز و افزودن نانوذرات ZnO و CuO به طور مؤثری سطوح قابل دسترس را افزایش داده است. این بهبود ناشی از کاهش اندازه ذرات، افزایش تخلخل، پراکندگی یکنواخت نانوذرات اکسیدی و لایه لایه شدن جزئی (partial exfoliation) کائولن بوده است که در مجموع ماهیت تخلخل‌های مزوی بالاتری را ایجاد کرده است. این ویژگی‌ها، همراه با ساختار متخلخل و سطح ویژه بالای نانوکامپوزیت‌ها، به ویژه در نمونه‌های حاوی ۰/۲۵ مول رس، آن‌ها را به گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای دارورسانی و حوزه‌های پزشکی تبدیل می‌کند [39].

علاوه بر این، مقایسه نتایج BET ارائه‌شده در جدول (۵) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های سنتزشده سطح ویژه بسیار بالاتری نسبت به نانوکامپوزیت CuO/kaolin تولیدشده به روش رسوب‌دهی تر را دارا هستند [40]. نتایج BET حاصل از این مطالعه که توسط Asmare و همکارانش [40] انجام شده بود، نشان می‌دهد که افزودن CuO به کائولن منجر به تولید حجم بالای حفرات و به میزان ۰/۱۹۸ cm^3/g شده است ولی میزان سطح ویژه BET حاصل برای این کامپوزیت مقدار ۴۶/۸ m^2/g بوده که به نسبت مقادیر به دست آمده برای نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay سنتزشده در پژوهش حاضر مقدار بسیار کمتری است.

لازم به ذکر است که تعیین دقیق اندازه کریستالیت و شناسایی فازهای تشکیل‌شده از طریق داده‌های XRD امکان‌پذیر است، در حالی که اندازه ذرات گزارش‌شده بر اساس آنالیز BET به صورت غیر مستقیم محاسبه شده‌اند.

جدول ۵ پارامترهای ساختاری و مرتبط با تخلخل نمونه‌های نانوکامپوزیتی ZnO/CuO/Clay

نمونه	اندازه ذره (nm)	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفره تجمعی جذبی (BJH adsorption cumulative pore BJH(volume (cm^3/g)	قطر متوسط حفره جذبی (Adsorption average pore (diameter (nm)	مرجع
0.75ZnO/0.25Clay	45.5	164.8	0.127	3.1	
0.375ZnO/0.375CuO/0.25Clay	61.3	122.3	0.131	4.2	پژوهش حاضر
0.75CuO/0.25Clay	68.6	109.4	0.160	4.2	
0.5ZnO/0.5Clay	69.7	107.7	0.102	4.7	
0.25ZnO/0.25CuO/0.5Clay	65.8	114.1	0.113	5.0	
0.5CuO/0.5Clay	70.8	105.9	0.120	4.9	
CuO/Kaolin		46.8	0.198	4.76	[40]

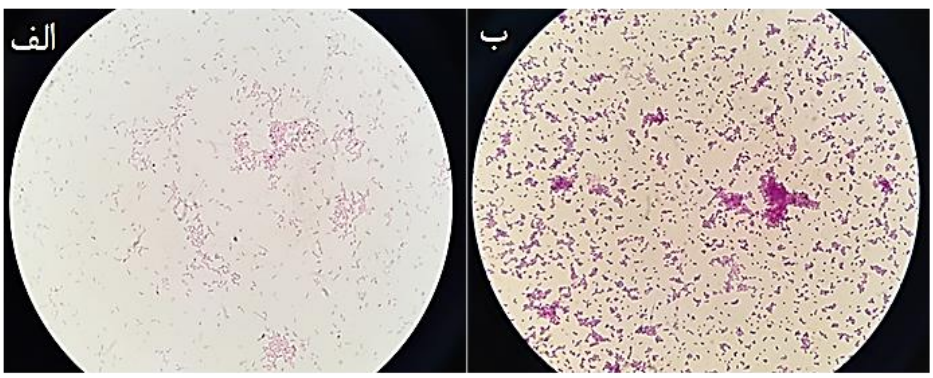
نتایج آزمون ضد باکتریایی به روش تهیه سری رقت در ظرف کشت ۹۶ تایی

برای شروع، هر باکتری به مدت ۲۴ ساعت در یک محیط مغذی کشت داده شد. فعالیت ضد باکتریایی نانوذرات سنتزشده از طریق رقیق‌سازی سریالی در ظروف کشت ۹۶ خانه، مطابق با دستورالعمل‌های مؤسسه استانداردهای بالینی و آزمایشگاهی (CLSI) ارزیابی گردید.

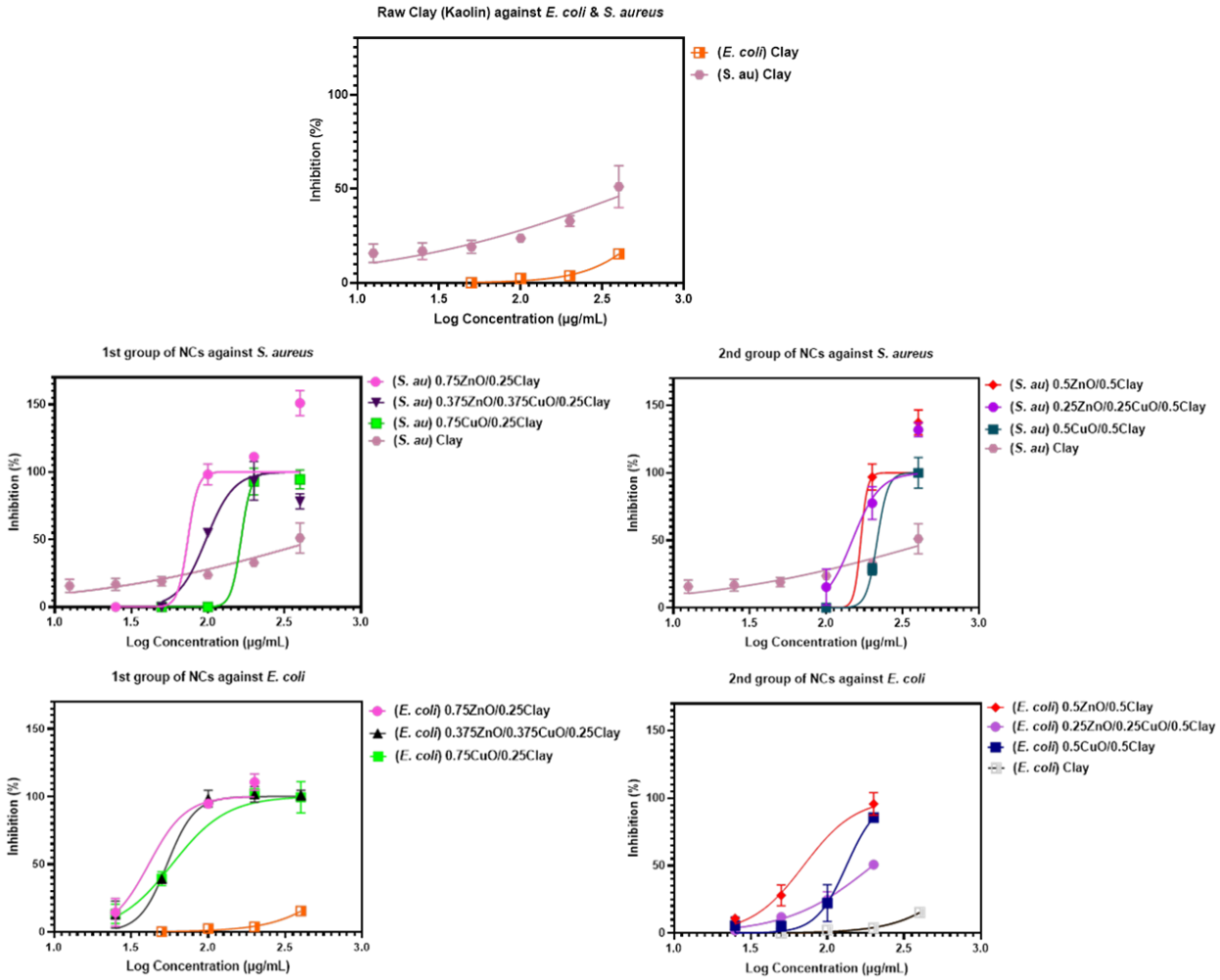
بعد از اطمینان پیدا کردن از خلوص هر کدام از باکتری‌ها، می‌توان آن‌ها را به صورت جداگانه به مدت ۲۴ ساعت کشت داد. پس از اتمام مرحله کشت سلول‌های باکتریایی باید به اندازه استاندارد نیم مک فارلند که معادل $۱/۵\times۱۰^{۸}$ CFU/mL باکتری است، رقیق شوند و بعد از رقیق‌سازی در آزمون بررسی خواص ضدباکتریایی از طریق روش رقیق‌سازی براث در ظروف کشت ۹۶ خانه، استفاده شدند.

در ادامه، شکل (۴)، نمودارهای درصد مهار باکتری‌های E. coli و S. aureus را برای هر شش نمونه نانوکامپوزیتی تولیدشده در دو سری متفاوت از غلظت خاک رس (۰/۲۵ و ۰/۵) در مقایسه با رفتار مهاری خاک رس، نشان می‌دهند. همچنین این نمودارها به مقایسه نمودارهای مربوط به درصد مهار خاک رس به تنهایی در برابر رشد باکتری‌های E. coli و S. aureus پرداخته است. درصد مهار در این نمونه‌ها با کمک معادله (۱) محاسبه شده است. این داده‌ها نشان می‌دهند که خاک رس خام نسبت به نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay فعالیت ضد باکتریایی ضعیف‌تری را در برابر عوامل باکتریایی E. coli و S. aureus از خود نشان می‌دهد. در مقابل، نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay که از طریق سنتز احتراقی در محلول تولید شده‌اند، اثرات ضد باکتریایی قابل توجهی را از خود نشان دادند. با دقت بیشتر در مقایسه نمودارهای درصد مهار برحسب لگاریتم غلظت نانوذرات سنتزشده برای هر دو باکتری E. coli و S. aureus نمونه‌های 0.75ZnO/0.25Clay و 0.75CuO/0.25Clay بالاترین درصدهای مهار را داشته‌اند و پس از آن‌ها بالاترین مقدار بازدارندگی مربوط به نمونه 0.5ZnO/0.5Clay است. به طور کلی، نمونه‌های نانوکامپوزیتی گروه اول (با مقدار مولی خاک رس ۰/۲۵) حتی در غلظت‌های پایین‌تر هم توانستند عملکرد خوبی در مهار رشد هر دو نوع باکتری را از خود نشان دهند که با توجه به نتایج BET می‌توان این گونه بیان کرد که به دلیل اندازه ذرات ریزتر، سطح ویژه بالاتر و تخلخل بیشتر این نمونه‌ها بوده که فعالیت ضد باکتریایی بهتری را نشان داده‌اند.

Reyes-Torres و همکارانش [41] که نانوذرات ZnO و CuO را با روش سنتز سبز تولید کرده بودند، برای مقایسه تفاوت خواص ضد باکتریایی این نانوذرات این گونه ذکر کردند که اندازه نانوذرات می‌تواند بر میزان کارایی ضد باکتریایی آن‌ها تأثیرگذار باشد به گونه‌ای که نانوذرات کوچک‌تر به طور کلی خواص ضد میکروبی بهتری از خود نشان می‌دهند، هر چند که در مطالعه‌شان به این نکته نیز اشاره کردند که تجمع و توده‌ای شدن نانوذرات در محیط‌های مغذی (مثل محیط کشت باکتری) ممکن است اتفاق بیفتد که منجر به افزایش اندازه نانوذرات و کاهش کارایی ضد باکتریایی آن‌ها می‌شود [41]. در واقع به نظر می‌رسد که نانوذرات کوچک‌تر به دلیل تعامل سطحی بیشتر و توانایی نفوذ آسان‌تر به درون غشای سلول‌های باکتریایی، مؤثرتر عمل می‌کنند [42]. با توجه به این نکات و اندازه ذرات ریز فازهای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت‌های سنتزشده در پژوهش حاضر (۴۵– ۷۰ nm)، که در بخش قبل اشاره شده بود، می‌توان به یکی از دلایل مهم تأثیرگذار بر خواص ضد باکتریایی این نانوکامپوزیت‌ها اشاره کرد.



شکل ۳ تصاویر گرفته‌شده توسط میکروسکوپ نوری در بزرگ‌نمایی ۴۰۰ از باکتری‌های الف) E. coli و ب) S. aureus پس از بررسی خلوص و به منظور استفاده در آزمون بررسی خواص ضد باکتریایی



شکل ۴ مقایسه نمودارهای درصد مهار برحسب لگاریتم غلظت نانوذرات برای هر دو سری اول و دوم نانوکامپوزیت‌های سنتزشده به علاوه کائولن خالص بر درصد مهار رشد باکتری E. coli و S. aureus

یکی از نکات قابل توجه در نتایج به دست آمده از بررسی خواص ضد باکتریایی نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay سنتزشده در پژوهش حاضر، مربوط به عملکرد ضد باکتریایی بهتر نمونه‌های سری اول با (۰/۲۵ مول خاک رس) بود که نشان می‌داد احتمالا ایجاد توده‌ای شدن در نانوذرات درشت‌تر سری دوم، منجر به کاهش مساحت سطحی لازم برای برهم‌کنش بین سلول‌های باکتریایی با نانوذرات کامپوزیتی شده و در نتیجه بیواکتیویته لازم بین نانوذرات و باکتری را کاهش داده است [43,44] و این افزایش توده‌ای شدن باعث کاهش عملکرد ضد باکتریایی نمونه‌های سری دوم به نسبت سری اول، شده است.

نهایتا نمونه 0.75ZnO/0.25Clay بالاترین بازده ضد باکتریایی را در برابر هر دو سویه باکتری از خود نشان داد. این کارایی بالا را می‌توان به سطح ویژه بسیار زیاد (۱۶۴/۸ m^2/g) و اندازه ذرات ریزتر آن (۴۵ nm) نسبت داد که احتمال تماس میان مکان‌های فعال و سلول‌های باکتریایی را افزایش می‌دهد و در نهایت موجب مرگ سلولی می‌شود [45].

بررسی مکانیسم عملکرد ضد باکتریایی نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay

بر اساس تحلیل‌های مکانیزمی، عملکرد ضد باکتریایی نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay ناشی از همزمانی چند مسیر فیزیکی و شیمیایی هم‌افزا است. تماس مستقیم نانوکامپوزیت با غشای باکتریایی منجر به نفوذ نانوذرات ZnO و CuO و همچنین نانوورقه‌های خاک رس به درون ساختار غشاشده و با ایجاد پارگی‌های مکانیکی، تشکیل حفره و فروپاشی یکپارچگی دیواره سلولی، نشت محتویات سیتوپلاسمی و مرگ سلولی را رقم

می‌زند. نانوورقه‌های لایه‌ای خاک رس با عملکردی شبیه تیغه‌های فیزیکی، تخریب مکانیکی غشا را تشدید می‌کند و همزمان، حضور نانوذرات اکسیدی در میان این لایه‌ها موجب افزایش برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی با سطح منفی غشای باکتری می‌شود. علاوه بر این، تولید گونه‌های فعال اکسیژنی (ROS)توسط ZnO و CuO باعث القای تنش اکسیداتیو شدید و آسیب به DNA، پروتئین‌ها و لیپیدهای غشایی می‌شود [46,47]، در حالی که رهایش یون‌های Zn^{2+} و به ویژه Cu^{2+} با اختلال در فعالیت‌های آنزیمی و متابولیسم سلولی، نقش مؤثری در تخریب شیمیایی غشا ایفا می‌کند [48,49]. این اثرات در نمونه‌های دارای ٪۲۵ خاک رس به دلیل اندازه ذرات کوچک‌تر، سطح ویژه بالاتر، پراکندگی مناسب‌تر و تجمع کمتر، تقویت می‌شود و در نهایت منجر به نابودی سریع‌تر و گسترده‌تر باکتری‌های گرم‌منفی و گرم‌مثبت، به ویژه در مراحل فعال تقسیم سلولی، می‌شود.

نتیجه‌گیری

در مجموع، نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی ZnO/CuO/Clay سنتزشده به روش احتراقی در محلول، به واسطه طراحی ساختاری هدفمند و ایجاد برهم‌کنش هم‌افزایی میان فازهای اکسیدفلزی و زمینه کائولن، از عملکرد زیستی بسیار مطلوبی برخوردار هستند. حضور خاک رس کائولن نقش کلیدی در کنترل دمای احتراق، مهار رشد نانوذرات، کاهش تجمع نانوذرات، افزایش سطح ویژه و ایجاد ساختارهای مزوحفره‌ای پایدار ایفا کرد که این عوامل به طور مستقیم موجب بهبود فعالیت ضدباکتریایی شدند. توزیع یکنواخت نانوذرات ZnOو CuO بر سطح و میان‌لایه‌های کائولن، مساحت سطح بالا و تخلخل مناسب، به ویژه در نمونه‌های حاوی ٪۲۵ خاک رس، منجر به افزایش تماس مؤثر با باکتری‌ها، تسهیل تولید گونه‌های فعال اکسیژنی و رهایش یون‌های فلزی گردید و در نهایت تخریب غشای سلولی و مرگ باکتری‌های E. coli و S. aureus را حتی در غلظت‌های پایین رقم زد. در مقابل، افزایش بیش از حد خاک رس سبب تشدید تجمع و کاهش دسترسی زیستی شد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO/Clay با ترکیب بهینه و درصد کنترل‌شده خاک رس، به عنوان سامانه‌هایی چندمنظوره و کارآمد، پتانسیل بالایی برای توسعه مواد ضد باکتریایی نوین و کاربردهای زیست‌پزشکی در مواجهه با چالش روبه‌رشد مقاومت دارویی دارند.

سپاسگزاری

مراجع

[1] C. Ashajyothi, K. H. Harish, N. Dubey, and R. K. Chandrakanth, "Antibiofilm activity of biogenic copper and zinc oxide nanoparticles-antimicrobials collegiate against multiple drug resistant bacteria: a nanoscale approach," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 329-341, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s40097-016-0205-2

[2] P. P. Mahamuni-Badiger, P. M. Patil, M. V. Badiger, P. R. Patel, B. S. Thorat-Gadgil, A. Pandit, and R. A. Bohara, "Biofilm formation to inhibition: Role of zinc oxide-based nanoparticles," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 108, p. 110319, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110319

[3] A. M. Negrescu, M. S. Killian, S. N. Raghu, P. Schmuki, A. Mazare, and A. Cimpean, "Metal oxide nanoparticles: review of synthesis, characterization and biological effects," *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 13, no. 4, p. 274, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/jfb13040274

[4] O. O. Adeniji, M. O. Ojemaye, and A. I. Okoh, "Antibacterial activity of metallic nanoparticles against multidrug-resistant pathogens isolated from environmental samples: nanoparticles/antibiotic combination therapy and cytotoxicity study," *ACS Applied Bio Materials*, vol. 5, no. 10, pp. 4814-4826, 2022. [Online].

Available: https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00527

[5] S. Stankic, S. Suman, F. Haque, and J. Vidic, "Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 14, no. 1, p. 73, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1186/s12951-016-0225-6

[6] N. Esfandiari, S. Khosrovan, and M. Mirjalili, "A study on disinfection and adhesion behaviour between bacteria and photocatalytic nanostructures by extended DLVO," *Environmental Technology*, vol. 45, no. 28, pp. 6106-6120, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2325381

[7] R. Kumar, K. Kumar, and N. Thakur, "Biosynthesis of CuO/Cu2O-ZnO nanocomposites via Commelina benghalensis leaf extract and their antibacterial, photocatalytic and antioxidant assessment," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 157, p. 111400, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111400

[8] S. Karrari, H. Mohammadzadeh, and R. Jafari, "Characterization of ZnO-CuO and ZnO-CuO-NiO nanocomposites prepared by co-precipitation and antibacterial properties," *Applied Physics A*, vol. 131, no. 2, p. 147, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s00339-025-08273-9

[9] S. N. Aziz, A. M. Abdulwahab, T. S. Aldeen, and D. M. A. Alqabili, "Synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial and antifungal activities of CuO-ZnO-Co3O4 nanocomposites," *Heliyon*, vol. 10, no. 18, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37802

[10] R. Kumar, K. Kumar, S. Sharma, N. Thakur, and N. Thakur, "Multifunctional properties of microwave assisted CuO/Cu2O-ZnO mixed metal oxide nanocomposites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 16, p. 1255, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10854-023-10693-3

[11] A. A. Ali, E. A. El Fadaly, and N. M. Deraz, "Auto-combustion fabrication, structural, morphological and photocatalytic activity of CuO/ZnO/MgO nanocomposites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 270, p. 124762, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124762

[12] S. Sharma, K. Kumar, N. Thakur, S. Chauhan, and M. S. Chauhan, "Eco-friendly Ocimum tenuiflorum green route synthesis of CuO nanoparticles: Characterizations on photocatalytic and antibacterial activities," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105395, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105395

[13] T. T. T. Nguyen, Y. N. N. Nguyen, X. T. Tran, T. T. T. Nguyen, and T. Van Tran, "Green synthesis of CuO, ZnO and CuO/ZnO nanoparticles using Annona glabra leaf extract for antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 5, p. 111003, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111003

[14] S. S. Sana, D. V. Kumbhakar, A. Pasha, S. C. Pawar, A. N. Grace, R. P. Singh, et al., "Crotalaria verrucosa leaf extract mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles: assessment of antimicrobial and anticancer activity," *Molecules*, vol. 25, no. 21, p. 4896, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/molecules25214896

[15] R. Kaur, M. Suresh, J. López-Vidrier, S. Gutsch, C. Weiss, M. Prescher, et al., "In situ approach to fabricate heterojunction p–n CuO–ZnO nanostructures for efficient photocatalytic reactions," *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 45, pp. 19742-19752, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D0NJ03770B

[16] B. A. Kerayu, H. Alemu, G. Fikadu, A. Keneni, and T. Alemu, "The Effect of CuO Nanoparticle Variation on the Green Synthesized ZnO/CuO Nanocomposites for Antibacterial Activities," *East African Journal of Biophysical*

and Computational Sciences, vol. 6, no. 1, pp. 33-45, 2025. [Online]. Available: https://journals.hu.edu.et/hu-journals/index.php/eajbcs/article/view/1069

[17] A. H. Zyoud, A. Zubi, S. H. Zyoud, M. H. Hilal, S. Zyoud, N. Qamhieh, et al., "Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: Zero-point charge and pH effects," *Applied Clay Science*, vol. 182, p. 105294, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105294

[18] O. Kabadayi, E. Altintig, and G. Ballai, "Zeolite supported zinc oxide nanoparticles composite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for methylene blue dye degradation," *Desalination and Water Treatment*, vol. 319, p. 100433, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100433

[19] I. Ahmed and U. Javed, "Innovative PVA-kaolin-thyme composite: synthesis, hemostatic efficiency, and antimicrobial properties," *Polymer Bulletin*, pp. 1-20, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s00289-025-05841-0

[20] M. Qu, M. Yu, T. Liao, and H. Yang, "Kaolinite-mediated synthesis of ultra-small silver nanoparticles with high antimicrobial activity," *Chemical Communications*, vol. 60, no. 54, pp. 6917-6920, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D4CC01650E

[21] H. Xing, X. Liu, S. Zhang, M. Wang, L. Yang, and W. Wang, "Superabsorbent composites based on layered clays and mica: Synthesis, performance modulation and future challenges," *Materials Today Sustainability*, p. 101178, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2025.101178

[22] A. E. Segneanu, I. A. Bradu, G. Vlase, T. Vlase, C. Bejenaru, L. E. Bejenaru, et al., "Design and Evaluation of a Zingiber officinale–Kaolinite–Maltodextrin Delivery System: Antioxidant, Antimicrobial, and Cytotoxic Activity Assessment," *Pharmaceutics*, vol. 17, no. 6, p. 751, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/pharmaceutics17060751

[23] C. R. S. de Oliveira, J. Mulinari, M. A. Batistella, A. A. U. de Souza, and S. M. D. A. G. Ulson, "Antimicrobial effect of cotton fabric functionalized with a kaolinite-titania nano-hybrid composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 295, p. 127078, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127078

[24] H. V. Vasei, S. M. Masoudpanah, M. Adeli, and M. R. Aboutalebi, "Solution combustion synthesis of ZnO powders using various surfactants as fuel," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 89, no. 2, pp. 586-593, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10971-018-4900-y

[25] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M. A. Rafiq, and X. Zhang, "Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts," *Nanoscale*, vol. 14, no. 33, pp. 11806-11868, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D2NR02714C

[26] Z. Yin, S. Li, X. Li, W. Shi, W. Liu, Z. Gao, et al., "A review on the synthesis of metal oxide nanomaterials by microwave induced solution combustion," *RSC Advances*, vol. 13, no. 5, pp. 3265-3277, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D2RA07936D

[27] S. Khosrovan, J. Vahdati Khaki, M. Mirjalili, M. M. Matin, and N. Esfandiari, "Synergistic Mechanisms Underlying Optical, Antimicrobial, Anticancer, and Antioxidant Activities of Multifunctional Bioactive ZnO/CuO/Clay Nanocomposites," *ACS Applied Bio Materials*, vol. 8, no. 12, pp. 11190-11205, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsabm.5c01884

[28] S. F. Khyrun, A. J. Christy, R. Usha, L. C. Nehru, and S. Suresh, "Novel solution combustion synthesis of CeO2/CuO

nanocomposite for photocatalytic and biological applications," *Optical Materials*, vol. 139, p. 113756, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113756

[29] E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, and R. Branquinho, "Solution combustion synthesis: towards a sustainable approach for metal oxides," *Chemistry–A European Journal*, vol. 26, no. 42, pp. 9099-9125, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/chem.202000678

[30] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski, *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement*. Springer Science & Business Media, 2013. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-662-02293-1

[31] A. S. Mukasyan, P. Epstein, and P. Dinka, "Solution combustion synthesis of nanomaterials," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 2, pp. 1789-1795, 2007. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052

[32] E. Novitskaya, J. P. Kelly, S. Bhaduri, and O. A. Graeve, "A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics," *International Materials Reviews*, vol. 66, no. 3, pp. 188-214, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1765603

[33] R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, and A. K. Tyagi, "Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion," *Materials Research Bulletin*, vol. 36, no. 15, pp. 2711-2721, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00762-0

[34] Y. Liao, D. Jiang, T. Feng, and J. Shi, "Fabrication, structural, and spectroscopic investigation of Tb-doped Lu3Al5O12 phosphor," *Journal of Materials Research*, vol. 20, no. 11, pp. 2934-2939, 2005. [Online]. Available: https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0386

[35] A. V. Kosenko and G. A. Emel'Chenko, "Equilibrium phase relationships in the system Cu-O under high oxygen pressure," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 22, no. 1, pp. 12-19, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11669-001-0050-x

[36] M. M. Moqaddam, M. Mirjalili, J. V. Khaki, and S. M. Beidokhti, "A new approach in the one-step synthesis of α-MnO2 via a modified solution combustion procedure," *Nanoscale Advances*, vol. 4, no. 18, pp. 3909-3918, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D2NA00257D

[37] B. Uma, K. S. Anantharaju, L. Renuka, H. Nagabhushana, S. Malini, S. S. More, et al., "Controlled synthesis of (CuO-Cu2O) Cu/ZnO multi oxide nanocomposites by facile combustion route: a potential photocatalytic, antimicrobial and anticancer activity," *Ceramics International*, vol. 47, no. 10, pp. 14829-14844, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.223

[38] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and K. V. Manukyan, "Solution combustion synthesis of nanoscale materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 23, pp. 14493-14586, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279

[39] A. Wawrzyńczak, I. Nowak, N. Woźniak, J. Chudzińska, and A. Feliczak-Guzik, "Synthesis and characterization of hierarchical zeolites modified with polysaccharides and its potential role as a platform for drug delivery," *Pharmaceutics*, vol. 15, no. 2, p. 535, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020535

[40] Z. G. Asmare, B. A. Aragaw, and M. Atlabachew, "Facile Synthesis of Natural Kaolin-Based CuO Catalyst: An Efficient Heterogeneous Catalyst for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol," *ACS Omega*, vol. 9, no. 49, pp.

48014-48031, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04029

[41] M. A. Reyes-Torres, E. Mendoza-Mendoza, Á. M. Miranda-Hernández, M. A. Pérez-Díaz, M. López-Carrizales, R. D. Peralta-Rodríguez, et al., "Synthesis of CuO and ZnO nanoparticles by a novel green route: antimicrobial activity, cytotoxic effects and their synergism with ampicillin," *Ceramics International*, vol. 45, no. 18, pp. 24461-24468, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.171

[42] E. Hoseinzadeh, P. Makhdoumi, P. Taha, H. Hossini, J. Stelling, M. Amjad Kamal, and G. Md. Ashraf, "A review on nano-antimicrobials: metal nanoparticles, methods and mechanisms," *Current Drug Metabolism*, vol. 18, no. 2, pp. 120-128, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.2174/1389200217666161201111146

[43] R. Li, Z. Chen, N. Ren, Y. Wang, Y. Wang, and F. Yu, "Biosynthesis of silver oxide nanoparticles and their photocatalytic and antimicrobial activity evaluation for wound healing applications in nursing care," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 199, p. 111593, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111593

[44] N. Verma and N. Kumar, "Synthesis and biomedical applications of copper oxide nanoparticles: an expanding horizon," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 1170-1188, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b01092

[45] Y. Pan, Y. Gao, J. Hu, G. Ye, F. Zhou, and C. Yan, "Montmorillonite nanosheets with enhanced photodynamic performance for synergistic bacterial ablation," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 9, no. 2, pp. 404-409, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D0TB02254C

[46] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, et al., "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism," *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 219-242, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x

[47] M. E. Grigore, E. R. Biscu, A. M. Holban, M. C. Gestal, and A. M. Grumezescu, "Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles," *Pharmaceuticals*, vol. 9, no. 4, p. 75, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/ph9040075

[48] M. Li, L. Zhu, and D. Lin, "Toxicity of ZnO nanoparticles to Escherichia coli: mechanism and the influence of medium components," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, no. 5, pp. 1977-1983, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/es102624t

[49] G. Applerot, J. Lellouche, N. Perkas, Y. Nitzan, A. Gedanken, and E. Banin, "ZnO nanoparticle-coated surfaces inhibit bacterial biofilm formation and increase antibiotic susceptibility," *RSC Advances*, vol. 2, no. 6, pp. 2314-2321, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/C2RA00602B

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 3. 2026. (23-62)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Engineering of Piezoelectric Wound Dressings: A Novel Approach for Accelerating Chronic Wound Healing

Review Article

Hossein Norouzi [1], Zahra Mohammadi [2], Shaghayegh Kohzadi [3]

10.22067/jmme.2026.95964.1226

Abstract

Nowadays, the clinical management of chronic wounds has become increasingly necessary due to the emergence of numerous challenges in public health, quality of life and healthcare costs of the target society. Research confirms that electrical stimulation accelerates the wound healing process by enhancing cell proliferation and increasing the production of cytokine. This therapeutic approach, which has attracted attention due to its safety, simplicity, and cost-effectiveness, is inspired by the endogenous electric field, which plays a vital role in various stages of wound healing, including inflammation, proliferation, and re-epithelialization, but its clinical use is limited due to the need for bulky and complex external devices. To overcome this shortcoming, advanced piezoelectric wound dressings have been developed that convert mechanical energy into electrical energy and provide the electrical stimulation necessary for wound healing. This technology can increase the effectiveness of treatment and, as a novel approach, introduces a new generation of skin dressings. In this article, the selection of piezoelectric materials and the main mechanism proposed in this type of materials, as well as their application in the design of this next generation of wound dressings, will be discussed.

Keywords Wound Dressing, Piezoelectric, Piezoelectric Biomaterials, Electrical Stimulation, Wound Healing.

1- Introduction

Chronic wounds are a major global health challenge, often resulting from diabetes, vascular diseases, and trauma, which impose significant medical and socioeconomic burdens. Electrical stimulation has been shown to accelerate wound healing by enhancing cellular migration, proliferation, and cytokine production. However, traditional electrotherapy requires bulky external devices, limiting its clinical applicability. The advent of piezoelectric biomaterials — capable of converting mechanical energy into electrical signals — has led to the development of self-powered wound dressings that mimic the endogenous electric fields naturally present in skin repair.

2- Biological and Electro-Physiological Background

The skin, composed of the epidermis, dermis, and hypodermis, acts as a protective and sensory barrier. In intact skin, a trans-epithelial potential (10–60 mV) exists due to ion channel polarization [1]. Upon injury, this potential collapses, generating a lateral endogenous electric field that directs cell migration toward the wound site which is a process known as galvanotaxis (Fig. 1). Harnessing this natural bioelectric cue via exogenous stimulation can enhance macrophage and fibroblast activity, collagen deposition, and angiogenesis, thereby promoting faster healing.

3- Piezoelectric Mechanism

Piezoelectric materials generate an electric potential in response to applied mechanical stress and vice versa. This dual coupling is rooted in their non-centrosymmetric crystal structures. When mechanically deformed by body motion or cellular activity, these materials can provide continuous local electrical stimulation, eliminating the need for wired power sources (Fig. 2) [2].

* Manuscript received October 15, 2025, Revised November 21, 2025, Accepted May 11, 2026.

[1] MSc, Bioceramic and Implant Specialized Laboratory, Department of Life Science Engineering, College of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran, Tehran, Iran.

[2] Associate Professor, Corresponding Author: Bioceramic and Implant Specialized Laboratory, Department of Life Science Engineering, College of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran, Tehran, Iran. **Email**: mohamadiz@ut.ac.ir

[3] PhD Candidate, Bioceramic and Implant Specialized Laboratory, Department of Life Science Engineering, College of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran, Tehran, Iran.

4- Electrical Stimulation in Wound Healing

Studies reveal that endogenous or induced electrical fields modulate every healing phase — hemostasis, inflammation, proliferation, and remodeling. Electrical stimulation activates intracellular signaling pathways (PI3K, ERK, VEGF) that enhance fibroblast proliferation, collagen synthesis, and re-epithelialization while minimizing scarring. Conventional stimulation systems, however, rely on external electrodes and power supplies. Piezoelectric-based wound dressings offer a wireless and self-sufficient alternative that harvests biomechanical energy to deliver therapeutic electrical cues [3].

5- Piezoelectric Materials and Smart Wound Dressings

The body naturally uses an endogenous electric field to guide the healing process, a phenomenon called electrotaxis (or galvanotaxis). However, traditional external electrical stimulation devices are often bulky and complex, limiting clinical use. Piezoelectric wound dressings are a new generation of self-powered devices developed to overcome this limitation. These dressings integrate piezoelectric materials to convert mechanical energy from the patient's activities or external sources into a continuous supply of electrical energy.

Modern wound dressings are evolving beyond passive protection to electroactive platforms capable of real-time stimulation, antibacterial action, and tissue regeneration. Piezoelectric wound dressings are categorized by their constituent material type:

A- Ceramic-Based Piezoelectric Dressings

Ceramic materials such as barium titanate (BaTiO3), zinc oxide (ZnO), and sodium niobate (NaNbO3) exhibit strong piezoelectric coefficients and mechanical stability. BaTiO3-based composites show antibacterial properties and enhance fibroblast proliferation and VEGF expression. Furthermore, ZnO nanostructures incorporated into flexible hydrogels and fibers improve cell migration and generate voltages under small deformations. And lastly, NaNbO3 hydrogels combine piezoelectric and photodynamic effects, has shown to be a wound-healing stimuli for body parts with movements (Fig. 3) [4-6].

A- Polymer-Based Piezoelectric Dressings

Polymers offer flexibility, biocompatibility, and processability. The most studied include: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers (e.g., PVDF-TrFE), exhibiting high piezoelectric β-phase activity and stability. These nanofiber and hydrogel systems promote collagen synthesis, angiogenesis, and antibacterial action. Poly(L-lactic acid) (PLLA), a biodegradable polymer, generates mild piezoelectric stimulation and synergizes with BaTiO3 nanoparticles for antibacterial and scar-free healing (Fig. 4) [7, 8].

B. Natural Piezoelectric Polymers

Biopolymers such as cellulose, chitosan, silk fibroin, and collagen provide intrinsic biocompatibility and structural resemblance to native ECM. Cellulose/ZnO electrospun composites, for instance, serve as bio-piezoelectric scaffolds enhancing fibroblast growth and antibacterial performance (Fig. 5) [9, 10].

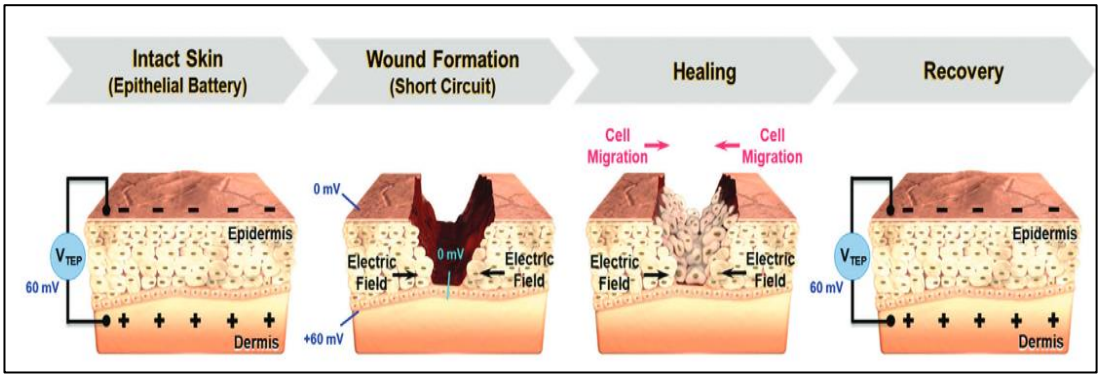


Fig 1. Transepithelial potential and the effect of electric field in the wound healing process [1]

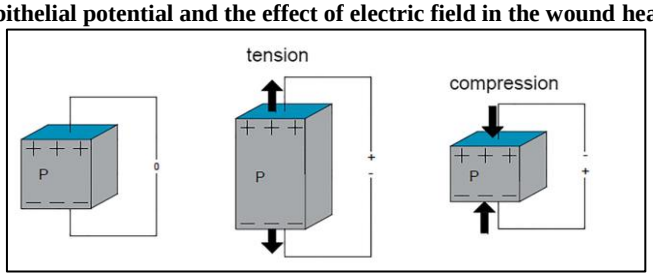


Fig 2. Schematic of the piezoelectric effect [2]

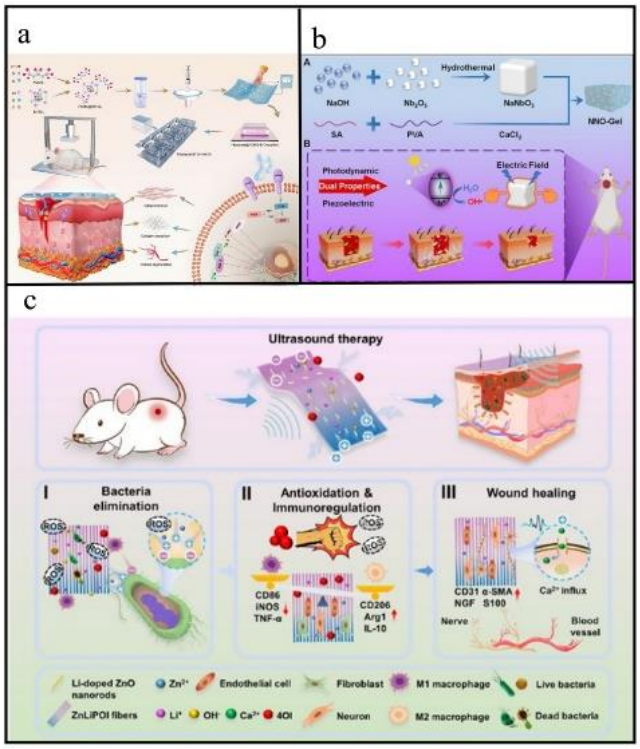


Fig 3. Schematic illustrations of (a) Wound healing using a composite film based on poly(dimethylsiloxane) and barium titanate [4]; (b) Hydrogel system based on poly (vinyl alcohol), alginate, and sodium niobate designed for wound healing applications [5]; (c) Effects of a wound dressing composed of poly (lactic acid) and zinc oxide on skin regeneration [6]

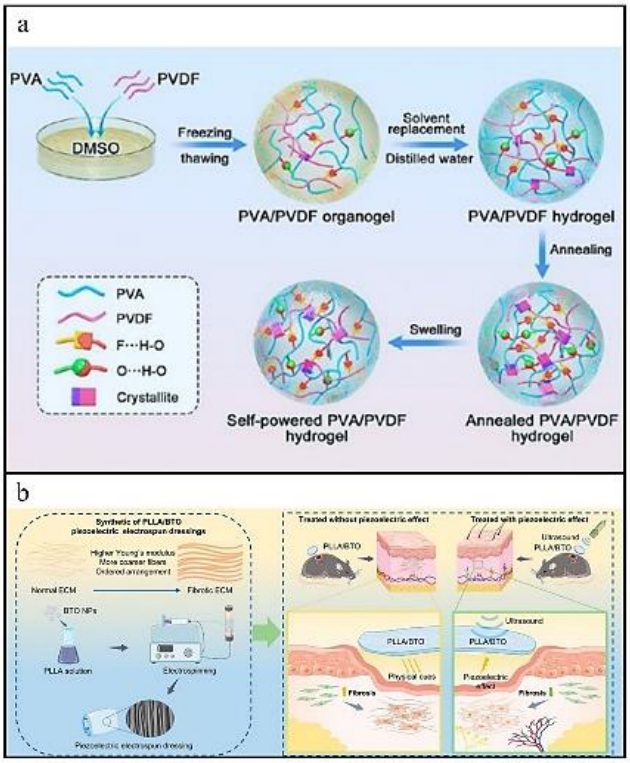


Fig 4. Schematic illustrations of
(a) design, fabrication, and operation of a piezoelectric hydrogel based on poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) [7]; (b) fabrication, implantation, and operation of an electrospun piezoelectric nanocomposite wound dressing using poly(L-lactic acid) (PLLA) and barium titanate ($BaTiO_3$) [8]

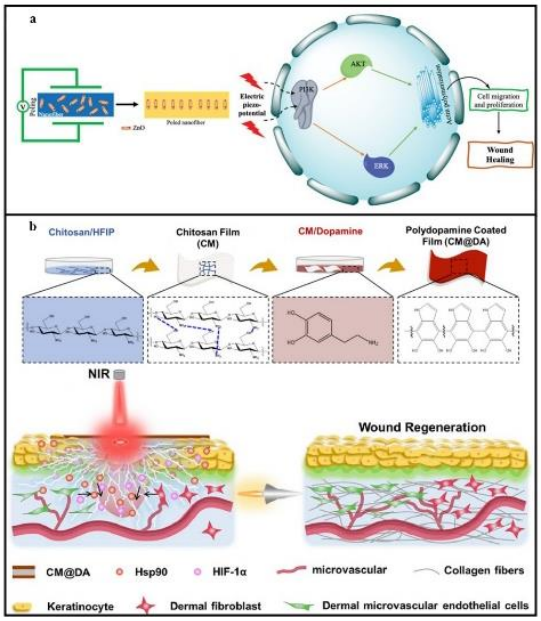


Fig 5. Schematic images of a) the functioning of a wound dressing composed of electrospun cellulose acetate and zinc oxide nanofibers [9];b) a dual-function membrane A dual-function membrane; piezoelectric and photothermal derived from a film kit [10]

6- Conclusion

Piezoelectric wound dressings actively promote healing by enhancing fibroblast and keratinocyte proliferation, controlling bacteria via ROS generation, accelerating epithelialization and collagen organization, and reducing inflammation and scarring. Moving forward, research should focus on improving biocompatibility and biodegradability, integrating wireless monitoring and drug-delivery functions, and establishing clinical protocols. By combining material science with bioelectric therapy, piezoelectric dressings offer a transformative, self-powered approach to managing chronic and hard-to-heal wounds.

7- Acknowledgments

The authors sincerely thank and appreciate the financial support from the Iran National Science Foundation (INSF) under project No 4042910.

8- Reference

[1] M. Zhao, "Electrical fields in wound healing—An overriding signal that directs cell migration," Seminars in Cell & Developmental Biology, vol. 20, no. 6, pp. 674–682, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.semcdb.2008.12.009

[2] A. Najjari et al., "Smart piezoelectric biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine: a review," *Biomedical Engineering / Biomedizinische Technik*, vol. 67, no. 2, pp. 71–88, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1515/bmt-2021-0265

[3] J. Dai et al., "Piezoelectric dressings for advanced wound healing," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 12, no. 8, pp. 1973–1990, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D3TB02492J

[4] Piezoelectric film promotes skin wound healing with enhanced collagen deposition and vessels John Tan Nguyen and W. Cheng, "A Review on Epidermal Nanogenerators: Recent Progress of the Future Self-Powered Skins," *Small Structures*, vol. 3, no. 8, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/sstr.202200034

[5] R. Chen et al., "Sodium alginate based piezoelectric hydrogel for promoting healing of infected wounds at movable parts," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 285, p. 138287, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138287

[6] X. Wang et al., "Ultrasound-responsive microfibers promoted infected wound healing with neuro-vascularization by segmented sonodynamic therapy and electrical stimulation," *Biomaterials*, vol. 313, p. 122803, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2024.122803

[7] L. Wang et al., "A Biocompatible Self-Powered Piezoelectric Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogel for Diabetic Wound Repair," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 41, pp. 46273–46289, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.2c13026

[8] C. Zhang et al., "Piezoelectric nanocomposite electrospun dressings: Tailoring mechanics for scar-free wound recovery," *Biomaterials Advances*, vol. 167, p. 214119, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2024.214119

[9] S. Ghosh, S. Vaidya, N. More, R. Velyutham, and G. Kapusetti, "Piezoelectric-based bioactive zinc oxide-cellulose acetate electrospun mats for efficient wound healing: an in vitro insight," *Frontiers in Immunology*, vol. 14, p. 1245343, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.3389/fimmu.2023.1245343

[10] Y. Chen et al., "Piezoelectric and photothermal dual functional film for enhanced dermal wound regeneration via upregulation of Hsp90 and HIF-1α," *Applied Materials Today*, vol. 20, p. 100756, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100756

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۶۲-۲۳)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

مهندسی زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک؛ رویکردی نوین برای تسریع ترمیم زخم‌های مزمن*

مقاله مروری

حسین نوروزی بزمین‌آبادی[۱] زهرا محمدی[۲] شقایق کهزادی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2026.95964.1226

چکیده *امروزه مدیریت بالینی زخم‌های مزمن به دلیل بروز چالش‌های متعدد در سلامت عمومی، کیفیت زندگی و هزینه‌های بهداشتی جامعه مخاطب ضرورت فزاینده‌ای یافته است. تحقیقات مؤید آن است که تحریک الکتریکی با تقویت تکثیر سلولی و افزایش تولید سیتوکین‌ها، روند بهبود زخم را تسریع می‌کند. این روش درمانی که به دلیل ایمنی، سادگی و مقرون به صرفه بودن مورد توجه واقع شده است، از میدان الکتریکی درون‌زا الهام گرفته است که نقشی حیاتی در مراحل مختلف بهبود زخم از جمله التهاب، تکثیر و اپیتلیال شدن مجدد دارد، ولیکن استفاده بالینی از آن به علت نیاز به دستگاه‌های خارجی حجیم و پیچیده محدود است. برای رفع این نقیصه، زخم‌پوش‌های پیشرفته پیزوالکتریک توسعه یافته‌اند که انرژی مکانیکی را به الکتریکی تبدیل می‌کنند و تحریک الکتریکی لازم برای بهبود زخم را فراهم می‌سازند. این فناوری می‌تواند کارآیی درمان را افزایش دهد و به عنوان یک راه‌کار نوین، نسل جدیدی از زخم‌پوش‌های پوستی را معرفی کند. در این مقاله، به انتخاب مواد پیزوالکتریک و مکانیسم اصلی مطرح در این نوع مواد و نیز کاربرد آن‌ها در طراحی این نسل پیش‌رو از زخم‌پوش‌ها پرداخته خواهد شد.*

واژه‌های کلیدی زخم‌پوش، پیزوالکتریک، زیست‌مواد پیزوالکتریک، تحریک الکتریکی، ترمیم زخم.

Engineering of Piezoelectric Wound Dressings: A Novel Approach for Accelerating Chronic Wound Healing

Hossein Norouzi Zahra Mohammadi Shaghayegh Kohzadi

Abstract *Nowadays, the clinical management of chronic wounds has become increasingly necessary due to the emergence of numerous challenges in public health, quality of life and healthcare costs of the target society. Research confirms that electrical stimulation accelerates the wound healing process by enhancing cell proliferation and increasing the production of cytokine. This therapeutic approach, which has attracted attention due to its safety, simplicity, and cost-effectiveness, is inspired by the endogenous electric field, which plays a vital role in various stages of wound healing, including inflammation, proliferation, and re-epithelialization, but its clinical use is limited due to the need for bulky and complex external devices. To overcome this shortcoming, advanced piezoelectric wound dressings have been developed that convert mechanical energy into electrical energy and provide the electrical stimulation necessary for wound healing. This technology can increase the effectiveness of treatment and, as a novel approach, introduces a new generation of skin dressings. In this article, the selection of piezoelectric materials and the main mechanism proposed in this type of materials, as well as their application in the design of this next generation of wound dressings, will be discussed.*

Keywords Wound Dressing, Piezoelectric, Piezoelectric Biomaterials, Electrical Stimulation, Wound Healing.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۷/۲۳ و تاریخ اصلاح مقاله ۱۴۰۴/۸/۳۰ تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۵/۲/۲۱ می‌باشد

(۱)کارشناس ارشد، آزمایشگاه تخصصی بیوسرامیک و ایمپلنت، دانشکدگان علوم و فناوری‌های میان رشته‌ای، دانشگاه تهران

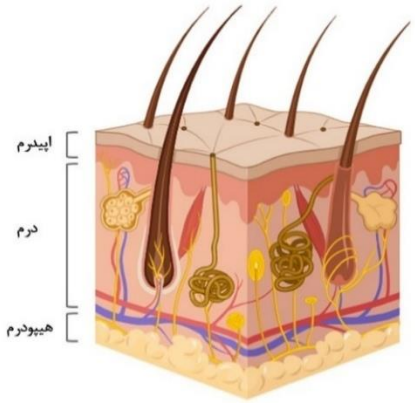
(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، آزمایشگاه تخصصی بیوسرامیک و ایمپلنت، دانشکدگان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشگاه تهران.

Email: mohamadiz@ut.ac.ir

(۳) دانشجوی دکتری، آزمایشگاه تخصصی بیوسرامیک و ایمپلنت، دانشکدگان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشگاه تهران.

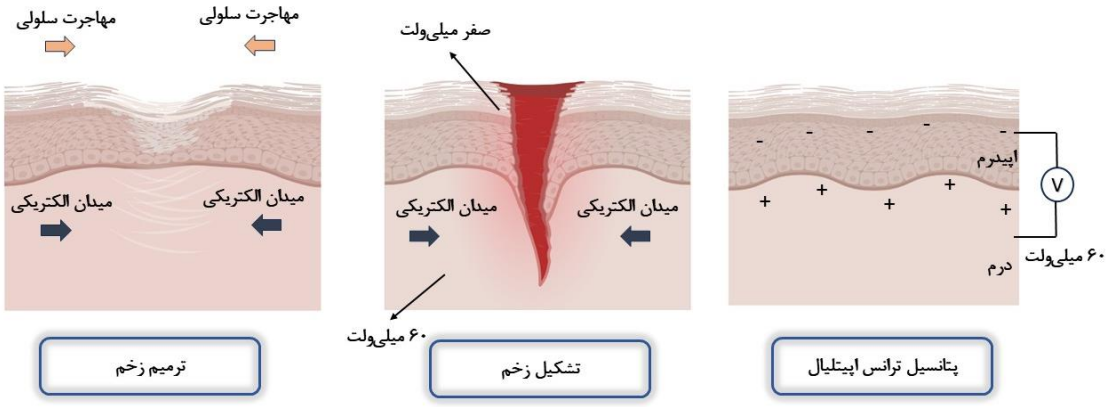
مقدمه

پوست؛ بزرگ‌ترین عضو بدن انسان، سدی محافظتی در برابر محیط خارجی فراهم می‌سازد که از سه لایه اپیدرم، درم و هیپودرم تشکیل شده است (شکل ۱). اپیدرم، خارجی‌ترین لایه پوست، به دلیل وجود لایه شاخی متشکل از سلول‌های مرده و حاوی کراتین، به عنوان سد دفاعی در مقابل عوامل خارجی عمل می‌کند و در برابر آب نفوذناپذیر است. این لایه، نقش حیاتی در کنترل مایعات بدن ایفا می‌کند و عمدتا مشتمل بر کراتینوسیت‌هاست. اپیدرم به طور مداوم در حال تولید سلول‌های جدیدی است که از لایه پایه منشأ می‌گیرند. این سلول‌های جدید به لایه‌های بالاتر اپیدرم فشار می‌آورند و در طول فرایند چرخش سلولی، در نهایت به لایه شاخی (لایه مرده پوست) می‌رسند و جایگزین سلول‌های مرده و قدیمی می‌شوند که از سطح پوست جدا می‌شوند. فرایند بازسازی مداوم اپیدرم، به حفظ سد دفاعی پوست و محافظت از بدن در برابر عوامل خارجی کمک می‌کند. درم که در زیر اپیدرم قرار دارد از بافت همبند غنی از الیاف کلاژن و الاستین تشکیل شده است که برای استحکام و خاصیت ارتجاعی پوست، حیاتی هستند. فیبروبلاست‌ها، سلول‌های اصلی درم و مسئول تولید این پروتئین‌های ساختاری مهم هستند و در حفظ و نگه‌داری ساختار پوست، نقش کلیدی ایفا می‌کنند. همچنین رگ‌های خونی، رشته‌های عصبی، فولیکول‌های مو و غدد عرق نیز در این لایه جای داده شده است. هیپودرم، عمیق ترین لایه، عمدتا از بافت چربی تشکیل شده است که عایق است و بستری حاوی رگ‌های خونی و عروق عصبی فراهم می‌سازد [1-4].



شکل ۱ آناتومی پوست

بافت‌های اپیتلیال، یون‌ها را در سراسر اپیدرم حمل می‌کنند و یک پتانسیل ترانس‌اپیتلیال تشکیل می‌دهند که مانند نوعی باتری اپیدرمی عمل می‌کند (شکل ۲). در پوست سالم، پتانسیل ترانس-اپیتلیال مربوط به توزیع پلاریزه کل بارها در کانال‌های یونی در سلول اپیتلیال است که محدوده آن، بین ۱۰ الی ۶۰ میلی‌ولت است. هنگام بروز زخم‌های پوستی، باتری اپیدرمی، اتصال کوتاه پیدا می‌کند و پتانسیل ترانس‌اپیتلیال کاهش می‌یابد. این پتانسیل در زخمی که به طور کامل اپیدرم را قطع کرده است صفر است و گرادیان بالقوه یا جریان الکتریکی درون‌زایی را از ناحیه اپیدرم زخمی‌نشده به سمت زخم پدید می‌آورد [5]. جریان درون‌زای به وجود آمده با افزایش مقاومت الکتریکی در طول دوره ترمیم پوست زخمی، روند کاهشی خواهد داشت. میزان افزایش مقاومت، مرتبط با پیشرفت ترمیم اپیدرم است، بنابراین می‌توان از مقاومت به عنوان معیاری برای بهبود زخم استفاده کرد [6,7].



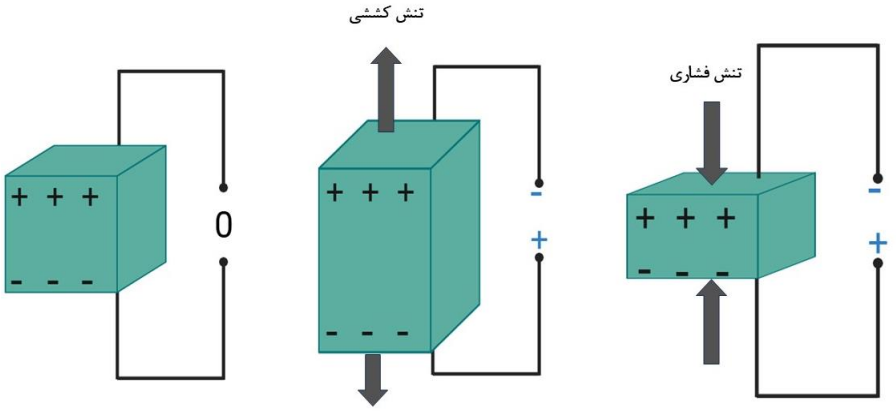
شکل ۲ پتانسیل ترانس‌اپیتلیال و اثر میدان الکتریکی در فرایند ترمیم زخم

تحقیقات اخیر در رابطه با ترمیم زخم‌های پوستی مؤید آن است که جریان الکتریکی ناشی از تحریک الکتریکی درون‌زای حاصل از زخم ممکن است مهاجرت و تکثیر سلولی را به سمت زخم در امتداد گرادیان الکتریکی هدایت کند و بهبود زخم و رشد بافت را تشویق کند [4,5,8]. این پدیده را الکتروتاکسی یا گالوانوتاکسی می‌نامند. خاطرنشان می‌گردد بافت پوست به سیگنال‌های الکتریکی حساس است و بسته به اجزای آن، رسانایی حدود $mS.cm^{-1}$ ۱۰$^{-۴}$× ۲٫۶–۱ را ارائه می‌کند [9] بنابراین در ترمیم زخم، جریان الکتریکی، استراتژی جذابی برای مهاجرت ماکروفاژها، نوتروفیل‌ها، کراتینوسیت‌ها، فیبروبلاست‌ها و سلول‌های اندوتلیال به ناحیه آسیب‌دیده است [10]. هرچند، تحریک الکتریکی برون‌زا به منظور بهبود زخم پوستی نیازمند دستگاه‌های الکتریکی بزرگی است که معمولا باعث عدم رضایت بیماران می‌شوند، از این رو استراتژی جایگزین با توسعه این گونه زخم‌پوش‌ها همچنان به عنوان یک حوزه تحقیقاتی فعال در زمینه مدیریت زخم پوستی مطرح است. مطالعات نشان داده‌اند که زخم‌پوش‌های الکتروکاتیو و دارای رسانایی مشابه با پوست، به بازسازی زخم و ترمیم آن کمک می‌کنند و همین طور به طور گسترده در عرصه‌های متنوع مهندسی بافت از جمله ترمیم بافت عضلانی ـ اسکلتی، بازسازی استخوان، بازسازی عصب و ترمیم پوست مورد استفاده قرار می‌گیرند [13-11].

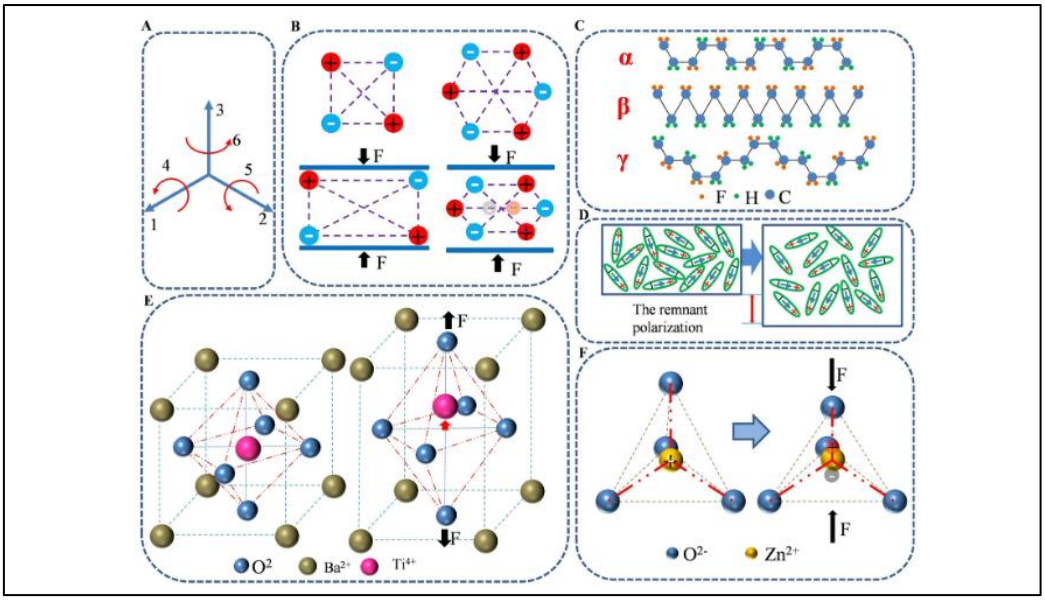
هدف از توسعه مهندسی بافت؛ ترمیم، جایگزینی و/یا بازسازی جزئی یا کامل اندام‌ها و بافت‌های آسیب‌دیده‌ای است که به دلایلی، کارکرد صحیح خود را از دست داده‌اند. با توجه به اینکه بیشتر عملکرد سلول‌ها و اندام‌های بدن تحت کنترل سیگنال‌های الکتریکی قرار دارد، میدان‌های الکتریکی می‌توانند اثرات قابل توجهی در سلول‌ها باقی گذارند [14]. مطالعات مختلف نیز مؤید آن است که انواع متفاوتی از سلول‌ها، از جمله سلول‌های قرنیه، اپیدرم و اپیتلیال، به اعمال میدان‌های الکتریکی کوچک واکنش نشان می‌دهند و حرکت و جهت‌گیری آن‌ها از این میدان‌ها تأثیر می‌پذیرد. از طرف دیگر، این سلول‌ها تحت تأثیر مجموعه‌ای از فرایندهای تغییر ژنتیکی قرار می‌گیرند که به بازسازی و ترمیم بافت کمک می‌کنند [17-15]. از آنجایی که بیوالکتریسیته نقش حیاتی در بدن انسان به عهده دارد، الکتروتراپی به منظور بهبود کارکردهای زیست‌پزشکی همچون ترمیم زخم و بازسازی بافت، توسعه یافته است [18].

از طرف دیگر، مواد پیزوالکتریک، دسته‌ای از مواد هوشمندند که در پاسخ به تغییر شکل مکانیکی، میدان الکتریکی تولید می‌کنند. به عبارت دیگر، این مواد قادرند انرژی مکانیکی را بدون نیاز به ولتاژ خارجی، به قطبش الکتریکی تبدیل کنند. مکانیسم عمل مواد پیزوالکتریک را می‌توان در شکل (۳) مشاهده کرد.

مواد پیزوالکتریک نیاز به منبع تعبیه‌شده در خارج از بدن برای اعمال تحریک الکتریکی و یا کاشت الکترودها را از بین می‌برند. این مواد می‌توانند به آسانی با تبدیل تغییرات مکانیکی به سیگنال‌های الکتریکی، امکان انتقال الکتریسیته به سیستم‌های زنده را فراهم کنند. این تغییرات مکانیکی شامل مهاجرت سلول‌ها، حرکات طبیعی بدن و محرک‌های خارجی مانند ارتعاش و اولتراسوند می‌شوند. تبدیل محرک‌های الکتریکی به تنش‌های مکانیکی از طریق تغییر شکل هندسی در مواد پیزوالکتریک، تحت عنوان خاصیت پیزوالکتریک معکوس تعریف می‌گردد [19]. این مقاله به بررسی جامع اثر پیزوالکتریک و نقش سیگنال‌های الکتریکی در ترمیم زخم اختصاص دارد. ابتدا، مواد پیزوالکتریک و اصول عملکردی آن‌ها معرفی می‌شوند. سپس، بر تأثیر بیومواد پیزوالکتریک در این حوزه تمرکز می‌شود و در نهایت، کاربرد این مواد در تولید پانسمان‌های زخم مورد بحث قرار می‌گیرد.



شکل ۳ شماتیکی از اثر پیزوالکتریک



شکل ۴ نحوه اثرگذاری خاصیت پیزوالکتریک از منظر ساختار کریستالی [20]

اثر پیزوالکتریک

هنگامی که ماده‌ای تحت فشار مکانیکی قرار می‌گیرد یک میدان الکتریکی در سطح آن ایجاد می‌گردد. این پدیده به عنوان اثر پیزوالکتریک معرفی می‌شود که برای اولین بار در سال ۱۸۸۰ میلادی توسط کوری کشف شد [20]. تولید تنش مکانیکی در مواد پیزوالکتریک در نتیجه اعمال میدان الکتریکی، به عنوان اثر پیزوالکتریک معکوس شناخته می‌شود. متقابلا، اثر پیزوالکتریک مستقیم به پدیده‌ای اشاره دارد که در آن اعمال فشار یا کشش به ماده پیزوالکتریک، یک اختلاف پتانسیل الکتریکی قابل اندازه‌گیری ایجاد می‌کند که پس از حذف تنش، از بین می‌رود. رابطه بین الکتریسیته و نیرو در اثر پیزوالکتریک را می‌توان با معادلات (۱) و (۲) توصیف کرد:

$$S_i = S^E_{ij} T_j + d_{im} E_m \quad (۱)$$

$$D_k = d_{jk} T_j + \varepsilon^T_{km} E_m \quad (۲)$$

که در آن T نشان‌دهنده تنش، d؛ ضریب پیزوالکتریک، S؛ کرنش، D مخفف جابه‌جایی الکتریکی، S^E ماتریس انطباق مکانیکی ماده تحت یک میدان الکتریکی ثابت E و ε^T ثابت دی-الکتریک ماده در تنش ثابت است. زیرنویس‌های i، j و k به ترتیب نمایانگر جهات مختصات مادی ۱، ۲ و۳ هستند که با محورهای دکارتی (x، y و z) مطابقت دارند.

اثر پیزوالکتریک در مواد خاصی مشاهده می‌شود که دارای ساختار کریستالی غیر متقارن و فاقد مرکز تقارن هستند. در چنین موادی، توزیع نامنظم یون‌ها باعث ایجاد دوقطبی‌های الکتریکی دائمی می‌شوند که اساس خاصیت پیزوالکتریک را تشکیل می‌دهند [21,22]. زمانی که هیچ نیروی خارجی به ساختار ماده وارد نشود ماده از نظر الکتریکی خنثی است. با این حال، هنگامی که یک نیروی خارجی به ماده پیزوالکتریک برای ایجاد یک دوقطبی الکتریکی اعمال می‌گردد، کل گشتاور دوقطبی همه واحدها با هم جمع می‌شوند و میدان پیزوالکتریک نهایی را تشکیل می‌دهند (شکل ۴) [23].

نقش تحریک الکتریکی در ترمیم زخم

پوست به عنوان بزرگ‌ترین عضو بدن انسان، سطح بدن را می‌پوشاند و عملکردهای حیاتی، از جمله درک محرک‌های خارجی، تنظیم دما، و محافظت در برابر آسیب‌های خارجی را به عهده دارد [24,25]. روش‌های جراحی، ضربه‌های مکانیکی، سوختگی‌ها و پاتولوژی‌های متنوع (مانند دیابت و بیمارهای عروقی) می‌توانند منجر به زخم‌های مزمن مکرر شوند [26,27]. نیاز به درمان‌های طولانی‌مدت در جهت التیام زخم‌های مزمن، سبب تحمیل بار اقتصادی قابل توجهی بر بیمار و شبکه درمانی می‌شود. با در نظر گرفتن افزایش رو به تزاید این معضل ناشی از روند فزاینده پیر شدن جامعه، زخم‌های پوستی به عنوان یک

بحران جدی و تهدید کلیدی برای توسعه اجتماعی و اقتصادی در سطح جهانی مطرح است [20].

بهبود طبیعی زخم را می‌توان به چهار مرحله هموستاز، التهاب، تکثیر و بلوغ طبقه‌بندی کرد. هموستاز یک پاسخ فوری به آسیب است که با هدف جلوگیری از خون‌ریزی و از طریق تجمع پلاکت‌ها در محل ضایعه عروقی آغاز می‌شود. این تجمع به تشکیل آمبولی پلاکتی اولیه می‌انجامد که متعاقبا بستر لازم برای پلیمریزاسیون فیبرین و ایجاد لخته خونی نهایی را فراهم می‌سازد [30-28]. تحقیقات مؤید آن است که ماکروفاژها، لنفوسیت‌ها و نوتروفیل‌ها تحت تأثیر تحریک الکتریکی درون‌زا به سمت محل زخم مهاجرت می‌کنند و با تسریع در مرحله التهابی، باعث کاهش دوره زمانی ترمیم زخم می‌شوند [31,32]. هوآر و همکاران نشان دادند که مهاجرت ماکروفاژها توسط میدان الکتریکی هدایت می‌شود و قدرت میدان هدایت‌شده با سرعت مهاجرت همبستگی دارد. حضور یک میدان الکتریکی باعث فعال شدن فسفاتیدیل‌لینوزیتول کیناز درون‌سلولی (PI3K) و کیناز تنظیم‌شده با سیگنال خارج سلولی (Erk)، حرکت کلسیم داخل سلولی و قطبش اکتین و در نتیجه، تنظیم ترشح سیتوکین‌ها از ماکروفاژها می‌گردد [33].

وانگ و همکاران، با کاشت زیرجلدی اسفنج‌های پلی (وینیل‌الکل) و تحریک الکتریکی برای نظارت بر سلول‌های سیستم ایمنی دریافتند که جذب نوتروفیل با فسفوریلاسیون Erk مرتبط است [34]. با برطرف شدن التهاب، فاز تکثیر شروع می‌شود. در این دوره، همزمان با بازسازی فیبروبلاست‌ها، سلول‌های اندوتلیال و اعصاب محیطی، مویرگ‌های جدید برای تشکیل بافت گرانوله پدید می‌آورند و بدین ترتیب روند کلی ترمیم زخم تکمیل می‌گردد [35]. تحریک الکتریکی با استفاده از پاسخ‌های سلولی سبب تهییج تکثیر فیبروبلاست‌ها، تولید کلاژن و ترشح فاکتورهای رشد می‌شود و در نتیجه، این تحریک به واسطه تسهیل مهاجرت سلول‌های اندوتلیال و افزایش عروقی شدن، پتانسیل بالایی در تسریع فرایند ترمیم زخم ارائه می‌کند [10,31,36]. سوابیها و همکاران به صورت تجربی دریافتند که تحریک الکتریکی به طور مؤثری، باعث افزایش تکثیر کراتینوسیت‌ها، ترشح انواع فاکتور رشد و کاهش التهاب می‌شود [37]. از طرف دیگر، کنستانتینو و همکاران نشان دادند که تحریک الکتریکی به عنوان یک عامل مؤثر، علاوه بر افزایش مهاجرت و تکثیر سلولی، فعال‌سازی رونویسی ژن‌ها در مسیرهای سیگنال‌دهی مرتبط را نیز تقویت می‌کند [38]. تحقیقات ژائو و همکاران مؤید آن بود که فعال‌سازی گیرنده فاکتور رشد اندوتلیال عروقی توسط یک میدان الکتریکی باعث القای مسیرهای سیگنال‌دهی در سلول‌های اندوتلیال می‌شود. این پدیده، ترشح بالاتر فاکتور رشد اندوتلیال عروقی و افزایش متعاقب رگ‌زایی در مطالعات انجام‌شده درون‌تن را در پی دارد [39]. تغییر مورفولوژیک فیبروبلاست‌ها به میوفیبروبلاست‌های انقباضی، یک رویداد کلیدی در خاتمه فرایند التیام زخم است. این پدیده سلولی امکان بسته شدن مؤثر زخم را از طریق انقباض فراهم می‌آورد و زمینه‌ساز بازسازی ساختار بافتی و تشکیل اپیدرم جدید می‌شود. به دنبال بازسازی بافت، انقباض زخم رخ می‌دهد که شامل جایگزینی کلاژن نوع III با کلاژن نوع I است. این امر به سازمان‌دهی فیبریل‌های موازی می‌انجامد که در نتیجه آن، یک اسکار هیپوسلولی شکل می‌گیرد [40,41].

تحریک الکتریکی با تحریک جمع‌شدگی میوفیبروبلاست‌ها و تسریع تبدیل کلاژن نوع III به نوع I، به طور ملموسی فاز بازسازی زخم را بهینه می‌سازد و منجر به کاهش چشم‌گیر در سفتی و ضخامت اسکار می‌شود [42,43]. علاوه بر این، تحت تأثیر تحریک الکتریکی، مهاجرت سلول‌های ایمنی تسریع می‌شود و فاگوسیتوز در مرحله التهابی بهبود می‌یابد. تحریک الکتریکی همچنین با تسریع انتقال زخم به فاز تکثیر باعث بازسازی بافت و رگ‌زایی می‌شود و اسکار زخم را در مرحله بازسازی کاهش می‌دهد. وجود یک میدان الکتریکی درون‌زا در محل آسیب‌های پوستی برای اولین بار توسط امیل دوبوآ ریموند در سال ۱۸۴۳ میلادی به ثبت رسید [10,44]. تحقیقات بعدی نیز وجود یک جریان الکتریکی پایدار و مستقیم را در ناحیه زخم تأیید کرده‌اند. میدان‌های الکتریکی درون‌زا در محل آسیب تا زمان بهبود کامل زخم پابرجا هستند. این مشاهده، فرضیه نقش این میدان‌ها در هدایت مهاجرت سلولی و در نتیجه، شتاب‌بخشی به فرایند بهبود زخم را تقویت می‌کند [45,46]. تحریک الکتریکی در مقایسه با سایر روش‌های درمانی نظیر اکسیژن‌درمانی، درمان با فشار منفی و اولتراسوند به دلیل هزینه پایین، سادگی در اجرا و ایمنی بیولوژیکی، روشی بسیار کارآمد محسوب می‌شود [47,48] که برای درمان زخم‌ها در محیط‌های بالینی به طور گسترده‌ای با استفاده از دستگاه‌های قابل حمل مختلف مورد

مطالعه قرار گرفته است [49]. تحریک الکتریکی برون‌زا عمدتا برای شبیه‌سازی یا افزایش پتانسیل الکتریکی زخم استفاده می‌گردد. برای اعمال تحریک الکتریکی جهت ترمیم زخم، دو الگوی اصلی برای قرار دادن الکترودها وجود دارد. در الگوی اول، الکترود کاتد به صورت مرکزی بر روی زخم قرار گرفته و الکترود آند در اطراف پوست سالم مجاور زخم جای داده می‌شود. در الگوی دوم، هر دو الکترود به صورت دوطرفه بر روی پوست سالم در دو سوی زخم قرار می‌گیرند [50]. حالت‌های تحریک الکتریکی این دستگاه‌ها به طور کلی به عنوان جریان مستقیم، جریان پالسی و جریان متناوب طبقه‌بندی می‌شوند [49,51].

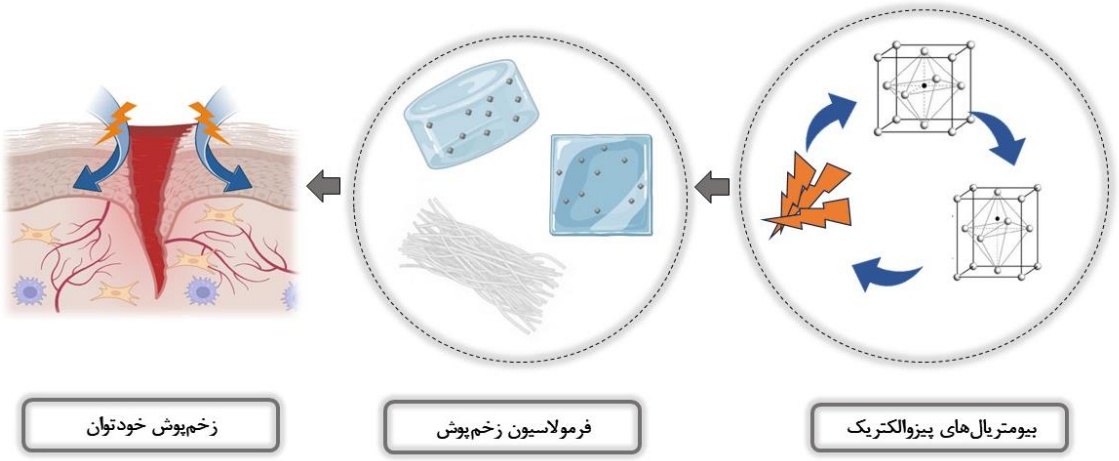
در حال حاضر، اگرچه مطالعات و کاربردهایی برای اعمال تحریک الکتریکی در جهت درمان زخم‌ها وجود دارد ولیکن، تنظیم پارامترهایی مانند اندازه ولتاژ و مدت زمان اعمال آن و نیز فرکانس تحریک الکتریکی هنوز تا حدودی بحث برانگیز است. تا کنون، پرمصرف‌ترین منابع تأمین انرژی قابل حمل برای سیستم‌های الکتریکی، باتری‌ها هستند، با این حال، با توجه به طول عمر محدود آن‌ها و لزوم شارژ مجدد در بازه‌های زمانی کوتاه ضروری است روشی جایگزین برای تأمین انرژی الکتریکی مورد نیاز در نظر گرفته شود. امروزه این قابلیت فراهم شده است که دستگاه‌های قابل حمل خودتغذیه را می‌توان بر اساس مکانیسم‌های مختلف تولید جریان مانند اثرات تریبوالکتریک، پیزوالکتریک، ترموالکتریک، فوتوالکتریک یا القای الکترومغناطیسی توسعه داد [54-52]. ظهور این دستگاه‌های خودنیرو، رویکرد جدیدی را برای تحریک الکتریکی به منظور تهییج و ترویج بهبود زخم ارائه می‌دهد.

زخم‌پوش‌ها و مواد پیزوالکتریک

در حال حاضر، درمان رایج تروماهای پوستی، استفاده از زخم‌پوش‌ها است که به عنوان یک مانع فیزیکی بین زخم و محیط خارجی عمل می‌کند و از محل زخم در مقابل عوامل بیرونی محافظت می‌کند [55].

پانسمان‌های رایج زخم شامل گاز، باند، هیدروژل، فیلم و فوم است [55,56]. انواع مختلف زخم‌پوش، مزایا و معایب متفاوتی در بر دارند. پانسمان‌های سنتی زخم مانند انواع باند و گاز، در درجه اول اثرات محافظتی کلی از جمله توقف خون‌ریزی و جذب ترشحات زخم را ارائه می‌دهند، هرچند که به دلیل ماهیت فیزیکی آن‌ها و چسبیده شدن به ناحیه زخم، جداسازی آن‌ها از موضع زخم مشکل‌زا خواهد بود. پانسمان‌های فومی که عمدتا از پلی‌اورتان تشکیل شده‌اند دارای ساختار متخلخل جامدند و نفوذپذیری بالایی دارند که آن‌ها را قادر به جذب مقادیر زیادی از ترشحات می‌کند اما با این وجود به علت تثبیت جزیی و ناپایدار به موضع زخم، استفاده از یک پانسمان بیرونی برای نگه داشتن و پایدار کردن آن‌ها بر روی زخم الزامی است [57]. زخم‌پوش‌های هیدروژلی، با ایجاد محیطی مرطوب همراه با جذب ترشحات بافتی و البته به دلیل خواصی مانند تحویل عامل درمانی، پاسخ محرک و نظارت هوشمند می‌توانند رویکرد مناسبی برای درمان باشند [58] با این حال، دارای محدودیت‌هایی از جمله خواص مکانیکی ضعیف و نیز نامناسب بودن برای زخم‌هایی با ترشحات بیش از حد هستند [25].

اگرچه امروزه زخم‌پوش‌های با قابلیت‌های فزاینده و چندمنظوره توسعه یافته‌اند و مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند ولیکن زخم‌های مزمن مقاوم به درمان همچنان چالش بزرگی در زنجیره درمانی هستند. تحقیقات نشان داده است که درمان زخم به کمک تحریک الکتریکی می‌تواند به طور مؤثری باعث افزایش سرعت ترمیم زخم شود [59,60]. دستگاه‌های تحریک الکتریکی سنتی که معمولا در مراقبت‌های بالینی استفاده می‌شوند حجیم هستند و حمل و نقل آن‌ها دشوار است. نوع جدیدی از زخم‌پوش‌ها مانند زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک می‌توانند با ایجاد میدان الکتریکی مؤثر موجب تحریک الکتریکی زخم شوند و سرعت بهبود زخم را ارتقا بخشند. مواد پیزوالکتریک که ماهیتا قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی الکتریکی را در بر دارند [63-61]، علاوه بر کاربردهای متداول خود در حسگرها و هیدروفون‌ها، اکنون به عنوان یک جزء کلیدی در پانسمان‌های زخم مورد استفاده قرار می‌گیرند. این زخم‌پوش‌ها با ایجاد تحریک الکتریکی در بهبود زخم مؤثرند و پتانسیل بالایی در این حوزه ارائه داده‌اند تا جایی که به عنوان یک فرآورده امیدبخش برای رفع آلام بیماران درگیر زخم‌های سخت‌درمان مطرح شده‌اند (شکل ۵). این مطالعه مروری، آخرین پیشرفت‌های تحقیقاتی زخم‌پوش‌ها را با جهت‌گیری بر روی تحقیقات پیزوالکتریک بررسی می‌کند.



شکل ۵ مواد پیزوالکتریک زیستی و کاربرد آن‌ها به عنوان زخم‌پوش

انواع زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک

پیزوالکتریک به عنوان یک ویژگی حیاتی بافت‌های زنده، نقش به‌سزایی در پدیده‌های مختلف فیزیولوژیکی و بیولوژیکی دارد. در نتیجه، تا کنون مواد زیست‌تقلید که دارای خاصیت پیزوالکتریک هستند در کاربردهای زیست‌پزشکی به ویژه در ترمیم انواع بافت‌های آسیب‌دیده استفاده شده‌اند. ثابت شده که داربست‌های پیزوالکتریک با تهییج، ترویج و تسریع فرایندهای بیولوژیکی مختلف در بدن انسان منجر به بازسازی سریع‌تر و پایدارتری می‌شوند.

در حال حاضر، مواد متعددی مشتمل بر مواد معدنی مانند کوارتز، اکسید روی، تیتانات‌زیرکونات سرب و باریم‌تیتانات، و همچنین مواد آلی مانند پلی (وینیلیدین فلوراید) و کوپلیمرهای آن، ویژگی‌های پیزوالکتریک را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر مواد طبیعی و سنتزی که عموما در سه دسته اصلی پلیمرهای پیزوالکتریک، سرامیک‌های پیزوالکتریک و کامپوزیت‌های پیزوالکتریک طبقه‌بندی می‌شوند و در صنایع مختلف کاربرد دارند، برخی از بافت‌های بیولوژیکی نظیر استخوان و تاندون نیز دارای خواص پیزوالکتریک هستند.

زخم‌پوش‌های حاوی سرامیک‌های پیزوالکتریک

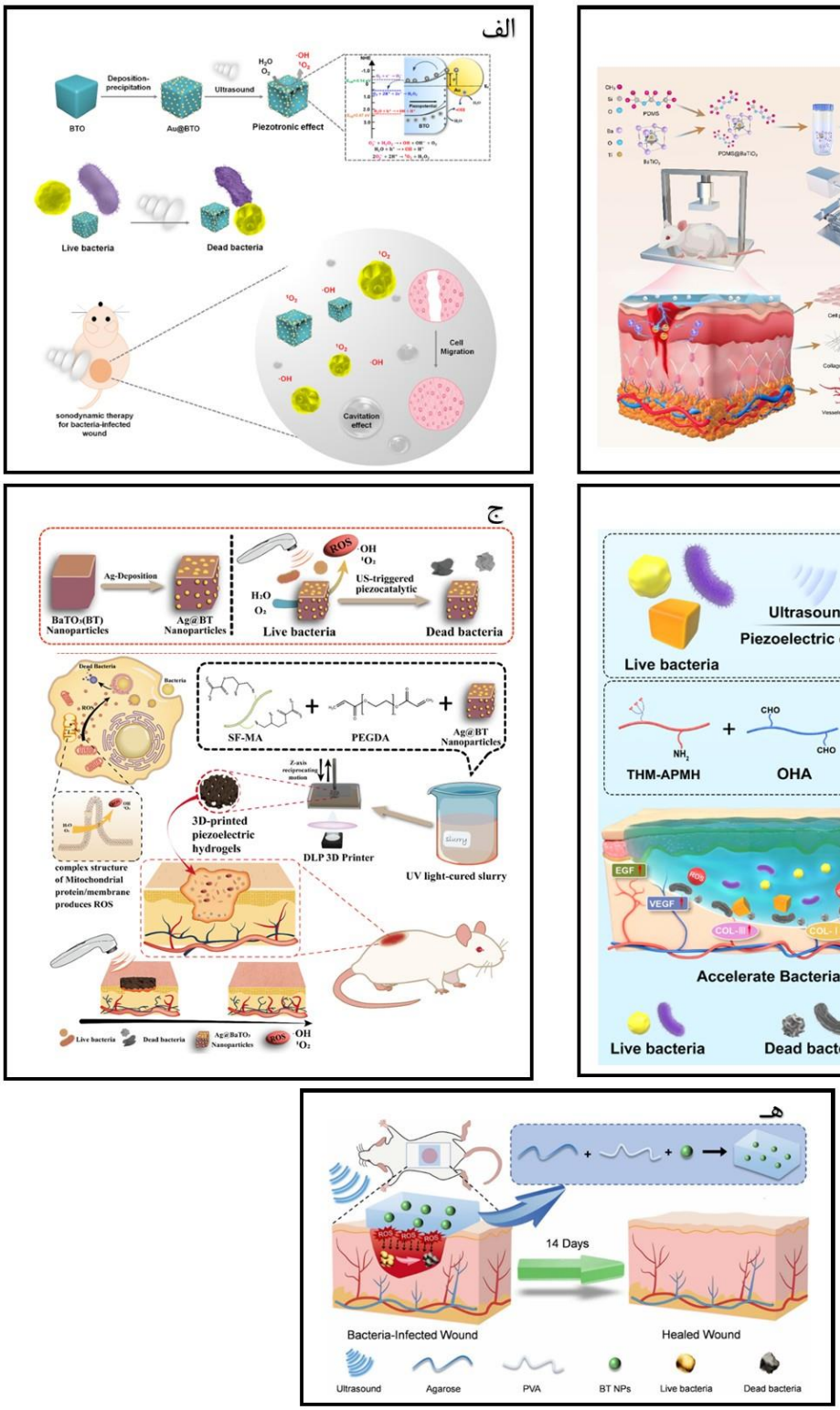
سرامیک‌های پیزوالکتریک مختلف به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند ضریب پیزوالکتریک بالا و خواص مکانیکی مطلوب، جذابیت فوق‌العاده‌ای برای استفاده در پزشکی زیستی دارند، با این حال، سمیت ذاتی برخی از این مواد، به خصوص پیزوسرامیک‌های حاوی سرب، کاربرد برخی از آن‌ها را در بدن ممنوع یا محدود می‌کند و از این رو، نیاز به جایگزین‌های ایمن‌تر را برجسته می‌سازد [64]. در سال‌های اخیر، سرامیک‌های پیزوالکتریک پلی‌کریستال به دلیل مزایایی همچون هزینه تولید کمتر، سختی مکانیکی مناسب، ابعاد کوچک‌تر و فرایندپذیری مطلوب‌تر به عنوان جایگزینی برای کریستال‌های تک‌بلور کوارتز در ساخت حسگرهای زیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند، با این حال، با وجود برخی محدودیت‌ها در عملکرد سرامیک‌های پیزوالکتریک، کریستال‌های کوارتز همچنان به دلیل پایداری فرکانسی و دقت بسیار بالا در کنترل آن، گزینه ارجح در کاربردهایی به شمار می‌روند که نیازمند دقت فرکانسی فوق‌العاده هستند [65]. اگرچه، کاربرد سرامیک‌ها در چنین سامانه‌های حساسی تا کنون محدود باقی مانده است ولیکن بعضا در مسیر تحقیقات هستند. در همین راستا، برخی از پیزوسرامیک‌ها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و زیست‌سازگاری مناسب، برای استفاده در زخم‌پوش‌های هوشمند مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند که در ادامه به معرفی و بررسی مهم‌ترین آن‌ها پرداخته می‌شود.

باریم‌تیتانات. باریم‌تیتانات یک ماده فروالکتریک با ضریب پیزوالکتریک قابل توجهی (حدود ۱۷۰ پیکوکولن بر نیوتن (pC/N)) است [66,67]. این ماده به دلیل ویژگی‌های بیولوژیکی برجسته، از جمله زیست‌سازگاری بالا و قابلیت اتصال محکم به

بافت استخوان، ماده‌ای مناسب برای کاربردهای زیست‌پزشکی محسوب می‌شود [68,69]. علاوه بر این، با بهره‌گیری از خاصیت پیزوالکتریک، نه تنها تکثیر سلولی را بهبود می‌بخشد، بلکه با شبیه‌سازی پتانسیل الکتریکی ناشی از تنش، فرایند بازسازی بافت را تسهیل می‌کند [70,71]. وو و همکاران، یک نانوکامپوزیت هیبریدی از جنس باریم‌تیتانات و نانوذرات نقره توسعه دادند (شکل ۶ ـ الف). این ساختار از طریق هم‌افزایی خاصیت پیزوالکتریک باریم‌تیتانات و بار الکتریکی نقره، قابلیت قابل توجهی در تولید گونه‌های فعال اکسیژن دارد که منجر به اثر ضد باکتریایی قوی می‌شود، به طوری که فعال‌سازی با اولتراسوند در یک مدل زخم عفونی درون‌تنی، بهبودی کامل را پس از دوازده روز به همراه داشت [72]. زو و همکاران نیز در یک مطالعه، سیستمی با مکانیزم ضربه‌های مکانیکی تکراری ـ تحریک الکتریکی با استفاده از فیلم کامپوزیتی پیزوالکتریک بر پایه پلی (دی‌متیل سیلوکسان) و باریم‌تیتانات معرفی کردند (شکل ۶ ـ ب). فیلم کامپوزیت پیزوالکتریک ارائه‌شده، کارآمدتر از ابزارهای تحریک الکتریکی معمول عمل می‌کند و انرژی را از فشار دستگاه تحریک و نیروی کششی حاصل از فعالیت‌های طبیعی موش، به طور همزمان و با بازدهی بالا، جمع‌آوری می‌کند. نتایج نشان داد که تحریک پیزوالکتریک تولیدشده توسط غشای کامپوزیتی، چرخه سلولی را سرعت می‌بخشد و تکثیر فیبروبلاست را تقویت می‌کند. علاوه بر این، تحریک پیزوالکتریک تغییرات مطلوبی را در بیان ژن فیبروبلاست از جمله افزایش بیان فاکتور رشد تبدیل‌کننده (TGF-β1)، فاکتور رشد بافت همبند، کلاژن نوع I، کلاژن نوع III، فاکتور رشد اندوتلیال عروقی و اکتین ماهیچه‌های صاف آلفا ایجاد کرد [73].

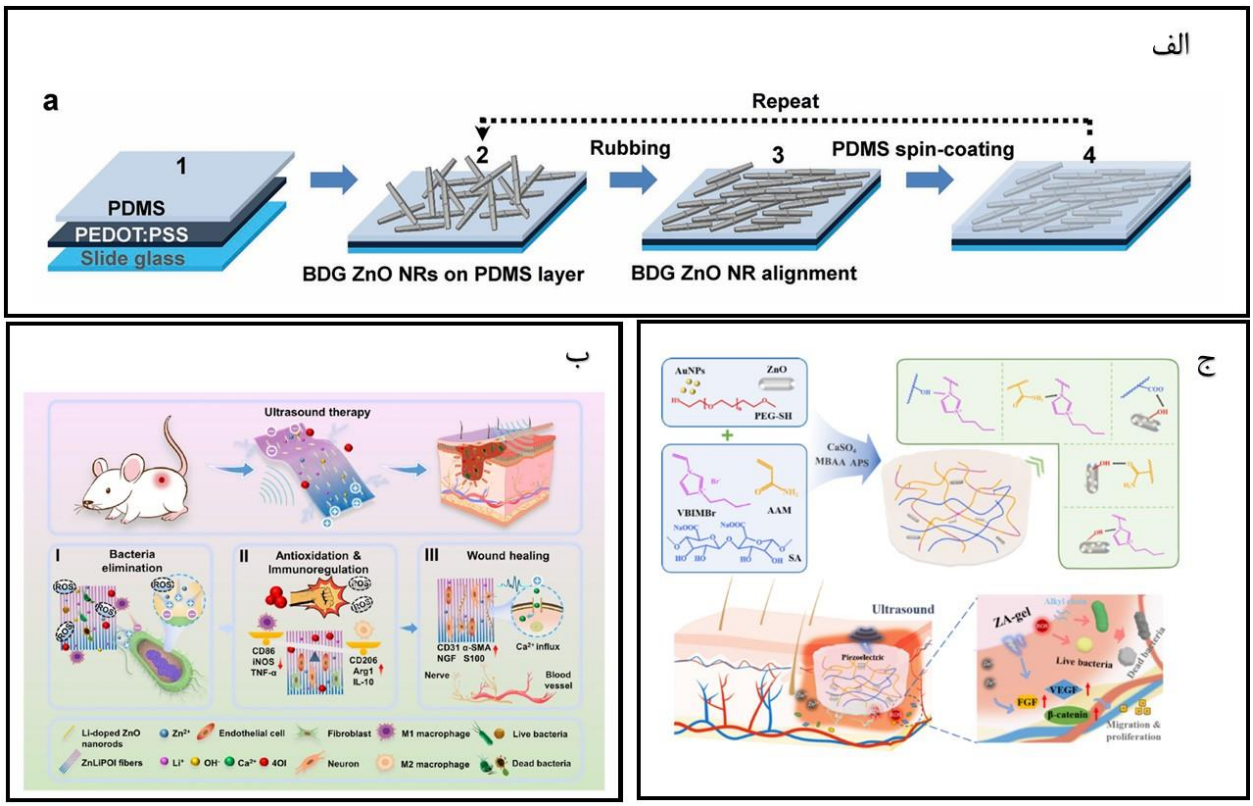
امروزه بهبود و درمان زخم‌هایی که تحت تأثیر عفونت باکتریایی قرار دارند به یک چالش مهم در حوزه سلامت عمومی تبدیل شده است و نیاز به راه‌کارهای درمانی مؤثر را برجسته می‌سازد. پیزوکاتالیتیک، به عنوان یک استراتژی جدید در درمان ضد باکتریایی، در سال‌های اخیر با استفاده از حساس‌کننده‌های اولتراسوند برای تولید گونه‌های فعال اکسیژن مورد توجه قرار گرفته است. تولید گونه‌های فعال اکسیژن در میتوکندری که به عنوان محصولات فرعی متابولیسم اکسیژن شناخته می‌شود در فرایند تخریب غشای باکتری نقشی حیاتی ایفا می‌کند. در مطالعه‌ای توسط چن و همکاران، هیدروژلی پیزوالکتریک متشکل از یک شبکه پلیمری دوگانه ابریشم و پلی(اتیلن گلیکول) دی‌اکریلات، حاوی نانوذرات باریم‌تیتانات رسوب‌گذاری‌شده با نانوذرات نقره، سنتز شد (شکل ۶ ـ ج). افزودن این نانوذرات، علاوه بر بهبود خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری، عملکرد پیزوکاتالیستی قابل توجهی را تحت تحریک ۵ دقیقه‌ای اولتراسونیک ارائه داد که منجر به نابودی تقریبا ۹۹درصدی باکتری‌های اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس در شرایط آزمایشگاهی گردید [74]. معمولا هیدروژل‌های زخم‌پوش سنتی، قابلیت ایجاد میدان الکتریکی را ندارند و برای فعال‌سازی فرایند بازسازی سلولی به تحریکات خارجی وابسته‌اند. با این حال، ظهور هیدروژل‌های پیزوالکتریک، پیشرفت چشم‌گیری محسوب می‌شود؛ زیرا در آن‌ها مزایای ذاتی نانومواد پیزوالکتریک و ساختار هیدروژلی برای تسریع در ترمیم زخم‌ها با هم ترکیب می‌شوند [75]. لیو و همکاران، هیدروژل نانوکامپوزیتی متشکل از N– [Tris (هیدروکسی متیل) متیل] آکریلامید، N–(۳–آمینوپروپیل) متاکریلامید هیدروکلراید هیالورونیک اسید و باریم‌تیتانات با فعالیت ضدباکتریایی عالی برای دستیابی به اثربخشی قابل توجه در بستن زخم طراحی کردند. خاصیت پیزوالکتریک نانوذرات باریم‌تیتانات، با تحریک امواج اولتراسونیک، به تولید گونه‌های فعال اکسیژن در سطح نانوذرات انجامید و در نتیجه، ویژگی‌های ضدمیکروبی برجسته‌ای به هیدروژل بخشید (شکل ۶ ـ د) [76].

زو و همکاران یک چسب زخم پیزوالکتریک شامل نانوذرات باریم‌تیتانات کپسوله‌شده درون هیدروژل زیست‌سازگار مشتمل بر پلی (وینیل الکل) و آگارز تهیه کردند. این زخم‌پوش با رویکردی مبتنی بر پدیده کاتالیز پیزوالکتریک ایجادشده از طریق تحریک مکانیکی اولتراسوند توانست بیش از ۹۰ درصد باکتری استافیلوکوک اورئوس را در عرض ۱۰ دقیقه به وسیله تولید گونه‌های فعال اکسیژن از بین ببرد. ضمن اینکه، القای ترمیم زخم (بهبود ۹۲٫۶ درصدی تا روز ۱۴) با افزایش رگ‌زایی، رسوب کلاژن، بازسازی بافت پوشش اپیتلیال و کاهش سیتوکین‌های التهابی نظیر TNF-α و IL-6 در مقایسه با گروه‌های کنترل همراه بود (شکل ۶ ـ ه) [77].



شکل ۶ تصاویر شماتیک: الف) طراحی نانوکامپوزیت باریم‌تیتانات و نقره برای ایجاد گونه‌های فعال اکسیژن در ترمیم زخم [72]، ب) نحوه ترمیم زخم با استفاده فیلم کامپوزیتی بر پایه پلی (دی‌متیل سیلوکسان) و باریم‌تیتانات [73]، ج) طراحی و نحوه اثرگذاری هیدروژل پرینت‌شده بر پایه ابریشم، گلیسیدیل متاکریلات، پلی(اتیلن گلیکول) دی‌اکریلات، نانوذره نقره و باریم‌تیتانات [74]، د) تأثیر استفاده از هیدروژل تزریقی نانوکامپوزیتی متشکل از N– [Tris (هیدروکسی متیل) متیل] آکریلامید، N–(۳–آمینوپروپیل) متاکریلامید هیدروکلراید هیالورونیک اسید و باریم‌تیتانات برای زخم‌های پوستی [76]، ه) هیدروژل بر پایه آگارز و پلی (وینیل الکل) و نانوذرات باریم‌تیتانات به عنوان چسب زخم برای زخم‌های عفونی و مزمن [77]

اکسید روی. اکسید روی نیز یکی دیگر از مواد سرامیکی پیزوالکتریک است که ضریب پیزوالکتریک آن در بازه ۱۵–۱۰ pC/N قرار دارد [78]. روی با پتانسیل تنظیم و تقویت فعالیت آنزیم‌های کلیدی، نقشی حیاتی در تکثیر و بازسازی سلول‌ها ایفا می‌کند. همچنین، نانوذرات اکسید روی به دلیل خواص ضد باکتریایی، رشد میکروبی را متوقف می‌سازند. با وجود نگرانی‌های موجود در مورد سمیت نانوذرات اکسید روی، تحقیقات نشان داده است که این نانوذرات در بستر پلی‌یورتان می‌توانند تمایز، تکثیر و چسبندگی سلول‌های مزانشیمی را به طور مؤثری ارتقا دهند [84-79]. در مطالعه‌ای توسط بانگ و همکاران، زخم‌پوش هیدروژلی پلی (دی متیل سیلوکسان) آرایش‌یافته دوطرفه با نانولوله‌های اکسید روی توسعه یافت که در پاسخ به خمش ۵ میلی‌متری، پتانسیل الکتریکی ۱٫۸ ولت تولید گردید (شکل ۷ ـ الف). این زخم‌پوش در مدل حیوانی با تولید ولتاژ در محدوده ترمیم زخم و در آزمایش‌های برون‌تنی، با افزایش مهاجرت فیبروبلاست‌ها، تولید فاکتورهای رشد و بیان ژن‌ها باعث تسریع در فرایند بهبود زخم شد [85]. وانگ و همکاران، به منظور افزایش خاصیت پیزوالکتریک، یک لایه ۴ اکتیل ایتاکونات دوپ‌شده با لیتیم به عنوان پوشش بر سطح میکروالیاف کامپوزیتی بر پایه پلی (ال ـ لاکتیک اسید) حاوی نانوذرات اکسید روی نشاندند. این ساختار مهندسی‌شده به عنوان یک زخم‌پوش پاسخگو به اولتراسوند به کار گرفته شد. گنجاندن اتم‌های لیتیم، ضمن ایجاد اعوجاج در شبکه اکسید روی و افزایش شکاف باند، خواص پیزوالکتریک میکروالیاف کامپوزیتی را افزایش داد و ترکیبی مناسب و کاربردی را با پلی (ال ـ لاکتیک اسید) فراهم آورد. نتایج این تحقیق نشان‌دهنده آن است که میکروالیاف پیزوالکتریک در حین عفونت و التهاب، به دلیل خواص ضد باکتریایی و قابلیت برنامه‌ریزی مجدد ماکروفاژها، موجب بازیابی عملکرد میتوکندری می‌شوند که این فرایند حیاتی، به نوبه خود، به دستیابی هموستاز و کوتاه شدن فازهای التهابی کمک می‌کند. در تست حیوانی این میکروالیاف، ترمیم زخم‌های موش صحرایی بدون ایجاد اسکار به ۱۲ روز بهبود یافت (شکل ۷ ـ ب) [86].



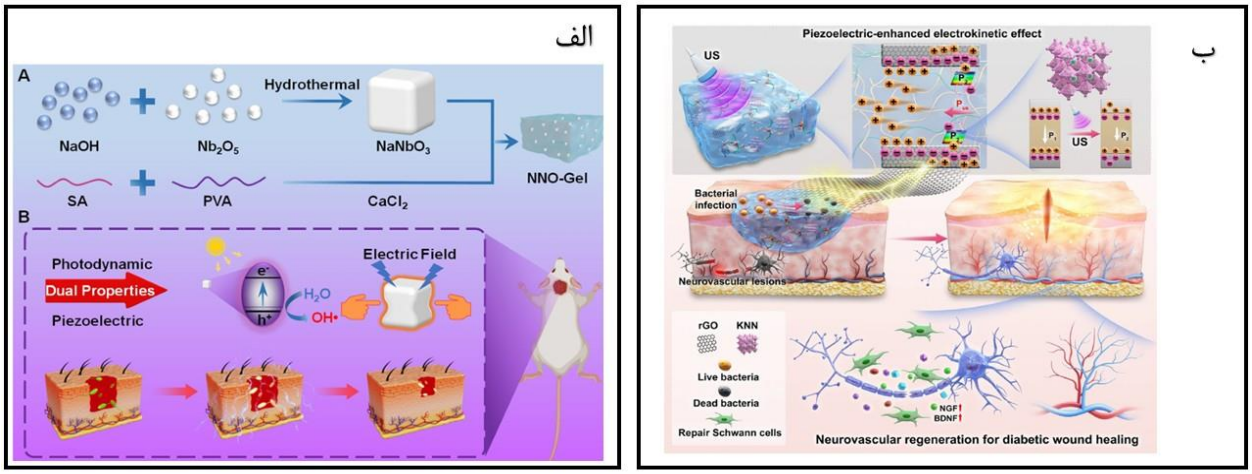
شکل ۷ تصاویر شماتیک: الف) طراحی زخم‌پوش بر پایه پلی (دی متیل سیلوکسان) پوشش‌دهی‌شده با نانولوله‌های اکسید روی [85]، ب) نحوه تأثیرگذاری زخم‌پوش پلی (لاکتیک اسید) و اکسید روی به منظور ترمیم زخم پوستی [86]، ج) اثر ترکیب نانوذرات اکسید روی پوشش‌دهی‌شده با پلی (اتیلن گلیکول) و نانوذرات طلا برای زخم‌های عفونی و مزمن [87]

در مطالعه‌ای اخیرا ژو و همکاران، هیدروژل پیزوالکتریک مشتمل بر پلیمر ـ مایع یونی مبتنی بر سدیم‌آلژینات و پلی‌آکریل‌آمید حاوی نانوذرات اکسید روی، پلی(اتیلن گلیکول) و نانوذرات طلا طراحی و تهیه کردند. این هیدروژل با فعال‌سازی خاصیت پیزوالکتریک اکسید روی باعث تولید گونه‌های فعال اکسیژن و عملکرد ضد باکتریایی شد. از طرفی، با ایجاد تحریک الکتریکی و آزادسازی یون‌های روی، تکثیر سلولی و مهاجرت را برای ترمیم زخم سرعت بخشید. این هیدروژل، در آزمون درون‌تنی تحت درمان اولتراسوند مدل زخم عفونی‌شده پوستی در موش، قابلیت بالایی در تشکیل رسوب بیشتر و منظم کلاژن و بازسازی بهتر بافت پوشش اپیتلیال نسبت به نمونه‌های کنترل، کاهش میزان سایتوکین‌های التهابی مانند IL-6 در محل زخم و عدم سمیت سیستمیک ارائه کرد (شکل ۷ ـ ج) [87].

سدیم‌نیوبات. سدیم‌نیوبات، سرامیک پیزوالکتریک بدون سرب با ضریب پیزوالکتریک ۸۰ pC/N است و افزودن لیتیم، در ساختار این ماده علاوه بر بهبود زینترینگ و استحکام مکانیکی، خواص زیستی آن از جمله تکثیر بازسازی سلول‌ها را نیز افزایش می‌دهد [88]. چن و همکاران هیدروژلی با خواص فوتودینامیک و پیزوالکتریک بر پایه پلی (وینیل الکل) ـ سدیم‌آلژینات و ذرات سدیم‌نیوبات طراحی کردند (شکل ۸ ـ الف) که علاوه بر تولید گونه‌های فعال اکسیژن، با ایجاد میدان الکتریکی در اثر حرکت اندام، مهاجرت و تکثیر سلولی را بهبود بخشید. توسعه هیدروژل‌های پیزوالکتریک حاوی سدیم‌نیوبات این امکان را فراهم آورد که حرکت‌های مکرر و ناگزیر محل زخم در اندام حرکتی بدن که مانع اصلی تأخیر در ترمیم این گونه از زخم‌ها هستند به نیروی محرکه‌ای برای تسریع فرایند ترمیم، تبدیل گردند [89].

وانگ و همکارانش، یک هیدروژل کامپوزیتی پیزوالکتریک شامل کیتوسان و ژلاتین ـ متاکریل‌فنیل‌آلانین حاوی نانوذرات سدیم‌نیوبات، به منظور تقویت همزمان بازسازی عصب ـ عروق و بهبود زخم‌های دیابتی طراحی و تهیه کردند. این زخم‌پوش با تقویت اثر الکتروکینتیک تحت تحریک اولتراسوند، محرکی الکتریکی دینامیکی برای تقویت مهاجرت سلول‌های عصب، رشد آکسون‌ها و تشکیل شبکه‌های لوله‌ای عروق ایجاد کرد. همچنین علاوه بر فعالیت ضد باکتریایی مؤثر علیه پاتوژن‌های رایج زخم منجر به ارائه سریع‌ترین و کامل‌ترین نرخ بسته شدن زخم (تقریبا ۱۰۰ درصد) تا روز چهاردهم شد. تحلیل‌های بافت‌شناسی و بیوشیمیایی، نتایج این تحقیق را با افزایش رگ‌زایی (افزایش VEGF و CD31)، بهبود تراکم عصب (افزایش S100β و GAP43) و تسریع رسوب کلاژن منظم تأیید کردند (شکل ۸ ـ ب) [90].

در جدول (۱)، خلاصه‌ای از تحقیقات گزارش‌شده در رابطه با زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک سرامیکی و نحوه عملکرد آن‌ها قابل مشاهده است.



شکل ۸ تصاویر شماتیک: الف) سامانه هیدروژلی بر پایه پلی (وینیل الکل)، آلژینات و سدیم‌نیوبات به عنوان زخم‌پوش [89]، ب) هیدروژل کامپوزیتی بر پایه نانوذرات سدیم‌نیوبات در یک هیدروژل دوشبکه‌ای زیست‌سازگار حاوی کیتوسان و ژلاتین به منظور تقویت همزمان بازسازی عصب ـ عروق و بهبود زخم‌های دیابتی [90]

جدول ۱ زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک سرامیکی و نحوه عملکرد آن‌ها در آزمایش‌های برون‌تنی و درون‌تنی

ماده پیزوالکتریک	ضریب پیزوالکتریک (pC/N)	ترکیبات	نوع کامپوزیت	نتایج آزمون برون‌تنی	نتایج آزمون درون‌تنی	مرجع
باریم‌تیتانات	۱۵۰ – ۲۰۰	باریم‌تیتانات و نقره	نانوکامپوزیت	– فعالیت ضد باکتریایی بالا	_ رسوب‌زایی کلاژن بالا – کاهش نشانگرهای التهابی	[72]
		باریم‌تیتانات و پلی (دی‌متیل سیلوکسان)	فیلم کامپوزیتی	– تسریع چرخه سلولی – تکثیر و بیان ژن فیبروبلاست	– افزایش بیان انواع فاکتور رشد – افزایش رگ‌زایی – رسوب‌زایی کلاژن بالاتر نسبت به نمونه کنترل	[73]
		ابریشم، گلیسیدیل متاکریلات، پلی (اتیلن گلیکول) دی‌اکریلات، نانوذره نقره و باریم‌تیتانات	هیدروژل نانوکامپوزیتی	– تولید گونه‌های فعال اکسیژن – فعالیت ضد باکتریایی بالا	– افزایش سرعت ترمیم زخم عفونی	[74]
		پلی (وینیل الکل)، آگارز، نانوذرات باریم‌تیتانات	هیدروژل	– خواص ضد باکتریایی – تقویت مهاجرت فیبروبلاست‌ها – تولید گونه‌های فعال اکسیژن	– کلاژن‌زایی بالا – بیان نشانگرهای رگ‌زایی – بیان فاکتورهای رشد ترمیمی	[77]
اکسید روی	۱۰ – ۱۵	پلی (دی‌متیل سیلوکسان)، نانولوله اکسید روی	فیلم کامپوزیتی	– مهاجرت فیبروبلاست‌های پوستی – بهبود تولید فاکتورهای رشد فیبروبلاست‌ها	– بیان ژن‌های ترمیمی پوست – بیان فاکتورهای رشد مربوط به عروق‌زایی و ترمیم زخم	[85]
		پلی(ال ـ لاکتیک اسید)، اکسید روی و اکتیل ایتاکونات دوپ‌شده با لیتیم	میکروالیاف کامپوزیتی	– جذب گونه‌های فعال اکسیژن – بازیابی عملکرد میتوکندری	– کوتاه کردن چرخه التهاب – بالا بردن سرعت ترمیم	[86]
		نانوذرات اکسید روی، پلی (اتیلن گلیکول) و نانوذرات طلا	هیدروژل کامپوزیتی	– فعالیت ضد باکتریایی – تولید گونه‌های فعال اکسیژن – افزایش تکثیر و مهاجرت سلولی	– افزایش رسوب‌گذاری کلاژن – عدم سمیت و حساسیت – کاهش نشانگرهای التهابی	[87]
سدیم نیوبات	۸۰ – ۱۰۰	پلی (وینیل الکل)، آلژینات، کلسیم کلرید، سدیم‌نیوبات	هیدروژل کامپوزیتی	– افزایش تولید گونه فعال اکسیژن – غیرفعال‌سازی باکتری‌ها – ترویج مهاجرت و تکثیر سلولی	– بالا رفتن سرعت ترمیم زخم نسبت به نمونه‌های کنترل – رگ‌زایی	[89]
		نانوذرات سدیم‌نیوبات سدیم‌دوپ‌شده، کیتوزسان و ژلاتین	هیدروژل کامپوزیتی	– تقویت تشکیل شبکه عروقی – تکثیر سلول‌های عصبی – اثربخشی ضدباکتریایی	– سرعت‌بخشی فرایند بسته شدن زخم دیابتی (۱۴ روز) – تقویت شدید عصب‌زایی – رگ‌زایی	[90]

در مطالعات اخیر روی زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک، ارزیابی‌های کمی زیست‌سازگاری و رهایش یون به طور دقیق انجام شده است و نشان می‌دهد که این حوزه با استفاده از سرامیک‌های بدون سرب مانند اکسید روی، باریم‌تیتانات و کامپوزیت‌های مختلف، از نظر ایمنی کوتاه‌مدت و میان‌مدت قابل قبول هستند. برای نمونه، در پچ پیزوالکتریک مبتنی بر اکسید روی که توسط هنگ و همکاران گزارش شده است آزمون ICP-AESمؤید آن بود که طی ۱۵ روز هیچ رهایش قابل توجهی از یون روی مشاهده نمی‌گردد ضمن اینکه، آزمون‌های MTT، Neutral-Red و Caspase-3 نیز عدم سیتوتوکسیسیته را تأیید کردند [85]. در سیستم‌های مبتنی بر باریم تیتانات نیز همین الگو مشاهده می‌شود؛ در ژل حاوی باریم، آزمونICP-OES نشان داد که رهایش تجمعی یون باریم در ۱۴ روز کمتر از حدود ۶٪ از محتوای اولیه است و آزمایش‌های برون‌تنی و درون‌تنی شامل بررسی میزان مرگ سلولی و ارزیابی بافت اندام‌ها هیچ نشانه‌ای از سمیت سیستمیک یا موضعی نشان ندادند، در حالی که همین ماده توانست ۹۲٫۶٪ ترمیم زخم را در روز چهاردهم ایجاد کند [74]. در کامپوزیت‌های دیگر که در مدل‌های عفونی بررسی شده‌اند نیز همزمان دو ویژگی تثبیت‌شده ملاحظه می‌گردد؛ نخست آنکه هیدروژل کامپوزیتی طی حدود ۲۸ روز به طور کامل تخریب شد و آزمون همولیز مقدار کمتر از ۵٪ و زیست‌پذیری سلولی L929 در حدود ۸۷٫۴٪ را نشان داد؛ دیگر اینکه اثرات ضد باکتریایی بسیار بالا (۹۹–۹۹٫۹ درصد) و ترمیم زخم قوی (حدود ۹۹٪) بدون نشانه‌های سمیت قابل تشخیص حاصل گردید. افزون بر این، در مطالعه ژل حاوی اکسید روی مبتنی بر طلا ـ اکسید روی، آزمون ICP-MS برای سنجش رهایش یون روی در چندین بازه زمانی (۱، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه) انجام پذیرفت و تفسیر داده‌ها مؤید آن بود که رهایش کنترل‌شده یون‌ها با حفظ زیست‌سازگاری همخوانی دارد، ضمن اینکه با کارآیی بالای ضد باکتریایی سامانه همبستگی نشان می‌دهد. این مجموعه داده‌ها به طور کلی بیانگر آن است که سرامیک‌های فاقد سرب با رهایش یون کم، همولیز پایین و سازگاری سلولی مناسب می‌توانند عملکرد پیزوکاتالیتیک یا تحریک الکتریکی پایدار و ایمن را در بازه‌های چند روزه تا چند هفته فراهم کنند؛ موضوعی که برای زخم‌های مزمن که نیازمند تحریک الکتریکی مداوم و کنترل التهاب هستند، اهمیت ویژه‌ای در بر دارد [72,77,87]. در جدول (۱)، خلاصه‌ای از تحقیقات گزارش‌شده در رابطه با زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک سرامیکی و نحوه عملکرد آن‌ها قابل مشاهده است.

زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک پلیمری

پلیمرها به دلیل ساختار ساده و انعطاف‌پذیر برای کاربردهای زیست‌پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند [91]. در این میان، پلیمرهای پیزوالکتریک در اثر ویژگی‌های ساختاری خاص خود قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی را در بر دارند. این ویژگی‌ها شامل وجود گشتاور دوقطبی ثابت، قابلیت همراستاسازی دوقطبی‌ها در پاسخ به یک میدان، ثبات این آرایش پس از حذف میدان و استحکام مکانیکی لازم برای تحمل کرنش‌های بالا است [92]. در ادامه، پلیمرهای پیزوالکتریکی معرفی خواهند شد که به دلیل زیست‌سازگاری و مجموعه‌ای از خواص کلیدی، برای کاربردهای زیست‌پزشکی به ویژه در توسعه نسل جدیدی از زخم‌پوش‌ها، مناسب تشخیص داده شده‌اند.

پلی (وینیلیدین فلوراید). پلی (وینیلیدین فلوراید) به عنوان یک پلیمر پیزوالکتریک سنتزی، با دارا بودن خواص منحصر به فرد مشتمل بر زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و انعطاف‌پذیری، در کاربردهای مهندسی بافت و زیست‌پزشکی حائز توجه است. این پلیمر نیمه‌کریستالی در دهه ۱۹۷۰ میلادی به دلیل خواص خارق‌العاده‌ای مانند پیروالکتریک، فروالکتریک و مهم‌تر از همه، پیزوالکتریک، توجه جامعه علمی را به خود جلب کرد. ضمن اینکه، ضریب پیزوالکتریک pC/N ۲۰، آن را به گزینه‌ای ایدئال برای اهداف خاص در این حوزه‌های کاربردی تبدیل کرده است [93]. نکته اصلی چالش برانگیز در مورد این پلیمر پیزوالکتریک سنتزی، تخریب‌ناپذیر بودن آن است. برای غلبه به این چالش، نانوکامپوزیت‌های زیستی بر پایه پلی (وینیلیدین فلوراید) از طریق ترکیب آن با مواد زیست‌تخریب‌پذیر طراحی و تولید شده‌اند [94]. در یک مطالعه، نانوکامپوزیتی حاوی پلی (وینیلیدین فلوراید)، پلی (بوتیلن سوکسینات) (پلیمر تخریب‌پذیر) و مونت‌موری‌لونیت اصلاح-شده برای کاشت در دستگاه گوارش مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها نشان دادند که با افزایش محتوای پلی (وینیلیدین فلوراید)، تخریب‌پذیری کنترل‌شده، افزایش خواص مکانیکی و کاهش قابل

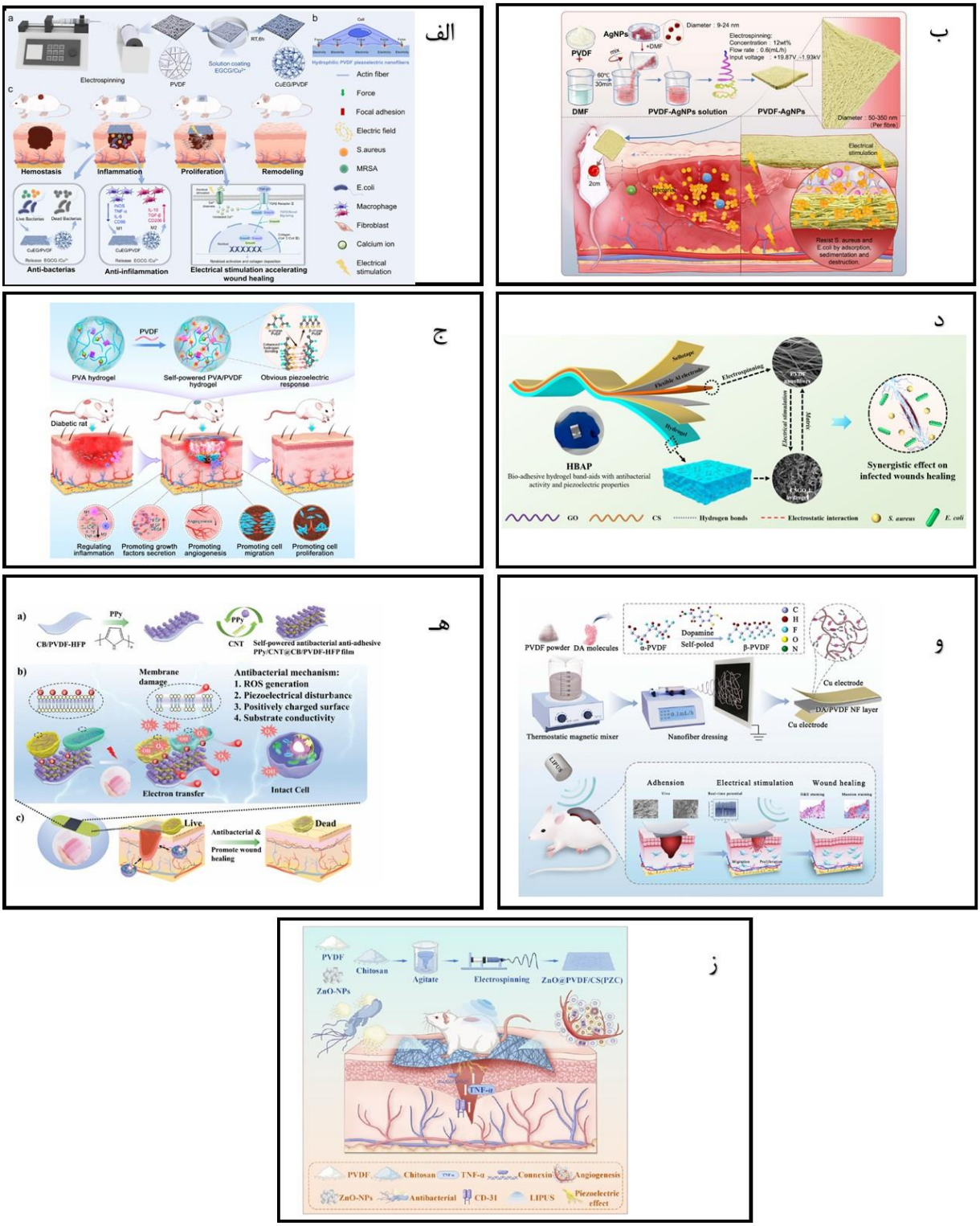
توجه در عفونت و التهاب در محل کاشت مشاهده می‌گردد [95]. این پلیمر، با ویژگی منحصر به فرد چندشکلی خود، در پنج فاز بلوری (α، β، γ، δ و ε) ظاهر می‌شود. علاوه بر این، تمامی فازهای آن به جز فاز α که غیر قطبی است، دارای خاصیت الکترواکتیو هستند [96]. خاصیت پیزوالکتریکی پلی (وینیلیدین فلوراید) تحت تأثیر فاز β که نقش تعیین‌کننده‌ای در کاهش بروز عفونت و التهاب دارد، افزایش می‌یابد. یکی از راه‌های افزایش خاصیت پیزوالکتریک این ماده، کوپلیمر کردن آن با پلیمرهای دیگر است؛ برای مثال، کوپلیمرهای پلی(وینیلیدین فلوراید) ـ تری فلوئورواتیلن ضریب پیزوالکتریک بالاتری را نسبت به پلی (وینیلیدین فلوراید) نشان می‌دهند (۳۰ pC/N) که برای کاربردهای مختلف در زیست‌پزشکی و مهندسی بافت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [99-97]. علاوه بر این، خاصیت پیزوالکتریک پلی (وینیلیدین فلوراید) ـ تری فلوئورواتیلن می‌تواند به طور چشم‌گیری با بازپخت در دمای مناسب (بالاتر از دمای کوری و زیر دمای ذوب) افزایش یابد [19].

داربست‌های مبتنی بر پلی (وینیلیدین فلوراید) دارای یک ساختار الیافی هستند که بستری ایدئال برای رشد و چسبندگی سلول‌ها فراهم می‌آورند. ریزساختار متخلخل این داربست‌ها به نفوذ سلولی و انتشار مواد کمک شایانی می‌کند. قابلیت تنظیم قطر الیاف و تراز (جهت‌گیری) آن‌ها، امکان ساخت بافت‌های ناهمسانگرد را میسر می‌سازد که یک عامل بسیار مهم و ضروری در کاربردهای زیست‌پزشکی برای تقلید از بافت‌های طبیعی است. گوو و همکاران داربست پلی (وینیلیدین فلوراید) و پلی-یورتان را با استفاده از الکتروریسی به عنوان یک زخم‌پوش پیزوالکتریک آلی آماده کردند. آزمایش‌های سلولی برون‌تنی، زیست‌سازگاری داربست و تسهیل رشد طبیعی سلول‌ها را نشان داد. علاوه بر این، تحت فرکانس‌های خاص تحریک پیزوالکتریک، مهاجرت فیبروبلاست تسریع شد و چسبندگی فیبروبلاست افزایش یافت [100]. در مطالعه‌ای، رن و همکاران برای مشاهده تأثیرات خواص پیزوالکتریک در ترمیم زخم و همین طور محدودیت‌های ترمیمی و ساختاری این زخم‌پوش‌ها، زخم‌پوشی متشکل از نانوالیاف دوشبکه‌ای پیزوالکتریک حاوی مس/اپی گالوکاتچین ۳ ـ گالات و پلی (وینیلیدین فلوراید) تهیه کردند. این زخم‌پوش، سیگنال‌های بازخورد حلقه بسته نیرو ـ الکتریسیته پویا را از طریق چسبندگی سلولی و تحریک الکتریکی تطبیقی برای تسریع بهبود زخم‌های عفونی دیابتی ایجاد می‌کند. همین طور شبکه فلز ـ پلی‌فنول مس/اپی گالوکاتچین ۳ ـ گالات، خواص جفت الکترومکانیکی، آب‌دوستی و چسبندگی سلولی این زخم‌پوش پیزوالکتریک را افزایش می‌دهد و تکثیر و مهاجرت سلولی نیز با ازدیاد سطح چسبندگی، افزایش تحریک الکتریکی تطبیقی، و هجوم کلسیم فعال تهییج و تشویق می‌شود. علاوه بر این، مس/اپی گالوکاتچین ۳ ـ گالات و پلی (وینیلیدین فلوراید) فعالیت‌های ضد باکتریایی، آنتی اکسیدانی، ضد التهابی و رگ-زایی قابل توجهی را از خود نشان می‌دهند (شکل ۹ ـ الف) [101]. لیو و همکاران نیز برای درمان زخم‌های مربوط به اندام‌های حرکتی مانند مفاصل، زخم‌پوش نانوالیافی متشکل از پلی (وینیلیدین فلوراید) پیزوالکتریک ادغام‌شده با نانوذرات ضد میکروبی نقره طراحی کردند (شکل ۹ ـ ب). طبق نتایج آزمایش‌های برون‌تنی، زخم‌پوش به طور مؤثری مهاجرت فیبروبلاست‌ها و سنتز کلاژن را ارتقا بخشید. در آزمایش‌های درون‌تنی، این زخم‌پوش روند بهبود سریع زخم‌های عفونی را در عرض دوازده روز نشان داد و همچنین تمایز ماکروفاژها را نسبت به فنوتیپ ضد التهابی M2 تعدیل کرد. علاوه بر این، ادغام نانوذرات نقره با خاصیت ضد میکروبی به طور فاحشی عفونت‌های موضعی را کنترل و روند بهبود را تسهیل کرد [102]. وانگ و همکاران هم برای ایجاد یک زخم‌پوش فعال، نانوالیاف کوپلیمر پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن) را با روش الکتروریسی تهیه، و سپس پلاریزه کردند. در محیط آزمایش حیوانی، این ماده از حرکات ران موش برای تولید انرژی استفاده کرد و از این طریق، مقادیر ۶ میلی‌ولت ولتاژ و ۶ نانوآمپر جریان به ثبت رسید. اعمال این تحریک پیزوالکتریک توسط نانوالیاف، نرخ تکثیر سلولی را تا ۶۰ درصد بهبود بخشید [103]. تا کنون روش‌های آماده‌سازی مختلفی برای فیلم‌های پلی(وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن) مانند تکنیک پوشش‌دهی گزارش شده است. محققان با استفاده از نانوذرات به عنوان عوامل هسته‌زا، فاز پیزوالکتریک را در پلی (وینیلیدین فلوراید) الکتروریسی‌شده و کوپلیمرهای آن افزایش داده‌اند [104]. از طرف دیگر، نانوذرات اکسید روی علاوه بر خاصیت ضد باکتریایی و تحریک تولید گونه‌های فعال اکسیژن، به عنوان ترویج‌کننده کریستالیزاسیون ساختاری نیز کاربرد دارند. به همین دلیل، نانوالیاف کامپوزیتی پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری

فلوئورواتیلن) دوپ‌شده با اکسید روی با استفاده از الکتروریسی تهیه شده‌اند که سازگاری مطلوبی با هم نشان می‌دهند و تکثیر سلولی، چسبندگی و رگ‌زایی را تقویت می‌کنند [105].

اولتراسوند با ترویج جذب سلولی، تولید کلاژن و رگ‌زایی به عنوان یک تکنیک و رویکرد مطلوب برای ترمیم زخم کاربرد دارد. ترکیب اولتراسوند و تحریک پیزوالکتریک توسط محققان برای ارتقای فرایند ترمیم زخم مورد بررسی قرار گرفته است. شای و همکاران، با الکتروریسی پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن) ادغام‌شده با نانوذرات باریم‌تیتانات، فیلمی پیزوالکتریک برای بهره‌برداری به عنوان زخم‌پوش تهیه کردند. باریم‌تیتانات، علاوه بر خاصیت پیزوالکتریک، یک عامل هسته‌زا برای القای تشکیل فاز β در پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن) است. نتایج حاکی از آن است که باریم‌تیتانات با افزایش تشکیل فاز β منجر به ازدیاد ولتاژ و جریان خروجی می‌شود و با بالا بردن شدت توان اولتراسوند، عملکرد خروجی الکتریکی فیلم بهبود می‌یابد. در همین راستا، تکثیر فیبروبلاست‌ها روی فیلم‌ها با درمان اولتراسوند کم‌توان یا عدم درمان با این سیستم، اندکی کاهش می‌یابد اما درمان با قدرت اولتراسوند بالا، تکثیر را تسریع می‌بخشد. آزمایش‌های ترمیم زخم در موش‌ها که با اولتراسوند پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن) همراه با ۱,۵ درصد باریم‌تیتانات صورت می‌پذیرد باعث بهبود کامل زخم در ۹ روز می‌گردد [106]. قابلیت‌هایی نظیر چسبندگی، رطوبت بالا، خواص ضد میکروبی و امکان دارورسانی هیدروژل‌ها باعث ارائه عملکرد مناسب آن‌ها به عنوان زخم‌پوش می‌شود. به دلیل وجود آب در ساختار داخلی، زخم‌پوش‌های هیدروژلی از خواص پیزوالکتریک ضعیف‌تری نسبت به فیلم‌های الکتروریسی‌شده برخوردارند؛ در نتیجه، این موضوع نقطه ضعفی در رابطه با تحریک الکتریکی زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک تلقی می‌گردد. از طرفی، پلی (وینیلیدین فلوراید) در اثر ماهیت آب-گریز، تولید زخم‌پوشی مرطوب با انعطاف‌پذیری مطلوب و محتوای آب بالا را چالش‌برانگیز می‌کند. اخیرا، هیدروژل‌های پیزوالکتریک با ترکیب پلی (وینیل الکل) آب‌دوست با پلی (وینیلیدین فلوراید) از طریق یک فرایند منحصر به فرد (انجماد/ ذوب (مرحله ۱)، جایگزینی حلال (مرحله ۲)، بازپخت (مرحله ۳) و تورم (مرحله ۴)) سنتز شده‌اند (شکل ۹ ـ ج). برهم‌کنش پیوند هیدروژنی قوی بین پلی (وینیل الکل) و پلی (وینیلیدین فلوراید)، تولید فاز β پلی (وینیلیدین فلوراید) را تسهیل می‌کند. در همین راستا، خواص مکانیکی و پیزوالکتریک با نسبت‌های مختلف پلی (وینیل الکل) و پلی (وینیلیدین فلوراید) و مراحل مختلف آماده‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های سلولی روی هیدروژل کامپوزیتی پلی (وینیل الکل) و پلی (وینیلیدین فلوراید) نشان‌دهنده زیست‌سازگاری برجسته آن بود. مشاهده شد که اعمال تحریک الکتریکی، به طور قابل توجهی نرخ مهاجرت فیبروبلاست و نیز سنتز و ترشح پروتئین‌های حیاتی از جمله پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی و فاکتورهای رشد را افزایش می‌دهد. در آزمایش‌های ترمیم زخم روی حیوانات نیز با رنگ‌آمیزی تری کروم ماسون بافت‌های پوست در روزهای ۷ و ۱۴، تراکم رسوب و نظم بالای الیاف کلاژن در حضور هیدروژل کامپوزیت پلی (وینیل الکل) و پلی (وینیلیدین فلوراید) مؤید افزایش سرعت ترمیم زخم بود [107].

با روند نوآورانه در توسعه و ارتقای زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک تک‌لایه، محققان به ایجاد ساختارهای چندلایه‌ای پیشرفته روی آوردند. این ساختارها شامل یک لایه حاوی مواد پیزوالکتریک هستند که برای اعمال تحریک الکتریکی در طول درمان و ترمیم زخم مورد استفاده قرار می‌گیرند. لو و همکاران، فیلم پیزوالکتریک چندلایه‌ای بر پایه پلی (وینیلیدین فلوراید) الکتروریسی‌شده، پوشش داده‌شده توسط نانوژنراتورهای پیزوالکتریک و لایه دیگر هیدروژلی بر پایه کیتوسان و اکسید گرافن دارای فعالیت ضدباکتریایی و خواص پیزوالکتریک طراحی کردند (شکل ۹ ـ د). این فیلم، با ایجاد چسبندگی قوی امکان اتصال نزدیک به محل زخم را میسر می‌سازد؛ همچنین نانوالیاف پلی (وینیلیدین فلوراید) می‌توانند انرژی بیومکانیکی را به الکتریسیته تبدیل کنند و تحریک الکتریکی را به صورت لحظه‌ای ارائه دهند. آزمایش ضد باکتریایی برون‌تنی نشان داد که بیش از ۹۹ درصد از استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیا کلی با استفاده از این فیلم و تحریک الکتریکی کشته شدند. شایان ذکر است این فیلم در مدل موش دارای زخم‌های عفونی توانست رگ‌زایی، رسوب کلاژن و اپیتلیال‌سازی مجدد را افزایش دهد و تا حد زیادی بهبود زخم‌های عفونی را به ۲۱ روز تسریع بخشد [108].



شکل ۹ تصاویر شماتیک: الف) طراحی و نحوه عملکرد زخم‌پوش بر پایه نانوالیاف دوشبکه‌ای پیزوالکتریک حاوی مس/اپی گالوکاتچین ۳ ـ گالات و پلی (وینیلیدین فلوراید) [101]، ب) طراحی و کاشت نانوالیاف الکتروریسی‌شده پلی (وینیلیدین فلوراید) ادغام‌شده با نانوذرات نقره [102]، ج) طراحی، ساخت و نحوه عملکرد هیدروژل پیزوالکتریک بر پایه پلی (وینیل الکل) و پلی (وینیلیدین فلوراید) [107]، د) چسب زخم زیستی متشکل از ماتریس هیدروژل کیتوسان/ اکسید گرافن و نانوژنراتورهای پیزوالکتریک بر پایه پلی (وینیلیدین فلوراید) الکتروریسی‌شده [108]، ه) فیلم چندلایه پلی (وینیلیدین فلوراید ـ کو ـ هگزافلوئوروپروپیلن) با دوپینگ کربن سیاه و چندلایه پلی‌پیرول و نانولوله کربنی به عنوان زخم‌پوش [109]، و) به‌کارگیری نانوالیاف پلی (وینیلیدین فلوراید) پوشش‌دهی‌شده با دوپامین به عنوان بستر چندعملکردی در درمان زخم‌های مزمن [110] و ز) نانوالیاف پلی (وینیلیدین فلوراید) و ترکیب‌شده با نانوذرات اکسید روی پوشش‌دهی‌شده با کیتوسان [111]

تحقیق دیگری توسط ژانگ و همکارانش روی ساخت و ارزیابی یک غشای نانوالیاف پیزوالکتریک با قابلیت پاسخ به امواج اولتراسوند برای ترمیم پوست انجام شده است. در این تحقیق، نانوالیاف پلی (وینیلیدن فلوراید) به دلیل خاصیت پیزوالکتریک بالا با پوشش سطحی دوپامین طراحی و تهیه گردیدند. دوپامین برای افزایش زیست‌سازگاری، چسبندگی و قابلیت جذب عوامل رشد در این سیستم به کار گرفته شد. این زخم‌پوش، با ایجاد پتانسیل الکتریکی همراه با فعالیت دوپامین، به طور هم‌افزا مهاجرت، تکثیر و تمایز سلول‌های فیبروبلاست را تقویت کرد و یک ریزمحیط الکتریکی ـ شیمیایی مطلوب برای بازسازی بافت ایجاد کرد. از طرف دیگر، با تسهیل تمایز ماکروفاژها از فنوتیپ التهابی M1 به فنوتیپ ترمیم‌کننده M2 منجر به کاهش التهاب و تسریع فاز بازسازی شد. در مدل حیوانی (موش صحرایی) نیز، گروه درمانی آزموده‌شده با زخم‌پوش پلی (وینیلیدین فلوراید) و دوپامین در مقایسه با گروه‌های کنترل دیگر، سریع‌ترین نرخ بسته شدن زخم را نشان داد. تحلیل‌های بافت‌شناسی این نتایج را با تشکیل متراکم و منظم‌تر کلاژن و افزایش قابل توجه رگ‌زایی و افزایش بیان CD31 و VEGF تأیید کردند (شکل ۹ ـ و) [110].

زو و همکارانش، نانوالیاف پیزوالکتریک سه‌جزئی از پلی (وینیلیدین فلوراید) به عنوان ماتریس پلیمری پیزوالکتریک، کیتوسان و نانوذرات اکسید روی برای هم‌افزایی خاصیت پیزوالکتریک و عملکرد ضدمیکروبی طراحی و تهیه کردند. این زخم‌پوش نیز با ایجاد پاسخ درمانی دینامیک دوگانه، علاوه بر فعالیت ضد باکتریایی بالا منجر به تحریک بازسازی بافت شد که تحت تحریک پیزوالکتریک و تولید میدان الکتریکی، قابلیت تقویت اتصال شکاف بین سلول‌ها و تحریک مهاجرت و تکثیر فیبروبلاست‌ها را ارائه کرد. در آزمون‌های درون‌تنی بر روی مدل زخم عفونی موش، درمان با این زخم‌پوش همراه با تحریک اولتراسوند، سریع‌ترین نرخ بهبود زخم (۹۷ درصد در ۱۴ روز) را نشان داد (شکل ۹ ـ ز) [111].

خلاصه‌ای از زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک مبتنی بر پلی (وینیلیدین فلوراید) در جدول (۲) گزارش شده است.

در تحقیق دیگری، ژانگ و همکاران، با طراحی فیلم کامپوزیتی چندلایه متشکل از پلی (وینیلیدین فلوراید ـ کو ـ هگزافلوئوروپروپیلن) همراه با دوپینگ کربن سیاه و لایه‌هایی از پلی‌پیرول و نانولوله کربنی نشان دادند که وجود پلی (وینیلیدین فلوراید) با خاصیت پیزوالکتریک، نه‌تنها منجر به تولید گونه‌های فعال اکسیژن شد، بلکه به طور مؤثری نرخ ترمیم زخم را نیز افزایش داد (شکل ۹ ـ هـ). از طرف دیگر، حضور مواد دیگر مانند کربن سیاه و نانولوله‌های کربنی که با ایجاد بار مثبت سطحی، خاصیت ضد باکتریایی ارائه می‌دهند می‌توانند بستری مناسب را به عنوان زخم‌پوش فراهم کنند [109].

پلی(ال ـ لاکتیک) اسید. پلی(ال ـ لاکتیک) اسید، یک پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر با خواص مکانیکی عالی همراه با خاصیت پیزوالکتریک دارای ضریب pC/N ۱۰–۵ است. این ویژگی‌ها در کنار قابلیت کاربرد این پلیمر پیزوالکتریک در مهندسی بافت و دارورسانی، توجه متخصصان را به خود معطوف کرده است. داربست پلی (ال ـ لاکتیک) اسید با ساختاری متخلخل به دلیل انتشار سلول‌ها و انتقال مواد مغذی، پتانسیل چشم‌گیری در محیط برون‌تنی و درون‌تنی برای بازسازی عصبی و کاربردهای زیست‌پزشکی ارائه کرده است [115-112].

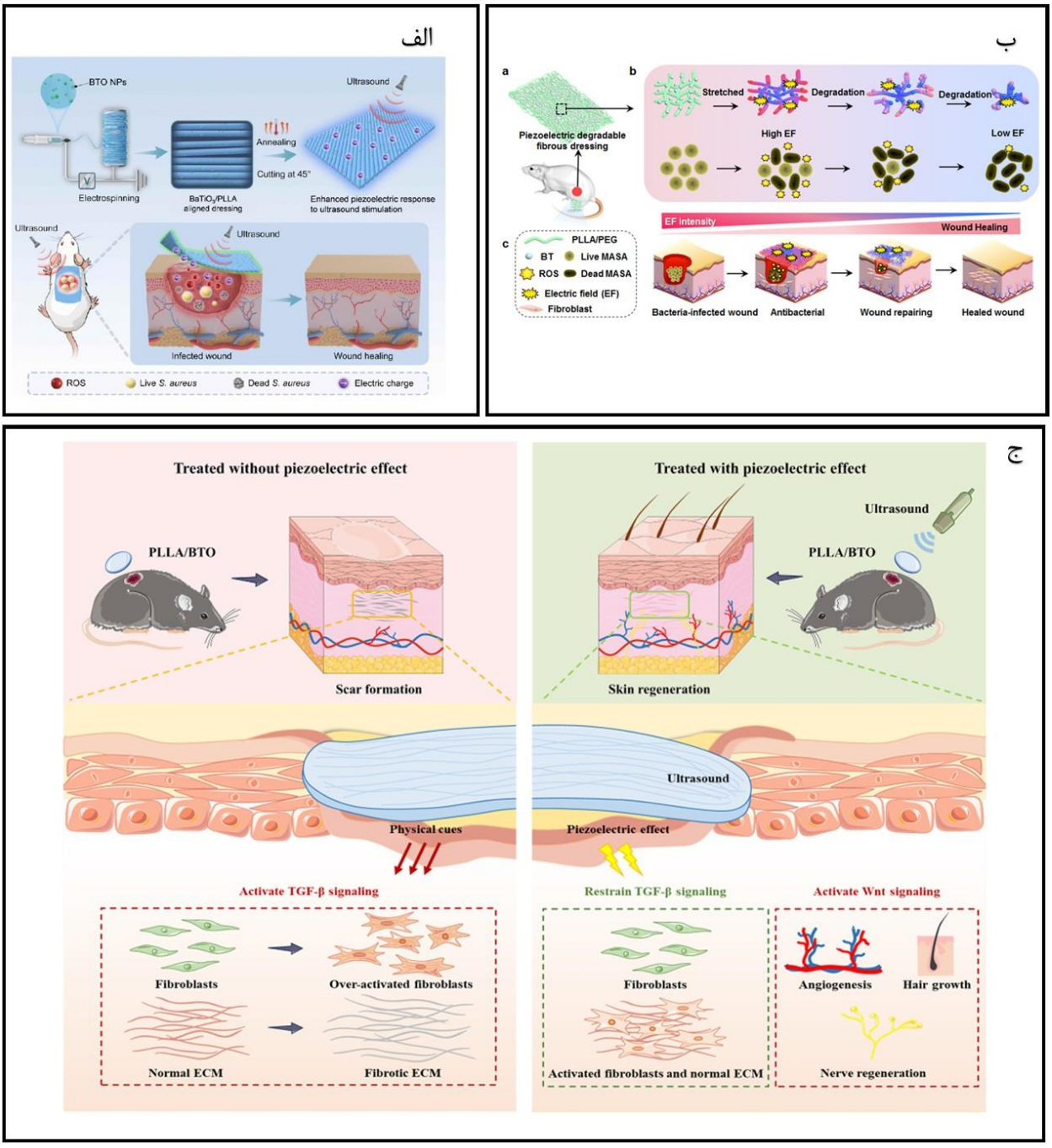
یکی از کاربردهای پلی (ال ـ لاکتیک) اسید در حوزه زیست پزشکی، بهره‌مندی از آن به عنوان زخم‌پوش است. در همین راستا، وو و همکاران سامانه‌ای پیشنهاد کردند که در آن، با طراحی الیاف پیزوالکتریک بر پایه پلی (ال ـ لاکتیک) اسید همراه با تحریک فراصوت کنترل‌شده، روش درمانی برای بهبود کارآمد زخم‌های عفونی در مدل آزمایشگاهی ارائه کردند. این زخم‌پوش الیافی که با استفاده از روش الکتروریسی و از ترکیب باریم‌تیتانات دوپ‌شده با پلی (ال ـ لاکتیک) اسید آماده شده است در اثر ساختار هم‌تراز و بلورینگی بالا، خواص پیزوالکتریک بهبودیافته‌ای نشان داد که از طریق تبدیل انرژی فراصوت به انرژی‌های مکانیکی و الکتریکی و با تولید گونه‌های فعال اکسیژن، به اثربخشی ضد باکتریایی عالی دست یافت (شکل ۱۰ ـ الف). میزان مرگ استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیا کلی در اثر تحریک اولتراسوند بدون نیاز به بارگذاری دارو، حدود ۹۰ درصد و نرخ بسته شدن زخم نیز در عرض ۱۰ روز، ۹۵ درصد گزارش شد. از طرف دیگر، این زخم‌پوش همچنین منجر به کاهش التهاب و افزایش بازسازی اپیتلیال و رگ‌زایی هم گردید [116].

جدول ۲ انواع زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک پلیمری بر پایه پلی (وینیلیدین فلوراید) با ضریب پیزوالکتریک ۳۰ - ۲۰ (pC/N) و نحوه عملکرد آن‌ها در آزمایش‌های برون‌تنی و درون‌تنی

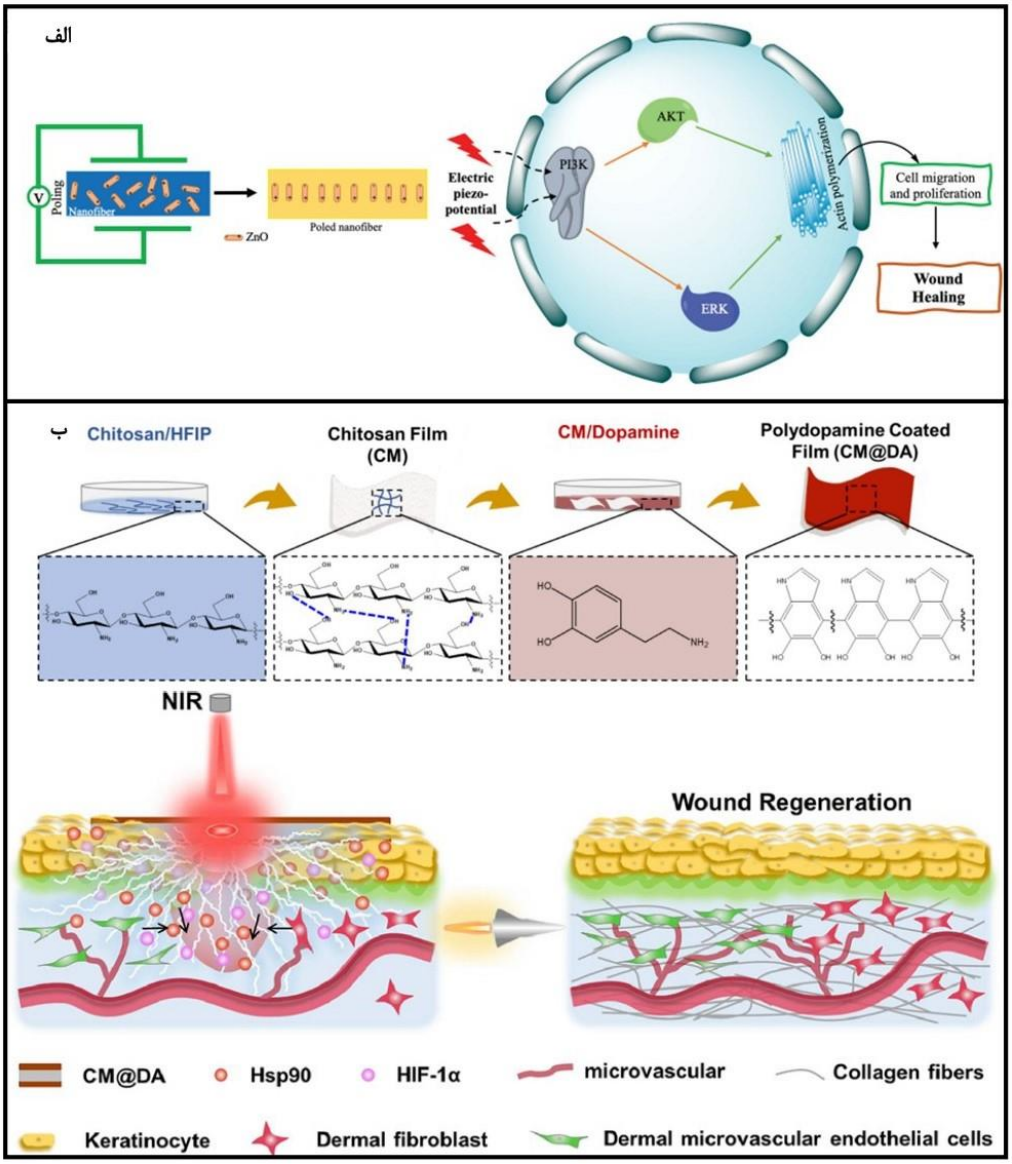
ترکیب نمونه‌ها	نوع کامپوزیت	نتایج آزمون برون‌تنی	نتایج آزمون درون‌تنی	مرجع
پلی (وینیلیدین فلـوراید)، پلی (بوتیلن سوکسینات) و مونت‌موری‌لونیت	فیلم نانوکامپوزیت	– خواص ضد باکتریایی	– کاهش بروز عفونت – کاهش التهاب	[95]
پلی (وینیلیدین فلوراید) و پلی یورتان	میکروالیاف کامپوزیتی	– تسهیل رشد طبیعی سلول – تسریع مهاجرت فیبروبلاست‌ها	– افزایش چسبندگی سلولی – تسریع در فرایند ترمیم زخم	[100]
مس، اپی گالوکاتچین ۳ ـ گالات و پلی (وینیلیدین فلوراید)	نانوالیاف کامپوزیتی	– فعالیت ضد باکتریایی بالا – فعالیت آنتی اکسیدانی	– فعالیت ضد التهابی – رگ‌زایی	[101]
پلی (وینیلیدین فلوراید)، نانوذرات نقره	نانوالیاف کامپوزیتی	– افزایش مهاجرت فیبروبلاست‌ها	– افزایش سنتز کلاژن	[102]
پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن)	نانوالیاف	– افزایش نرخ تکثیر سلولی – رشد و همراستایی کامل سلول‌ها در جهت نانوالیاف	_	[103]
پلی (وینیلیدین فلوراید ـ تری فلوئورواتیلن) و نانوذرات باریم‌تیتانات	فیلم کامپوزیتی	– افزایش تکثیر فیبروبلاست‌ها	تسریع بهبود زخم	[106]
پلی (وینیل الکل) و پلی (وینیلیدین فلوراید)	هیدروژل کامپوزیتی	– افزایش نرخ مهاجرت سلولی – افزایش نرخ تکثیر سلولی	– سنتز پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی – افزایش ترشح فاکتورهای رشد در فیبروبلاست‌ها	[107]
پلی (وینیلیدین فلوراید ـ کو ـ هگزافلوئوروپروپیلن) با دوپینگ کربن سیاه و چندلایه پلی‌پیرول و نانولوله کربنی	کامپوزیت چندلایه	– تولید گونه‌های فعال اکسیژن – ایجاد بار مثبت سطحی و خاصیت ضد باکتریایی	– افزایش نرخ ترمیم زخم نسبت به نمونه‌های کنترل	[108]
کیتوسان، اکسید گرافن و نانوژنراتورهای پیزوالکتریک بر پایه پلی (وینیلیدین فلوراید)	نانوالیاف کامپوزیتی	– خواص ضد باکتریایی	– رگ‌زایی – افزایش رسوب کلاژن – اپیتلیال‌سازی مجدد	[109]
پلی (وینیلیدین فلوراید) و دوپامین	نانوالیاف	– تقویت تکثیر فیبروبلاست‌ها – مهاجرت و تمایز فیبروبلاست‌ها	– سریع‌ترین نرخ بسته شدن زخم – افزایش رگ‌زایی –تنظیم تمایز ماکروفاژها	[110]
پلی (وینیلیدین فلوراید)، نانوذرات اکسید روی و کیتوسان	نانوالیاف کامپوزیتی	– خواص ضد باکتریایی قوی – تقویت مهاجرت سلولی و اتصال شکاف	– بهبود زخم عفونی (۱۴ روز) – کاهش التهاب – تسریع رگ‌زایی – بازسازی پوشش اپیتلیال	[111]

لیو و همکاران نیز زخم‌پوشی پیزوالکتریک و زیست‌تخریب‌پذیر با خواص ضدباکتریایی با استفاده از الیاف کامپوزیتی پلی (ال ـ لاکتیک اسید)، پلی (اتیلن گلیکول) و باریم‌تیتانات تتراگونال طراحی کردند. در مرحله اولیه درمان، خاصیت پیزوالکتریک کامپوزیت میدان الکتریکی مؤثری را برای از بین بردن باکتری‌ها ایجاد کرد (شکل ۱۰ ـ ب). با تخریب کامپوزیت، خاصیت پیزوالکتریک به صورت دینامیکی و به تدریج کاهش یافت و در نتیجه، سیگنال‌های الکتریکی نسبتا کمتری برای بهبود زخم پدید آمد. آزمایش‌های درون‌تنی نشان داد که زخم‌پوش الیافی منجر به بهبودی ۹۱ درصدی در روز هفتم و بهبودی کامل زخم با اپیدرم سالم پس از ۱۴ روز شد [117]. ژانگ و همکاران نیز به منظور بررسی تأثیر خواص

فیزیکی زخم‌پوش‌ها بر بهبود زخم، با استفاده از پلی (ال ـ لاکتیک) اسید و باریم‌تیتانات الکتروریسی‌شده، زخم‌پوشی پیزوالکتریک تهیه کردند (شکل ۱۰ ـ ج). در ابتدا، این زخم‌پوش باعث افزایش فیبروز و مانع از عملکرد بازسازی شد. با این حال، پس از تحریک اثر پیزوالکتریک با استفاده از اولتراسوند، فنوتیپ فیبروز معکوس گردید و منجر به بهبود زخم بدون ایجاد اسکار شد [118]. علاوه بر نمونه‌های پیشتر ذکر شده، زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک دیگری نیز مورد گزارش قرار گرفته‌اند، به عنوان مثال، پلی (هیدروکسی بوتیرات ـ کووالرات) و پلی (ال ـ لاکتیک) اسید ضمن برخورداری از خاصیت پیزوالکتریک، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری بالایی از خود نشان دادند [64,119].



شکل ۱۰ تصاویر شماتیک: الف) طراحی، ساخت و نحوه عملکرد زخم‌پوش الیافی الکتروریسی‌شده متشکل از باریم‌تیتانات دوپ‌شده با پلی (لاکتیک اسید) [116]، ب) عملکرد زخم‌پوش پیزوالکتریک الیاف کامپوزیتی پلی (ال ـ لاکتیک اسید)، پلی (اتیلن گلیکول) و باریم‌تیتانات [117]، ج) چگونگی ساخت و نحوه کاشتن و عملکرد زخم‌پوش نانوکامپوزیتی الکتروریسی‌شده پیزوالکتریک با استفاده از پلی (ال ـ لاکتیک اسید) و باریم‌تیتانات [118]



شکل ۱۱ تصاویر شماتیک: الف) نحوه عملکرد زخم‌پوش متشکل از نانوالیاف سلولزاستات و اکسید روی الکتروریسی‌شده [126]، ب) غشای با عملکرد دوگانه؛ پیزوالکتریک و فتوترمال حاصل از فیلم کیتوسان پوشش‌داده‌شده با پلی‌دوپامین [131]

پلیمرهای زیستی. پلیمرهای طبیعی یا زیستی، به دلیل تخریب پذیری و سمیت پایین، برای کاربردهای زیست‌پزشکی بسیار مطلوبند. علاوه بر این، آن‌ها چسبندگی و پاسخ سلولی مناسبی ارائه می‌کمند و قادر به تقلید از بافت‌های طبیعی هستند [120]. یکی از ملاحظات مهم در مورد پلیمرهای زیستی، احتمال از دست دادن خواص بیولوژیکی در طی فرایند فرمولاسیون یا امکان ایجاد بیماری در بدن میزبان است. از این رو، اعمال تغییرات شیمیایی و فیزیکی برای رفع این مشکلات ضروری است [121]. در ادامه با توجه به اهداف این مقاله، به برخی از پلیمرهای طبیعی پیزوالکتریک اشاره می‌شود.

سلولز، به عنوان فراوان‌ترین بیوپلیمر یا پلیمر زیستی روی زمین دارای خاصیت پیزوالکتریک است [122]. زیست‌سازگاری عالی، استحکام کششی و توانایی تقلید از محیط زیستی، سلولز را برای کاربردهای زیست‌پزشکی جذاب می‌کند، با این حال، اندازه کوچک منافذ و تشکیل شبکه متمرکز الیاف در این ماده می‌تواند نفوذ سلولی را کاهش دهد هر چند که به کمک پروژن‌ها قابل بر طرف شدن است. همچنین سلولز قابلیت افزایش چسبندگی سلولی در سلول‌های غضروفی، استئوسیت‌ها،

سلول‌های اندوتلیال و سلول‌های ماهیچه صاف را در بر دارد [123-125]. در پژوهشی توسط قوش و همکاران، زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک بر پایه نانوالیاف الکتروریسی‌شده سلولز استات/ اکسید روی (شکل ۱۱ ـ الف)، تولید و ارزیابی شدند. آن‌ها مشاهده کردند که این کامپوزیت، بستری مناسب (به عنوان پوشش و ماتریکس خارج سلولی) برای رشد و حمایت از بافت فراهم می‌آورد. اکسید روی و سلولز استات، با افزایش خواص مکانیکی، ایجاد خاصیت پیزوالکتریک، ثبات دمایی و زیست سازگاری به صورت مجموعه‌ای متخلخل و تخریب‌پذیر، گزینه‌ای مناسب برای زخم‌پوش‌های نسل جدید است [126].

کیتوسان، بیوپلیمری حاصل از استیل‌زدایی کیتین، ماده پیزوالکتریک دیگری با ضریب پیزوالکتریک ۰٫۲–۱٫۵ pC/N است که هزینه تولید پایینی دارد و زیست‌سازگار است [127,128]. به علت خاصیت پیزوالکتریک ضعیف، کیتوسان عمدتا در ساخت داربست‌های مهندسی بافت به عنوان یک ماده پیزوالکتریک به کار نمی‌رود، بلکه بیشتر به خاطر زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری مطلوبش مورد استفاده قرار می‌گیرد و به همین دلیل معمولا با سایر مواد زیستی ترکیب می‌شود [129]. در برخی از مطالعات نشان داده شده است که استفاده از این ماده در ساخت حسگرهای زیست‌تخریب‌پذیر، خاصیت پیزوالکتریک این حسگرها را افزایش می‌دهد که این امر، یک عامل تأثیرگذار در نحوه عملکرد آن‌ها به شمار می‌رود [130]. بر اساس خاصیت پیزوالکتریک کیتوسان، چن و همکاران، یک فیلم با عملکرد دوگانه؛ پیزوالکتریک و فتوترمال از کیتوسان آغشته به محلول دوپامین برای بهبود زخم تهیه کردند (شکل ۱۱ ـ ب). بررسی‌ها نشان داد که سطح فتوترمال با ازدیاد غلظت دوپامین افزایش می‌یابد و آزمایش‌های درون‌تنی مؤید بهبود زخم در اثر حضور این ماده بود [131].

جمع‌بندی ترکیبات و نحوه عملکرد زخم‌پوش‌های پلیمری پیزوالکتریک در جدول (۳) گزارش شده است.

جدول ۳ زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک پلیمری و چگونگی عملکرد آن‌ها در آزمایش‌های برون‌تنی و درون‌تنی

ماده پیزوالکتریک	ضریب پیزوالکتریک (pC/N)	ترکیب نمونه	نوع کامپوزیت	نتایج آزمون برون‌تنی	نتایج آزمون درون‌تنی	مرجع
پلی (ال ـ لاکتیک اسید)	۱۰ - ۵	باریم‌تیتانات دوپ‌شده روی پلی (لاکتیک اسید)	الیاف کامپوزیتی	– تولید گونه‌های فعال اکسیژن – باکتری‌کشی عالی	– نرخ بهبود بالا – کاهش التهاب – افزایش اپیتلیال شدن مجدد – رگ‌زایی	[116]
		پلی (ال ـ لاکتیک اسید)، پلی (اتیلن گلیکول) و باریم‌تیتانات	نانوالیاف کامپوزیتی	– از بین بردن باکتری‌ها	– افزایش نرخ بهبود زخم	[117]
		پلی (ال ـ لاکتیک اسید) و باریم‌تیتانات	الیاف نانوکامپوزیتی	– خواص ضد باکتریایی بالا	– در ابتدا افزایش فیبروز و سپس فنوتیپ فیبروز معکوس و در نتیجه، بهبود محل زخم	[118]
پلیمرهای زیستی	۲٫۵ - ۰٫۱	سلولزاستات و اکسید روی	نانوالیاف کامپوزیتی	– تقویت چسبندگی، تکثیر و مهاجرت فیبروبلاست‌ها	–	[126]
		کیتوسان آغشته به محلول دوپامین	فیلم کامپوزیتی	– مهاجرت فیبروبلاست‌ها	– افزایش کلاژن – رگ‌زایی	[131]

چالش‌ها و رویکردها

با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در توسعه زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک و نتایج امیدبخش حاصل از مطالعات سلولی و حیوانی، انتقال این فناوری نوظهور به عرصه بالینی همچنان با مجموعه‌ای از چالش‌های بنیادین همراه است. تحقیقات موجود عمدتا در مرحله پیش‌بالینی قرار دارند و شامل طراحی مواد، آزمون‌های برون‌تنی و مدل‌های حیوانی می‌شوند. عدم ورود به مرحله کارآزمایی بالینی به علت دلایلی همچون ضرورت بهینه‌سازی ویژگی‌های مواد از نظر سازگاری زیستی، عملکرد پیزوالکتریک و رفتار مکانیکی مناسب پوست انسان و البته نبود استاندارد مشخص برای پارامترهای تحریک مکانیکی و الکتریکی است که بتوانند سیگنالی کنترل‌پذیر و ایمن تولید کنند. علاوه بر این، ایمنی، پایداری بلندمدت و مقیاس‌پذیری تولید هنوز به طور کامل تأیید نشده است و محدودیت‌های مقرراتی نیز نیازمند ارزیابی‌های جامع‌تر پیش از ورود به مطالعات انسانی هستند. بنابراین، پانسمان‌های پیزوالکتریک همچنان در رده فناوری‌های نوظهورند که برای ورود به کارآزمایی‌های بالینی به تحقیقات گسترده‌تری برای اثبات ایمنی و کارآمدی نیاز دارند [20]. با این حال، در سال‌های اخیر مطالعات متعددی درباره تأثیر تحریک الکتریکی بر روند ترمیم زخم در انسان انجام شده است. این مطالعات که عمدتا روی زخم‌های مزمن و مقاوم به درمان مانند زخم پای دیابتی، زخم‌های ناشی از نارسایی وریدی، زخم‌های ایسکمیک و زخم‌های فشاری متمرکز بوده‌اند، نشان داده‌اند که به‌کارگیری تحریک الکتریکی در کنار مراقبت استاندارد زخم می‌تواند به طور قابل توجهی نرخ ترمیم و درصد زخم‌های بسته‌شده را افزایش دهد. برای نمونه، در یک مطالعه بالینی روی بیماران مبتلا به زخم پای دیابتی، گروه دریافت‌کننده تحریک الکتریکی طی چهار هفته حدود ۲۲ درصد کاهش سطح زخم را تجربه کردند، در حالی که در گروه کنترل تغییر چشم‌گیری مشاهده نشد. اگرچه کیفیت و طراحی این مطالعات متفاوت است اما مجموع شواهد مؤید آن است که تحریک الکتریکی قادر است سرعت بسته شدن زخم و نتایج درمانی را بهبود بخشد [132,133]. با توجه به این شواهد، ایده توسعه پانسمان‌های پیزوالکتریک خودتوان که بتوانند بدون نیاز به منبع انرژی خارجی تحریک الکتریکی مداوم فراهم کنند، رویکردی بسیار امیدبخش به شمار می‌آید. چنین پانسمان‌هایی می‌توانند مزایای اثبات‌شده تحریک الکتریکی را با سهولت استفاده، پذیرش بهتر بیمار و سازگاری بالاتر با مدیریت زخم‌های مزمن ترکیب کنند و مسیر جدیدی برای بهبود روش‌های مراقبت از زخم در آینده ارائه دهند. از طرف دیگر لازم است خاطرنشان گردد که اختلاف عملکرد زیستی مواد پیزوالکتریک به طور مستقیم از تفاوت در ضریب پیزوالکتریک آن‌ها ناشی می‌شود؛ برای مثال، اکسید روی با ضریب پیزوالکتریک حدود ۱۰ pC/N تنها قادر است تحت شرایط اولتراسوند یا تحریک مکانیکی، میدان الکتریکی نسبتا ضعیفی تولید کند. در نتیجه، میزان تولید گونه‌های فعال اکسیژن در آن محدود است و کارآمدی ضد باکتریایی آن معمولا حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد گزارش شده است و در این حالت، سرعت ترمیم زخم در مدل‌های حیوانی نیز در حدود ۸۵ درصد در روز دوازدهم باقی می‌ماند [85]. در ترکیب‌های تقویت‌شده با موادی مانند نقره و اکسید روی، این میزان تا حدودی بهبود می‌یابد و به راندمان ضد باکتریایی ۹۵ تا ۹۷ درصد و بسته شدن زخم حدود ۹۵ تا ۹۸ درصد ارتقا پیدا می‌کند؛ هر چند که، عملکرد آن‌ها همچنان به سطح سامانه‌های مبتنی بر باریم‌تیتانات نمی‌رسد [87]. در مقابل، باریم‌تیتانات با ضریب پیزوالکتریک ۱۵۰ تا ۲۰۰ pC/N؛ یعنی حدود ۱۵ تا ۲۰ برابر بزرگ‌تر از اکسید روی، تحت سونوگرافی میدان الکتریکی بسیار قوی‌تری ایجاد می‌کند. این میدان قوی‌تر موجب جدایش مؤثرتر الکترون ـ حفره، تولید بیشتر گونه‌های فعال اکسیژن و درنهایت، عملکرد ضد باکتریایی و ترمیمی بسیار بالاتر می‌شود. به عنوان نمونه، در هیدروژل‌های حاوی باریم‌تیتانات، بقای باکتری استافیلوکوکوس اورئوس پس از ۱۰ دقیقه تابش اولتراسوند تنها ۳,۴ درصد گزارش شده است (بیش از ۹۶ درصد نابودی)، و زخم‌پوش‌های مبتنی بر این ماده در مدل حیوانی به حدود ۹۲,۶ درصد ترمیم زخم در روز چهاردهم رسیده‌اند [77]. ترکیبات هیبریدی مانند نقره ـ باریم‌تیتانات یا طلا ـ باریم‌تیتانات حتی عملکرد قوی‌تری نشان می‌دهند. این مواد علاوه بر ضریب پیزوالکتریک بالا، از رسانایی الکترونی بهتر نیز برخوردارند که موجب افزایش شدت میدان داخلی، بهبود مهاجرت حامل‌های بار و تولید بیشتر گونه‌های فعال اکسیژن می‌شود. به همین دلیل، نمونه‌های نقره ـ باریم‌تیتانات در محیط‌های عفونی به راندمان ضدباکتریایی ۹۹ تا ۹۹,۹ درصد و ترمیم زخم نزدیک به ۹۹ درصد در روز دوازدهم رسیده‌اند؛ در حالی که اکسید روی تحت شرایط مشابه قادر به

ارائه چنین عملکردی نیست. تفاوت در رفتار سلولی نیز همین الگو را دنبال می‌کند: اکسید روی تنها تحریک ملایمی در فیبروبلاست‌ها و کراتینوسیت‌ها ایجاد می‌کند، اما باریم‌تیتانات علاوه بر تحریک الکتریکی مؤثر، از طریق تولید کنترل‌شده گونه‌های فعال اکسیژن هم التهاب را کاهش می‌دهد، هم باکتری‌ها را از بین می‌برد و هم بستری مناسب‌تر برای تکثیر و مهاجرت سلولی فراهم می‌سازد [72,74]. از این رو بر اساس داده‌های کمی گزارش‌شده در مقالات، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش ضریب پیزوالکتریک، شدت میدان الکتریکی، میزان تولید گونه‌های فعال اکسیژن، قدرت ضد باکتریایی و سرعت ترمیم زخم نیز به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. این اختلاف عملکرد در مقایسه میان اکسید روی و باریم‌تیتانات تقریبا معادل ۱,۵ تا ۲ برابر در سرعت ترمیم زخم و ۲ تا ۵ برابر در قدرت ضدباکتریایی برآورد می‌شود.

با وجود این مزایا، یکی از مهم‌ترین چالش‌های احصاشده در توسعه و ارزیابی سامانه‌های پیزوالکتریک، عدم قطعیت در مقدار واقعی میدان الکتریکی تولیدشده و نبود استانداردهای قابل اعتماد برای اندازه‌گیری، مقایسه و پیش‌بینی رفتار الکتریکی مواد در محیط مرطوب و پیچیده زخم است. تفاوت قابل ملاحظه ضرایب پیزوالکتریک میان مواد؛ مثلا گستره ۱۵۰ تا ۲۰۰ pC/N در باریم‌تیتانات در مقایسه با محدوده ۱۰ تا ۱۵ pC/N در اکسید روی، می‌تواند خروجی الکتریکی و در نتیجه مهاجرت فیبروبلاست‌ها، تکثیر کراتینوسیت‌ها و بازآرایی ماتریکس خارج سلولی را تحت تأثیر قرار دهد، هر چند که، شدت میدان واقعی تنها به ضریب پیزوالکتریک وابسته نیست، بلکه عواملی نظیر مقدار نیروی مکانیکی، الگوی تنش، ساختار بستر، درجه پلاریزاسیون، ضخامت لایه‌ها، شرایط رطوبتی زخم و حتی روش آزمون نیز نقش تعیین‌کننده‌ای به عهده دارند. این پیچیدگی‌ها مقایسه مستقیم کارایی مواد مختلف را دشوار می‌سازد ضمن اینکه بر ضرورت استانداردسازی پروتکل‌های ارزیابی و توسعه ابزارهای اندازه‌گیری کوچک‌مقیاس برای پایش لحظه‌ای میدان الکتریکی تأکید می‌کند. ترکیب این داده‌ها با مدل‌سازی عددی می‌تواند به پیش‌بینی‌پذیر شدن رفتار سیستم و ایجاد معیارهای مقایسه‌پذیر کمک کند. چالش دیگر به ماهیت خودتوان این سامانه‌ها باز می‌گردد. زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک با هدف رفع نیاز از تجهیزات تحریک الکتریکی تعبیه‌شده در خارج از بدن طراحی شده‌اند، اما تحریک میدان الکتریکی آن‌ها به نیروی مکانیکی عضو وابسته است؛ بنابراین در نواحی کم‌تحرک بدن ممکن است میدان کافی برای تحریک مؤثر تولید نشود. از سوی دیگر، شدت و الگوی نیروهای طبیعی بدن بسیار متغیر می‌باشد و این امر کنترل خروجی الکتریکی را دشوار می‌کند. توسعه سامانه‌های چندلایه، ساختارهای توزیع‌کننده میدان و طراحی سیستم‌های خودتنظیم که بر اساس شرایط زخم، خروجی سامانه را تنظیم می‌کنند، از راه‌کارهای مهم برای غلبه بر این محدودیت‌ها است.

معضلات زیست‌سازگاری و ایمنی نیز از چالش‌های کلیدی‌اند. برخی سرامیک‌های پیزوالکتریک با کارایی بالا مانند PZT به دلیل وجود سرب در آن‌ها امکان استفاده در کاربردهای زیستی را ندارند. حتی مواد زیست‌سازگارتر همچون اکسید روی، باریم‌تیتانات یا حتی نانوذرات نقره در صورت آزادسازی کنترل‌نشده اجزای ترکیب می‌توانند منشأ و زمینه‌ساز استرس اکسیداتیو، التهاب یا اختلال در روند ترمیم باشند. استفاده از مواد بدون سرب، طراحی پوشش‌های محافظ نانومتری، کنترل رهایش یون‌ها، بهره‌گیری از نانوساختارهای فعال‌شونده با محرک‌های خاص و توسعه مواد تجزیه‌پذیر با سرعت تخریب هم‌تراز با فرایند ترمیم زخم، از رویکردهای قابل اتکا برای افزایش ایمنی و کارآمدی هستند. علاوه بر این‌ها، انجام مطالعات توزیع زیستی درازمدت برای تعیین سرنوشت مواد در بدن ضروری خواهد بود.

از دیدگاه مکانیکی نیز محدودیت‌هایی وجود دارد. از یک سو، سرامیک‌ها، شکننده و برای بهره‌برداری در بافت نرم چندان مناسب نیستند و از سوی دیگر، پلیمرهای انعطاف‌پذیر اغلب میدان الکتریکی کمتری تولید می‌کنند و ممکن است در محیط مرطوب نیز دچار افت عملکرد شوند. توسعه داربست‌های هیبریدی سرامیک ـ پلیمر، الیاف الکتروریسی‌شده، هیدروژل‌های رسانا و ساختارهای چندلایه می‌تواند تعادل بهینه‌ای میان انعطاف‌پذیری و کارایی الکتریکی ایجاد کند. به‌کارگیری تحریک کمکی مانند اولتراسوند نیز در افزایش خروجی الکتریکی مواد نرم مؤثر است. البته ترکیب مواد پیزوالکتریک با مواد رسانا چالش‌هایی چون کنترل شدت تحریک، ایمنی الکتریکی و جلوگیری از تحریک بیش از حد را هم در بر دارد؛ از این رو طراحی سامانه‌های خودتنظیم اهمیت مضاعف می‌یابد. در مدیریت عفونت نیز وضعیت مشابهی گزارش می‌شود. گرچه

بسیاری از مواد پیزوالکتریک تحت تحریک قادر به تولید گونه‌های فعال اکسیژن و ایجاد اثرات ضدمیکروبی هستند، اما وجود بیوفیلم‌ها و میکروارگانیسم‌های مقاوم در زخم‌های مزمن سبب می‌شود این اثرات به‌تنهایی کافی نباشند. ترکیب این مواد با نانوذرات ضدباکتری، پلی‌فنول‌ها، هیدروژل‌های رسانا یا لایه‌های کاتالیستی پایدار رویکردی چندوجهی برای کنترل عفونت و بهبود روند ترمیم فراهم می‌سازد.

در سطح مطالعات بالینی، هنوز هیچ زخم‌پوش پیزوالکتریکی وارد مرحله کارآزمایی انسانی نشده است. برای کم‌کردن فاصله میان فناوری آزمایشگاهی و کاربرد بالینی، ایجاد مدل‌های حیوانی پیشرفته‌تر که ویژگی‌های زخم‌های مزمن انسانی، به ویژه زخم‌های دیابتی و ایسکمیک را بهتر شبیه‌سازی کنند ضروری است. آغاز کارآزمایی‌های بالینی کوچک‌مقیاس، توسعه مسیرهای تولید صنعتی کم‌هزینه مانند چاپ سه‌بعدی و فرایندهای رول به رول، و تدوین مسیرهای رگولاتوری مشخص‌تر می‌تواند مسیر تجاری‌سازی را ساده‌تر کند. نهایتا، ادغام زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک با حسگرهای زیستی و الگوریتم‌های هوش مصنوعی، امکان پایش پیوسته شاخص‌هایی مانند pH، دما، اکسیژن یا گلوکز و تنظیم خودکار شدت تحریک را فراهم می‌آورد. با تحقق این سطح از یکپارچگی، زخم‌پوش‌ها از حالت یک ابزار منفعل به یک سامانه درمانی پویا و هوشمند تبدیل می‌شوند و می‌توانند اثرگذاری بالینی قابل توجهی به همراه داشته باشند.

جمع‌بندی

ترمیم مؤثر زخم، به دلیل تأثیرات گسترده بر رفاه حال بیماران و اجتناب از عوارض جانبی پرهزینه، بسیار حائز اهمیت است. در عین حال که زخم‌پوش‌ها باید به طور اختصاصی برای انواع جراحات طراحی شوند، تسریع فرایند بهبودی، اولویت اصلی همه آن‌ها به شمار می‌رود. فرایند ترمیم زخم با ترویج تکثیر، تمایز و مهاجرت سلولی از طریق تحریک الکتریکی شتاب می‌گیرد. به این ترتیب، مواد قابل حملی که قابلیت تولید الکتریسیته دارند و در زخم‌پوش‌ها به کار می‌روند راه‌کار نوینی را در بهبود زخم ارائه می‌دهند. زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک در سال‌های اخیر پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند و راه‌حل‌های درمانی متعددی برای ترمیم زخم‌های مختلف پیشنهاد کرده‌اند. تحقیق حاضر، مروری جامع بر این دسته از زخم‌پوش‌هاست که از پیزوالکتریسیته برای تحریک الکتریکی بهبود زخم استفاده می‌کنند. دو رویکرد بنیادین در کاربرد این زخم‌پوش‌ها مشاهده می‌شود؛ رویکرد اول، تقویت ترمیم (مشتمل بر تکثیر، تمایز و مهاجرت سلولی) از طریق تحریک الکتریکی و رویکرد دوم، استفاده از پیزوالکتریسیته یا سایر روش‌های ضد عفونی برای تولید گونه‌های فعال اکسیژن جهت بهبود زخم‌های آلوده به باکتری است.

با وجود مزایای مشهود استفاده از اثر پیزوالکتریک در ایجاد تحریک الکتریکی برای زخم‌پوش‌ها، چالش‌های مهمی نیز وجود دارد که نیازمند بهبود است. یکی از این چالش‌ها، در نظر گرفتن موضع استفاده از زخم‌پوش بر روی بدن انسان در طراحی آن است. از آنجایی که تولید تحریک الکتریکی با استفاده از اثر پیزوالکتریک نیازمند حرکت مکانیکی برای تبدیل الکترومکانیکی است و این ویژگی ذاتی مواد پیزوالکتریک محسوب می‌شود لذا زخم‌هایی که در نواحی بی‌حرکت قرار دارند نمی‌توانند به طور مؤثری از این نوع زخم‌پوش‌ها برای تحریک الکتریکی بهره‌مند شوند. ثانیا، بیشتر مواد با اثرات پیزوالکتریک برای زخم‌پوش‌ها، سرامیک‌های پیزوالکتریک و پلی (وینیلیدین فلوراید) و کوپلیمرهای آن هستند که در مواد پیزوالکتریک سنتزی امکان آلوده شدن محیط در اثر تولید ذرات خطرآفرین در طول فرایند تولید و تخریب در موضع کاربرد بسیار محتمل است. مواد دیگری نیز اثرات پیزوالکتریک را نشان می‌دهند که البته مواد پیزوالکتریک طبیعی با زیست‌سازگاری مطلوب و زیست‌تخریب پذیری مناسب برای کاربردهای زیست‌پزشکی جذاب‌تر هستند. به همین دلیل، این مواد نسبت به دیگر مواد پیزوالکتریک برای این گونه کاربردها در محیط بیولوژیکی، سازگارتر، و پایدار و ایمن هستند. با این وجود، مواد پیزوالکتریک طبیعی کماکان در زخم‌پوش‌ها به کار گرفته نمی‌شوند و جنبه‌های متنوع پتانسیل کاربردی آن‌ها هنوز به طور کامل مورد شناسایی و بهره‌برداری قرار نگرفته است.

افزون بر این، طراحی ایدئال زخم‌پوش‌ها مستلزم آن است که نیازهای ویژه انواع مختلف زخم را به دقت تأمین کند و به شیوه‌ای هوشمندانه در جهت تحقق اهداف ترمیم زخم عمل کند. نظر به اینکه درمان هر نوع زخم، الزامات و ویژگی‌های منحصر به فرد خود را دارد عملکرد چندوجهی زخم‌پوش‌ها، شامل

خواص ضد باکتریایی، قابلیت رهایش دارو و امکان پایش وضعیت زخم برای دستیابی به درمان دقیق و سریع، امری ضروری است که در نهایت می‌باید بر اساس میزان و مرحله پیشرفت بهبودی زخم، خدمات درمانی هوشمندانه و دقیقی را به منظور تسریع فرایند ترمیم ارائه دهند. در حال حاضر، تحریک الکتریکی ارائه‌شده توسط مواد پیزوالکتریک به تنهایی پاسخگوی نیازهای متنوع فرایند بهبود زخم نیست. در مقابل، کامپوزیت‌ها و هیدروژل‌های رسانا با ارائه عملکردهای گوناگون از جمله هموستاز، تسکین درد، خواص ضد باکتریایی و امکان نظارت بر زخم می‌توانند نقش مکمل را ایفا کنند. بر این اساس، برخی از زخم‌پوش‌های پیزوالکتریک که پیشتر به آن‌ها اشاره شد از کامپوزیت‌ها و هیدروژل‌های رسانا در ساخت زخم‌پوش‌های چندلایه بهره می‌برند. در این ساختار، لایه رسانا می‌تواند در تعامل با لایه پیزوالکتریک، تحریک الکتریکی مورد نیاز زخم را فراهم آورد تا به عنوان یک لایه فعال در بهبود زخم عمل کند. گزارش‌های متعددی نشان می‌دهند که بیومواد رسانای بسیاری برای استفاده در زخم‌پوش‌ها مناسب هستند. همچنین، برخی از هیدروژل‌های رسانا که در سایر زمینه‌های زیست‌پزشکی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند، دارای پتانسیل لازم برای تبدیل شدن به لایه‌های رسانا در زخم‌پوش‌ها می‌باشند. علاوه بر این می‌توانند برای تأمین و تضمین راحتی بیمار، نیاز زخم‌پوش‌ها به انعطاف‌پذیری، کشش و چسبندگی را نیز فراهم کنند.

این مرور با جمع‌بندی تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که تلفیق مواد پیزوالکتریک با سایر بیومواد، به ویژه کامپوزیت‌ها و هیدروژل‌های رسانا، رویکردی امیدوارکننده در طراحی زخم‌پوش‌های نوین به شمار می‌رود. استفاده از موادی نظیر باریم‌تیتانات، اکسید روی و پلی (وینیلیدین فلوراید) به منظور تحریک الکتریکی و ترکیب آن‌ها با عوامل ضدمیکروبی و تسریع‌کننده ترمیم، امکان ایجاد زخم‌پوش‌هایی با عملکرد چندگانه و سازگار با نیازهای مختلف زخم را فراهم می‌سازد. با توجه به پتانسیل بالای این فناوری در بهبود نتایج درمان و کاهش هزینه‌ها، تحقیقات آتی می‌تواند بر بهینه‌سازی مواد، طراحی ساختارها و ارزیابی بالینی این زخم‌پوش‌های هوشمند متمرکز شود و انتظار می‌رود که تحقیقات پیش رو در این زمینه، منجر به پیشرفت‌های چشم‌گیر و کاربردهای درمانی گسترده‌تر این نوع زخم‌پوش‌ها گردد و این فناوری‌ها بتوانند نقش به‌سزایی در بهبود کیفیت زندگی بیماران مبتلا به انواع زخم ایفا کنند.

سپاسگزاری

این اثر تحت حمایت مادی بنیاد ملی علم ایران (INSF) برگرفته شده از طرح شماره (۴۰۴۲۹۱۰) انجام شده است که نویسندگان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] A. Nourian Dehkordi, F. Mirahmadi Babaheydari, M. Chehelgerdi, and S. Raeisi Dehkordi, “Skin tissue engineering: Wound healing based on stem-cell-based therapeutic strategies,” *Stem Cell Research & Therapy*, vol. 10, no. 1, pp. 1–20, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1186/s13287-019-1212-2

[2] B. S. Kim, G. Gao, J. Y. Kim, and D. Cho, “3D Cell Printing of Perfusable Vascularized Human Skin Equivalent Composed of Epidermis, Dermis, and Hypodermis for Better Structural Recapitulation of Native Skin,” *Advanced Healthcare Materials*, vol. 8, no. 7, p. 1801019, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adhm.201801019

[3] I. Lavers, “Exploring skin anatomy, function and site-specific treatment options,” *Journal of Aesthetic Nursing*, vol. 6, no. 4, pp. 172–180, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.12968/joan.2017.6.4.172

[4] Y. Gilaberte, L. Prieto-Torres, I. Pastushenko, and Á. Juarranz, *Anatomy and Function of the Skin*. Elsevier Inc., 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802926-8.00001-X

[5] M. Zhao, “Electrical fields in wound healing—An overriding signal that directs cell migration,” *Seminars in Cell & Developmental Biology*, vol. 20, no. 6, pp. 674–682, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.semcdb.2008.12.009

[6] G. P. Schatten, *Current Topics in Developmental Biology*. Academic Press, 2003.

[7] C. Korupalli et al., "Conductive Materials for Healing Wounds: Their Incorporation in Electroactive Wound Dressings, Characterization, and Perspectives," *Advanced Healthcare Materials*, vol. 10, no. 6, p. 2001384, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adhm.202001384

[8] A. Guo et al., "Effects of Physiological Electric Fields on Migration of Human Dermal Fibroblasts," *Journal of Investigative Dermatology*, vol. 130, no. 9, pp. 2320–2327, 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1038/jid.2010.96

[9] X. Zhao, B. Guo, H. Wu, Y. Liang, and P. X. Ma, "Injectable antibacterial conductive nanocomposite cryogels with rapid shape recovery for noncompressible hemorrhage and wound healing," *Nature Communications*, vol. 9, p. 2784, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1038/s41467-018-04998-9

[10] M. Zhao et al., "Electrical signals control wound healing through phosphatidylinositol-3-OH kinase-γ and PTEN," *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 457–460, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1038/nature04925

[11] S. Khorshidi and A. Karkhaneh, "Hydrogel/fiber conductive scaffold for bone tissue engineering," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 106, no. 3, pp. 718–724, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/jbm.a.36282

[12] M.-C. Chen, Y.-C. Sun, and Y.-H. Chen, "Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering," *Acta Biomaterialia*, vol. 9, no. 3, pp. 5562–5572, 2013. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.10.024

[13] P. Zarrintaj et al., "Conductive biomaterials as nerve conduits: Recent advances and future challenges," *Applied Materials Today*, vol. 20, p. 100784, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100784

[14] C. Ribeiro, V. Sencadas, D. M. Correia, and S. Lanceros-Méndez, "Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 136, pp. 46–55, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.08.043

[15] A. Najjari et al., "Smart piezoelectric biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine: a review," *Biomedical Engineering / Biomedizinische Technik*, vol. 67, no. 2, pp. 71–88, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1515/bmt-2021-0265

[16] G. L. Sulik, H. K. Soong, P. C. T. Chang, W. C. Parkinson, S. G. Elner, and V. M. Elner, "Effects of steady electric fields on human retinal pigment epithelial cell orientation and migration in culture," *Acta Ophthalmologica*, vol. 70, no. 1, pp. 115–122, 1992. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/j.1755-3768.1992.tb02102.x

[17] J. Pu, C. D. McCaig, L. Cao, Z. Zhao, J. E. Segall, and M. Zhao, "EGF receptor signalling is essential for electric-field-directed migration of breast cancer cells," *Journal of Cell Science*, vol. 120, no. 19, pp. 3395–3403, 2007. [Online]. Available: https://doi.org/10.1242/jcs.002774

[18] K. Kohata et al., "Enhancement of fracture healing by electrical stimulation in the comminuted intraarticular fracture of distal radius," *Bio-Medical Materials and Engineering*, vol. 23, no. 6, pp. 485–493, 2013. [Online]. Available: https://doi.org/10.3233/bme-130774

[19] K. Kapat, Q. T. H. Shubhra, M. Zhou, and S. Leeuwenburgh, "Piezoelectric Nano-Biomaterials for Biomedicine

and Tissue Regeneration," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 44, p. 1909045, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adfm.201909045

[20] J. Dai et al., "Piezoelectric dressings for advanced wound healing," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 12, no. 8, pp. 1973–1990, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D3TB02492J

[21] John Tan Nguyen and W. Cheng, "A Review on Epidermal Nanogenerators: Recent Progress of the Future Self-Powered Skins," *Small Structures*, vol. 3, no. 8, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/sstr.202200034

[22] K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, "A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers," *Smart Materials and Structures*, vol. 23, no. 3, p. 033001, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/3/033001

[23] Z. L. Wang et al., "Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 70, no. 3, pp. 320–329, Nov. 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.015

[24] E. S. Chambers and M. Vukmanovic-Stejic, "Skin barrier immunity and ageing," *Immunology*, vol. 160, no. 2, pp. 116–125, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/imm.13152

[25] W. Peng et al., "Recent progress of collagen, chitosan, alginate and other hydrogels in skin repair and wound dressing applications," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 208, pp. 400–408, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.002

[26] E. M. Tottoli, R. Dorati, I. Genta, E. Chiesa, S. Pisani, and B. Conti, "Skin Wound Healing Process and New Emerging Technologies for Skin Wound Care and Regeneration," *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 8, p. 735, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12080735

[27] T. Li, M. Sun, and S. Wu, "State-of-the-Art Review of Electrospun Gelatin-Based Nanofiber Dressings for Wound Healing Applications," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 5, p. 784, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/nano12050784

[28] Y. Liang, J. He, and B. Guo, "Functional Hydrogels as Wound Dressing to Enhance Wound Healing," *ACS Nano*, vol. 15, no. 8, pp. 12687–12722, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04206

[29] O. Castaño, S. Pérez-Amodio, C. Navarro-Requena, M. Á. Mateos-Timoneda, and E. Engel, "Instructive microenvironments in skin wound healing: Biomaterials as signal releasing platforms," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 129, pp. 95–117, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.03.012

[30] K. Las Heras, M. Igartua, E. Santos-Vizcaino, and R. M. Hernandez, "Chronic wounds: Current status, available strategies and emerging therapeutic solutions," *Journal of Controlled Release*, vol. 328, pp. 532–550, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.09.039

[31] Y. J. Cheah, M. R. Buyong, and M. H. Mohd Yunus, "Wound Healing with Electrical Stimulation Technologies: A Review," *Polymers*, vol. 13, no. 21, p. 3790, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/polym13213790

[32] F. Lin et al., "Lymphocyte Electrotaxis In Vitro and In Vivo1," *Journal of Immunology*, vol. 181, no. 4, pp. 2465–2471, 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.4049/jimmunol.181.4.2465

[33] J. I. Hoare, A. M. Rajnicek, C. D. McCaig, R. N. Barker, and H. M. Wilson, "Electric fields are novel determinants

of human macrophage functions," *Journal of Leukocyte Biology*, vol. 99, no. 6, pp. 1141–1151, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1189/jlb.3a0815-390r

[34] K. Wang et al., "A Platform to Study the Effects of Electrical Stimulation on Immune Cell Activation During Wound Healing," *Advanced Biosystems*, vol. 3, no. 10, p. 1900106, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adbi.201900106

[35] B. Dalisson and J. Barralet, "Bioinorganics and Wound Healing," *Advanced Healthcare Materials*, vol. 8, no. 18, p. 1900764, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adhm.201900764

[36] X. Ren et al., "Keratinocyte electrotaxis induced by physiological pulsed direct current electric fields," *Bioelectrochemistry*, vol. 127, pp. 113–124, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.02.001

[37] M. Rouabhia, H. J. Park, A. Abedin-Do, Y. Douville, M. Méthot, and Z. Zhang, "Electrical stimulation promotes the proliferation of human keratinocytes, increases the production of keratin 5 and 14, and increases the phosphorylation of ERK1/2 and p38 MAP kinases," *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, vol. 14, no. 7, pp. 909–919, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/term.3040

[38] E. Konstantinou, Z. Zagoriti, A. Pyriochou, and K. Poulas, "Microcurrent Stimulation Triggers MAPK Signaling and TGF-β1 Release in Fibroblast and Osteoblast-Like Cell Lines," *Cells*, vol. 9, no. 9, p. 1924, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/cells9091924

[39] M. Zhao, "Electrical stimulation directly induces pre-angiogenic responses in vascular endothelial cells by signaling through VEGF receptors," *Journal of Cell Science*, vol. 117, no. 3, pp. 397–405, 2003. [Online]. Available: https://doi.org/10.1242/jcs.00868

[40] S. Schreml, R. M. Szeimies, L. Prantl, S. Karrer, M. Landthaler, and P. Babilas, "Oxygen in acute and chronic wound healing," *British Journal of Dermatology*, vol. 163, no. 2, pp. 257–268, 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.2010.09804.x

[41] P. Olczyk, Ł. Mencner, and K. Komosinska-Vassev, "The Role of the Extracellular Matrix Components in Cutaneous Wound Healing," *BioMed Research International*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1155/2014/747584

[42] M. Rouabhia, H. Park, S. Meng, H. Derbali, and Z. Zhang, "Electrical Stimulation Promotes Wound Healing by Enhancing Dermal Fibroblast Activity and Promoting Myofibroblast Transdifferentiation," *PLoS ONE*, vol. 8, no. 8, p. e71660, 2013. [Online]. Available: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0071660

[43] D. S. Weiss, W. H. Eaglstein, and V. Falanga, "Exogenous Electric Current Can Reduce the Formation of Hypertrophic Scars," *The Journal of Dermatologic Surgery and Oncology*, vol. 15, no. 12, pp. 1272–1276, 1989. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/j.1524-4725.1989.tb03146.x

[44] I. S. Foulds and A. T. Barker, "Human skin battery potentials and their possible role in wound healing," *British Journal of Dermatology*, vol. 109, no. 5, pp. 515–522, 1983. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.1983.tb07673.x

[45] P. L. Farber, F. C. Isoldi, and L. M. Ferreira, "Electric Factors in Wound Healing," *Advances in Wound Care*, 2020.

[Online]. Available: https://doi.org/10.1089/wound.2019.1114

[46] A. T. Barker, L. F. Jaffe, and J. W. Vanable, "The glabrous epidermis of cavies contains a powerful battery," *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, vol. 242, no. 3, pp. R358–R366, 1982. [Online]. Available: https://doi.org/10.1152/ajpregu.1982.242.3.r358

[47] C. Chen, X. Bai, Y. Ding, and I.-S. Lee, "Electrical stimulation as a novel tool for regulating cell behavior in tissue engineering," *Biomaterials Research*, vol. 23, no. 1, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1186/s40824-019-0176-8

[48] J. Hunckler and A. de Mel, "A current affair: electrotherapy in wound healing," *Journal of Multidisciplinary Healthcare*, vol. 10, pp. 179–194, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.2147/jmdh.s127207

[49] J. Milne, A. Swift, J. Smith, and R. Martin, "Electrical stimulation for pain reduction in hard-to-heal wound healing," *Journal of Wound Care*, vol. 30, no. 7, pp. 568–580, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.12968/jowc.2021.30.7.568

[50] R. Luo, J. Dai, J. Zhang, and Z. Li, "Accelerated Skin Wound Healing by Electrical Stimulation," *Advanced Healthcare Materials*, vol. 10, no. 16, p. 2100557, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adhm.202100557

[51] L. C. Kloth, "Electrical Stimulation Technologies for Wound Healing," *Advances in Wound Care*, vol. 3, no. 2, pp. 81–90, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1089/wound.2013.0459

[52] F. R. Fan, W. Tang, and Z. L. Wang, "Flexible Nanogenerators for Energy Harvesting and Self-Powered Electronics," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 22, pp. 4283–4305, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adma.201504299

[53] Z. L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang, and C. Pan, "Progress in nanogenerators for portable electronics," *Materials Today*, vol. 15, no. 12, pp. 532–543, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70011-7

[54] H. Ryu and S. Kim, "Emerging Pyroelectric Nanogenerators to Convert Thermal Energy into Electrical Energy," *Small*, vol. 17, no. 9, p. 1903469, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/smll.201903469

[55] I. Smalley, T. Min, X. Bian, Y.-Z. Dong, P. Zhang, and Y. Wen, "Rational Design of Intelligent and Multifunctional Dressing to Promote Acute/Chronic Wound Healing," vol. 5, no. 9, pp. 4055–4085, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00500

[56] R. Dong and B. Guo, "Smart wound dressings for wound healing," *Nano Today*, vol. 41, p. 101290, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101290

[57] S. M. Lee et al., "Physical, morphological, and wound healing properties of a polyurethane foam-film dressing," *Biomaterials Research*, vol. 20, no. 1, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1186/s40824-016-0063-5

[58] R. C. Op 't Veld, X. F. Walboomers, J. A. Jansen, and F. A. D. T. G. Wagener, "Design Considerations for Hydrogel Wound Dressings: Strategic and Molecular Advances," *Tissue Engineering Part B: Reviews*, vol. 26, no. 3, pp. 230–248, Jun. 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1089/ten.teb.2019.0281

[59] C. Khouri, S. Kotzki, M. Roustit, S. Blaise, F. Gueyffier, and J.-L. Cracowski, "Hierarchical evaluation of electrical stimulation protocols for chronic wound healing: An effect size meta-analysis," *Wound Repair and Regeneration*,

vol. 25, no. 5, pp. 883–891, Sep. 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/wrr.12594

[60] S. B. Rajendran, K. Challen, K. L. Wright, and J. G. Hardy, "Electrical Stimulation to Enhance Wound Healing," *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 12, no. 2, p. 40, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/jfb12020040

[61] X. Jia, G. Jin, T. Ye, and Y. Chen, "Tunable underwater sound absorption via piezoelectric materials with local resonators," *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 285, p. 109812, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2024.109812

[62] Y. Chen, X. Zhang, and C. Lu, "Flexible piezoelectric materials and strain sensors for wearable electronics and artificial intelligence applications," 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D4SC05166A

[63] X. Pan, Y. Wu, Y. Wang, G. Zhou, and H. Cai, "Mechanical energy harvesting based on the piezoelectric materials: Recent advances and future perspectives," *Chemical Engineering Journal*, vol. 497, p. 154249, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154249

[64] J. Jacob, N. More, K. Kalia, and G. Kapusetti, "Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering," *Inflammation and Regeneration*, vol. 38, no. 1, p. 2, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1186/s41232-018-0059-8

[65] "(PDF) Development of ceramic-controlled piezoelectric devices for biomedical applications," in ResearchGate. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102203-0.00002-0

[66] Ayda Bouhamed et al., "A Comprehensive Review of Strategies toward Efficient Flexible Piezoelectric Polymer Composites Based on BaTiO3 for Next-Generation Energy Harvesting," *Energies*, vol. 17, no. 16, pp. 4066–4066, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/en17164066

[67] S. Esmaeili, M. H. Ehsani, D. Toghraie, and S. Saber-Samandari, "The investigation of piezoelectric features of lead-free barium titanate ceramic materials at different initial temperatures in the tetragonal phase using molecular dynamics simulation," *Results in Physics*, vol. 63, p. 107851, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2024.107851

[68] A. Sood et al., "Physicochemical, electrochemical, and biological characterization of field assisted gold nanocluster-coated barium titanate nanoparticles for biomedical applications," [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D3TB01928D

[69] H. Kordbacheh, A. A. Katbab, M. Aghvami-Panah, and N. Haghighipour, "Piezoelectric scaffold based on polycaprolactone/thermoplastic polyurethane/barium titanate/cellulose nanocrystal for bone tissue engineering," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 288, p. 138681, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138681

[70] C. A. L. Bassett and R. O. Becker, "Generation of Electric Potentials by Bone in Response to Mechanical Stress," *Science*, vol. 137, no. 3535, pp. 1063–1064, 1962. [Online]. Available: https://doi.org/10.1126/science.137.3535.1063

[71] E. Lipiec, J. Kowalska, A. Wiecheć, P. M. Zieliński, W. M. Kwiatek, and M. Iwaniec, "Infrared Spectroscopy in Molecular Study of the Piezoelectric Effect in Pig's Shin Bone," *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, no. 2, pp. 539–

542, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.121.539

[72] M. Wu et al., "Piezoelectric nanocomposites for sonodynamic bacterial elimination and wound healing," *Nano Today*, vol. 37, p. 101104, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101104

[73] Q. Xu et al., "Piezoelectric film promotes skin wound healing with enhanced collagen deposition and vessels regeneration via upregulation of PI3K/AKT," *Nano Research*, vol. 17, no. 8, pp. 7461–7478, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s12274-024-6717-z

[74] Y. Chen et al., "3D-printed piezocatalytic hydrogels for effective antibacterial treatment of infected wounds," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 268, p. 131637, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131637

[75] Y. Wei, Q. Yu, Y. Zhan, H. Wu, and Q. Sun, "Piezoelectric hydrogels for accelerating healing of diverse wound types," *Biomaterials Science*, vol. 13, no. 3, pp. 568–586, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D4BM01347F

[76] D. Liu et al., "Ultrasound-triggered piezocatalytic composite hydrogels for promoting bacterial-infected wound healing," *Bioactive Materials*, vol. 24, pp. 96–111, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.11.023

[77] W. Xu et al., "Ultrasmall BaTiO3 Nanoparticle-Based Piezoelectric Adhesive Bandage for Ultrasound-Driven, Drug-Free Antibacterial Wound Healing," *Nano Letters*, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5c04796

[78] K. S. Srikanth, A. Wazeer, P. Mathiyalagan, S. Vidya, K. Rajput, and H. S. Kushwaha, "25 - Piezoelectric properties of ZnO," in *Nanostructured Zinc Oxide*, K. Awasthi, Ed., in *Metal Oxides*. Elsevier, 2021, pp. 717–736. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00024-3

[79] J. P. O'Connor, D. Kanjilal, M. Teitelbaum, S. S. Lin, and J. A. Cottrell, "Zinc as a Therapeutic Agent in Bone Regeneration," *Materials*, vol. 13, no. 10, art. no. 10, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/ma13102211

[80] S. Kishi and M. Yamaguchi, "Inhibitory effect of zinc compounds on osteoclast-like cell formation in mouse marrow cultures," *Biochemical Pharmacology*, vol. 48, no. 6, pp. 1225–1230, 1994. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/0006-2952(94)90160-0

[81] A. Sirelkhatim et al., "Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism," *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 219–242, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x

[82] S. Norozi, M. Ghollasi, A. Salimi, R. Halabian, and M. Shahrousvad, "Mesenchymal stem cells osteogenic differentiation by ZnO nanoparticles and polyurethane bimodal foam nanocomposites," *Cell Tissue Bank*, vol. 25, no. 1, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10561-023-10090-4

[83] R. Ghelich, R. Mehdinavaz Aghdam, F. S. Torknik, and M. R. Jahannama, "Low Temperature Carbothermal Reduction Synthesis of ZrC Nanofibers via Cyclized Electrospun PVP/Zr(OPr)4 Hybrid," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 13, no. 2, pp. 352–358, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/ijac.12475jtambg

[84] J. W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D. G. Wingett, "Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications," *Expert Opinion on Drug Delivery*, vol. 7, no. 9, pp. 1063–1077, 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1517/17425247.2010.502560

[85] S. H. Bhang et al., "Zinc Oxide Nanorod-Based Piezoelectric Dermal Patch for Wound Healing," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 1, p. 1603497, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adfm.201603497

[86] X. Wang et al., "Ultrasound-responsive microfibers promoted infected wound healing with neuro-vascularization by segmented sonodynamic therapy and electrical stimulation," *Biomaterials*, vol. 313, p. 122803, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2024.122803

[87] X. Ju et al., "Dual-function polyionic liquid piezoelectric hydrogel: Combining antibacterial activity and electrical stimulation for infected wound treatment," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 700, p. 138317, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.138317

[88] N. C. Carville et al., "Biocompatibility of ferroelectric lithium niobate and the influence of polarization charge on osteoblast proliferation and function," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 103, no. 8, pp. 2540–2548, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/jbm.a.35390

[89] R. Chen et al., "Sodium alginate based piezoelectric hydrogel for promoting healing of infected wounds at movable parts," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 285, p. 138287, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138287

[90] F. Wang et al., "An ultrasound-responsive hydrogel with piezoelectric-enhanced electrokinetic effect accelerates neurovascular regeneration for diabetic wound healing," *Materials Today*, vol. 84, pp. 48–64, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2025.02.003

[91] A. Nain et al., "Progress in the development of piezoelectric biomaterials for tissue remodeling," *Biomaterials*, pp. 122528–122528, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2024.122528

[92] W. Sun et al., "Scaffold-Based Poly(Vinylidene Fluoride) and Its Copolymers: Materials, Fabrication Methods, Applications, and Perspectives," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 10, no. 5, pp. 2805–2826, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c01989

[93] W. Sun et al., "Scaffold-Based Poly(Vinylidene Fluoride) and Its Copolymers: Materials, Fabrication Methods, Applications, and Perspectives," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 10, no. 5, pp. 2805–2826, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c01989

[94] F. FotouhiArdakani, M. Mohammadi, and S. Mashayekhan, "ZnO-incorporated polyvinylidene fluoride/poly(ε-caprolactone) nanocomposite scaffold with controlled release of dexamethasone for bone tissue engineering," *Applied Physics A*, vol. 128, no. 8, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s00339-022-05762-z

[95] C.-F. Jeffrey Kuo et al., "In vivo degradation study of polyvinylidene fluoride/polybutylene succinate/modified organic montmorillonite nanocomposite films implanted in the gastrointestinal tract," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 172, p. 109058, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109058

[96] A. M. Abd El-Aziz and M. Afifi, "Influence the β-PVDF phase on structural and elastic properties of PVDF/PLZT

composites," *Materials Science and Engineering B*, vol. 301, p. 117152, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117152

[97] X. Hu, M. You, N. Yi, X. Zhang, and Y. Xiang, "Frontiers | Enhanced Piezoelectric Coefficient of PVDF-TrFE Films via In Situ Polarization," [Online]. Available: https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.621540

[98] J. A. Westphal et al., "Innervation of an Ultrasound-Mediated PVDF-TrFE Scaffold for Skin-Tissue Engineering," *ProQuest*, p. 2, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/biomimetics9010002

[99] O. Gryshkov et al., "PVDF and P(VDF-TrFE) Electrospun Scaffolds for Nerve Graft Engineering: A Comparative Study on Piezoelectric and Structural Properties, and In Vitro Biocompatibility," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, no. 21, art. no. 11373, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/ijms222111373

[100] H.-F. Guo et al., "Piezoelectric PU/PVDF electrospun scaffolds for wound healing applications," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 96, pp. 29–36, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.03.014

[101] J. Ren et al., "Piezoelectric dual network dressing with adaptive electrical stimulation for diabetic infected wound repair via antibacterial, antioxidant, anti-inflammation, and angiogenesis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 491, p. 151801, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151801

[102] T. Liu et al., "Micro-Electro Nanofibrous Dressings Based on PVDF-AgNPs as Wound Healing Materials to Promote Healing in Active Areas," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 20, pp. 771–789, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.2147/IJN.S506489

[103] A. Wang et al., "Piezoelectric nanofibrous scaffolds as in vivo energy harvesters for modifying fibroblast alignment and proliferation in wound healing," *Nano Energy*, vol. 43, pp. 63–71, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.023

[104] L. Wu et al., "Recent advances in the preparation of PVDF-based piezoelectric materials," *Nanotechnology Reviews*, vol. 11, no. 1, pp. 1386–1407, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0082

[105] R. Augustine et al., "Electrospun poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/zinc oxide nanocomposite tissue engineering scaffolds with enhanced cell adhesion and blood vessel formation," *Nano Research*, vol. 10, no. 10, art. no. 1549, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s12274-017-1549-8

[106] X. Shi, Y. Chen, Y. Zhao, M. Ye, S. Zhang, and S. Gong, "Ultrasound-activable piezoelectric membranes for accelerating wound healing," [Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D1BM01062J

[107] L. Wang et al., "A Biocompatible Self-Powered Piezoelectric Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogel for Diabetic Wound Repair," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 41, pp. 46273–46289, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.2c13026

[108] T. Lu et al., "Self-powered chitosan/graphene oxide hydrogel band-aids with bioadhesion for promoting infected wounds healing," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 283, p. 137374, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137374

[109] Y. Zhang et al., "A healing promoting wound dressing with tailor-made antibacterial potency employing piezocatalytic processes in multi-functional nanocomposites," *Nanoscale*, vol. 14, no. 7, pp. 2649–2659, 2022.

[Online]. Available: https://doi.org/10.1039/D1NR07386A

[110] Z. Zhang et al., "LIPUS Responsive Dopamine-Modified PVDF Piezoelectric Nanofiber Membrane for Full-Thickness Skin Wound Healing," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 20, pp. 5693–5707, May 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.2147/IJN.S496921

[111] C. Zou et al., "ZnO@PVDF/CS Piezoelectric Nanofibrous Membrane Promotes the Healing of Infected Wounds Stimulated by Low-Intensity Pulsed Ultrasound," *ACS Applied Materials & Interfaces*, p. acsami.5c22922, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.5c22922

[112] E. Fukada, "Recent developments of polar piezoelectric polymers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, no. 5, pp. 1110–1119, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1109/tdei.2006.247839

[113] M. Polak, K. Berniak, P. K. Szewczyk, J. E. Karbowniczek, M. M. Marzec, and U. Stachewicz, "PLLA scaffolds with controlled surface potential and piezoelectricity for enhancing cell adhesion in tissue engineering," *Applied Surface Science*, vol. 621, p. 156835, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156835

[114] Y. Zou, J. Qin, Z. Huang, G. Yin, X. Pu, and D. He, "Fabrication of Aligned Conducting PPy-PLLA Fiber Films and Their Electrically Controlled Guidance and Orientation for Neurites," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 20, pp. 12576–12582, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.6b00957

[115] J. Tian, F. Jiang, Q. Zeng, M. PourhosseiniAsl, C. Han, and K. Ren, "Biocompatible Piezoelectric Polymer Poly(Lactic Acid)-Based Stethoscope for Wearable Health Monitoring Devices," *IEEE Sensors Journal*, vol. 23, no. 6, pp. 6264–6271, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3240120

[116] L. Wu et al., "BaTiO3 Doping Enhances Ultrasound-Driven Piezoelectric Bactericidal Effects of Fibrous Poly(L-Lactic Acid) Dressings to Accelerate Septic Wound Healing," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 16, no. 49, pp. 67477–67490, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.4c17407

[117] Q. Liu et al., "Self-powered biodegradable piezoelectric fibrous composites as antibacterial and wound healing dressings," *Applied Materials Today*, vol. 37, p. 102120, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102120

[118] C. Zhang et al., "Piezoelectric nanocomposite electrospun dressings: Tailoring mechanics for scar-free wound recovery," *Biomaterials Advances*, vol. 167, p. 214119, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2024.214119

[119] E. Fukada, "New Piezoelectric Polymers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 5B, pp. 2775–2780, 1998. [Online]. Available: https://doi.org/10.1143/jjap.37.2775

[120] D. Puppi, F. Chiellini, A. M. Piras, and E. Chiellini, "Polymeric materials for bone and cartilage repair," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 4, pp. 403–440, 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.006

[121] A. Di Martino, M. Sittinger, and M. V. Risbud, "Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering," *Biomaterials*, vol. 26, no. 30, pp. 5983–5990, 2005. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.016

[122] S. Rajala et al., "Cellulose Nanofibril Film as a Piezoelectric Sensor Material," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15607–15614, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.6b03597

[123] M. Zaborowska, A. Bodin, H. Bäckdahl, J. Popp, A. Goldstein, and P. Gatenholm, "Microporous bacterial cellulose as a potential scaffold for bone regeneration," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 7, pp. 2540–2547, 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.01.004

[124] A. Mehrabi et al., "Evaluation of inherent properties of the carboxymethyl cellulose (CMC) for potential application in tissue engineering focusing on bone regeneration," *Polymer Advances and Technology*, vol. 35, no. 1, p. e6258, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/pat.6258

[125] Slila Chayanun, Anahita Ahmadi Soufivand, J. Faber, S. Budday, Boonrat Lohwongwatana, and A. R. Boccaccini, "Reinforcing Tissue-Engineered Cartilage: Nanofibrillated Cellulose Enhances Mechanical Properties of Alginate Dialdehyde–Gelatin Hydrogel," *Advanced Engineering Materials*, vol. 26, no. 4, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adem.202300641

[126] S. Ghosh, S. Vaidya, N. More, R. Velyutham, and G. Kapusetti, "Piezoelectric-based bioactive zinc oxide-cellulose acetate electrospun mats for efficient wound healing: an in vitro insight," *Frontiers in Immunology*, vol. 14, p. 1245343, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.3389/fimmu.2023.1245343

[127] E. Fukada, "History and recent progress in piezoelectric polymers," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 47, no. 6, pp. 1277–1290, 2000. [Online]. Available: https://doi.org/10.1109/58.883516

[128] A. Hänninen, E. Sarlin, I. Lyyra, T. Salpavaara, M. Kellomäki, and S. Tuukkanen, "Nanocellulose and chitosan based films as low cost, green piezoelectric materials," *Carbohydrate Polymers*, vol. 202, pp. 418–424, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.001

[129] E. Prokhorov et al., "Chitosan-BaTiO3 nanostructured piezopolymer for tissue engineering," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 196, p. 111296, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111296

[130] S. Banerjee, S. W. Ali, and S. N. Naik, "Chitin and Chitosan—Foremost Hybrid Piezoelectric Materials for Energy Harvesting Applications," in *Hybrid Materials for Piezoelectric Energy Harvesting and Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2024, pp. 301–319. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/9781394150373.ch12

[131] Y. Chen et al., "Piezoelectric and photothermal dual functional film for enhanced dermal wound regeneration via upregulation of Hsp90 and HIF-1α," *Applied Materials Today*, vol. 20, p. 100756, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100756

[132] A. Zulbaran-Rojas et al., "Home-Based Electrical Stimulation to Accelerate Wound Healing-A Double-Blinded Randomized Control Trial," *Journal of Diabetes Science and Technology*, vol. 17, no. 1, pp. 15–24, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1177/19322968211035128

[133] L. C. Kloth, "Electrical stimulation for wound healing: a review of evidence from in vitro studies, animal experiments, and clinical trials," *The International Journal of Lower Extremity Wounds*, vol. 4, no. 1, pp. 23–44, 2005. [Online]. Available: https://doi.org/10.1177/1534734605275733

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 3. 2026. (63-80)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

An overview of Some Ceramics used in Restorative Dentistry

Review Article

Parisa Rastgoo Oskoui [1], Mohammad Rezvani [2]

10.22067/jmme.2026.95218.1218

Abstract

In recent decades, the dental community has studied ceramic restorative materials with excellent optical properties and the ability to restore shape and function to the mechanical needs of the anterior and posterior regions. Metal-free restorations have gained popularity, especially for rehabilitation with superior aesthetic results. Technological advances in the production of ceramic materials used in dentistry have revolutionized the production of metal-free dental restorations. Ceramic restorations have gained popularity among clinicians over the past two decades due to their favorable optical properties (better adaptation to tooth structure), acceptable mechanical properties (high fracture and wear resistance), biological properties (biocompatibility and inertness), chemical stability (resistance to pH and temperature changes), and thermal properties (good thermal insulation). According to a nationwide survey, ceramics have a lower production cost, which has led to the replacement of conventional metal-ceramic restorations with all-ceramic restorations in recent years.

Keywords Apatite, Aesthetics, Restorative Dentistry, Glass Ceramic, Strength

1- Introduction

The dental ceramic materials market, a vital component of modern dentistry, is poised for significant growth. This growth trajectory is supported by a strong annual growth rate. The main driving force behind this market is the increasing demand for aesthetic dental solutions as patients prioritize natural-looking restorative options. The evolution of dental technologies and materials has also contributed significantly to the upward trend of this market. One of the major growth factors in the dental ceramic materials market is the increasing prevalence of dental disorders and diseases such as tooth decay and periodontal diseases, which have necessitated the need for treatment. With the increasing world population, the incidence of these diseases is increasing and the demand for dental restorations is increasing[1]. Dental ceramics have gained popularity among patients and dentists due to their ability to mimic the appearance of natural teeth and provide desirable results. In addition, increasing awareness about oral health and the importance of timely interventions has led to an increase in dental visits, further fueling the demand for dental ceramic materials.

2. A review of studies conducted on various types of dental ceramic materials

Advances in dental materials science have also played a pivotal role in driving the market. Innovations in ceramic manufacturing technologies have led to the development of materials with superior mechanical properties, increasing their suitability for a wide range of dental applications. The introduction of computer-aided design systems has revolutionized the fabrication of dental restorations, enabling the provision of precise and customized solutions that are aligned with the individual needs of the patient[2]. These technological advancements have not only improved the quality of dental restorations, but also reduced chairside time, thereby increasing efficiency in dental offices and laboratories. In addition, rising disposable income levels in emerging economies have facilitated greater access to advanced dental care, significantly contributing to market growth. With the rapid urbanization and improvement in healthcare infrastructure, especially in the Asia-Pacific and Latin America regions, more people are seeking advanced treatment options, including ceramic-based dental restorations[3]. This has led to a wider customer base and increased market penetration in regions that were previously underserved by modern dental practices[4].

* Manuscript received September 02, 2025 , Revised October 01, 2025 , Accepted January 26, 2026.

[1] PhD of Metallurgical and Materials Engineering. Department of Materials Sciences and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

[2] Corresponding Author: Professor. Department of Materials Sciences and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran. **Email**: m_rezvani@tabrizu.ac.ir



Fig 1. Image of artificial teeth made with the natural gradient of human tooth color.

These factors, coupled with strategic initiatives by market players to expand their geographical footprint, are expected to drive sustainable growth in the dental ceramic materials market[5]. Despite promising opportunities, the dental ceramic materials market also faces certain threats and challenges that could hinder its growth. One notable limitation is the high cost of ceramic restorations, which could limit their accessibility for some patients. While advances in technology have improved the efficiency of manufacturing processes, the initial investment required for ceramic materials and equipment remains a barrier for some dental practices. In addition, the market faces competition from alternative materials, such as composite resins and metals, that may offer cost advantages or specific benefits in specific applications. Addressing these challenges will be crucial for market players to maintain and expand their position in the industry[6].

3- Glass ceramic

Apatite glass-ceramic is another type of material used for dental restorative materials as a fluorine-containing coating in which fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) is crystallized. Also, in order to adjust the wear behavior to natural teeth and to improve optical properties such as translucency, various types of ceramic restorations are coated with a glass-ceramic containing apatite, which is usually available in all classic tooth shades. Researchers fabricated restorations with a needle-shaped apatite microstructure, similar to natural teeth[7].

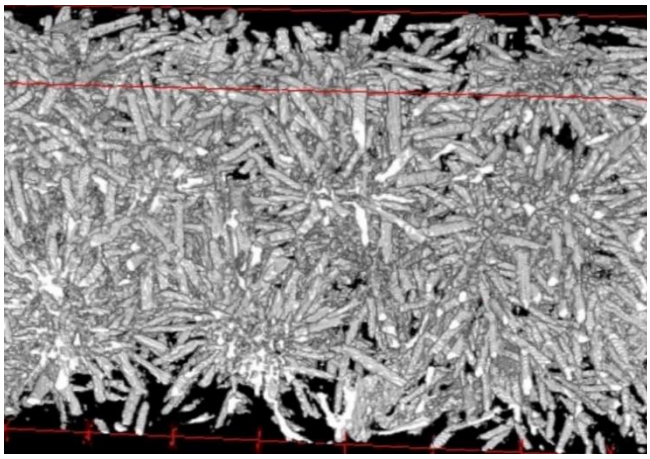


Fig 2. 3D computer visualization of apatite crystal growth in apatite glass-ceramics for dental applications.

4- Opportunities and Threats

The dental ceramic materials market offers numerous opportunities driven by technological advancements and changing patient expectations. One of the major opportunities is the ongoing development of new ceramic formulations and manufacturing technologies that enhance the properties and applications of these materials. Innovations such as hybrid ceramics and improved CAD/CAM systems are expected to expand the scope of ceramic restorations and meet a wider range of patient needs and preferences. As research continues to expand the frontiers of materials science, the market is poised to benefit from the introduction of advanced products that offer superior performance and aesthetics[8].

Another promising opportunity is the increasing demand for cosmetic dentistry procedures, especially among the younger population. The desire for a beautiful smile and the increasing influence of social media on personal perceptions have increased interest in cosmetic treatments, creating a robust market for ceramic-based restorations. This trend is increasing day by day with a significant increase in income. With the increasing number of beauty seekers, the demand for ceramic veneers, crowns, and other aesthetic solutions is expected to experience significant growth[9].

Despite the promising opportunities, the dental ceramic materials market also faces certain threats and challenges that could hinder its growth. One of the significant constraints is the high cost of ceramic restorations, which could limit their accessibility for some patients. While advances in technology have improved the efficiency of manufacturing processes, the initial investment required for ceramic materials and equipment remains a barrier for some dental practices. In addition, the market faces competition from alternative materials, such as composite resins and metals, which may offer cost advantages or specific benefits in specific applications. Addressing these challenges will be crucial for market players to maintain and expand their position in the industry[10].

5- Conclusion

Modern dentistry has experienced a transformative transformation with the integration of CAD/CAM technology, which has significantly impacted the selection and application of all-ceramic materials. This manuscript highlights the fundamental shift from traditional to digital approaches for clinicians with the aim of improving patient outcomes. This study emphasizes the necessity of selecting materials that provide exceptional strength and durability, while also considering the aesthetic factors, such as color stability and translucency, that are essential to achieving esthetics. CAD/CAM technology enables clinicians to have precise control over design and fabrication, thereby optimizing appointments, improving patient comfort, and promoting interdisciplinary collaboration. This guide serves as a practical resource for clinicians navigating the complexities of all-ceramic material selection in contemporary digital dentistry, helping them achieve reliable and long-lasting restorative treatments. In practical application, the selection of prosthetic materials

should be guided by a comprehensive assessment of the clinical scenario, including the biomechanical demands of the restoration, the patient's aesthetic expectations, and the long-term stability of the selected material and cement system. For anterior restorations, highly translucent ceramics such as feldspathic porcelain and lithium disilicate are preferred due to their optical properties, while their need for adequate support and careful occlusal management is also considered. In posterior areas or for load-bearing restorations, high-strength materials (such as zirconia, zirconia-reinforced lithium silicate) demonstrate greater durability and fracture resistance, resulting in increased use of these materials. Hybrid ceramics offer a versatile option that balances flexibility and moderate strength for a variety of applications. The long-term success of these restorations is highly dependent on the selection and appropriate use of resin cements.

6- Reference

[1]. X. Liu, X. Yao, R. Zhang, L. Sun, Z. Zhang, Y. Zhao, T. Zhang, J. Yan, Y. Zhang, and X. Wu, "Recent advances in glass-ceramics: performance and toughening mechanisms in restorative dentistry," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 112, no. 1, pp. 11–36, 2024. [Online].Available: https://doi.org/10.1002/jbm.b.35334

[2] F. P. d. F. C. Pietoso, S. F. Santos, L. H. d. Silva, and P. F. Cesar, "Production and characterization of feldspathic-muscovite glass composite for dental prosthesis," *Brazilian Oral Research*, vol. 39, pp. 110–132, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2025.vol39.066

[3] Zeng, Y.; Shen, Y.; Lin, H.; Tan, Q.; Sun, J.; Shen, L.; Li, R.; Xu, Y.; Teng, J., A synergistic approach integrating potassium ferrate oxidation with polyacrylamide flocculation to enhance sludge dewatering and its mechanisms. *Journal of Environmental Management*,*2025*,*382*,*125323*. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125323

[4] L. D. Silva, V. O. Soares, O. Peitl Filho, F. C. Serbena, M. Rampf, C. Ritzberger, M. Dittmer, and E. D. Zanotto, "Exploring new machinable, strong lithium metasilicate-based glass-ceramics for dental applications," *Ceramics International*, vol. 50, no. 17, pp. 31335–31344, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.437

[5] D. Abozaid, A. Azab, M. A. Bahnsawy, M. Eldebawy, A. Ayad, R. Soomro, E. Elwakeel, and M. A. Mohamed, "Bioactive restorative materials in dentistry: a comprehensive review of mechanisms, clinical applications, and future directions," *Odontology*, vol. 1, pp. 1–29, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10266-025-01162-w

[6] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. van't Hoen, M. Höland, A. Dommann, M. Obrecht, C. Mauth, and U. Graf-Hausner, "Clinical applications of glass-ceramics in dentistry," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 17, pp. 1037–1042, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10856-006-0441-y

[7] A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani, and A. G. Amran, "Use of zirconia in dentistry: An overview," *The Open Biomaterials Journal*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014. [Online]. Available:https://www.academia.edu/download/33611171/Use_of_Zirconia_in_Dentistry_An_Overview.*The_Open_Biomaterials_Journal*_2014.pdf

[8] T. Nakamura, S. Okamura, H. Nishida, A. Kawano, S. Tamiya, K. Wakabayashi, and T. Sekino, "Fluorescence and physical properties of thulium and erbium co-doped dental zirconia," *Dental Materials Journal*, vol. 40, no. 5, pp. 1080–1085, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.4012/dmj.2020-387

[9] D.-c. Li, W.-b. Liu, S.-j. Zhao, H.-s. Feng, D.-h. Yang, and S.-j. Gao, "Effect of cerium oxide and erbium oxide as colorants on the chromaticity and mechanical properties of dental zirconia ceramic," *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, vol. 15, no. 47, pp. 10–36, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-8225.2011.47.022

[10] H. S. Dettlinger, F. Fuchs, H. Hoelzig, J. Dörschner, J. J. Choi, P. Kemmesies, E. Günther, and A. Koenig, "Optical properties and microstructure of CAD/CAM silicate glass-ceramics with different levels of translucency," *Dental Materials*, 2025. [Online]. Available:https://doi.org/10.1016/j.dental.2025.08.001

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۸۰-۶۳)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

مروری بر برخی از سرامیک‌های مورد استفاده در دندانپزشکی ترمیمی*

مقاله مروری

پریسا راستگو اسکویی[۱] محمد رضوانی[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2026.95218.1218

چکیده *جوامع بشری همیشه به دنبال راهی برای جایگزینی دندان از دست رفته یا آسیب دیده بوده‌اند. فلزات به دلیل استحکام مکانیکی مطلوب در این زمینه مورد توجه قرار دارند اما به دلیل زیبایی ظاهری استفاده از آن‌ها محدود شده است. پیشرفت‌های تکنولوژیکی در زمینه تولید دندانپزشکی، انقلابی در تولید ترمیم‌های دندانی بدون فلز ایجاد کرده است. با افزایش محبوبیت سرامیک‌های دندانی در میان مردم، انواع مختلفی از آن‌ها تولید می‌شوند و مورد استفاده قرار می‌گیرند. در انتخاب سرامیک‌های دندانی، باید دو فاکتور مهم استحکام سرامیک دندانی و زیبایی ظاهری آن در نظر گرفته شود. لازم است سرامیک دندانی علاوه بر داشتن ظاهر زیبا و طبیعی، دارای استحکام و مقاومت بالایی باشد. هدف از مقاله حاضر، ارائه مروری بر انواع مختلف مواد سرامیکی مورد استفاده در کاربردهای دندانی مانند سرامیک‌های زیرکونیایی، شیشه سرامیک‌های لوسیتی، آپاتیتی و مقایسه ویژگی‌های آن‌ها است.*

واژه‌های کلیدی دندانپزشکی ترمیمی، شیشه سرامیک، استحکام، زیبایی ظاهری، آپاتیت.

An overview of some ceramics used in restorative dentistry

Parisa Rastgoo Oskoui Mohammad Rezvani

Abstract *In recent decades, the dental community has studied ceramic restorative materials with excellent optical properties and the ability to restore shape and function to the mechanical needs of the anterior and posterior regions. Metal-free restorations have gained popularity, especially for rehabilitation with superior aesthetic results. Technological advances in the production of ceramic materials used in dentistry have revolutionized the production of metal-free dental restorations. Ceramic restorations have gained popularity among clinicians over the past two decades due to their favorable optical properties (better adaptation to tooth structure), acceptable mechanical properties (high fracture and wear resistance), biological properties (biocompatibility and inertness), chemical stability (resistance to pH and temperature changes), and thermal properties (good thermal insulation). According to a nationwide survey, ceramics have a lower production cost, which has led to the replacement of conventional metal-ceramic restorations with all-ceramic restorations in recent years.*

Key words Apatite, Aesthetics, Restorative Dentistry, Glass Ceramic, Strength

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۶/۱۱ مقاله اصلاح شده در تاریخ ۱۴۰۴/۷/۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۶ است.

(۱) دکتری مهندسی مواد و متالوژی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز.

Email: m_rezvani@tabrizu.ac.ir

مقدمه

در دهه‌های اخیر جامعه دندانپزشکی مواد ترمیمی سرامیکی با خواص نوری عالی و قادر به بازیابی شکل و عملکرد را با توجه به نیازهای مکانیکی نواحی قدامی و خلفی مورد مطالعه قرار داده است. ترمیم‌های بدون فلز، به ویژه برای توان‌بخشی با نتایج زیبایی برتر شهرت یافته‌اند. پیشرفت‌های تکنولوژیکی در زمینه تولید مواد سرامیکی مورد استفاده در دندانپزشکی، انقلابی در تولید ترمیم‌های دندانی بدون فلز ایجاد کرده است. ترمیم‌های سرامیکی در طول دو دهه گذشته به دلیل ویژگی‌های نوری مطلوب (مطابقت بهتر با ساختار دندان)، خواص مکانیکی قابل قبول (مقاومت شکست و سایش بالا)، خواص بیولوژیکی (زیست سازگاری و بی‌اثر بودن)، پایداری شیمیایی (مقاومت در برابر تغییرات pH و دما) و ویژگی‌های حرارتی (عایق حرارتی خوب) در بین پزشکان محبوبیت پیدا کرده‌اند. طبق یک نظرسنجی سراسری، سرامیک‌ها هزینه تولید پایین‌تری دارند که منجر به جایگزینی ترمیم‌های فلزی ـ سرامیکی مرسوم با ترمیم‌های تمام سرامیکی در سال‌های اخیر شده است [1].

همچنین بازار مواد سرامیکی دندانی یکی از اجزای حیاتی دندانپزشکی مدرن، آماده رشد قابل توجهی است. این مسیر رشد با نرخ رشد سالانه قوی پشتیبانی می‌شود. نیروی محرکه اصلی این بازار، افزایش تقاضا برای راه‌حل‌های زیبایی دندانپزشکی است. زیرا بیماران گزینه‌های ترمیمی با ظاهر طبیعی را در اولویت قرار می‌دهند. تکامل فناوری‌ها و مواد دندانپزشکی نیز به طور قابل توجهی در روند صعودی این بازار نقش داشته است. یکی از عوامل اصلی رشد در بازار مواد سرامیکی دندانی، افزایش شیوع اختلالات و بیماری‌های دندانی مانند پوسیدگی دندان و بیماری‌های پریودنتال (بیماری لثه، یک عفونت مزمن است که بافت‌های اطراف دندان‌ها، از جمله لثه‌ها، لیگامان پریودنتال و استخوان فک را تحت تأثیر قرار می‌دهد) است که نیاز به درمان را ضروری کرده است. با افزایش جمعیت جهان، میزان بروز این بیماری‌ها رو به افزایش است و تقاضا برای ترمیم‌های دندانی افزایش می‌یابد. جذابیت سرامیک‌های دندانی به دلیل توانایی‌شان در تقلید از ظاهر دندان‌های طبیعی و ارائه نتایج مطلوب در بین بیماران و دندانپزشکان افزایش یافته است. علاوه بر این افزایش آگاهی در مورد سلامت دهان و دندان و اهمیت مداخلات به موقع منجر به افزایش مراجعات به دندانپزشکی شده و تقاضا برای مواد سرامیکی دندانی را بیشتر کرده است. نمودار پیش‌بینی تغییرات فروش مواد دندانی سرامیکی در شکل (۱) نشان داده شده است [2].

پیشرفت‌ها در علم مواد دندانی نیز نقش محوری در پیشبرد بازار داشته است. نوآوری در فناوری‌های تولید سرامیک منجر به توسعه موادی با خواص مکانیکی برتر شده و مناسب بودن آن‌ها را برای طیف وسیعی از کاربردهای دندانپزشکی افزایش داده است. معرفی سیستم‌های طراحی به کمک کامپیوتر (Computer-Aided Design and Computer-Aided Manufacturing) انقلابی در ساخت ترمیم‌های دندانی ایجاد کرده و امکان ارائه راه‌حل‌های دقیق و سفارشی را فراهم کرده است که با نیازهای فردی بیمار همسو هستند. این پیشرفت‌های تکنولوژیکی نه تنها کیفیت ترمیم‌های دندانی را بهبود بخشیده است، بلکه زمان کار با صندلی را نیز کاهش داده و در نتیجه کارایی در مطب‌ها و آزمایشگاه‌های دندانپزشکی را افزایش داده است [3].

علاوه بر این افزایش سطح درآمد قابل تصرف در اقتصادهای نوظهور، دسترسی بیشتر به مراقبت‌های پیشرفته دندانپزشکی را تسهیل کرده و به طور قابل توجهی به رشد بازار کمک کرده است. با افزایش سرعت شهرنشینی و بهبود زیرساخت مراقبت‌های بهداشتی، به ویژه در مناطق آسیا و اقیانوسیه و آمریکای لاتین، افراد بیشتری به دنبال گزینه‌های درمانی پیشرفته، از جمله ترمیم‌های دندانی مبتنی بر سرامیک هستند. این امر منجر به ایجاد پایگاه مشتری گسترده‌تر و افزایش نفوذ بازار در مناطقی شده است که قبلا از خدمات مطب‌های مدرن دندانپزشکی محروم بوده‌اند. پیش‌بینی می‌شود این عوامل همراه با ابتکارات استراتژیک فعالان بازار برای گسترش ردپای جغرافیایی خود، رشد پایدار در بازار مواد سرامیکی دندانی را به دنبال داشته باشند [4]. در این راستا، مطالعه حاضر با هدف مرور بر تحقیقات انجام‌شده روی مواد سرامیکی دندانی انجام شد.



شکل ۱ پیش‌بینی تغییرات فروش مواد دندانی سرامیکی [2]

مروری بر مطالعات انجام‌شده درباره انواع مواد سرامیکی دندانی

طیف گسترده‌ای از سرامیک‌ها برای ساخت ترمیم‌های غیر مستقیم در بازار موجود است و می‌توان آن‌ها را بر اساس ترکیب/ ریزساختار یا روش ساخت طبقه‌بندی کرد. با توجه به ترکیب، سرامیک‌ها را می‌توان به شیشه ـ سرامیک، چند بلوری و پایه رزین ـ سرامیک طبقه‌بندی کرد. این طبقه‌بندی به پزشکان کمک می‌کند تا مزایا و معایب هر ماده خاص در حفره دهان حین کاربرد را درک کنند. علاوه بر این پزشکان را قادر می‌سازد تا هنگام استفاده از سیمان‌های رزینی، بهترین روش آماده‌سازی سطح برای تحویل مواد ترمیمی غیر مستقیم را تشخیص دهند [5].

به طور کلی انتخاب مواد ترمیمی و سیمان‌های چسباننده در محیط‌های درمانی مدرن به دلیل پیشرفت‌های جدید در سیمان، به طور فزاینده‌ای پیچیده شده است. پزشکان با انواع پیچیده‌ای از سیمان‌های رزینی مواجه هستند که هر کدام ساز و کارهای پلیمریزاسیون متفاوتی دارند و از نظر قدرت چسبندگی، ویژگی‌های جابه‌جایی و موارد مصرف با هم متفاوت هستند. موفقیت پایدار یک ترمیم با طول عمر آن منعکس می‌شود که از طریق انتخاب یک عامل چسباننده در روش سیمان‌سازی حاصل می‌شود. برای ایجاد پیوند مناسب با عامل چسباننده، لازم است سطح سرامیک تقویت شود. در مقابل، باید از زبر شدن بیش از حد سطح جلوگیری شود زیرا ممکن است منجر به شروع و انتشار ترک در داخل سرامیک شود و در نهایت با شکستگی ترمیم سرامیکی پایان یابد. تغییرات شیمیایی در سطح سرامیک را می‌توان با حکاکی شیمیایی و بهبود حفظ مکانیکی چسب یا با تنظیم میل ترکیبی سطح برای ترکیبات چسب ایجاد کرد. یک اتصال چسبی کامپوزیتی از رزین بادوام و پایدار، به یک ترمیم پروتزی حکاکی شیمیایی صحیح در یک طرف و هم به سطح دندان در طرف دیگر نیاز دارد [6].

شیشه سرامیک‌ها

شیشه ـ سرامیک‌های دندانی با تبلور کنترل‌شده شیشه‌های اکسیدی تولید می‌شوند و گروه مهمی از مواد زیستی مورد استفاده در دندانپزشکی مدرن را تشکیل می‌دهند. این مواد همچنین برای دانشمندانی که اصول تبلور را مطالعه می‌کنند، از اهمیت بالایی برخوردارند. شیشه ـ سرامیک‌های دندانی باید الزامات سختگیرانه‌ای را برای پروتزهای ترمیمی برآورده کنند و فرایند کار را برای دندانپزشکان ساده کنند و راحتی بیمار را افزایش دهند. شیشه ـ سرامیک‌های دندانی به گونه‌ای طراحی شده‌اند که زیبایی‌شناسی استثنایی، شفافیت، استحکام بالا، دوام شیمیایی، مقاومت در برابر سایش، زیست‌سازگاری، رسانایی حرارتی کم و سختی مشابه دندان‌های طبیعی داشته باشند. برخی از آن‌ها همچنین زیست‌فعال هستند تا پاسخ مطلوبی را از دندان و استخوان نگه‌دارنده ارائه دهند. این امر امکان درمان حساسیت‌های فراوان، بازسازی استخوان آلوئولار (آلوئول دندانی (dental alveolus) پایه دندان حفره‌ای استخوانی است که ریشه دندان در آن قرار گرفته است) و بهبود بافت‌های پریودنتال را فراهم می‌کند [7].

با توجه به افزایش تقاضا برای درمان‌های زیبایی دندان با خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب، جستجوی مواد و تکنیک‌های توسعه مناسب در حرفه دندانپزشکی و بیماران بسیار مهم شده است. ظاهر جذاب دندان با لبخندی زیبا می‌تواند به بهبود اعتماد به نفس در بسیاری از زمینه‌های زندگی کمک کند. به عنوان مثال، روکش‌ها/ روکش‌ها/ بریج‌های شیشه ـ سرامیکی به دلیل نتایج زیبایی بالا، به یک روش ترمیمی محافظه‌کارانه در دندان تبدیل شده‌اند. یکی از روش‌های بهبود خواص شیشه

سرامیک‌ها، تبلور کنترل‌شده بلورها در زمینه شیشه‌ای است. این روش به دانشمندان کمک می‌کند تا استحکام، شکستگی، شوک حرارتی و مقاومت در برابر خوردگی را افزایش دهند. اگرچه این بلورها ویژگی‌های ذکرشده شیشه سرامیک‌ها را بهبود می‌بخشند، اما سایر خواص زیبایی‌شناختی مانند شفافیت نیز باید توجیه شوند [8].

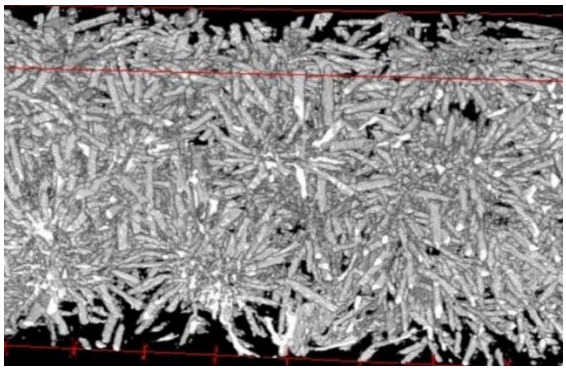
شیشه ـ سرامیک‌های پایه میکا مواد سنتی هستند که معمولا به عنوان شیشه ـ سرامیک‌های دندانپزشکی استفاده می‌شوند. این شیشه ـ سرامیک‌ها دارای معایبی مانند خطر بالای شکستگی، مقاومت مکانیکی پایین و شرایط تولید دشوار هستند [9]. به منظور غلبه بر ضعف این موارد، تحقیقات مختلفی به منظور افزایش استحکام این شیشه ـ سرامیک‌ها انجام شده است. به عنوان مثال با جایگزینی K^+ یا Na^+ با Ba^{2+} یا Ca^{2+} به عنوان یون‌های بین لایه‌ای بلورهای میکا، شیشه ـ سرامیک‌های میکا با استحکام و چقرمگی بالا تولید شده‌اند. مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی این شیشه ـ سرامیک‌ها نیز می‌تواند با افزودن ZrO_2 بهبود یابد [10]. اونو (Uno) و همکارانش نشان دادند که ZrO_2 تتراگونال، استحکام خمشی و چقرمگی شکست را به ۵۰۰MPa و$Mpa\sqrt{m}$ ۳,۲ افزایش می‌دهد که مربوط به انحراف ترک توسط صفحات میکا و ذرات ZrO_2 است [11].

یکی دیگر از انواع شیشه ـ سرامیک‌های دندانی، لوسیت با مقاومت مکانیکی ۱۶۴MPa و ضریب انبساط حرارتی بالا است. با توجه به استحکام کم این شیشه ـ سرامیک‌ها به ندرت برای ترمیم‌های خلفی ثابت استفاده می‌شوند. این شیشه ـ سرامیک بر روی یک چهارچوب فلزی انعطاف‌پذیر و سخت روکش می‌شود. برای جلوگیری از احتمال جدا شدن شیشه سرامیک‌ها از سطح فلز، معمولا تف‌جوشی در محدوده دمایی ۵۵۰°C تا ۹۰۰°C انجام می‌شود و برای جلوگیری از ترک و شکست، باید انقباض کنترل شود [12,13]. شرکت Ivoclar به طور قابل توجهی روی بلوک‌های چند رنگ شیشه سرامیک‌های مبتنی بر لوسیت با روش CAD/CAM تحقیق کرده است. این بلوک‌ها به تقلید دقیق خواص نوری دندان‌های طبیعی کمک می‌کنند و از چهار تا هشت لایه رنگی اصلی و میانی تشکیل شده است [14].

شیشه ـ سرامیک‌های دندانی لیتیوم LS2، نسل سوم شیشه ـ سرامیک‌های دندانی با استحکام خمشی بالا (بالای ۳۰۰ MPa) است که تقریبا دو برابر بیشتر از شیشه ـ سرامیک‌های لوسیتی است. یکی از ویژگی‌های قابل توجه در این گروه از شیشه ـ سرامیک‌ها، خواص مکانیکی قابل قبول است. ژانگ (Zhang) و همکارانش این شیشه ـ سرامیک را با شیشه ـ سرامیک تقویت‌شده با لوسیت، شیشه ـ سرامیک فلدسپاتیک و شیشه ـ سرامیک فلورآپاتیت مقایسه کردند و گزارش دادند که LS2 بالاترین چقرمگی شکست، استحکام خمشی، مدول الاستیک و بلورینگی را نشان می‌دهد [15]. این مواد که در سیستم‌های روکش، بریج، آنله و اینله استفاده می‌شوند، به صورت شمش بلوری و قابل پرس حرارتی در دسترس هستند. این شیشه ـ سرامیک به دلیل داشتن خواص نوری عالی مانند شفافیت، کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای زیبایی یا ترمیم‌های تمام‌عیار است [16]. شیشه ـ سرامیک‌های LS2 عمدتا از حدود ۳۰ تا ۷۰ درصد بلورهای لیتیوم دی‌سیلیکات ($Li_2Si_2O_5$) با ابعاد چند میکرومتر و ساختار سوزنی‌شکل در زمینه شیشه‌ای تشکیل شده‌اند. فازهای دیگری مانند متاسیلیکات لیتیوم، فسفات لیتیوم (Li_3PO_4)، کریستوبالیت و فازهای کوارتز مانند محلول‌های جامد $LiAlSi_2O_6$ و SiO_2 نیز متبلور می‌شوند. شیشه ـ سرامیک LS2 معمولا توسط CAD/CAM ماشین‌کاری می‌شود. برای برآورده کردن الزامات چالش‌برانگیز فرایند CAD/CAM، یک یا اغلب دو عملیات حرارتی خاص انجام می‌شود [17].

شیشه ـ سرامیک آپاتیت نوع دیگری از مواد مورد استفاده برای مواد ترمیمی دندان به عنوان روکش حاوی فلوئور است که در آن فلوروآپاتیت ($Ca_5(PO_4)_3F$) متبلور می‌شود. همچنین به منظور تنظیم رفتار سایشی با دندان طبیعی و ارتقای خواص نوری مانند شفافیت، انواع مختلف ترمیم‌های سرامیکی با شیشه سرامیکی حاوی آپاتیت که معمولا در تمام رنگ‌های کلاسیک دندان موجود است، روکش می‌شوند. محققان ترمیم‌هایی با ریزساختار آپاتیت سوزنی‌شکل، مشابه دندان‌های طبیعی، ساختند [18]. بلورهای آپاتیت سوزنی‌شکل تأثیر مثبتی بر خواص زیبایی‌شناختی و خواص مکانیکی مختلف دارند. در مورد فرسایش اسیدی ناشی از بزاق، شیشه سرامیک‌های فلورآپاتیت و دندان‌های آنتاگونیست (دندان‌های آنتاگونیست به دندان‌هایی گفته می‌شوند که در فک مقابل یکدیگر قرار دارند و در هنگام جویدن با هم در تماس هستند)، نرخ سایش و ضریب اصطکاک بیشتری در محیط بزاق نسبت به محیط خشک دارند [19]. در مورد بلورینگی فاز فلورآپاتیت، تحقیقاتی انجام شد که ثابت کرد درصدهای مختلف CaO و دمای عملیات حرارتی می‌تواند میزان

تبلور فاز فلورآپاتیت را تغییر دهد. میزان تبلور بیشتر، می‌تواند خواص مکانیکی را بهبود دهد و به طور قابل توجهی بر رفتارهای اصطکاکی و سایشی شیشه ـ سرامیک تأثیر بگذارد. علاوه بر این، شیشه سرامیک‌های ساخته‌شده می‌توانند شرایط محیط‌های خورنده شیمیایی شدید را تحمل کنند و با افزایش مقاومت شیمیایی و به حداقل رساندن شکستگی، طول عمر ترمیم را بهبود بخشند. تصویرسازی سه‌بعدی کامپیوتری از رشد کریستال آپاتیت در شیشه ـ سرامیک آپاتیتی برای کاربردهای دندانپزشکی در شکل (۲) نشان داده شده است [20].



شکل ۲ تصویرسازی سه‌بعدی کامپیوتری از رشد کریستال آپاتیت در شیشه ـ سرامیک آپاتیتی برای کاربردهای دندانپزشکی [20]

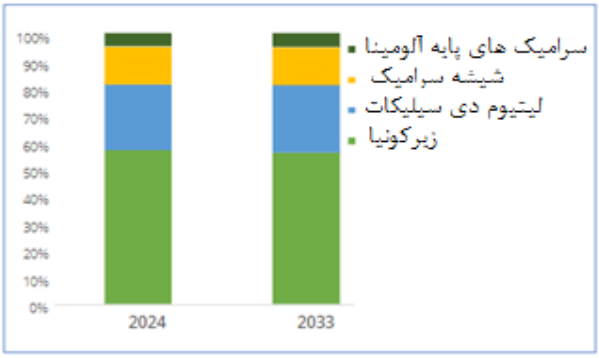
سرامیک‌های چندبلوری

سرامیک‌های چندبلوری با فقدان فاز شیشه‌ای مشخص می‌شوند و در این مواد دانه‌ها به صورت متراکم چیده شده‌اند که منجر به خواص مکانیکی بالاتر در مقایسه با شیشه سرامیک‌ها می‌شود. با این حال عدم وجود فاز شیشه‌ای و ویژگی‌های ناهمسانگرد دانه‌ها منجر به شفافیت کمتر در این سرامیک‌ها می‌شود. آلومینا و زیرکونیا سرامیک‌های چندبلوری اصلی مورد استفاده در دندانپزشکی هستند. زیرکونیا عمدتا برای ساخت طیف وسیعی از ترمیم‌ها، از دندان‌های تکی گرفته تا پروتزهای کامل متکی بر ایمپلنت استفاده می‌شود. این ترجیح به دلیل استحکام بالا، مقاومت عالی در برابر شکستگی و زیبایی آن است. زیرکونیا شامل ۳ فاز است: مونوکلینیک، تتراگونال و مکعبی. ذرات فاز مونوکلینیک پایدار تقریبا ۴ تا ۵ درصد بزرگ‌تر از دانه‌های تتراگونال هستند [21]. فاز تتراگونال از نظر مکانیکی مستحکم است و در صورت وجود تنش، مانند ترک یا قرار گرفتن در معرض محیط مرطوب، توانایی تبدیل به فاز مونوکلینیک را دارد. این تبدیل منجر به دانه‌های مونوکلینیک بزرگ‌تر می‌شود که می‌توانند از انتشار بیشتر ترک جلوگیری کنند. فاز تتراگونال ناهمسانگرد است که منجر به انحراف نور در مرزهای دانه می‌شود و منجر به شفافیت کمتر می‌شود. فاز مکعبی کمترین خواص مکانیکی اما بالاترین خواص نوری را دارد زیرا در جهات مختلف بلورشناسی همسانگرد است و ضریب شکست آن به جهت‌گیری دانه وابسته نیست. نسبت بیشتر فاز مکعبی منجر به افزایش شفافیت همراه با خواص مکانیکی کمتر می‌شود. علاوه بر این، فاز مکعبی قابلیت تبدیل به فاز دیگری را ندارد [22]. نسل اول زیرکونیا حاوی ۳ درصد مولی ایتریا (همچنین به عنوان Y۳ شناخته می‌شود) برای تثبیت فاز تتراگونال استفاده می‌شود. این دیسک‌ها تک‌رنگ بودند و ترمیم‌های ساخته‌شده از آن‌ها دارای استحکام بالایی بود اما زیبایی ظاهری مناسبی نداشتند [23]. نسل دوم دیسک‌های زیرکونیای چندرنگ هستند تا درجه‌بندی طبیعی رنگ در دندان را از ناحیه انسیزال تا سرویکال تقلید کنند و در نتیجه نیاز به رنگ‌آمیزی در ترمیم‌های یکپارچه را به حداقل برسانند [24]. علاوه بر این، این دیسک‌ها با مقادیر مختلفی از ایتریا تولید شدند: ۳ درصد مولی ایتریا (Y۳) که منجر به بیشترین نسبت فاز تتراگونال می‌شود؛ ۴ درصد مولی ایتریا (Y۴) که منجر به تولید تقریبا ۷۵ درصد فاز تتراگونال و ۲۵ درصد فاز مکعبی می‌شود و در قطعات با ۵ درصد مولی ایتریا (Y۵) تقریبا ۵۰ درصد فاز تتراگونال و ۵۰ درصد فاز مکعبی متبلور می‌شود. با توجه به تفاوت شفافیت بین یک دندان طبیعی در ناحیه برش (که عمدتا مینا است و شفافیت بالاتری را نشان می‌دهد) و ناحیه سرویکال (که عمدتا عاج است و شفافیت کمتری دارد) [25]، نسل سوم زیرکونیا توسعه یافت تا نه تنها درجه‌بندی رنگ از برش به سرویکال، بلکه درجه‌بندی شفافیت را نیز تکرار کند. این دیسک‌ها حاوی مقدار بیشتری ایتریا در ناحیه انسیزال (که منجر به درصد بالاتری از فاز مکعبی و شفافیت بالاتر می‌شود) و مقدار کمتری ایتریا در ناحیه سرویکال (که منجر به درصد بالاتری از فاز تتراگونال و شفافیت کمتر می‌شود) هستند. هدف، حذف نیاز به لایه‌بندی ناحیه انسیزال با پرسلان فلدسپاتیک به دلایل زیبایی است، زیرا لایه‌بندی می‌تواند نقطه ضعفی در ترمیم ایجاد کند که منجر به لب‌پریدگی و شکستگی شود [26].

پیشرفت دیگر در زمینه سرامیک‌های چندبلوری، توسعه روش‌های تولید است که هدف نهایی آن ساخت ترمیم‌های دارای سایه‌های رنگی است. رایج‌ترین فناوری‌های مورد استفاده برای ساخت قطعات زیرکونیا، روش‌های پلیمریزاسیون با استفاده از

چاپگرهای پردازش نور دیجیتال و همچنین فناوری رسوب ژل به صورت سه‌بعدی است. اگرچه تولید زیرکونیا پتانسیل امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهد، اما چندین حوزه وجود دارد که نیاز به بررسی بیشتر دارند، از جمله نسبت بحرانی پودر به مایع در دوغاب، ویسکوزیته بالای دوغاب، به دام افتادن حباب هوا که منجر به ایجاد تخلخل‌ها می‌شود و تجمع بقایای پودر در چاپ که منجر به نقاط شکست و نقص‌های بین لایه‌ای می‌شود [23].

ترکیب خواص مکانیکی قوی و بهبود در زیبایی ترمیم‌های زیرکونیای یکپارچه، این ماده را به یکی از پرکاربردترین مواد توسط پزشکان در سناریوهای مختلف بالینی تبدیل کرده است. طبق یک بررسی سیستماتیک، روکش‌های زیرکونیای یکپارچه روی دندان‌های طبیعی میزان بقای بسیار طولانی مدتی دارند که از ۹۱٪ تا ۱۰۰٪ متغیر است. تجزیه و تحلیل دیگری از روکش‌های ایمپلنت تکی نشان داد که روکش‌های زیرکونیای یکپارچه در مقایسه با ترمیم‌های فلزی ـ سرامیکی، میزان بقای کوتاه‌مدت قابل مقایسه‌ای دارند. گزارش شده است که روکش‌های زیرکونیای یکپارچه میزان لب‌پریدگی بسیار کمتری دارند (۰٪ در زیرکونیای یکپارچه در مقابل ۷٫۶۱٪ برای فلز ـ سرامیک). همچنین یک بررسی سیستماتیک دیگر نشان داده است که زیرکونیا ماده مناسبی برای پروتزهای ثابت دندانی قدامی است و میزان موفقیت آن بیش از ۸۰٪ در یک دوره ۳ تا ۱۰ ساله است [27]. در مورد پروتزهای کامل متکی بر ایمپلنت، ترمیم‌های زیرکونیای یکپارچه میزان بقای بالای ۹۷٫۲۳٪ را با میانگین دوره پیگیری ۴ سال نشان داده‌اند. پیش‌بینی میزان تولید محصولات مختلف سرامیکی به صورت شماتیک در شکل (۳) نشان داده شده است [28].



شکل ۳ پیش‌بینی میزان تولید محصولات سرامیکی مختلف [28]

سرامیک‌های بر پایه رزین

نوع جدیدتر مواد ترمیمی، سرامیک‌های بر پایه رزین هستند که با هدف ترکیب مزایای مواد پلیمری و سرامیکی معرفی شده‌اند. این مواد حاوی یک زمینه آلی با نسبت بالایی از ذرات سرامیکی هستند که به عنوان پرکننده تعبیه شده‌اند. در سال ۲۰۱۳، انجمن دندانپزشکی آمریکا (American Dental Association) (ADA) در مورد رویه‌ها و نام‌گذاری‌های دندانپزشکی، موادی با «ترکیبات عمدتا معدنی مقاوم» را به عنوان سرامیک‌های دندانی به رسمیت شناخت، که با نسخه قبلی که در آن «ترکیبات معدنی مقاوم غیر رزینی» معیار مواد سرامیکی بود، تفاوت داشت. در مقایسه با مواد تمام سرامیکی، مواد رزین ـ زمینه شکننده نیستند و خواص جذب شوک دارند که می‌تواند از نظر بالینی مهم باشد، به خصوص در ترمیم‌های ایمپلنت که اثر میرایی رباط پریودنتال (رباط پریودنتال (Periodontal ligament) که به عنوان رباط دور دندانی نیز شناخته می‌شود، بافت همبندی است که دندان را به استخوان فک متصل می‌کند) وجود ندارد. نسخه اولیه سرامیک‌های رزین ـ زمینه (Lava Ultimate, 3M) «نانوسرامیک رزین» نامیده می‌شود که حاوی نانوذرات سیلیس و زیرکونیا و ذرات نانوخوشه‌ای (۸۰ درصد وزنی) است که در یک زمینه پلیمری با پیوند عرضی بالا گنجانده شده‌اند. پرکننده‌های سرامیکی با یک عامل اتصال سیلان برای بهبود پیوند بین پرکننده و رزین ـ زمینه عملیات حرارتی می‌شوند. این امر منجر به افزایش مدول الاستیسیته (۱۴٫۵ گیگا پاسکال) به مقادیر نزدیک به عاج دندان با مقاومت سایشی و مقاومت شکستگی بالاتر از رزین‌های کامپوزیتی شده است [29]. نوع دیگر سرامیک زمینه رزینی (VITA Enamic، VITA North America) یک «شبکه سرامیکی نفوذ یافته با پلیمر» است که در آن دو شبکه سه‌بعدی در هم نفوذ کرده‌اند. شبکه سرامیکی حاوی فلدسپار و شبکه پلیمری حاوی پلیمرهای متاکریلات است. مدول الاستیسیته این قطعات (۲۸ گیگا پاسکال) بین عاج و مینای دندان قرار دارد [30]. یکی دیگر از سرامیک‌های مبتنی بر رزین (CERASMART، GC) دارای یک «نانو سرامیک انعطاف‌پذیر» است و از ذرات آلومینا ـ باریم ـ سیلیکات تعبیه‌شده در داخل یک زمینه پلیمری تشکیل شده است که در مقایسه با انواع ذکرشده سرامیک‌های مبتنی بر رزین، استحکام خمشی بالاتر و مدول الاستیسیته پایین‌تر (۱۰ گیگا پاسکال) دارد [31].

پیشرفت‌های اخیر در زمینه تولید، امکان ساخت روکش‌های چاپ‌شده را با مزایایی مانند هزینه‌های کمتر برای تجهیزات و مواد، امکان ساخت چندین ترمیم همزمان و عدم نیاز به تعویض

فرزها، فراهم کرده است. در سال ۲۰۲۳، ADA الزام «فشرده شدن، پختن، صیقل دادن یا آسیاب کردن» مواد را حذف کرد و اجازه داد مواد چاپ سه‌بعدی به عنوان روکش‌های سرامیکی دائمی در نظر گرفته شوند. مواد قابل چاپ موجود که در حال حاضر به عنوان ترمیم‌های نهایی تبلیغ می‌شوند، حاوی حداکثر ٪۵۰ محتوای پرکننده هستند. محتوای پرکننده کمتر، در مقایسه با مواد آسیاب‌شده، باعث می‌شود رزین در حین چاپ بهتر در مخزن رزین جریان یابد و همچنین به نور اجازه می‌دهد تا برای پخت مناسب از آن عبور کند [32]. گزارش شده است که محتوای پرکننده در برخی از رزین‌های آزمایش‌شده بر پایه سیلیس است، در حالی که زمینه بر پایه متاکریلات، از جمله اورتان دی متاکریلات و بیسفنول A–گلیسیدیل متاکریلات است. علاوه بر این، رزین‌های دیگری از جمله تری اتیلن گلیکول دی متاکریلات و بیسفنول A–دی متاکریلات اتوکسیله، برای کاهش ویسکوزیته و بهبود جریان‌پذیری رزین مایع اضافه می‌شوند. فناوری‌های نوآورانه به تولیدکنندگان این امکان را می‌دهند که محتوای پرکننده را افزایش دهند و خواص مکانیکی ترمیم‌ها را بهبود بخشند [33]. از آنجا که این دسته از مواد نسبتا جدید در بازار هستند، داده‌های محدودی در مورد عملکرد بالینی این مواد در دسترس است. جدا شدن به عنوان عارضه اصلی قطعات سرامیکی بر پایه رزین (Lava Ultimate، M۳) گزارش شده است که منجر به منع مصرف این ماده برای ترمیم‌های با پوشش کامل شده است. در یک کارآزمایی بالینی بر روی ترمیم‌های متکی بر ایمپلنت، و میزان جدا شدن ٪۸۰ در سال اول استفاده بالینی گزارش شد. طبق کارآزمایی‌های بالینی کوتاه‌مدت و بررسی‌های سیستماتیک، سایر سرامیک‌های زمینه رزینی، عملکرد بالینی قابل قبول و میزان بقای قابل مقایسه‌ای با سایر ترمیم‌های سرامیکی در هنگام استفاده به عنوان ترمیم‌های پوشش جزئی یا پوشش کامل نشان داده‌اند [34].

ویژگی‌های زیبایی‌شناسی

دندان‌های طبیعی به داشتن فلورسانس سفید در زیر نور ماورای بنفش معروف هستند. هنگام ساخت ترمیم دندان از شیشه سرامیک، باید عوامل فلورسانس اضافه شود تا پرسلان‌هایی با فلورسانس نزدیک به دندان‌های طبیعی تولید شود. برای تولید ترکیبات فلورسانس مناسب، که با ترکیب طبیعی مطابقت داشته باشد، باید شرایطی رعایت شود. شیشه سرامیک دندانی فلورسنت باید دارای فلورسانس و رنگ‌های طبیعی باشد که تناژهایی نزدیک به سایه دندان‌های طبیعی دارند. رنگ ماده فلورسنت باید سفید باشد تا از کدر شدن ترکیب شیشه ـ سرامیک یا کاهش شفافیت آن جلوگیری شود. مواد فلوئورسانس باید رنگ دندان سرامیکی مصنوعی را القا کنند تا فلورسانس را با طیف رنگ آبی ـ سفید متمایل به سبز هنگامی که با اشعه ماورای بنفش در طول موج حدود ۳۶۵۰Å روشن می‌شود، نشان دهد [35].

برای توسعه رنگ‌ها و فلورسانس در مناطق UV در سرامیک‌های دندانی، یک رنگدانه سرامیکی یا ترکیبی از چندین رنگدانه در ترکیب گنجانده شده است. بلورهای رنگدانه‌ها در طول فرایند سینتر به اندازه کافی دست نخورده باقی می‌مانند تا رنگ مورد نظر را در محصول نهایی ایجاد کنند. رنگدانه‌های سرامیکی عمدتا از اکسیدهای نسوز تشکیل شده‌اند، جایی که کاتیون‌های خاکی کمیاب یا فلزات واسطه مانند Co، Cr، Fe، Mn، Ni و V به عنوان مراکز رنگ عمل می‌کنند. با این حال، رنگ ارائه‌شده توسط آن رنگدانه‌ها تا حد زیادی توسط ساختار بلوری ترکیب میزبان که یون‌های فلزات واسطه در آن گنجانده شده‌اند، کنترل می‌شود. بسیار رایج است که رنگ تولیدشده در شیشه مادر با رنگی که در شیشه سرامیک متبلورشده از همان شیشه ایجاد شده است، متفاوت باشد. این تغییر از طریق تغییر شیشه باقی‌مانده که اجزای تشکیل‌دهنده بلورها از آن جدا می‌شوند، ایجاد می‌شود. این تغییر همچنین به ماهیت فاز یا فازهای بلوری توسعه می‌یابد و به سهولت استفاده از عناصر رنگ آمیزی در ساختار بلوری جدید بستگی دارد [36]. همچنین تغییر رنگ ممکن است به نوع جایگزینی کاتیون‌ها در ساختار بلوری مربوط باشد که به صورت محلول جامد جزئی یا کاملا جامد یا به صورت بینابینی در ساختار گنجانده شده است. ادغام اکسیدهای رنگی مانند CeO_2، CoO، CuO، Fe_2O_3، MnO_2، و TiO_2 در شیشه ـ سرامیک به همین ترتیب میدان اطراف را برای تولید شیشه ـ سرامیک میکای رنگی ذاتی تغییر می‌دهد [37]. سایه رنگ تولیدشده توسط CeO_2 همچنین می‌تواند از طریق گنجاندن رنگ‌های نسبتا بی‌اثر مانند Er_2O_3 برای قرمز، MnO_2 یا Cr_2O_3 برای خاکستری و TiO_2 برای زرد به سفید اصلاح شود. رنگ شیشه سرامیک دندانی در ناحیه نور مرئی بین ۳۸۰–۷۰۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. هنگامی که شیشه سرامیک مصنوعی دندان در دهان بیمار قرار می‌گیرد، دیده می‌شود که رنگ

سرامیک به دلیل تغییر در شرایط نوری با رنگ‌های طبیعی دندان مطابقت ندارد. دلیل آن ممکن است این باشد که دندان‌های مصنوعی با طیف رنگی یکسان فلورسانس نمی‌دهند، به خصوص زمانی که منبع روشنایی، نور روز نباشد و نور ماورای بنفش باشد. بنابراین دندان‌های مصنوعی در شرایط نوری مختلف مانند دندان‌های طبیعی رفتار نمی‌کنند [38]. این اثر متامریک یک مسئله پیچیده برای بیمار است زیرا دندان‌های او در زیر نورهای مختلف با رنگ‌های متفاوتی به نظر می‌رسند. بنابراین، دندان‌های مصنوعی باید حاوی اجزای فلورسانس باشند تا فلورسانس طبیعی را در شیشه سرامیک القا کنند. ترکیب فلورسانس باید برای سلامتی انسان مطابق با معیارهای ایمن باشد و در برابر دمای سینتر تغییر نکند و رادیواکتیو نباشد. برای تحقق این الزامات، اجزای فلورسانس در حالت ایدئال باید دندان شیشه سرامیکی را وادار کنند که فلورسانس را با رنگ آبی ـ سفید متمایل به سبز در هنگام روشن شدن با اشعه ماورای بنفش در طول موج حدود ۳۶۵۰Å نشان دهد [39]. تصویر دندان‌های مصنوعی با شیب طبیعی رنگ دندان انسان در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴ تصویر دندان‌های مصنوعی ساخته‌شده با شیب طبیعی رنگ دندان انسان

شرایطی وجود دارد که برای تولید ترکیبات فلورسانس مناسب که بتواند با دندان طبیعی مطابقت داشته باشد، باید رعایت شود. ترکیب فلورسانس باید فلورسانس و رنگ‌های طبیعی را نشان دهد که تناژهایی نزدیک به سایه‌های دندان طبیعی داشته باشد، یعنی رنگ دندان‌ها باید در نور مرئی و نور UV یکسان باشد. رنگ ماده فلورسنت باید سفید باشد و باعث کدر شدن شیشه سرامیک یا کاهش شفافیت آن نشود. هنگام ساخت دندان‌های شیشه سرامیکی مصنوعی، برخی از انواع مواد فلوئورسانس برای تولید پرسلان‌هایی با فلورسانس نزدیک به دندان‌های طبیعی اضافه می‌شود [40]. برای تولید رنگ‌های قابل قبول برای استفاده در شیشه سرامیک‌های دندانی، رنگ‌هایی که اضافه می‌شوند باید شیشه سرامیک‌های زرد تا زرد متمایل به قرمز تولید کنند. به جز اورانیوم، هیچ کاتیون فلز واسطه یا فلز خاکی کمیاب شناسایی نشده است که اثر زرد شفافی را به همراه داشته باشد. با این حال، مقررات مربوط به رادیواکتیویته، استفاده از اورانیوم را محدود می‌کند. همچنین استفاده از ترکیب اکسیدهای Ce و Ti می‌تواند رنگ‌های زرد را در لعاب‌ها و شیشه‌ها ایجاد کند [41]. استفاده از CeO_2 به خودی خود هیچ رنگی در شیشه ایجاد نمی‌کند، اما در ترکیب با TiO_2 زرد پررنگ را ایجاد می‌کند [37]. رنگ زرد را می‌توان با ترکیب اکسید فلز خاکی کمیاب Er_2O_3 تغییر داد [42]. شیشه سرامیک حاوی ترکیب CeO_2 و TiO_2 در نور مرئی عملکرد خوبی دارد، اما در این قطعات، فلورسانس در نور فرابنفش موج بلند اتفاق نمی‌افتد، زیرا وجود TiO_2 به شدت اشعه ماورای بنفش را جذب می‌کند و در نتیجه مشکل تغییر رنگ با نور ایجاد می‌شود [43]. سایر ترکیبات فلورسانس بر اساس اکسیدهای سریم و تربیوم فلورسانس را در زیر نور فرابنفش تولید می‌کنند. فلورسانس اکسید تربیوم همراه با طیف‌های جذب اکسید سریم به طور شگفت‌انگیزی فلورسانس مشابه دندان‌های طبیعی را ایجاد می‌کند. در نور مرئی، CeO_2 عنصر کلیدی برای رنگ زرد است. CeO_2 همچنین به عنوان یک عامل فلورسانس قوی در شیشه سرامیک عمل می‌کند و فلورسانس زرد را تحت نور فرابنفش با طول موج بلند (۳۶۵۰ Å) ایجاد می‌کند. یک شیشه سرامیک آلکالی یا آلومینوسیلیکات خاکی قلیایی می‌تواند فلورسانس را از طریق افزودن یک فعال‌کننده مانند یوروپیوم نشان دهد. در شیشه سرامیک با تحریک اشعه ماورای بنفش فلورسانس اتفاق می‌افتد و رنگی شبیه به رنگ دندان‌های طبیعی ایجاد می‌شود. استفاده از فعال‌کننده یوروپیوم برای تولید فلورسانس و کمک به جلوگیری از ایجاد رنگ‌های تیره در شیشه سرامیک‌های لوسیت/فلدسپات استفاده می‌شود. این شیشه سرامیک‌ها دارای ترکیب پایه آلومینوسیلیکات هستند که به آن یوروپیوم اضافه می‌شود. شیشه سرامیک دندانی معمولا شامل فازهای بلوری ریز هستند که در زمینه شیشه‌ای پراکنده شده و در دمای ۹۰۰ تا ۱۰۰۰°C سینتر می‌شوند. مواد فلورسنت حاوی یوروپیوم به عنوان فعال‌کننده فلورسانس (فلورسانس قرمز در مورد یوروپیوم سه ظرفیتی و فلورسانس آبی در مورد یوروپیوم

دو ظرفیتی) عمل می‌کنند. ترکیبات سرامیکی که فقط حاوی یوروپیوم به عنوان فعال‌کننده هستند، فلورسانس آبی ـ سفید یا بنفش ـ سفید نامطلوب را پس از سینتر نشان می‌دهند [44]. یک راه حل پیشنهادی برای مشکل عدم تطابق رنگ، جایگزینی بخشی از یوروپیوم با عنصر دیگری است که به موجب آن توزیع طول موج برای ایجاد رنگ‌های فلورسنت، که بیشتر با دندان‌های طبیعی مرتبط هستند، گسترش می‌یابد.

فرصت‌ها و تهدیدها

بازار مواد سرامیکی دندانی، فرصت‌های فراوانی را ارائه می‌دهد که ناشی از پیشرفت‌های تکنولوژیکی و انتظارات در حال تغییر بیماران است. یکی از فرصت‌های مهم، توسعه مداوم فرمولاسیون‌های سرامیکی جدید و فناوری‌های تولید است که خواص و کاربردهای این مواد را افزایش می‌دهد. انتظار می‌رود نوآوری‌هایی مانند سرامیک‌های هیبریدی و سیستم‌های بهبودیافته CAD/CAM، دامنه ترمیم‌های سرامیکی را گسترش دهند و طیف وسیع‌تری از نیازها و ترجیحات بیماران را برآورده کنند. با ادامه تحقیقات برای گسترش مرزهای علم مواد، بازار آماده است تا از معرفی محصولات پیشرفته‌ای که عملکرد و زیبایی‌شناسی برتر ارائه می‌دهند، بهره‌مند شود [45,46].

یکی دیگر از فرصت‌های امیدوارکننده، افزایش تقاضا برای روش‌های دندانپزشکی زیبایی، به ویژه در میان جمعیت جوان‌تر است. تمایل به لبخند زیبا و تأثیر فزاینده رسانه‌های اجتماعی بر تصورات شخصی، علاقه به درمان‌های زیبایی را افزایش داده و بازاری قوی برای ترمیم‌های مبتنی بر سرامیک ایجاد کرده است. این روند با افزایش درآمد قابل توجه، روز به روز در حال افزایش است. با افزایش تعداد زیباجویان، انتظار می‌رود تقاضا برای روکش‌های سرامیکی، تاج‌ها و سایر راه‌حل‌های زیبایی‌شناسی رشد قابل توجهی را تجربه کند [47].

علی‌رغم فرصت‌های امیدوارکننده، بازار مواد سرامیکی دندانپزشکی با تهدیدها و چالش‌های خاصی نیز روبه‌رو است که می‌تواند مانع رشد آن شود. یکی از محدودیت‌های قابل توجه، هزینه بالای ترمیم‌های سرامیکی است که می‌تواند دسترسی به آن‌ها را برای برخی از بیماران محدود کند. در حالی که پیشرفت در فناوری، کارایی فرایندهای تولید را بهبود بخشیده است، سرمایه‌گذاری اولیه مورد نیاز برای مواد و تجهیزات سرامیکی همچنان مانعی برای برخی از مطب‌های دندانپزشکی است. علاوه بر این، بازار با رقابت مواد جایگزین، مانند رزین‌های کامپوزیت و فلزات، روبه‌رو است که ممکن است مزایای هزینه یا مزایای خاصی را در کاربردهای خاص ارائه دهند. پرداختن به این چالش‌ها برای فعالان بازار برای حفظ و گسترش جایگاه خود در صنعت بسیار مهم خواهد بود [48].

نتیجه‌گیری

دندانپزشکی مدرن با ادغام فناوری CAD/CAM، تحولی دگرگون‌کننده را تجربه کرده است که به طور قابل توجهی بر انتخاب و کاربرد مواد تمام سرامیکی تأثیر گذاشته است. این نسخه خطی، تغییر اساسی از روش‌های سنتی به دیجیتال را برای پزشکان با هدف بهبود نتایج بیمار برجسته می‌کند. این مطالعه بر ضرورت انتخاب موادی که استحکام و دوام استثنایی را فراهم می‌کنند، تأکید می‌کند و در عین حال عوامل زیبایی‌شناختی، از جمله پایداری رنگ و شفافیت، که برای دستیابی به زیبایی ضروری هستند را نیز در نظر می‌گیرد. فناوری CAD/CAM پزشکان را قادر می‌سازد تا کنترل دقیقی بر طراحی و ساخت داشته باشند و در نتیجه، قرار ملاقات‌ها را بهینه کنند، راحتی بیمار را بهبود بخشند و همکاری بین رشته‌ای را ارتقا دهند. این راهنما به عنوان یک منبع عملی برای پزشکانی که پیچیدگی‌های انتخاب مواد تمام سرامیکی را در دندانپزشکی دیجیتال معاصر مدیریت می‌کنند، عمل می‌کند و به آن‌ها در دستیابی به درمان‌های ترمیمی قابل اعتماد و طولانی‌مدت کمک می‌کند.

در کاربرد عملی، انتخاب مواد پروتز باید با ارزیابی جامع از سناریوی بالینی، شامل خواسته‌های بیومکانیکی ترمیم، انتظارات زیبایی‌شناختی بیمار و پایداری طولانی‌مدت ماده و سیستم سمان انتخاب‌شده، هدایت شود. برای ترمیم‌های قدامی، سرامیک‌های بسیار شفاف مانند پرسلن فلدسپاتیک و دی‌سیلیکات لیتیوم به دلیل خواص نوری‌شان ترجیح داده می‌شوند، ضمن اینکه نیاز آن‌ها به پشتیبانی کافی و مدیریت دقیق اکلوزال (اکلوزال یکی از مهم‌ترین مفاهیم در علم دندانپزشکی است که به نحوه برخورد و تماس دندان‌ها با یکدیگر هنگام بستن فک‌ها اشاره دارد) نیز مورد توجه قرار می‌گیرد. در نواحی خلفی یا برای ترمیم‌های تحمل بار، مواد با استحکام بالا (مانند زیرکونیا، سیلیکات لیتیوم تقویت‌شده با زیرکونیا)، دوام و مقاومت بیشتری را در برابر

شکستگی نشان می‌دهند و در نتیجه کاربرد این مواد افزایش می‌یابد. سرامیک‌های هیبریدی یک گزینه همه‌کاره ارائه می‌دهند که انعطاف‌پذیری و استحکام متوسط را برای موارد مختلف متعادل می‌کند. موفقیت طولانی‌مدت این ترمیم‌ها به شدت به انتخاب و کاربرد مناسب سیمان‌های رزینی وابسته است و عواملی مانند استحکام پیوند، مکانیسم پلیمریزاسیون و سازگاری مواد برای نتایج قابل پیش‌بینی تعیین‌کننده هستند.

واژه‌نامه

شیشه سرامیک	Glass Ceramic
لوسیت	Leucite
آپاتیت	Apatite
مونوکلینیک	Monoclinic
تتراگونال	Tetragonal
مکعبی	Cubic
فلورسانس	Fluorescence

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] J. R. Kelly, “Dental ceramics: current thinking and trends,” *Dental Clinics*, vol. 48, no. 2, pp. 513–530, 2004. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cden.2004.01.003

[2] L. H. d. Silva, E. d. Lima, R. B. d. P. Miranda, S. S. Favero, U. Lohbauer, P. F. Cesar, “Dental ceramics: a review of new materials and processing methods,” *Brazilian Oral Research*, vol. 31, p. e58, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1590/1807-3107BOR-2017.vol31.0058

[3] A. H. Nejat, “Overview of current dental ceramics,” *Dental Clinics*, vol. 69, no. 2, pp. 155–171, 2025. [Online]. Available: https://www.binasss.sa.cr/abr25/29.pdf

[4] B. B. Dor, A. Villa, C. Hayes, E. Alpert, D. S. Shepard, and S. T. Sonis, “Financial burden of dental care among patients with head and neck cancer,” *JAMA Otolaryngology–Head & Neck Surgery*, vol. 150, no. 9, pp. 811–818, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1001/jamaoto.2024.2260

[5] S. Habibzadeh, F. Khamisi, S. A. Mosaddad, G. V. d. O. Fernandes, and A. Heboyan, “Full-ceramic resin-bonded fixed dental prostheses: A systematic review,” *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, vol. 22, pp. 310–342, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1177/22808000241250118

[6] N. C. Lawson and J. O. Burgess, “Dental ceramics: a current review,” *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, vol. 35, no. 3, 2014. [Online].

[7] Y. Jiang, C. Zhang, J. Xu, J. Xu, X. Q. Zhan, N. Ma, and F. C. Tsai, “An overview of dental glass–ceramics: From material design to the manufacturing process,” *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, vol. 6, no. 4, pp. 1120–1139, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/ces2.10224

[8] X. Liu, X. Yao, R. Zhang, L. Sun, Z. Zhang, Y. Zhao, T. Zhang, J. Yan, Y. Zhang, and X. Wu, “Recent advances in glass-ceramics: performance and toughening mechanisms in restorative dentistry,” *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 112, no. 1, pp. 11–36, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/jbm.b.35334

[9] F. P. d. F. C. Pietoso, S. F. Santos, L. H. d. Silva, and P. F. Cesar, “Production and characterization of feldspathic-

muscovite glass composite for dental prosthesis," *Brazilian Oral Research*, vol. 39, pp. 110–132, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2025.vol39.066

[10] S. Gali, K. Ravikumar, B. Murthy, and B. Basu, "Zirconia toughened mica glass ceramics for dental restorations," *Dental Materials*, vol. 34, no. 3, pp. 36–45, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.01.009

[11] S. Uno, M. Okada, H. Taketa, Y. Torii, and T. Matsumoto, "Toughening of highly translucent zirconia by monoclinic ZrO2 and SiO2 particle coating," *Dental Materials Journal*, vol. 39, no. 2, pp. 295–301, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.4012/dmj.2018-415

[12] Z. G. A.-k. Al-Jlaihawi, "Study of the physical properties of a novel lithium aluminosilicate dental glass-ceramic," Sheffield Hallam University, United Kingdom, 2020. [Online].

[13] C. Li, G. Wang, S. Wang, W. Shen, Y. Zhang, J. Kang, and Z. Xiao, "Fluorapatite Glass-Ceramics in Dentistry: Synthesis, Properties, Forming Technology, Applications, Challenges, and Future Perspectives," *Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 804–815, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/ma18040804

[14] R. N. Raghavan, "Ceramics in dentistry," in *Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques*, 2014. [Online].

[15] Y. Zhang, H. Guo, H. Zhang, Y. Deng, B. Wang, and J. Yang, "Effect of added mullite whisker on properties of lithium aluminosilicate (LAS) glass-ceramics prepared for dental restoration," *Journal of Biomedical Nanotechnology*, vol. 14, no. 11, pp. 1944–1952, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1166/jbn.2018.2637

[16] D. U. Tulyaganov, M. F. Alves, K. Dimitriadis, S. Murtazaev, S. Agathopoulos, and H. R. Fernandes, "Fundamentals and advances in production and application of non-stoichiometric lithium disilicate glass-ceramics: A brief review," *Ceramics International*, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.350

[17] L. D. Silva, V. O. Soares, O. Peitl Filho, F. C. Serbena, M. Rampf, C. Ritzberger, M. Dittmer, and E. D. Zanotto, "Exploring new machinable, strong lithium metasilicate-based glass-ceramics for dental applications," *Ceramics International*, vol. 50, no. 17, pp. 31335–31344, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.437

[18] D. Abozaid, A. Azab, M. A. Bahnsawy, M. Eldebawy, A. Ayad, R. Soomro, E. Elwakeel, and M. A. Mohamed, "Bioactive restorative materials in dentistry: a comprehensive review of mechanisms, clinical applications, and future directions," *Odontology*, vol. 1, pp. 1–29, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10266-025-01162-w

[19] S. Scutt and D. Gillam, "The Application of Degradable/Bioactive Glasses in Dentistry: An Overview," *Clinical Oral Science and Dentistry*, 2025. [Online].

[20] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. van't Hoen, M. Höland, A. Dommann, M. Obrecht, C. Mauth, and U. Graf-Hausner, "Clinical applications of glass-ceramics in dentistry," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 17, pp. 1037–1042, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10856-006-0441-y

[21] O. Akhlaghi, E. Camposilvan, V. Garnier, Z. Goharibajestani, S. Khabbaz, C. Ow-Yang, Y. Jorand, and L. Gremillard, "Conventional sintering of nano-crystalline yttria-stabilized zirconia enables high-strength, highly

translucent and opalescent dental ceramics," *Dental Materials*, vol. 40, no. 7, pp. 1031–1040, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.dental.2024.05.007

[22] A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani, and A. G. Amran, "Use of zirconia in dentistry: An overview," *The Open Biomaterials Journal*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014. [Online]. Available: https://www.academia.edu/download/33611171/Use_of_Zirconia_in_Dentistry_An_Overview.*The_Open_Biomaterials_Journal*_2014.pdf

[23] B. F. Costa, L. Durães, E. A. da Silva, I. I. Costa, V. A. Khomchenko, R. A. Vezo, and A. Ramalho, "Synthesis, Structural, and Mechanical Properties of Alumina–Yttria-Stabilized Zirconia Nanocomposites for Prospective Dental Ceramics," *Advanced Engineering Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 980–992, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/adem.202401843

[24] F. Zhang, K. Zhang, Y. Zuo, X. Jin, and J. Yang, "Effect of inert glass on the physical and mechanical properties of zirconia dental ceramics fabricated by digital light processing," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 107, no. 7, pp. 4689–4704, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/jace.19793

[25] N. Golriz and N. Hosseinabadi, "Additive manufacturing of ceria and yttria incorporated toughened monolithic zirconia dental ceramic crowns: In vitro simulated aging behavior," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 132, no. 3, pp. 16–25, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2024.05.037

[26] F. Sharifianjazi, A. H. Pakseresht, M. S. Asl, A. Esmaeilkhanian, H. W. Jang, and M. Shokouhimehr, "Hydroxyapatite consolidated by zirconia: applications for dental implant," *Journal of Composites and Compounds*, vol. 2, no. 2, pp. 26–34, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.29252/jcc.2.1.4

[27] S. Gali, Z. Patel, Y. Akanksha, and V. Karuveetil, "Effect of Coloring Pigments on the Properties of Dental Zirconia—A Systematic Review and Meta-Analysis," *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, vol. 37, no. 6, pp. 1419–1442, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/jerd.13441

[28] H. Zhu, J. Jiang, Y. Wang, S. Wang, Y. He, and F. He, "Additive manufacturing of dental ceramics in prosthodontics: The status quo and the future," *Journal of Prosthodontic Research*, vol. 68, no. 3, pp. 380–399, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.2186/jpr.JPR_D_23_00119

[29] L. H. Schlichting, T. H. Resende, K. R. Reis, A. R. Dos Santos, I. C. Correa, and P. Magne, "Ultrathin CAD-CAM glass-ceramic and composite resin occlusal veneers for the treatment of severe dental erosion: An up to 3-year randomized clinical trial," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 128, no. 2, pp. 120–136, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2022.02.009

[30] E. Jaber and E. S. Elsubeihi, "Influence of Vita Enamic Hybrid Ceramic with Different Thicknesses and Translucencies on the Polymerization of Light-Cured Resin Cement: An In Vitro Study," *European Journal of Dentistry*, 2025. [Online]. Available: https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/html/10.1055/s-0045-1809425

[31] M. B. Blatz, J. Conejo, A. Alammar, and J. Ayub, "Current protocols for resin-bonded dental ceramics," *Dental Clinics*, vol. 66, no. 4, pp. 603–625, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cden.2022.05.008

[32] L. A. Crins, N. J. Opdam, C. M. Kreulen, B. A. Sterenborg, E. M. Bronkhorst, W. A. Fokkinga, M.-C. D. Huysmans, and B. A. Loomans, "Prospective study on CAD/CAM nano-ceramic (composite) restorations in the treatment of severe tooth wear," *The Journal of Adhesive Dentistry*, vol. 24, pp. 1110–1123, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.3290/j.jad.b2838137

[33] J. Attal, G. Tirlet, M. LeCorre, P. Boitelle, E. Dursun, A. Benoit, L. Valtaud, E. Caussin, and P. François, "Posterior Cantilevered Single-Retainer All-Ceramic Resin-Bonded Fixed Dental Prostheses: A 12-Year Clinical Case and Proposed Clinical Recommendations," *Operative Dentistry*, vol. 50, no. 3, pp. 235–244, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.2341/24-116-S

[34] X. Dong, G. Wang, S. Wang, X. Yang, D. Wen, and L. Zhang, "Designing and additive manufacturing of biomimetic interpenetrating phase zirconia-resin composite dental restorations with TPMS structure," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 160, pp. 136–150, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2024.106718

[35] S. S. Hashemikamangar, A. M. Nahavandi, M. Daryadar, S. Valizadeh, and M. Özcan, "Effect of glazing and polishing on opalescence and fluorescence of dental ceramics," *Clinical and Experimental Dental Research*, vol. 8, no. 6, pp. 1645–165, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/cre2.669

[36] Y. Yang, C. Hu, Q. Liu, and J. Li, "Research progress and prospects of colored zirconia ceramics: A review," *Journal of Advanced Ceramics*, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.26599/JAC.2024.9220941

[37] P. M. Abd El Aziz, "Applications of Cerium Oxide Nanoparticles in Dentistry: A Review Article," *ERU Research Journal*, vol. 4, no. 2, pp. 2581–2594, 2025.

[38] A. K. Lakshya, K. K. Jha, A. Chowdhury, "Stabilization of phase-pure tetragonal zirconia ceramics with minimum CeO2 doping and associated benefits," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 107, no. 10, pp. 6791–6805, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1111/jace.19997

[39] C. Volpato, A. Philippi, C. Petter, and M. Fredel, *Ceramic Materials and Color in Dentistry*. IntechOpen, London, U.K., 2010. [Online].

[40] T. Nakamura, S. Okamura, H. Nishida, A. Kawano, S. Tamiya, K. Wakabayashi, and T. Sekino, "Fluorescence and physical properties of thulium and erbium co-doped dental zirconia," *Dental Materials Journal*, vol. 40, no. 5, pp. 1080–1085, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.4012/dmj.2020-387

[41] D. A. Aloraini, H. M. Almutairi, A. S. Alzahrani, K. S. Shaaban, and E. A. Wahab, "Enhancement of the structural, mechanical and radiation shielding of borosilicate glasses doped with vanadium ions," Silicon, vol. 16, no. 7, pp. 2791–2800, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s12633-024-02855-7

[42] N. Nikkerdar, A. Golshah, M. S. Mobarakeh, N. Fallahnia, B. Azizie, and E. Shoohanizad, "Recent progress in application of zirconium oxide in dentistry," Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry Research, vol. 6, pp. 1042–107, 2024. [Online].

[43] I. Dmitrieva, Er-Doped Glass-Ceramics, 2025. [Online]. Available: https://trepo.tuni.fi/handle/10024/118584

[44] D.-c. Li, W.-b. Liu, S.-j. Zhao, H.-s. Feng, D.-h. Yang, and S.-j. Gao, "Effect of cerium oxide and erbium oxide as colorants on the chromaticity and mechanical properties of dental zirconia ceramic," *Chinese Journal of Tissue*

Engineering Research, vol. 15, no. 47, pp. 10–36, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-8225.2011.47.022

[45] N. Maiti, N. Mahapatra, D. Patel, J. Chanchad, A. S. Shah, S. M. Rahaman, and P. Surana, "Application of CAD-CAM in Dentistry," *Bioinformation*, vol. 20, no. 5, pp. 547–590, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.6026/973206300200547

[46] L. Tavares, D. Ferraz, K. Dolenkei, K. Zancopé, A. A. Silva, and L. Raposo, "Variations in Microstructural, Thermal, and Mechanical Properties of Different CAD/CAM Lithium Disilicate Reinforced Glass Ceramics," *Operative Dentistry*, vol. 50, no. 3, pp. 333–344, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.2341/24-133-L

[47] H. S. Dettlinger, F. Fuchs, H. Hoelzig, J. Dörschner, J. J. Choi, P. Kemmesies, E. Günther, and A. Koenig, "Optical properties and microstructure of CAD/CAM silicate glass-ceramics with different levels of translucency," *Dental Materials*, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.dental.2025.08.001

[48] P. Xiao, *Frontiers in Ceramics* Grand Challenges. Frontiers Media SA, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.3389/fceic.2023.1137377

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 3. 2026. (81-100)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigation of Recrystallization Kinetics, Microstructural Evolution, and Mechanical Properties of Twin-Roll Cast AA8011 Aluminum Alloy Sheet during Annealing

Research Article

Mohamad Talebi [1], Ali Reza Eivani [2], Saeed Shabestari [3]

10.22067/jmme.2026.98139.1247

Abstract

Aluminum alloy sheets produced by twin-roll casting was investigated. The sheets were cold rolled to 43% thickness reduction and annealed at temperatures ranging from 300 to 600 °C. Eddy current testing was employed as a non-destructive technique to monitor recovery and recrystallization processes. The results showed that increasing annealing temperature accelerated recrystallization, improved microstructural homogeneity, and promoted a more uniform distribution of Al–Fe–Si intermetallic particles. Kinetic analysis based on the JMAK model confirmed an increase in the Avrami exponent and nucleation rate at higher temperatures. Annealing at 600 °C produced a more homogeneous microstructure with equiaxed grains, finer intermetallic particles, and enhanced ductility, making it the optimum annealing condition for the investigated alloy.

Keywords: AA8011 Aluminum Alloy, Annealing, Al–Fe–Si Intermetallics, Cold Rolling, Eddy Current Testing, Twin-Roll Casting, JMAK Model, Recrystallization

1- Introduction

Twin-roll casting (TRC) is an advanced manufacturing process for aluminum sheet production that combines solidification and rolling into a single step. Compared with conventional direct-chill casting followed by hot rolling, this technology significantly reduces energy consumption, production costs, equipment requirements, and processing time. AA8011 aluminum alloy is widely used in packaging and foil industries because of its excellent formability, corrosion resistance, and low density. After cold rolling, the alloy develops elongated grains and a high dislocation density, providing the stored energy required for recovery and recrystallization processes. The present study aims to investigate the effects of annealing temperature on microstructural evolution, recrystallization kinetics, intermetallic particle distribution, and mechanical properties of twin-roll cast AA8011 alloy. In addition, the capability of eddy current testing as a non-destructive technique for monitoring microstructural changes was evaluated [1-6].

2- Experimental Procedure

AA8011 aluminum alloy sheets with the chemical composition given in Table) I (were produced by twin-roll casting and subsequently cold rolled to a final thickness of 4.5 mm, corresponding to a 43% thickness reduction. The samples were annealed at temperatures between 300 and 600 °C for various holding times. Tensile tests were conducted according to ASTM E8, and Vickers microhardness measurements were used to evaluate the recrystallized volume fraction. Microstructural characterization was performed using polarized optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDS). Grain size and intermetallic particle distributions were quantified using ImageJ software. In addition, eddy current testing was employed as a non-destructive technique to monitor recovery and recrystallization processes during annealing [7].

Table 1. Chemical Composition of the Continuously Cast AA8011 Aluminum Alloy (wt.%)

Element	8011 Alloy (Used)	Standard [8]
Al	Balance	Balance
Si	0.722	0.4–0.8
Fe	0.933	0.6–1.0
Cu	0.001	0–0.1
Mn	0.005	0–0.1
Mg	0.005	0–0.1
Zn	0.007	0–0.1
Ti	0.025	0–0.05
Cr	0.001	0–0.1

* Manuscript received March 12, 2026, Revised May 09, 2026, Accepted June 17, 2026.

[1] Ph.D. in Materials and Metallurgical Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

[2] Corresponding Author: Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.**Email**: aeivani@iust.ac.ir

[3] Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

3- Results and Discussion

3.1. Effect of Annealing Temperature on Recrystallization Kinetics and Microstructural Evolution of AA8011

As shown in Fig. 1. and 2, increasing the annealing temperature accelerated the recrystallization process in the AA8011 alloy. The first recrystallized grains appeared at approximately 400 °C, indicating the onset of recrystallization. Further increasing the temperature to 550 and 600 °C resulted in a higher recrystallized volume fraction and the formation of a more homogeneous equiaxed grain structure. Comparison of the microstructures annealed at 400 and 600 °C for different holding times revealed that the recrystallization start time decreased from about 30 min to approximately 4 min, while recrystallization was nearly completed after about 40 min at all investigated temperatures. These results indicate that annealing at 600 °C provides the optimum condition for achieving a uniform microstructure in the AA8011 alloy [9], [10].

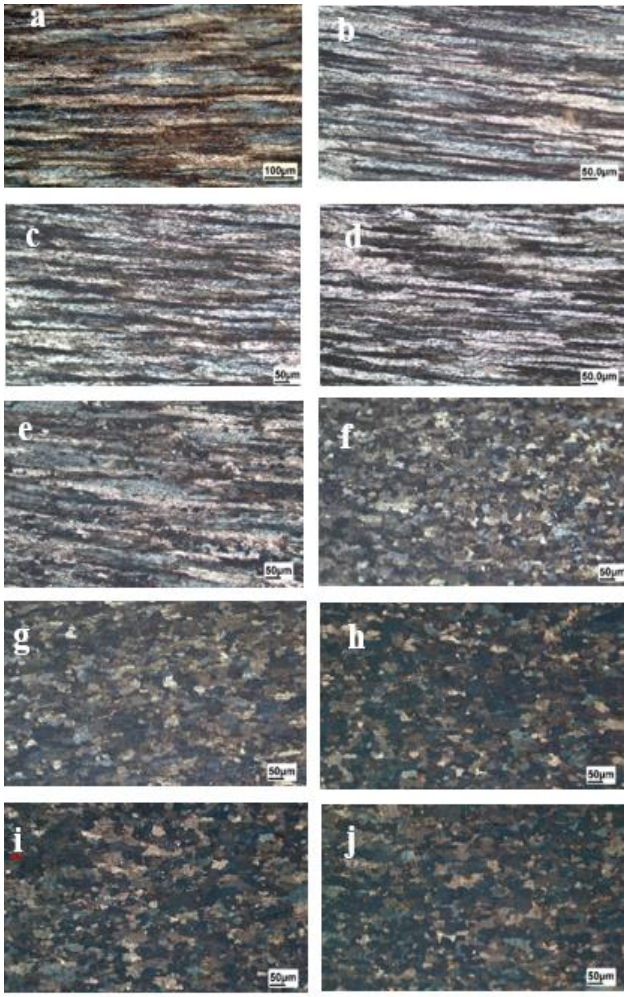


Fig 1. Microstructures of the cold-rolled AA8011 alloy sheet (4.5 mm thickness) annealed at 400 °C for different holding times: (a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 30, (f) 40, (g) 60, (h) 120, (i) 180, and (j) 360 min.

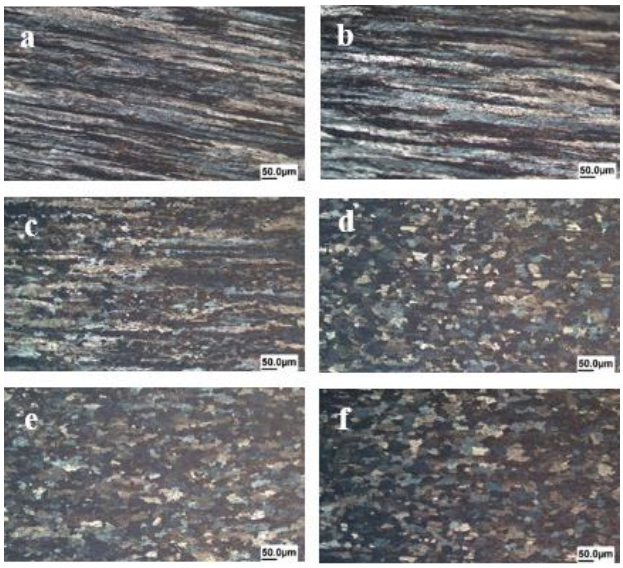


Fig 2. Macrostructure of the cold-rolled AA8011 alloy sheet with a thickness of 4.5 mm annealed at 600 °C for different holding times: (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 4 min, (d) 8 min, (e) 15 min, and (f) 30 min.

3.2. Recrystallization Kinetics and Mechanical

Fig. 3. illustrates the variation of the recrystallized fraction as a function of annealing time at temperatures between 450 and 600 °C. The obtained sigmoidal (S-shaped) curves are characteristic of static recrystallization and exhibit an incubation period before the onset of recrystallization. Increasing the annealing temperature reduced the recrystallization start time and accelerated the overall recrystallization process [11]. The recrystallization kinetics were analyzed using the JMAK model. The results showed that the Avrami exponent (n) increased with annealing temperature and ranged between 1 and 2, indicating restricted grain growth and a limited contribution of continuous nucleation. These findings are consistent with previous studies on aluminum alloys and suggest that the higher n value at 600 °C is associated with enhanced nucleation activity, faster grain growth, and a more homogeneous microstructure [11], [12].

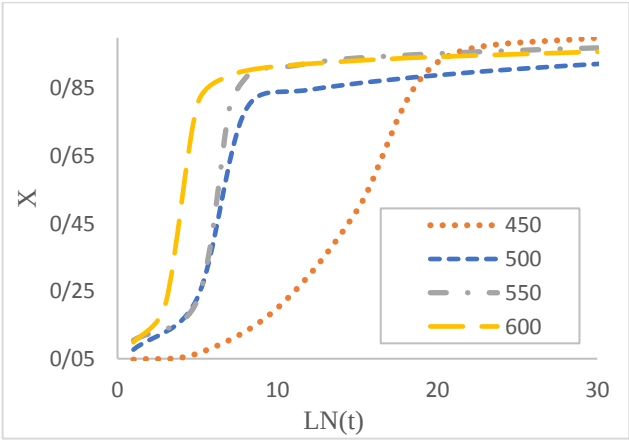


Fig 3. Recrystallized fraction as a function of annealing time for the 43% cold-rolled AA8011 alloy sheet with a thickness of 4.5 mm, annealed at different temperatures.

Anisotropy was evaluated based on the measured stress and strain values obtained at different annealing temperatures. The anisotropy index was calculated using Equation (1), and the corresponding results are presented in TABLE Ⅱ. The results indicate that increasing the annealing temperature reduced the anisotropy index, with the minimum value obtained at **600 °C**. This behavior reflects the weakening of the rolling texture, completion of recrystallization, and the development of a more homogeneous microstructure at higher annealing temperatures [13]. Although a reduction in strength was observed at 600 °C due to grain growth and the decrease in dislocation density, the resulting microstructure exhibited the highest degree of uniformity. Complete recrystallization, a more homogeneous grain distribution, and improved dispersion of intermetallic particles contributed to the reduction of anisotropy and enhanced deformation behavior. Therefore, despite the slight decrease in strength, increasing the annealing temperature improved the ductility and formability of the AA8011 alloy.

$$IPA = (2X_{max} - X_{mid} - X_{min})/ (2X_{max}) \quad (1)$$

Table 2. Variation of Anisotropy Indices of 8011 Aluminum Alloy Sheet with Temperature

Temperature (°C)	Tensile Strength Anisotropy Index (%)	Elongation Anisotropy Index (%)
400	6.9	12.7
450	4.0	10.1
500	4.0	7.5
550	3.4	5.9
600	3.0	3.3

4- Conclusion

Annealing temperature has a significant influence on the microstructural evolution and mechanical behavior of twin-roll cast AA8011 aluminum alloy. Recrystallization initiated at approximately 400 °C and became substantially faster with increasing temperature. Annealing at 600 °C produced a more homogeneous microstructure characterized by equiaxed grains and a refined distribution of Al–Fe–Si intermetallic particles. Although a slight reduction in strength was observed, ductility improved considerably due to the completion of recrystallization and the reduction of microstructural heterogeneities. The JMAK analysis, microstructural characterization, and eddy current measurements consistently indicated that 600 °C provides the optimum annealing condition for achieving a favorable balance between microstructure and mechanical properties in AA8011 alloy.

5- Reference

[1] M. Aghaie-Khafri, "Formability of AA8011 aluminum alloy sheet in homogenized and unhomogenized conditions," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 21, pp. 6467–6472, 2004. [Online]. Available: https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000044884.25589.9b

[2] Y. Birol, "Response to annealing treatment of a twin-roll cast thin Al–Fe–Mn–Si strip," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 1, pp. 506–510, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.018

[3] M. Cieslar, M. Slámová, M. Hájek, and J. Veselý, "Effect of thermomechanical pretreatment on mechanical properties of modified Al–Mn–Fe–Si based alloys," *Materials Science Forum*, vols. 567–568, pp. 325–328, 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.567-568.325

[4] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2004. [Online].

[5] L. Zhang, J. Gao, L. N. W. Damoah, and D. G. C. Robertson, "Removal of iron from aluminum: A review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 33, no. 2, pp. 99–157, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1080/08827508.2010.542211

[6] P. J. Shull, *Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques, and Applications*. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 2002. [Online].

[7] P. N. Kalu and D. R. Waryoba, "A JMAK-microhardness model for quantifying the kinetics of restoration mechanisms in inhomogeneous microstructure," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 464, nos. 1–2, pp. 68–75, 2007. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.124

[8] *Aluminium and Aluminium Alloys—Chemical Composition and Form of Wrought Products—Part 3: Chemical Composition and Form of Products*, DIN EN 573-3, 2009. [Online].

[9] P. G. Shewmon, *Phase Transformations in Metals*. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1969. [Online].

[10] Y. Zeng, D. Song, and Y. Yang, "Influence of heating rate on the recrystallization temperature of Al–Mg alloy," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 22, pp. 2206–2211, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.044

[11] M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni, "Computer simulation of grain growth—I. Kinetics," *Acta Metallurgica*, vol. 32, no. 5, pp. 783–791, 1984. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90151-2

[12] Y. B. Chun, S. L. Semiatin, and S. K. Hwang, "Monte Carlo modeling of microstructure evolution during the static recrystallization of cold-rolled, commercial-purity titanium," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 14, pp.

3673–3689, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.04.014

[13] M. J. Sablik, "Modeling the effect of grain size and dislocation density on hysteretic magnetic properties in steels," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 10, pp. 5610–5613, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.1359167

[14] C. Shi, X. Mao, and K. Shen, "Effect of annealing temperature on microstructure, texture and earing of 8011 cold rolled sheet," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1802, no. 2, p. 022045, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1088/1742-6596/1802/2/022045

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۱۰۰-۸۱)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

بررسی سینتیک تبلورمجدد، تکامل ریزساختار و خواص مکانیکی ورق آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی در فرایند آنیل*

مقاله پژوهشی

محمد طالبی[۱] علیرضا ایوانی[۲] سعید شبستری[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2026.98139.1247

چکیده *در این پژوهش، اثر عملیات آنیل بر ریزساختار و خواص مکانیکی ورق نورد سرد آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی بررسی شد. پس از نورد سرد با کاهش سطح مقطع ۴۳٪، نمونه‌ها در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد آنیل شدند. به منظور پایش غیر مخرب فرایندهای بازیابی و تبلور مجدد، از آزمایش جریان گردابی نیز استفاده شد. نتایج نشان داد دمای آنیل نقش کلیدی در تکامل ریزساختار، اندازه دانه و توزیع ذرات بین‌فلزی (آلومینیوم ـ آهن ـ سیلیسیم) دارد. تحلیل سینتیکی با مدل JMAK (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov) بیانگر افزایش توان آورامی و تسریع جوانه‌زنی با افزایش دما بود، به طوری که در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختاری یکنواخت با دانه‌های ریزتر و ذرات کروی‌تر حاصل شد. این تغییرات با بهبودخواص مکانیکی همراه بود و دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه آنیل معرفی گردید.*

واژه‌های کلیدی آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱، آنیل، تبلور مجدد، مدل JMAK، جریان گردابی، ریزساختار.

Investigation of Recrystallization Kinetics, Microstructural Evolution, and Mechanical Properties of Twin-Roll Cast AA8011 Aluminum Alloy Sheet during Annealing

Mohamad Talebi Ali Reza Eivani Saeed Shabestari

Abstract *In this study, the effect of annealing treatment on the microstructure and mechanical properties of cold-rolled AA8011 aluminum alloy sheets produced by twin-roll casting was investigated. After cold rolling with a 43% reduction in thickness, the samples were annealed at temperatures ranging from 300 to 600 °C. An eddy current test was employed as a non-destructive method to monitor recovery and recrystallization processes. The results showed that annealing temperature plays a key role in the evolution of microstructure, grain size, and distribution of intermetallic particles. Kinetic analysis based on the JMAK model indicated that the Avrami exponent increases with temperature, leading to accelerated nucleation. At 600 °C, a more uniform microstructure with finer grains and more spherical intermetallic particles was obtained. These changes were accompanied by improved mechanical properties, and 600 °C was identified as the optimum annealing temperature.*

Keywords AA8011 aluminum alloy, Annealing, Recrystallization, JMAK model, Eddy current, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱۲/۲۱و تاریخ اصلاح مقاله ۱۴۰۵/۲/۱۶ تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۵/۳/۲۷ می‌باشد.

(۱) دکترای مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

Email: aeivani@iust.ac.ir

(۳) استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

مقدمه

فرایند ریخته‌گری دوغلتکی (TRC) یکی از روش‌های پیشرفته تولید ورق‌های نازک آلومینیومی است که با تلفیق مراحل ریخته‌گری و نورد، امکان حذف نورد گرم را فراهم می‌کند. این فناوری علاوه بر کاهش هزینه تجهیزات، مصرف انرژی و فضای مورد نیاز، کنترل بهتری بر ریزساختار و خواص مکانیکی محصول ایجاد می‌کند و امکان تولید مستقیم ورق‌هایی با ضخامت حدود ۱۰ میلی‌متر از مذاب را فراهم می‌سازد [1,2]. آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ به دلیل وزن کم، مقاومت مناسب به خوردگی، شکل‌پذیری بالا و خواص مکانیکی مطلوب، کاربرد گسترده‌ای در صنایع بسته‌بندی و تولید ورق دارد. این آلیاژ از نوع عملیات حرارتی‌ناپذیر است و استحکام آن عمدتا از حضور ذرات ریز و پراکنده بین‌فلزی حاصل می‌شود. با این حال، نورد سرد موجب ایجاد ساختار فیبری کشیده و ذخیره انرژی ناشی از تغییر شکل پلاستیک در زمینه می‌شود که بر رفتار مکانیکی آلیاژ تأثیرگذار است [1-3].

عملیات آنیل نقش مهمی در آزادسازی انرژی ذخیره‌شده، بازیابی ریزساختار و آغاز تبلور مجدد دارد. دما و زمان آنیل بر نرخ جوانه‌زنی، رشد دانه‌ها و سینتیک تبلور مجدد تأثیر مستقیم دارد و افزایش دما معمولا موجب تسریع تبلور مجدد و یکنواخت‌تر شدن ساختار می‌شود [4]. در آلیاژهای Al–Fe–Si، به دلیل حلالیت بسیار کم آهن در آلومینیوم، فازهای بین‌فلزی غنی از آهن تشکیل می‌شوند. فاز α معمولا اثر منفی کمی بر خواص مکانیکی دارد، در حالی که فاز β با مورفولوژی صفحه‌ای و شکننده می‌تواند موجب تمرکز تنش و کاهش شکل‌پذیری شود. از این رو کنترل اندازه، مورفولوژی و توزیع این ذرات برای بهبود عملکرد مکانیکی ورق‌های نوردشده اهمیت زیادی دارد [5].

در سال‌های اخیر، آزمون جریان گردابی به عنوان یک روش غیر مخرب و حساس به تغییرات ریزساختاری مورد توجه قرار گرفته است. این روش قادر است تغییرات ناشی از بازیابی و تبلور مجدد را از طریق اندازه‌گیری تغییرات خواص الکترومغناطیسی ماده پایش کند و به عنوان ابزاری سریع و کم‌هزینه برای ارزیابی آلیاژهای آلومینیوم مورد استفاده قرار گیرد [6].

هدف این پژوهش بررسی اثر دما و زمان آنیل بر ریزساختار، توزیع ذرات بین‌فلزی و خواص مکانیکی ورق نورد سرد آلیاژ ۸۰۱۱ تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی است. همچنین سینتیک تبلور مجدد با استفاده از مدل JMAK تحلیل شده و قابلیت آزمون جریان گردابی در پایش فرایندهای بازیابی و تبلور مجدد مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج این پژوهش می‌تواند در بهینه‌سازی شرایط آنیل و فرایندهای صنعتی تولید ورق‌های آلومینیومی مورد استفاده قرار گیرد.

روش تحقیق

در این پژوهش، به منظور بررسی نقش عملیات آنیل بر تکامل اندازه دانه و رفتار تبلور مجدد در ورق آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ با ضخامت ۴٫۵ میلی‌متر، از ورق‌های تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ با استفاده از روش طیف‌سنجی نشری جرقه‌ای (Spark Emission Spectroscopy (SES)) توسط دستگاه ARL2460 تعیین گردید. ترکیب شیمیایی اندازه‌گیری‌شده در جدول (۱) در مقایسه با ترکیب استاندارد آلیاژ ۸۰۱۱ ارائه شده است.

با توجه به شروع فرایند تبلور مجدد تنظیم شد. عملیات آنیل در کوره مقاومت الکتریکی با میزان خطای ۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد و پس از رسیدن کوره به دمای مورد نظر، نمونه‌ها در زمان‌های مشخص آنیل به منظور تبلور مجدد در کوره قرار داده شدند. به منظور جلوگیری از تغییرات ریزساختاری، نمونه‌ها بلافاصله پس از خروج از کوره در آب سرد شدند. برای هر دما، تعداد ۷ تا ۱۰ نمونه آنیل جزئی تهیه شد تا امکان رسم منحنی‌های Sشکل تغییرات سختی و بررسی پیشرفت تبلور مجدد با زمان فراهم گردد. خواص مکانیکی نمونه‌ها در حالت، نوردشده و آنیل‌شده با انجام آزمایش کشش تک‌محوره مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های کشش مطابق با استاندارد ASTM E8 برای هر شرایط برابر سه نمونه تهیه‌شده و آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه کشش MTS مدل M20، با سرعت کشش ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه و در دمای محیط انجام شدند که میانگین نتایج در نظر گرفته شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ ۸۰۱۱ ریخته‌گری‌شده پیوسته

عنصر (wt%)	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr
آلیاژ ۸۰۱۱ مورد استفاده	باقی‌مانده	۰/۷۲۲	۰/۹۳۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۲۵	۰/۰۰۱
استاندارد [7]	باقی‌مانده	۰/۰–۴/۸	۰/۱–۶	۰–۰/۱	۰–۰/۱	۰–۰/۱	۰–۰/۱	۰–۰/۰۵	۰–۰/۱

ضخامت نمونه پس از ریخته‌گری از ۸ میلی‌متر به ۴/۵ میلی‌متر کاهش یافت که معادل ۴۳ درصد کاهش سطح مقطع است. به منظور بررسی اثر دما و زمان آنیل بر سینتیک تبلور مجدد، نمونه‌های نورد شده با ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با فواصل دمایی ۵۰ درجه سانتیگراد و در بازه زمانی ۱ تا ۵۴۰ دقیقه تحت عملیات آنیل قرار گرفتند. زمان آنیل در هر دما

به منظور تعیین کسر حجمی تبلور مجدد یافته (X)، آزمایش سختی‌سنجی میکرو ویکرز توسط دستگاه سختی‌سنج مدل MH1 با نیروی ۱۰۰ گرم و زمان اعمال نیروی ۱۵ ثانیه انجام شد. سختی نمونه‌ها در سه حالت نورد سرد (H_0)، آنیل جزئی (H) و آنیل کامل (Hf) اندازه‌گیری گردید. در واقع منظور از H_0 بیشترین سختی، Hf کمترین سختی و H سختی اندازه گیری شده در دمای مورد نظر است. از نمونه‌های آنیل جزئی در دماها و زمان‌های مختلف انتخاب شدند، به‌گونه‌ای که مراحل مختلف پیشرفت تبلور مجدد از آغاز تا تکمیل آن قابل بررسی باشد. در واقع، در حالت آنیل جزئی، بخشی از ساختار دچار تبلور مجدد شده و بخشی دیگر همچنان تغییر شکل‌یافته باقی می‌ماند، در حالی‌که در آنیل کامل، ساختار به طور کامل تبلور مجدد یافته و به حالت تعادلی نزدیک می‌شود.برای هر نمونه، سختی در سه نقطه تصادفی اندازه‌گیری و میانگین مقادیر به منظور محاسبه کسر تبلور مجدد یافته بر اساس رابطه (۱) مورد استفاده قرار گرفت [8].

$$X = (H0 - H) / (H0 - Hf) \qquad (۱)$$

بررسی ریزساختار نمونه‌ها در مقطع طولی و موازی جهت نورد انجام شد. نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی (از ۱۲۰ تا ۳۰۰۰) و پولیش مکانیکی با ذرات MgO به اندازه ۰,۳ میکرومتر، به وسیله محلول بارکر (۵ میلی‌لیتر اسید فلوروبوریک ۴۰ درصد و ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) در ولتاژ ۲۰ ولت و مدت ۱۲۰ ثانیه الکترو اچ شدند. مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری HUVITZ تحت نور پلاریزه انجام گرفت. همچنین توزیع و مورفولوژی ذرات بین‌فلزی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ترکیب شیمیایی آن‌ها با آنالیز EDS بررسی شد. اندازه دانه، کسر حجمی و توزیع ذرات بین‌فلزی نیز با نرم‌افزار ImageJاندازه‌گیری شد و میانگین نتایج گزارش گردید.

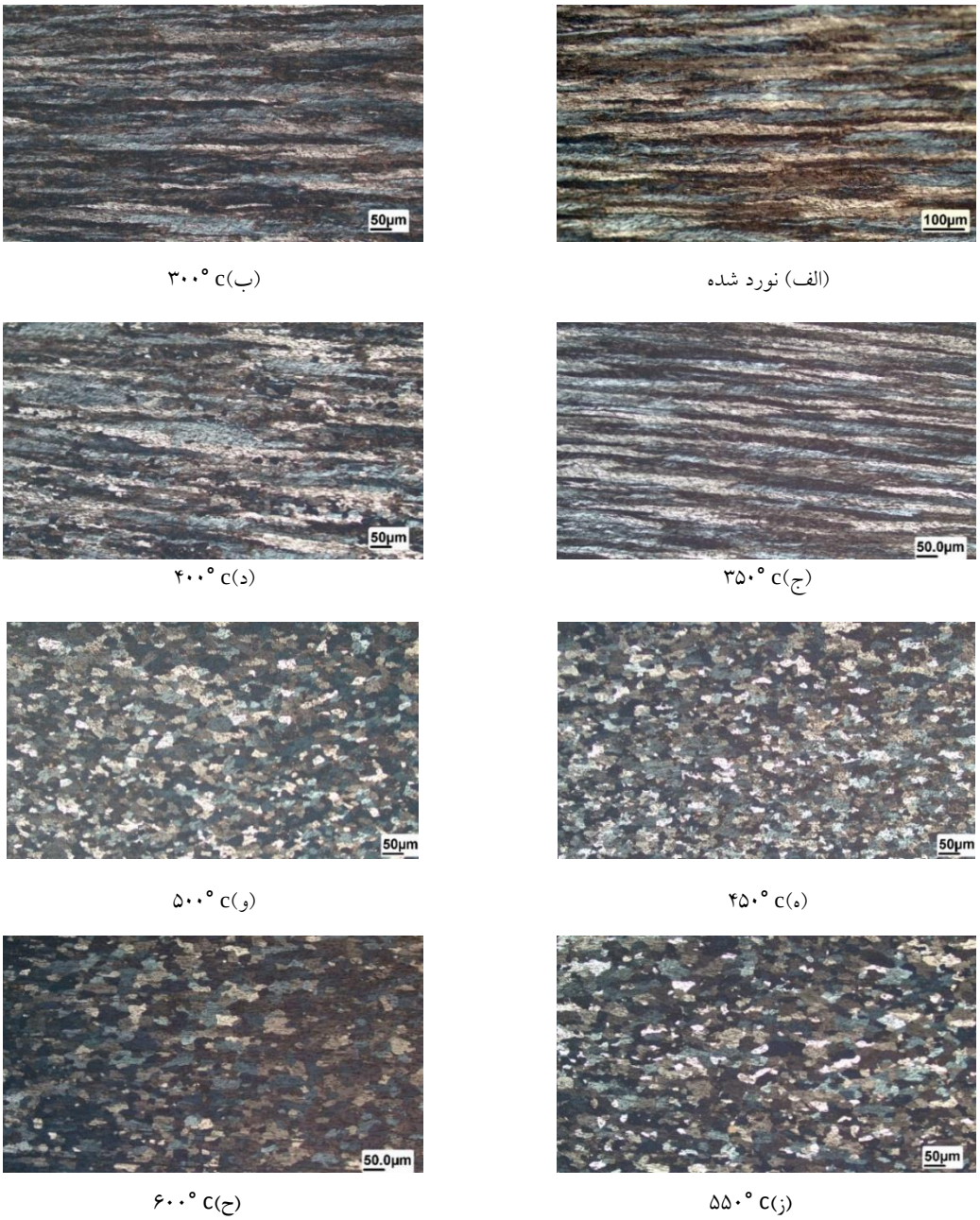
آزمون غیر مخرب جریان گردابی با دستگاه PMGG 413 در محدوده فرکانسی ۱ تا ۱۰ کیلوهرتز و با ولتاژ ورودی ثابت انجام شد. سیگنال خروجی توسط اسیلوسکوپ دیجیتال ثبت و فرکانس دارای بیشترین تفکیک‌پذیری به عنوان فرکانس بهینه انتخاب گردید. برای افزایش دقت اندازه‌گیری، ابتدا امپدانس کویل در حالت بدون نمونه به عنوان امپدانس مرجع (Z_0) تعیین شد و سپس امپدانس نرمال‌شده هر نمونه از نسبت امپدانس نمونه به Z_0 محاسبه گردید.

نتایج و بحث

شکل (۱) درشت ساختار ورق نورد سردشده آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ با ضخامت ۴/۵ میلی‌متر را در حالت بدون عملیات آنیل و پس از آنیل در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. بررسی تغییرات استحکام و سختی نشان داد که دمای آنیل تأثیر قابل توجهی بر تکامل ریزساختار ورق نورد سرد آلیاژ ۸۰۱۱ دارد. پس از نورد سرد با کاهش سطح مقطع ۴۳ درصد، ساختار آلیاژ به صورت دانه‌های کشیده در راستای نورد مشاهده شد. در دماهای ۳۰۰ و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تنها فرایند بازیابی رخ داد و با وجود کاهش بخشی از نابه‌جایی‌ها و آزاد شدن انرژی ذخیره‌شده، نشانه‌ای از تبلور مجدد مشاهده نشد.

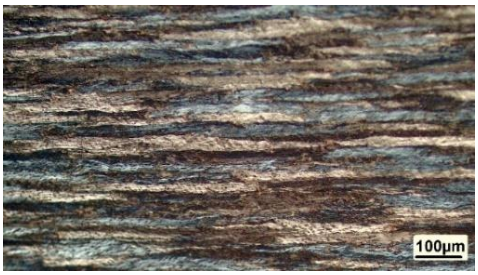
با افزایش دمای آنیل، نیروی محرکه لازم برای بازیابی و تبلور مجدد افزایش یافت و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نخستین دانه‌های تبلور مجدد یافته ظاهر شدند. با این حال، در این دما ساختار هنوز کاملا یکنواخت نیست و بخش‌هایی از دانه‌های تغییر شکل یافته باقی ماندند. افزایش دما تا ۵۵۰ و ۶۰۰

درجه سانتی‌گراد موجب افزایش کسر حجمی تبلور مجدد، تشکیل دانه‌های هم‌محور و یکنواخت‌تر شدن ریزساختار شد؛ به طوری که دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به عنوان دمای بهینه آنیل در زمان نگه‌داری ۳۰ دقیقه در نظر گرفت. بررسی اثر زمان آنیل در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که تبلور مجدد در دماهای کمتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حتی پس از زمان‌های طولانی آغاز نمی‌شود. با افزایش دمای آنیل از ۴۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان شروع تبلور مجدد از حدود ۳۰ دقیقه به حدود ۴ دقیقه کاهش یافت (شکل ۲ و ۳)، در حالی که فرایند در تمامی دماهای بررسی‌شده پس از حدود ۴۰ دقیقه تقریبا کامل شد. این رفتار نشان می‌دهد که افزایش دما با فراهم کردن نیروی محرکه بیشتر، موجب تسریع تبلور مجدد و ایجاد ساختاری یکنواخت‌تر می‌شود [9,10].



(الف) نورد شده
۳۰۰° c(ب)
۳۵۰° c(ج)
۴۰۰° c(د)
۴۵۰° c(ه)
۵۰۰° c(و)
۵۵۰° c(ز)
۶۰۰° c(ح)

شکل ۱ درشت ساختار ورق نوردشده آلیاژ ۸۰۱۱ در ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در دماهای مختلف به مدت ۳۰ دقیقه: الف) نوردشده، ب) ۳۰۰°c، ج) ۳۵۰°c، د) ۴۰۰°c، ه) ۴۵۰°c، و) ۵۰۰°c، ز) ۵۵۰°c ح) ۶۰۰°c



(الف) ۱ دقیقه



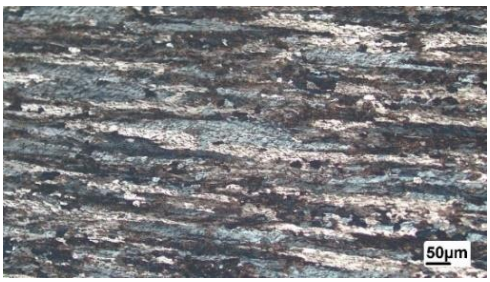
(ب) ۵ دقیقه



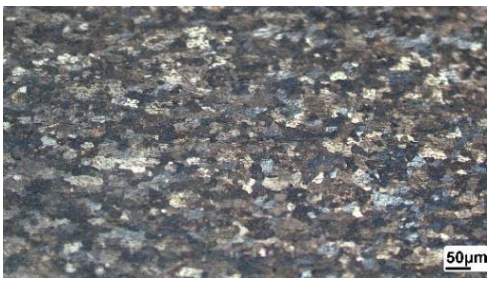
(ج) ۱۰ دقیقه



(د) ۱۵ دقیقه



(ه) ۳۰ دقیقه



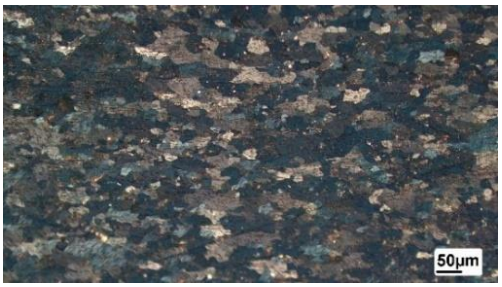
(و) ۴۰ دقیقه



(ز) ۶۰ دقیقه



(ح) ۱۲۰ دقیقه

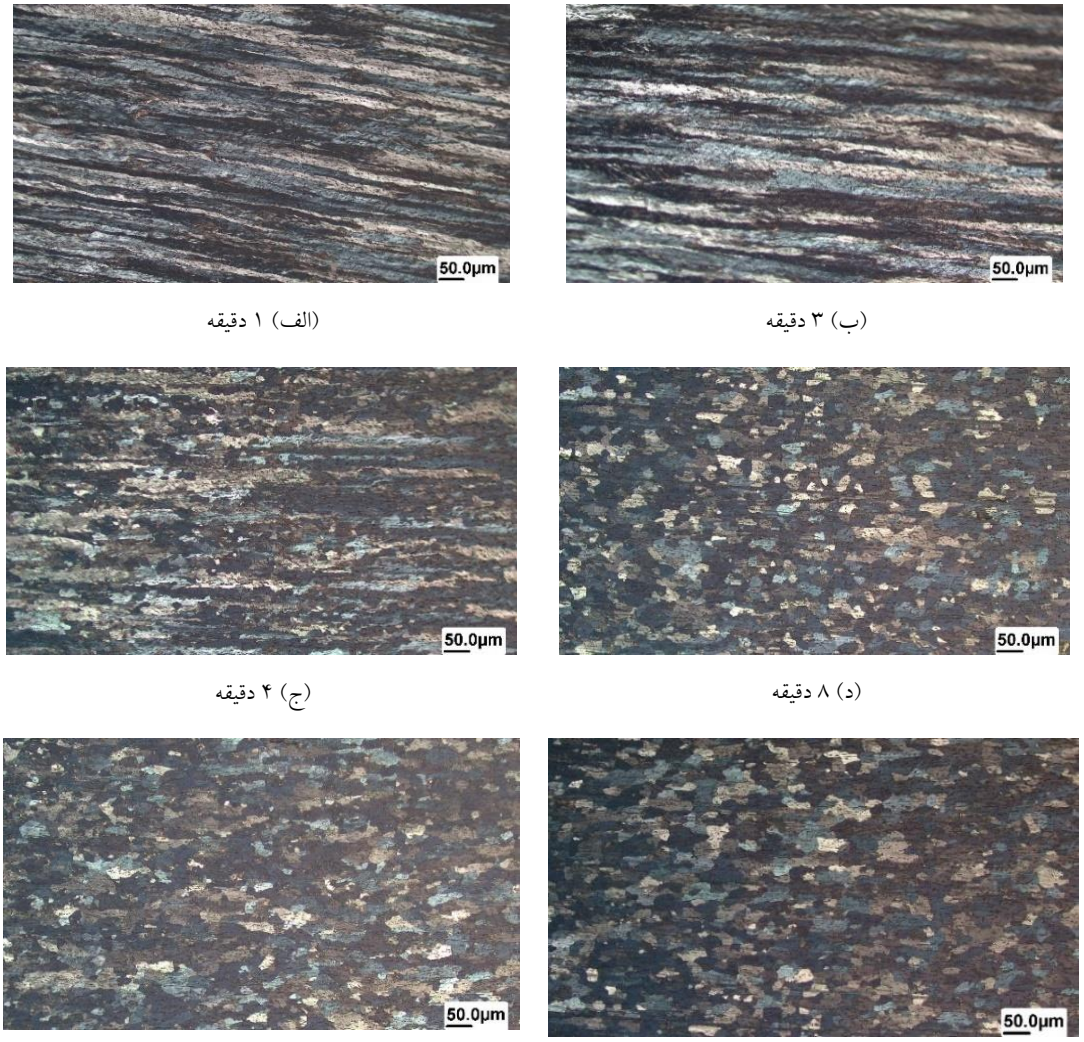


(ط) ۱۸۰ دقیقه



(ی) ۳۶۰ دقیقه

شکل ۲ درشت‌ساختار ورق نوردشده آلیاژ ۸۰۱۱ در ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده زمانی ۱ تا ۳۶۰ دقیقه: الف) ۱ دقیقه، ب) ۵ دقیقه، ج) ۱۰ دقیقه، د) ۱۵ دقیقه، ه) ۳۰ دقیقه، و) ۴۰ دقیقه، ز) ۶۰ دقیقه، ح) ۱۲۰ دقیقه، ط) ۱۸۰ دقیقه، ی) ۳۶۰ دقیقه



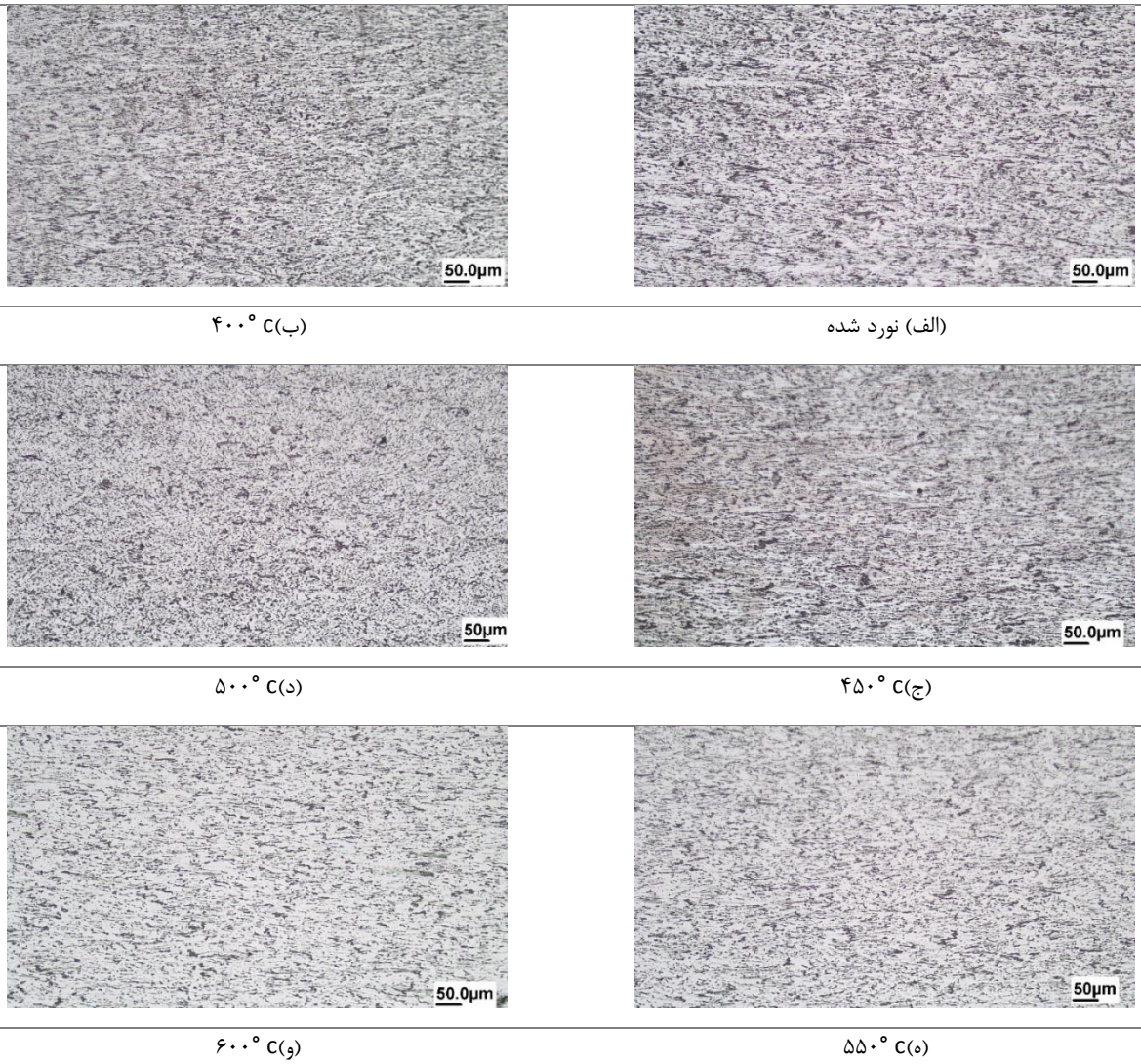
(الف) ۱ دقیقه (ب) ۳ دقیقه

(ج) ۴ دقیقه (د) ۸ دقیقه

(و) ۱۵دقیقه (ه) ۳۰ دقیقه

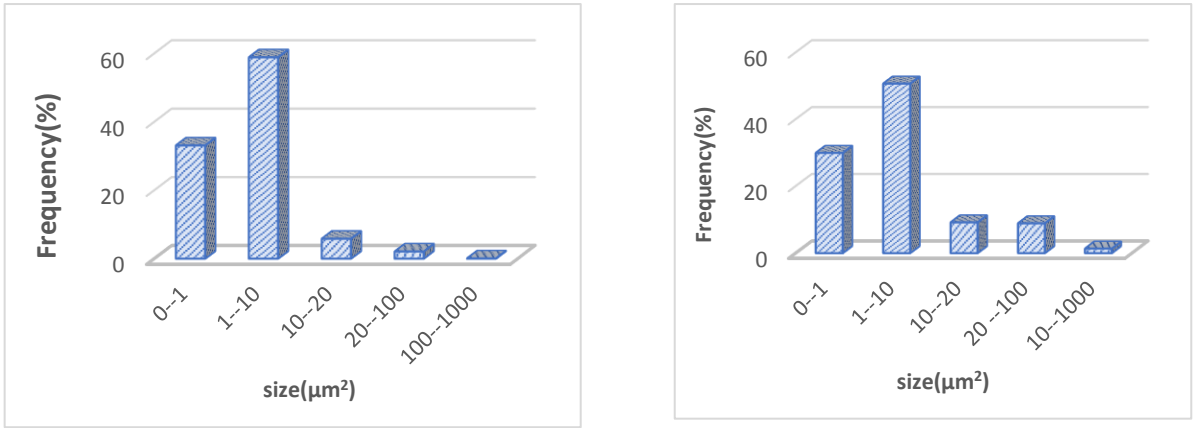
شکل ۳ درشت‌ساختار ورق نوردشده آلیاژ ۸۰۱۱ در ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده زمانی ۱ تا ۳۰ دقیقه: الف) ۱ دقیقه، ب) ۳ دقیقه، ج) ۴ دقیقه، د) ۸ دقیقه، ه) ۳۰ دقیقه، و) ۱۵ دقیقه

فاز رسوبی غالب در آلیاژ ۸۰۱۱ از نوع Al–Fe–Si است. شکل (۴) نشان می‌دهد که دمای آنیل تأثیر قابل توجهی بر توزیع، اندازه و مورفولوژی ذرات بین‌فلزی دارد. در نمونه نورد سرد بدون آنیل، ذرات به صورت تجمعات بلوکی و غیر یکنواخت مشاهده شدند. در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد از شدت این تجمعات کاسته شد، اما توزیع ذرات همچنان ناهمگن بود. با افزایش دمای آنیل تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، توزیع ذرات یکنواخت‌تر شد و بسیاری از آن‌ها مورفولوژی کروی‌تری پیدا کردند. همچنین شکل (۵) نشان داد که با افزایش دمای آنیل از ۴۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، میانگین مساحت ذرات از ۱۱/۱ به ۹/۲ میکرومتر مربع کاهش یافته و سهم ذرات با مساحت کمتر از ۱۰ میکرومتر مربع از حدود ۸۰ درصد به ۹۱ درصد افزایش یافته است. این نتایج بیانگر ریزشدگی و پراکندگی یکنواخت‌تر ذرات بین‌فلزی در دماهای بالاتر آنیل است. ذرات نامنظم و بلوکی به دلیل ایجاد تمرکز تنش، شکل‌پذیری را کاهش می‌دهند؛ در حالی که ذرات ریزتر و کروی‌تر اثر منفی کمتری بر تغییر شکل پلاستیک دارند. از این‌رو، آنیل در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مناسب‌ترین شرایط ریزساختاری را برای ورق نورد سرد آلیاژ ۸۰۱۱ فراهم کرده است



(الف) نورد شده | (ب) ۴۰۰° c
(ج) ۴۵۰° c | (د) ۵۰۰° c
(ه) ۵۵۰° c | (و) ۶۰۰° c

شکل ۴ ریز ساختار ورق نورد شده آلیاژ۸۰۱۱ در ضخامت ۴/۵ میلیمتر در دماهای آنیل مختلف به مدت ۳۰ دقیقه: (الف) نوردشده، ب) ۴۰۰°c، (ج) ۴۵۰°c، د) ۵۰۰°c، ه) ۵۵۰°c، و) ۶۰۰°c



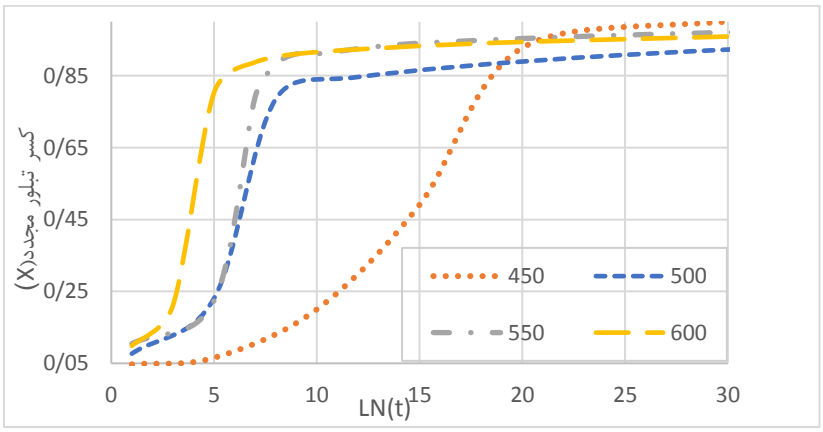
(ب) (الف)

شکل ۵ نمودار توزیع ذرات ترکیبات بین فلزی در آلیاژ ۸۰۱۱ در دماهای: الف) ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ب) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

سینتیک تبلور مجدد و رفتار مکانیکی آلیاژ

شکل (۶) تغییرات کسر تبلور مجدد را برحسب زمان آنیل در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. منحنی‌های حاصل، رفتار Sشکل دارند و بیانگر تبلور مجدد استاتیکی همراه با یک دوره نهفتگی پیش از شروع فرایند هستند. بر اساس روند منحنی‌ها، تبلور مجدد شامل سه مرحله است: افزایش تدریجی نرخ تبلور مجدد پس از زمان نهفتگی، ناحیه رشد تقریبا خطی با نرخ نسبتا ثابت و در نهایت کاهش تدریجی نرخ تا تکمیل فرایند. ساختار حاصل از نورد سرد به دلیل چگالی بالای نابه‌جایی‌ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است و تمایل دارد با دانه‌های جدید و کم‌عیب جایگزین شود. با این حال، آغاز تبلور مجدد تنها زمانی امکان‌پذیر است که کاهش انرژی ذخیره‌شده بر افزایش انرژی سطحی ناشی از تشکیل مرزهای دانه جدید غلبه کند؛ ازاین رو وجود تغییر شکل بحرانی برای شروع تبلور مجدد ضروری است [11]. نتایج همچنین نشان داد که تبلور مجدد فرایندی وابسته به دما است و با افزایش دمای آنیل، نرخ جوانه‌زنی و رشد دانه‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه منحنی‌های تبلور مجدد به سمت زمان‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند و فرایند در مدت زمان کمتری کامل می‌گردد.

به منظور بررسی سینتیک تبلور مجدد استاتیکی، توان n مدل Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) مطابق با توضیحات قبل، با استفاده از داده‌های تجربی استخراج شد (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهد که مقدار توان آورامی با افزایش دمای آنیل افزایش می‌یابد. به طور کلی، توان n بیانگر وابستگی زمانی نرخ جوانه‌زنی در فرایند تبلور مجدد است و به نحوه رشد جوانه‌ها وابسته است [11]. برای تعیین مقدار n، ابتدا کسر تبلور مجدد در زمان‌های مختلف آنیل از طریق تغییرات سختی و بررسی ریزساختار محاسبه شد. سپس معادله JMAK به فرم لگاریتمی تبدیل گردید. بر اساس این رابطه، با رسم نمودار Ln(Ln(1/1-x)) برحسب Ln(t)، یک رابطه خطی حاصل می‌شود که شیب آن برابر با توان آورامی (n) و عرض از مبدأ آن برابر با K است. در این پژوهش، داده‌های تجربی مربوط به کسر تبلور مجدد در زمان‌های مختلف برای هر دمای آنیل در نرم‌افزار وارد شد و پس از برازش خطی، مقدار n از شیب خط استخراج گردید. توان آورامی اطلاعات مهمی درباره مکانیزم تبلور مجدد ارائه می‌دهد؛ به طوری که مقدار آن به نحوه جوانه‌زنی، نرخ رشد دانه‌ها و ابعاد رشد وابسته است. مقادیر پایین‌تر n معمولا نشان‌دهنده جوانه‌زنی محدود و کنترل فرایند توسط بازیابی است، در حالی که افزایش مقدار n بیانگر رشد فعال‌تر دانه‌ها و مشارکت بیشتر فرایند تبلور مجدد در تحول ریزساختار است. در استخراج مدل JMAK فرض می‌شود که نرخ جوانه‌زنی و رشد در طول فرایند ثابت است و مکان‌های جوانه‌زنی به صورت تصادفی در ساختار توزیع شده‌اند. در این حالت، مقدار تئوریک توان JMAK برابر ۴ است. در صورتی که نرخ جوانه‌زنی با گذشت زمان کاهش یابد، مقدار n در محدوده ۳ تا ۴ قرار می‌گیرد. حالتی که جوانه‌زنی به سرعت در ابتدای فرایند انجام شود و سپس متوقف شود، به عنوان جوانه‌زنی مکان اشباع شناخته می‌شود که در این شرایط مقدار n برابر ۳ خواهد بود. همچنین، در صورتی که رشد دانه‌ها به دلیل محدودیت‌های هندسی یا قیدهای ریزساختاری تنها در یک یا دو بعد انجام گیرد، مقدار توان JMAK به ترتیب به حدود ۱ یا ۲ کاهش می‌یابد [1].



شکل ۶ نمودار کسر تبلور مجدد برحسب زمان آنیل برای نمونه‌ای که تا ۴۳٪ نورد شده است در ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در دماهای مختلف آنیل

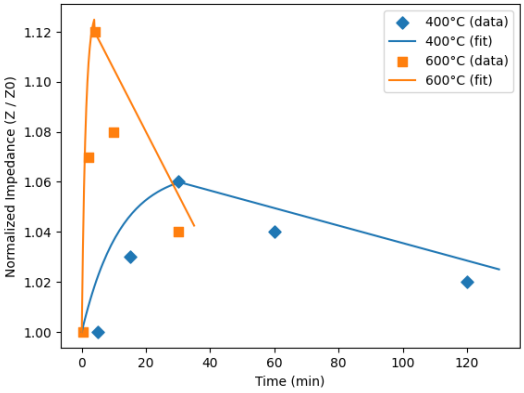
جدول ۲ پارامتر n استخراج‌شده رابطه JMAK برای دماهای آنیل مختلف

N	۰/۹۶۱	۱/۱۵۹	۱/۱۶۴	۱/۲۶۲
دما (°C)	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰

در این پژوهش، مقدار توان n در بازه ۱ تا ۲ به دست آمد که نشان‌دهنده غالب بودن رشد محدود دانه‌ها و سهم کمتر جوانه‌زنی پیوسته در فرایند تبلور مجدد است. این نتایج با پژوهش‌های گزارش‌شده برای آلومینیوم ۴۰ درصد نوردشده [12] و آلومینیوم با سیستم Al–Fe–Si با ۸۰ درصد نورد سرد [11] تطابق مناسبی دارد. همچنین افزایش مقدار n در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دماهای پایین‌تر، بیانگر فعال‌تر شدن فرایند جوانه‌زنی و رشد سریع‌تر دانه‌ها در این دماست که با یکنواخت‌تر شدن ریزساختار همخوانی دارد.

نتایج آزمایش جریان گردابی مطابق با شکل (۷) نشان می‌دهد که تغییرات امپدانس کویل به طور مستقیم بازتاب‌دهنده تحولات ریزساختاری آلومینیوم در حین آنیل است. در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش تدریجی امپدانس در بازه زمانی اولیه (کمتر از حدود ۳۵ دقیقه) به پدیده بازیابی نسبت داده می‌شود، در حالی که پس از این بازه، کاهش امپدانس بیانگر آغاز تبلور مجدد است. در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز همین رفتار در مقیاس زمانی کوتاه‌تر و در بازه‌ای کمتر از حدود ۶ دقیقه مشاهده می‌شود که حاکی از تسریع سینتیک تبلور مجدد در دماهای بالاتر است. مقایسه نتایج آزمایش جریان گردابی با مشاهدات ریزساختاری حاصل از تصاویر میکروسکوپی نشان می‌دهد که زمان شروع تبلور مجدد استخراج‌شده از هر دو روش، همخوانی مناسبی با یکدیگر دارد. افزون بر این، نمودارهای کسر تبلور مجدد محاسبه‌شده نیز همین روند را تأیید می‌کند و نشان می‌دهند که تغییرات سیگنال جریان گردابی به خوبی با پیشرفت تبلور مجدد در آلومینیوم همبستگی دارد. این تطابق، قابلیت آزمایش جریان گردابی را به عنوان ابزاری غیر مخرب و قابل اعتماد برای تشخیص و پایش مراحل مختلف بازیابی و تبلور مجدد در آلومینیوم تأیید می‌کند [13].

شکل (۸) نمودارهای تنش ـ کرنش نمونه‌های آنیل‌شده آلیاژ ۸۰۱۱ را در دماهای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در راستای نورد نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش دمای آنیل، استحکام تسلیم و استحکام کششی به تدریج کاهش می‌یابد، در حالی که ازدیاد طول نسبی به طور محسوسی افزایش پیدا می‌کند. ازدیاد طول از حدود ۴۹ درصد در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۶۶٫۵ درصد در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد رسید که معادل افزایش حدود ۳۵ درصدی است. این رفتار ناشی از تغییرات ریزساختاری ایجادشده در طی آنیل است. در دماهای پایین‌تر، باقی ماندن بخشی از ساختار تغییر شکل یافته و چگالی بالای نابه‌جایی‌ها موجب حفظ استحکام بیشتر و در مقابل کاهش قابلیت تغییر شکل پلاستیک می‌شود.



شکل ۷ تغییرات امپدانس نرمالشده برحسب زمان انیل در دو دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

با افزایش دمای آنیل، فرایندهای بازیابی و تبلور مجدد فعال‌تر می‌شود و چگالی نابه‌جایی‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه، مقاومت در برابر حرکت نابه‌جایی‌ها کمتر می‌شود و استحکام کششی اندکی افت می‌کند. همچنین رشد دانه در دماهای بالاتر، مطابق رابطه Hall–Petch، در کاهش استحکام مؤثر است. از سوی دیگر، تکمیل تبلور مجدد، یکنواخت‌تر شدن اندازه دانه‌ها و بهبود توزیع ذرات بین‌فلزی موجب افزایش شکل‌پذیری می‌شود. تصاویر ریزساختاری نیز نشان دادند که با افزایش دمای آنیل، پراکندگی ذرات یکنواخت‌تر می‌شود و تجمعات موضعی کاهش می‌یابد که این امر از تمرکز تنش و شروع زودهنگام ترک جلوگیری می‌کند. در مجموع، افزایش دمای آنیل اگرچه باعث کاهش نسبی استحکام به دلیل کاهش چگالی نابه‌جایی‌ها و رشد دانه شد، اما با بهبود یکنواختی ریزساختار، کاهش ناهمسانگردی

و توزیع مناسب‌تر ذرات بین‌فلزی، افزایش قابل توجهی در انعطاف‌پذیری و قابلیت تغییر شکل پلاستیک آلیاژ ۸۰۱۱ ایجاد کرد.

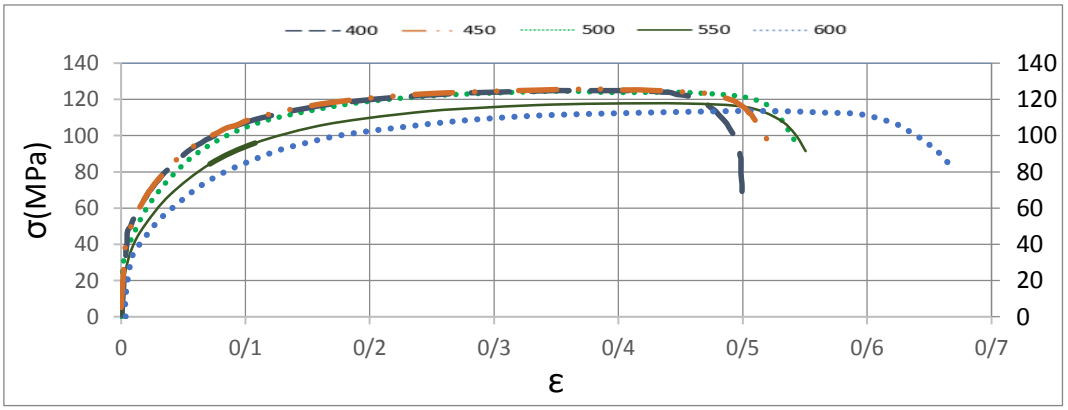
به منظور بررسی ناهمسانگردی، مقادیر تنش و کرنش برای هر دما به صورت میانگین ± انحراف معیار در جدول (۳) ارائه شد و نمودارهای تنش ـ کرنش نمونه‌های با ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در راستاهای نورد، عمود بر نورد و ۴۵ درجه نسبت به جهت نورد در شکل (۹) نمایش داده شده است. شاخص ناهمسانگردی بر اساس معادله (۲) محاسبه و نتایج آن در جدول (۴) آورده شده است. نتایج نشان داد با افزایش دمای آنیل، مقدار شاخص ناهمسانگردی کاهش یافته و کمترین مقدار آن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. این رفتار بیانگر تضعیف بافت نوردی و یکنواخت‌تر شدن ریزساختار در دماهای بالاتر آنیل است. افزایش دما موجب تسریع نفوذ اتمی، جوانه‌زنی و رشد دانه‌های تبلور مجدد می‌شود و در نتیجه ناهمسانگردی ساختاری کاهش می‌یابد [14].

در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، اگرچه به دلیل رشد دانه و کاهش چگالی نابه‌جایی‌ها افت نسبی استحکام مشاهده شد، اما ریزساختار به دست آمده یکنواختی بیشتری نسبت به سایر دماها داشت. تکمیل فرایند تبلور مجدد، همگن‌تر شدن اندازه دانه‌ها و توزیع یکنواخت‌تر ذرات بین‌فلزی در زمینه، موجب کاهش تجمعات موضعی و بهبود رفتار تغییر شکل شد. بنابراین، علی‌رغم کاهش نسبی استحکام، کاهش ناهمگنی ریزساختار و بهبود توزیع ذرات بین‌فلزی منجر به افزایش انعطاف‌پذیری و کاهش ناهمسانگردی آلیاژ گردید.

$$IPA = (2X\ max - X\ mid - X\ min)/ (2X\ max) \quad (۲)$$

X_{max} مقدار بیشینه استحکام کششی یا درصد ازدیاد طول نسبی، X_{mid} مقدار میانی استحکام کششی یا درصد ازدیاد طول نسبی، X_{min} مقدار کمینه استحکام کششی یا درصد ازدیاد طول نسبی و IPA مقدار شاخص ناهمسانگردی را بیان می‌کند.

به منظور تأیید نتایج حاصل از مشاهدات میکروسکوپ نوری، ریزساختار نمونه‌های آنیل‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد (شکل ۱۰). تصاویر SEM در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که افزایش دمای آنیل تأثیر قابل توجهی بر اندازه، توزیع و مورفولوژی ترکیبات بین‌فلزی غنی از آهن در آلیاژ ۸۰۱۱ دارد. در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ذرات بین‌فلزی عمدتا به صورت نامنظم، بلوکی و با لبه‌های تیز مشاهده شدند و توزیع یکنواختی در زمینه آلومینیوم نداشتند. در مقابل، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ذرات ریزتر، کروی‌تر و با پراکندگی یکنواخت‌تر در زمینه ظاهر شدند. این نتایج با مشاهدات میکروسکوپ نوری همخوانی دارد و بیانگر تکامل مطلوب ریزساختار در دماهای بالاتر آنیل است. به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای بین‌فلزی، آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) بر روی ذرات منتخب انجام شد. نتایج نشان داد که این ذرات عمدتا متعلق به فازهای غنی از آهن در سیستم سه‌تایی Al–Fe–Si هستند. مقایسه نتایج EDS در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که با افزایش دما، سهم سیلیسیم در ترکیبات بین‌فلزی کاهش می‌یابد. این رفتار به ضریب نفوذ و حلالیت بیشتر سیلیسیم نسبت به آهن در آلومینیوم نسبت داده می‌شود؛ به گونه‌ای که در دماهای بالاتر، نفوذ سیلیسیم به زمینه تسهیل می‌شود و بخشی از فازهای بین‌فلزی دچار تغییر ترکیب یا انحلال جزئی می‌شوند. در نتیجه، اندازه ذرات کاهش می‌یابد؛ مورفولوژی آن‌ها کروی‌تر می‌گردد و توزیع یکنواخت‌تری در زمینه ایجاد می‌شود [15,16].



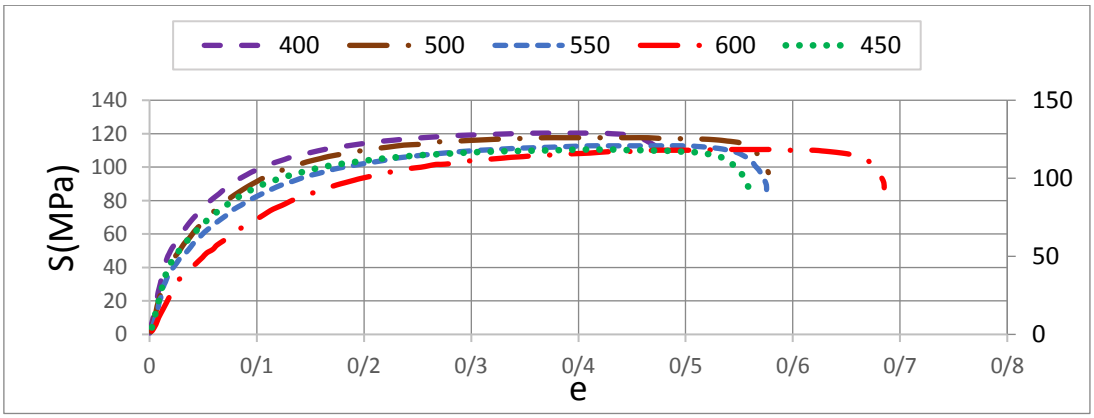
شکل ۸ نمودار تنش ـ کرنش آلیاژ آلومینیوم۸۰۱۱ در ضخامت ۴/۵ میلی‌متر آنیل‌شده در دماهای مختلف در راستای نورد

جدول ۳ مقادیر تنش و کرنش در دماهای مختلف: الف) در راستای نورد، ب) عمود بر نورد، ج) ۴۵ درجه نسبت به نورد

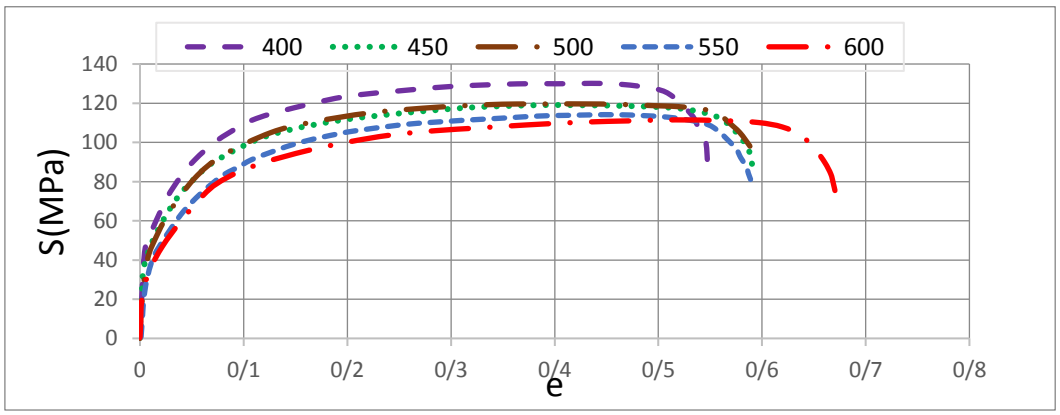
الف					
دما (°C)	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
استحکام کششی (مگا پاسکال)	۱۲۰ ± ۲/۱	۱۲۵ ± ۱/۸	۱۲۵ ± ۲/۴	۱۱۸ ± ۲/۷	۱۱۰ ± ۲/۷
کرنش	۰/۵ ± ۰/۰۲	۰/۵۳ ± ۰/۰۱	۰/۵۶ ± ۰/۰۲	۰/۵۷ ± ۰/۰۲	۰/۶۸ ± ۰/۰۳

ب					
دما (°C)	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
استحکام کششی (مگا پاسکال)	۱۱۸ ± ۱/۹	۱۱۷ ± ۲/۱	۱۱۷ ± ۲/۵	۱۱۳ ± ۲/۴	۱۰۸ ± ۲/۶
کرنش	۰/۴۷ ± ۰/۰۴	۰/۵۶ ± ۰/۰۲	۰/۵۶ ± ۰/۰۱	۰/۵۷ ± ۰/۰۴	۰/۶۸ ± ۰/۰۱

ج					
دما (°C)	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
استحکام کششی (مگا پاسکال)	۱۲۹ ± ۲/۱	۱۲۰ ± ۲/۲	۱۲۰ ± ۲/۷	۱۱۴ ± ۲/۵	۱۱۱ ± ۲/۵
کرنش	۰/۵۵ ± ۰/۰۱	۰/۵۸ ± ۰/۰۴	۰/۵۹ ± ۰/۰۴	۰/۵۹ ± ۰/۰۲	۰/۷۴ ± ۰/۰۳



(الف)

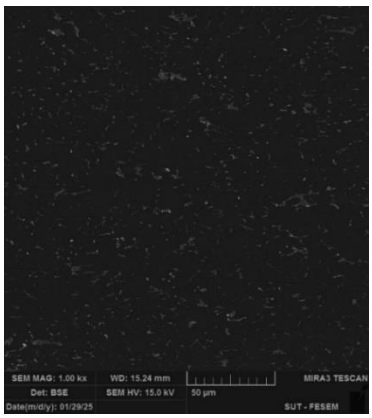


(ب)

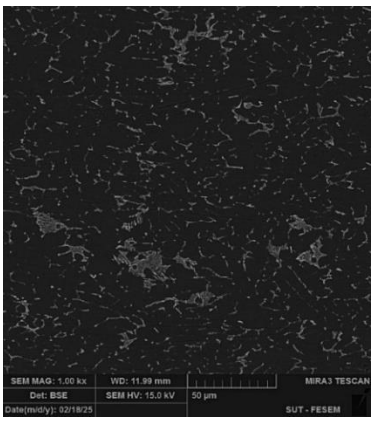
شکل ۹ نمودار تنش ـ کرنش آلیاژ آلومینیوم۸۰۱۱ در ضخامت ۴/۵ میلی‌متر در دماهای مختلف: الف) عمود بر راستای نورد، ب) ۴۵ درجه نسبت به راستای نورد

جدول ۴ شاخص ناهمسانگردی ورق آلیاژ۸۰۱۱ در دماهای مختلف

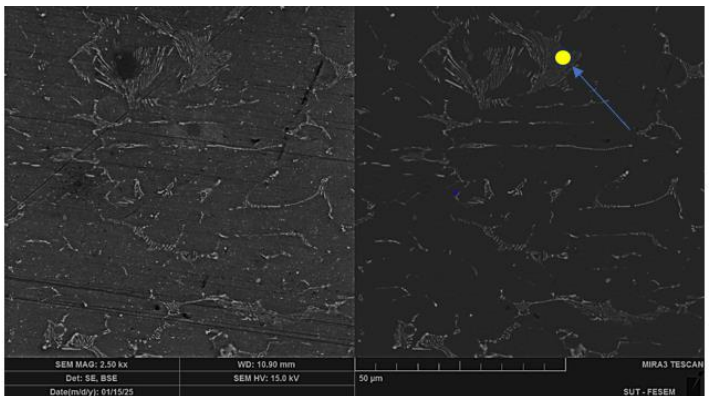
دما (°C)	۴۰۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۵۰	۶۰۰
شاخص ناهمسانگردی (استحکام کششی)٪	۶/۹	۴	۴	۳/۴	۳
شاخص ناهمسانگردی (درصد ازدیاد طول نسبی)٪	۱۲/۷	۱۰/۱	۷/۵	۵/۹	۳/۳

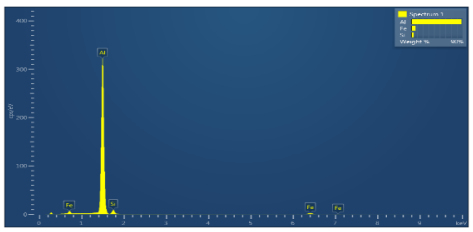


(الف)



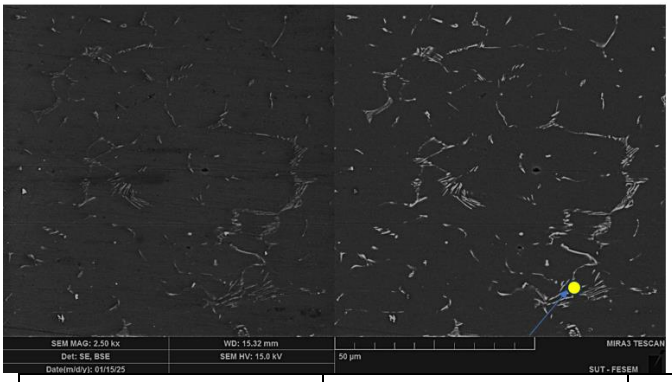
(ب)

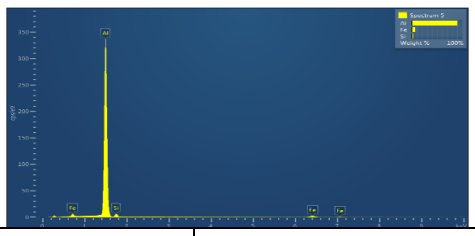




Element	Al	Si	Fe
Wt%	87.91	2.17	9.92

(ج)





Element	Al	Si	Fe
Wt%	91.33	1.65	7.12

(د)

شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه: الف) در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، ب)۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ج) بزرگ‌نمایی بالاتر و نتایج آنالیز EDS در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، (د) بزرگ‌نمایی بالاتر و نتایج آنالیز EDS در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

ریزتر و کروی‌تر شدن ترکیبات بین‌فلزی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب کاهش تمرکز تنش، بهبود سازگاری مکانیکی ذرات با زمینه آلومینیوم و افزایش شکل‌پذیری ورق می‌شود. بنابراین، نتایج SEM و EDS به طور همزمان نشان می‌دهند که افزایش دمای آنیل منجر به توزیع یکنواخت‌تر ترکیبات بین‌فلزی و در نهایت بهبود خواص مکانیکی آلیاژ ۸۰۱۱ می‌گردد.

نتیجه‌گیری

۱. در این پژوهش، تأثیر عملیات آنیل بر ریزساختار، ترکیبات بین‌فلزی، سینتیک تبلور مجدد و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ۸۰۱۱ تولیدشده به روش ریخته‌گری دوغلتکی و نورد سرد با کاهش سطح مقطع ۴۳ درصد بررسی شد. نتایج نشان داد دمای آنیل نقش اصلی در کنترل تبلور مجدد و بهبود خواص مکانیکی آلیاژ دارد.

۲. بررسی ریزساختار نشان داد در دماهای ۳۰۰ و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تنها فرایند بازیابی رخ می‌دهد، در حالی که تبلور مجدد از حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود. با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار به طور کامل تبلور مجدد می‌یابد و دانه‌های یکنواخت‌تر و هم‌محور تشکیل می‌شوند؛ بنابراین ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه آنیل تعیین شد.

۳. تحلیل سینتیک تبلور مجدد با مدل JMAK نشان داد توان آورامی در محدوده ۱ تا ۲ قرار دارد و با افزایش دما افزایش می‌یابد. این موضوع بیانگر فعال‌تر شدن جوانه‌زنی و رشد دانه‌ها در دماهای بالاتر است.

۴. نتایج SEM و EDS نشان داد فازهای بین‌فلزی غنی از آهن در سیستم Al–Fe–Si با افزایش دمای آنیل ریزتر، کروی‌تر و یکنواخت‌تر می‌شوند. نفوذ بیشتر سیلیسیم در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب اصلاح مورفولوژی و کاهش اندازه این ذرات می‌شود و تمرکز تنش را کاهش می‌دهد.

۵. نتایج آزمون کشش نشان داد با افزایش دمای آنیل، از استحکام تسلیم و استحکام کششی کاسته می‌شود اما ازدیاد طول افزایش می‌یابد. بیشترین شکل‌پذیری و کمترین ناهمسانگردی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که ناشی از تکمیل تبلور مجدد و یکنواخت شدن ریزساختار است.

۶. نتایج آزمایش جریان گردابی نشان داد تغییرات امپدانس کویل با فرایندهای بازیابی و تبلور مجدد همبستگی مناسبی دارد. تطابق نتایج این روش با مشاهدات ریزساختاری و کسر تبلور مجدد، قابلیت آن را به عنوان یک روش غیر مخرب برای پایش تحولات ریزساختاری آلیاژ ۸۰۱۱ تأیید کرد.

واژه‌نامه

آنیل	Annealing
آزمون جریان گردابی	Eddy Current Testing
ازدیاد طول	Elongation
استحکام تسلیم	Yield Strength
استحکام کششی نهایی	Ultimate Tensile Strength (UTS)
امپدانس کویل	Coil Impedance
بازیابی	Recovery
توان آورامی	Avrami Exponent
تبلور مجدد	Recrystallization
ترکیبات بین‌فلزی	Intermetallic Compounds
چگالی نابه‌جایی	Dislocation Density
جوانه‌زنی	Nucleation
رشد دانه	Grain Growth
ریزساختار	Microstructure
ریخته‌گری دوغلتکی	Twin-Roll Casting (TRC)
سینتیک تبلور مجدد	Recrystallization Kinetics
شاخص ناهمسانگردی	Anisotropy Index
شکل‌پذیری	Ductility
طیف‌سنجی پراکندگی انرژی	Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)
کارسختی	Work Hardening
کسر تبلور مجدد	Recrystallized Fraction
مرز دانه	Grain Boundary
مدل جانسون ـ مهل ـ آورامی ـ کولموگروف	Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) Model
میکروسکوپ الکترونی روبشی	Scanning Electron Microscopy
ناهمسانگردی	Anisotropy
نورد سرد	Cold Rolling
دانه هم‌محور	Equiaxed Grain

انرژی ذخیره‌شده تغییر شکل
Stored Deformation Energy
کروی شدن ذرات
Particle Spheroidization

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] M. Aghaie-Hafri, "Formability of AA8011 Aluminum Alloy Sheet in Homogenized and Unhomogenized Conditions," *Materials Science*, pp. 646–664, 2004. [Online]. Available: https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000044884.25589.9b

[2] Y. Birol, "Response to Annealing Treatment of a Twin-Roll Cast Thin Al–Fe–Mn–Si Strip," *Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 506–510, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.019

[3] M. Cieslar, M. Slamova, M. Hajek, and J. Vesely, "Effect of Thermomechanical Pretreatment on Mechanical Properties of Modified Al–Mn–Fe–Si Based Alloys," *Materials Science Forum*, vols. 567–568, pp. 325–328, 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.567-568.325

[4] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. [Online].

[5] L. Zhang, S. Wang, A. Dong, and L. Damoah, "Removal of Iron from Aluminum: A Review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 33, no. 2, pp. 99–157, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1080/08827508.2010.542211

[6] P. J. Shull, *Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques and Applications*. New York: Marcel Dekker, 2002. [Online].

[7] *Aluminium and Aluminium Alloys—Chemical Composition and Form of Wrought Products—Part 3: Chemical Composition and Form of Product*, DIN EN 573-3, 2009. [Online].

[8] P. N. Kalu and D. R. Waryoba, "A JMAK-Microhardness Model for Quantifying the Kinetics of Restoration Mechanisms in Inhomogeneous Microstructure," *Materials Science and Engineering A*, vol. 464, pp. 68–75, 2007. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.124

[9] P. G. Showman, *Phase Transformation in Metals*. New York: McGraw-Hill, 1969. [Online].

[10] Y. Zeng, D. Song, and Y. Yang, "Influence of Heating Rate on the Recrystallization Temperature of Al–Mg Alloy," *Materials Research and Technology*, pp. 933–944, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.044

[11] M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth—I. Kinetics," *Acta Metallurgica*, vol. 32, no. 5, pp. 783–791, 1984. [Online].

[12] Y. B. Chun, S. L. Semiatin, and S. K. Hwang, "Monte Carlo modeling of microstructure evolution during the static recrystallization of cold-rolled, commercial-purity titanium," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 14, pp. 3673–3689, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.055

[13] M. J. Sablik, "Modeling the Effect of Grain Size and Dislocation Density on Hysteretic Magnetic Properties in Steels," *Applied Physics*, vol. 89, pp. 5610–5613, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.1359167

[14] C. Shi and Y. Wu, "Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Properties of 8011 Cold-Rolled Sheet," *Materials Science and Engineering A*, vol. 612, no. 3, pp. 165–175, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1088/1757-899X/612/3/032165

[15] J. Wang, X. Zhou, G. Thompson, J. Hunter, and Y. Yuan, "Near-surface microstructure on twin-roll cast 8906 aluminum alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, no. 6, pp. 2688–2695, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11661-015-2877-5

[16] Y. Birol, "Recrystallization of twin-roll cast Al–Fe–Si foil stock processed without homogenization," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, no. 1, pp. 112–116, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.135

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 3. 2026. (101-114)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Production of Nickel-Based Welding Filler Rods by using a Scrap Gas Turbine Component

Research Article

Ali Shafiei [1], Aida Karimi [2], Saeid Khani [3]

10.22067/jmme.2026.94540.1214

Abstract

In this work, the producing of IN617 welding rods using a power plant scrap component is explained. The mechanical properties and microstructure of the obtained welds has been investigated. Rolling and cutting methods have been used to produce the welding rods. The results show that the fracture strength of the welds (880 MPa) is comparable to the fracture strength of welds made using commercial welding rods (863 MPa). Also, microstructural studies show that the microstructure of the weld zone is similar to the microstructure of the weld zone obtained using commercial welding rods and includes Ti(C, N) particles, M6C carbides (rich in molybdenum), and M23C6 carbides (rich in chromium). Given that IN617 welding rods are imported from abroad and are not produced domestically, the method introduced in this research can be considered as a cost-effective method for producing these welding rods domestical.

Keywords: Welding, Gas tungsten arc welding, Welding rods, Superalloy, Inconel 617.

1- Introduction

Nickel-based welding filler rods are very common in TIG welding [1-3]. These fillers are mostly used for the welding of nickel- or cobalt-base superalloys [4-6]. Due to the increasing price of nickel, the price of nickel-based welding filler rods has noticeably increased recently which can noticeably affect the cost of final products. To overcome this problem, one could come up with the idea of using scrap components for production of welding filler rods. Therefore, an attempt has been made in this work for producing nickel-based welding filler rods by using scrap components. A scrap mixing chamber of a gas turbine which was in service for more than 100000 hours was used in this work for producing IN617 filler rods.

2- Materials and Methods

A 100000-hour operated scrap mixing chamber of a Siemens V94.2 gas turbine is selected in this work for the experiments. To investigate if the mixing chamber can be used for producing welding filler rods, three aspects of the sample cut from the mixing chamber were evaluated: 1) the oxidation layer, 2) the chemical composition, and 3) the mechanical properties. From the oxidation layer point of view, it was concluded that the plate could be used for producing welding filler rods because the oxidation layer could be easily removed. The chemical composition of the plate was investigated and the results show that the chemical composition is in accordance to the chemical composition of IN617 filler rods determined in standard AWS A5.14/ A5.14M [7]. Tensile mechanical properties of the plate were also evaluated to investigate if the plate could be used for producing welding filler rods. The mechanical test results show that the elongation (EL) and reduction of area (RA) of the sample made from operated plate are lower in comparison with the EL and RA of the sample made from a new IN617 plate. However, it seems that the amount of the EL and RA are still enough for producing welding filler rods.

For producing welding filler rods, in the first step (after removing the oxidation layer) the plate was hot rolled to the thickness of 1.5 mm. In the next step, first the thin oxide layer of the rolled plate was removed by sand blasting and then the rolled plate was cut to rods with the width of 1.5 mm and thickness of 1.5 mm. Filler rods with any desired thickness and width could be produced by the method introduced in this work. The minimum thickness of the filler rods is determined by the capacity of the rolling machine and the maximum thickness of the filler rods is determined by the capacity of the cutter.

To evaluate the properties of the produced welding

* Manuscript received July 21, 2025, Revised November 23, 2025, Accepted January 22, 2026.

[1] Corresponding Author: Assistant professor. Metallurgy group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran. **Email**: alshafiei@nri.ac.ir

[2] M. Sc. Student. Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

[3] Assistant professor. Metallurgy group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran.

filler rods, they were used for producing weldments. In this regard, three V-shape grooves were cut on IN617 plates and they were filled with the filler rods. One of the grooves was filled with commercial IN617 filler rods, and the two others were filled by produced filler rods. Similar welding conditions were used for welding the grooves. Images from the welded grooves are shown in Fig. 1.



Fig 1. Weldments and the schematic of the tensile samples cut from the weldments

3- Results and discussion

To evaluate the mechanical properties of the weldments, standard dog bone tensile samples with gage length of 16 mm and gage diameter of 4 mm were cut along the length of the weldments. The tensile tests were performed at room temperature and the results are shown in Table 1. The recommended tensile properties by specification AWS A5.14/A5.14M are also shown in Table 1. As it can be seen, the mechanical properties of the weldments made by the produced filler is comparable by the mechanical properties of the weldments made by commercial IN617 filler. Moreover, it can be seen that the mechanical properties of the weldments made from produced filler is higher than the recommendations in specification AWS A5.14/A5.14M. These results indicate that the quality of the filler rods produced in this work is comparable with the quality of commercial filler rods. The microstructures of the weldments were also examined. The results show that the microstructures of both weldments are similar composing from carbides (TiC, MoC, $Cr_{23}C_6$) and nitrides (TiN) according to the EDX analysis. Similar results are reported in other works as well [8-10].Therefore, it may be concluded that the produced filler rods has a quality which is comparable to commercial filler rods.

Table 1. Tensile mechanical properties of the weldments

	YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)
Produced filler	599	787	34	27
Produced filler	623	889	42	45
Commercial filler	573	863	37	44
AWS A5.14/A5.14M	-	620	-	-

4- Conclusions

By recycling the scrap mixing chamber of a Siemens V94.2 gas turbine, IN617 welding filler rods are produced in this work. Simple and affordable rolling and cutting techniques are used for producing the filler rods. The results indicate that the properties of the produced filler rods is in accordance to the standard specifications. Moreover, the results show that the properties of the weldments made by produced filler rods are comparable to the properties of the weldments produced by commercial filler rods. The method which is used in this work for recycling the scrap gas turbine mixing chamber can be used for recycling other metallic scrap components as well.

5- Reference

[1] S. Kou, *Welding Metallurgy*, 2nd ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2003. [Online].

[2] M. A. Gonzalez *et al*., "Effect of preweld heat treatment on the microstructure of heat-affected zone (HAZ) and weldability of Inconel 939 superalloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, pp. 1125–1130, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11665-013-0704-y

[3] J. N. DuPont, J. C. Lippold, and S. D. Kiser, Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2009. [Online].

[4] H. Shah Hosseini, M. Shamanian, and A. Kermanpur, "Characterization of microstructures and mechanical

properties of Inconel 617/310 stainless steel dissimilar welds," *Materials Characterization*, vol. 62, no. 4, pp. 425–431, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.02.003

[5] A. H. V. Pavan, R. Ravibharath, and K. Singh, "Creep-rupture behavior of SUS 304H–IN 617 dissimilar metal welds for AUSC boiler applications," *Materials Science Forum*, vols. 830–831, pp. 199–202, 2015. [Online].Available:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.830-831.199

[6] H. Yin, Y. Gao, and Y. Gu, "Evolution of the microstructure and microhardness of the welding joint of IN 740H alloy with IN 617 as filler metal," *Materials Characterization*, vol. 127, pp. 288–295, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.01.011

[7] American Welding Society, *Specification for Nickel and Nickel-Alloy Bare Welding Electrodes and Rods*, AWS A5.14/A5.14M, Miami, FL, USA, 2009. [Online].

[8] K. Mageshkumar, P. Kuppan, and N. Arivazhagan, "Investigation on microstructure and mechanical properties of pulsed current gas tungsten arc welded superalloy 617," *IOP* Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 263, Art. no. 062032, 2017. [Online].

[1] [9] J. Sun *et al*., "Study on the weldability, microstructure and mechanical properties of thick Inconel 617 plate using narrow gap laser welding method," *Materials & Design*, vol. 175, Art. no. 107823, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107823

[10] M. Aqeel, J. P. Gautam, and S. M. Shariff, "Comparative study on autogenous diode laser, CO2 laser–MIG hybrid and multi-pass TIG welding of 10-mm thick Inconel 617 superalloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 856, Art. no. 143967, 2022. [Online].Available:https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143967

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۱۱۴-۱۰۱)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

ساخت مفتول جوشکاری پایه نیکل با استفاده از قطعات اسقاطی نیروگاهی*

مقاله پژوهشی

علی شفیعی محمدآبادی[۱] آیدا کریمی خواجه غیاثی[۲] سعید خانی مقانکی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2026.94540.1214

چکیده *در این تحقیق چگونگی تولید مفتول جوشکاری IN617 با استفاده از یک قطعه دورریز نیروگاهی به همراه خواص مکانیکی و ریزساختار جوش‌های به دست آمده بررسی شده است. برای تولید مفتول از روش‌های نورد و برش استفاده شده است. نتایج بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که استحکام شکست جوش‌های ساخته‌شده با مفتول تولیدی (۸۸۰ MPa) قابل مقایسه با استحکام شکست جوش‌های ساخته‌شده با استفاده از مفتول تجاری (۸۶۳ MPa) است. همچنین بررسی‌های ریزساختاری نشان می‌دهد که ریزساختار منطقه جوش مشابه با ریزساختار منطقه جوش به دست آمده با استفاده از مفتول‌های تجاری است و شامل ذرات Ti(C,N)، کاربیدهای M_6C (غنی از مولیبدن) و کاربیدهای $M_{23}C_6$ (غنی از کروم) است. با توجه به آنکه مفتول‌های IN617 از خارج کشور وارد می‌شوند و در داخل کشور تولید نمی‌شوند، روش معرفی‌شده در این تحقیق را می‌توان به عنوان یک روش مقرون به صرفه برای تولید داخل این مفتول‌ها در نظر گرفت.*

واژه‌های کلیدی جوشکاری، جوشکاری با الکترود تنگستن تحت گاز محافظ، مفتول جوشکاری، سوپرآلیاژ.

Production of Nickel-Based Welding Filler Rods by Using a Scrap Gas Turbine Component

Ali Shafiei Aida Karimi Saeid Khani

Abstract *In this work, the producing of IN617 welding rods using a power plant scrap component is explained. The mechanical properties and microstructure of the obtained welds has been investigated. Rolling and cutting methods have been used to produce the welding rods. The results show that the fracture strength of the welds (880 MPa) is comparable to the fracture strength of welds made using commercial welding rods (863 MPa). Also, microstructural studies show that the microstructure of the weld zone is similar to the microstructure of the weld zone obtained using commercial welding rods and includes Ti(C, N) particles, M_6C carbides (rich in molybdenum), and $M_{23}C_6$ carbides (rich in chromium). Given that IN617 welding rods are imported from abroad and are not produced domestically, the method introduced in this research can be considered as a cost-effective method for producing these welding rods domestical.*

Keywords Welding, Gas tungsten arc welding, Welding rods, Superalloy, Inconel 617.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۴/۳۰ و تاریخ اصلاح مقاله ۱۴۰۴/۹/۲ تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۲/۲ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه متالورژی، پژوهشگاه نیرو، تهران.

Email: alshafiei@nri.ac.ir

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

(۳) استادیار، گروه متالورژی، پژوهشگاه نیرو، تهران.

مقدمه

جوشکاری با الکترود تنگستن تحت گاز محافظ (GTAW) یکی از رایج‌ترین روش‌های جوشکاری است که در صنایع مختلفی مانند خودروسازی، هوایی، پتروشیمی و پالایشگاهی کاربرد دارد [1]. این روش جوشکاری یکی از مرسوم‌ترین فرایندهای جوشکاری مورد استفاده در ساخت قطعات نیروگاهی نیز می‌باشد. همچنین این روش به علت سادگی و در عین حال مقرون به صرفه بودن، مرسوم‌ترین روش در بازسازی قطعات داغ نیروگاهی از جمله پره‌های توربین گاز است [2,3].

مهم‌ترین ماده مصرفی در روش جوشکاری GTAW فیلر یا مفتول جوشکاری است. مفتول جوشکاری معمولا زمانی استفاده می‌شود که اندازه درز جوش نسبت به ضخامت محل جوش زیاد باشد. مفتول‌های مورد استفاده در ساخت و بازسازی قطعات نیروگاهی عمدتا از جنس سوپرآلیاژهای شکل‌پذیر مانند IN625 یا IN617 می‌باشند. محل تأمین این مفتول‌ها در سال‌های اخیر همواره از خارج کشور بوده است، اما با توجه به شرایط ویژه امروز کشور از جمله تحریم‌ها و کمبود ارز و همچنین مشکلات در تهیه این مواد از خارج از کشور، موضوع ساخت داخل این مفتول‌ها امروز می‌تواند بسیار با اهمیت باشد. مهم‌ترین مسئله در تولید مفتول‌های سوپرآلیاژ تأمین مواد اولیه است. با توجه به آنکه مقدار مصرفی این مفتول‌ها در کشور چندان بالا نیست، صرفه اقتصادی برای تولید شمش این مواد وجود ندارد. روشی که در این تحقیق برای ساخت این مفتول‌ها پیشنهاد شده است، استفاده از قطعات اسقاطی و از کار افتاده است. به عنوان مثال می‌توان به محفظه اختلاط توربین‌های گازی V94.2 اشاره کرد. این قطعات از آلیاژ IN617 ساخته می‌شوند و معمولا بعد از ۱۰۰۰۰۰ ساعت کارکرد، مطابق دستورالعمل سازنده توربین، اسقاطی در نظر گرفته می‌شوند. با توجه به ابعاد نسبتا بزرگ این قطعات این امکان وجود دارد که از این قطعات به عنوان مواد اولیه fvhd تولید مفتول سوپرآلیاژ IN617 استفاده گردد.

مفتول‌های سوپرآلیاژ IN617 یکی از مفتول‌های مرسوم برای جوشکاری سوپرآلیاژها محسوب می‌شود [4-11]. حسینی و همکاران [4] از سه فلز پرکننده IN617، IN82 و 310 برای اتصال سوپرآلیاژ IN617 به فولاد زنگ‌نزن 310 استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که علی‌رغم آنکه هر سه فلز پرکننده می‌توانند برای ساخت جوش‌ها مورد استفاده قرار بگیرند، اما جوش‌های تولیدشده با استفاده از فلز پرکننده IN617 خواص مکانیکی بسیار بهتری در مقایسه با دو فلز پرکننده دیگر داشتند [4]. پاوان و همکاران [5] از فلز پرکننده IN625 برای اتصال سوپرآلیاژ IN617 به فولاد SUS 304H استفاده کردند. نتایج آزمون خزش نشان می‌دهند جوش‌ها دارای خواص مکانیکی مطلوبی از نظر شکل‌پذیری و استحکام هستند و قابلیت استفاده در شرایط کاری بویلرهای فوق سوپرکریتیکال را دارند [5]. جعفرزاده و همکاران [6] از مفتول IN617 برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN939 استفاده کرده‌اند. با توجه به نتایج به دست آمده، از این مفتول‌ها می‌توان برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN939 استفاده کرد، هر چند مزیت ویژه‌ای برای مفتول IN617 در مقایسه با سایر مفتول‌های مورد استفاده در جوشکاری سوپرآلیاژها عنوان نگردید. سیند و همکاران [8] از سه مفتول IN625، IN617 و Haynes 214 برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN738LC استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که جوش‌های ایجادشده با مفتول IN625 ترک‌های کمتری در مقایسه با دو مفتول دیگر داشتند. این امر به مقدار سختی کمتر حوضچه جوش ایجادشده با مفتول IN625 نسبت داده شد [8]. اولا و همکاران [9] از مفتول‌های مختلف برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN738LC استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که به صورت کلی با افزایش رسوبات γ' در حوضچه جوش و افزایش سختی حوضچه جوش، امکان تشکیل ترک در منطقه جوش افزایش می‌یابد [9]. همچنین نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که فلز پرکننده IN617 می‌تواند به عنوان یک گزینه مطلوب برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN738LC در نظر گرفته شود. ین و همکاران [7] از مفتول‌های IN617 برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN740 H استفاده کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد جوش‌های بدون عیب را می‌توان با استفاده از مفتول IN617 تولید کرد و تغییرات ریزساختاری جوش‌ها بعد از قرار گرفتن در شرایط کاری (۱۰۰۰۰۰ ساعت در دمای ۷۵۰ oC) بسیار ناچیز است. با استفاده از نتایج به دست آمده، نتیجه‌گیری گردید که فلز پرکننده IN617 می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی برای جوشکاری سوپرآلیاژ IN740 H در نظر گرفته شود [7].

با توجه به توضیحات بالا مشخص است که مفتول جوشکاری IN617 کاربرد نسبتا گسترده‌ای در جوشکاری طیف وسیعی از سوپرآلیاژها دارد. در صورتی که بتوان از قطعات دورریز نیروگاهی برای تولید این مفتول جوشکاری استفاده کرد، در آن صورت علاوه بر امکان بازیابی این قطعات، انتظار می‌رود تا نیاز کشور برای مفتول‌های IN617 نیز برطرف گردد و این امر می‌توان صرفه اقتصادی قابل توجهی برای کشور داشته باشد. در حال حاضر کاربرد اصلی این مفتول‌ها در صنعت نیروگاهی ایران

برای ساخت و تعمیر محفظه احتراق و محفظه داخلی توربین‌های گازی MGT70 شرکت مپنا (معادل با توربین‌های Siemens V94.2) است.

بنابراین هدف اصلی این تحقیق به اختصار استفاده از قطعات اسقاطی نیروگاهی برای ساخت مفتول‌های سوپرآلیاژ پایه نیکل IN617 است. روش استفاده‌شده در این تحقیق می‌تواند برای ساخت سایر مفتول‌های جوشکاری نیز مورد استفاده قرار بگیرد.

آزمایش‌های تجربی

تهیه مواد اولیه

به منظور تهیه مواد اولیه از یک محفظه اختلاط کارکرده توربین گازی V94.2 استفاده گردید. ورقی به ابعاد تقریبی mm ۳۰۰×۳۰۰ از محفظه بریده شد و برای آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱). ضخامت ورق مورد استفاده در حدود mm ۱۰ بود.



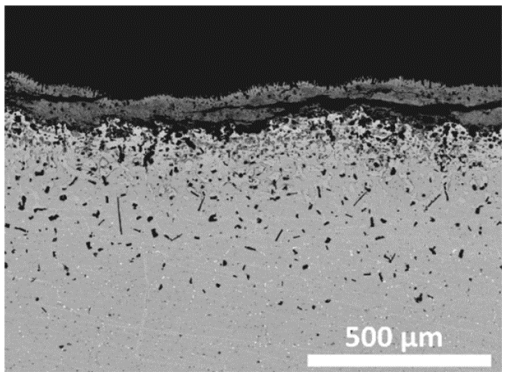




شکل ۱ ورق بریده‌شده از محفظه اختلاط برای انجام آزمایش‌های مورد نیاز

بررسی‌های اولیه

در اولین مرحله از بررسی‌ها به منظور امکان‌سنجی استفاده از محفظه احتراق اسقاطی برای تولید مفتول، مقدار و ضخامت لایه اکسیدی بر روی سطح ورق بریده‌شده مورد بررسی قرار گرفت. تصویر لایه اکسیدی تشکیل‌شده روی سطح ورق در مجاورت با حرارت در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق با این شکل مشاهده می‌شود که علی رغم آنکه عمر کارکرد ورق در حدود ۱۰۰۰۰۰ ساعت بوده است، لایه اکسیدی نسبتا ضخیمی بر روی سطح آن تشکیل نشده است و ضخامت لایه اکسیدی در محدوده mm ۱ - ۰/۵ قرار دارد. لذا در صورتی که یک میلی‌متر از روی سطح ورق سنگ زده شود، انتظار می‌رود که لایه اکسیدی به صورت کامل از روی سطح حذف گردد و بتوان از ورق برای تولید مفتول جوشکاری استفاده کرد.



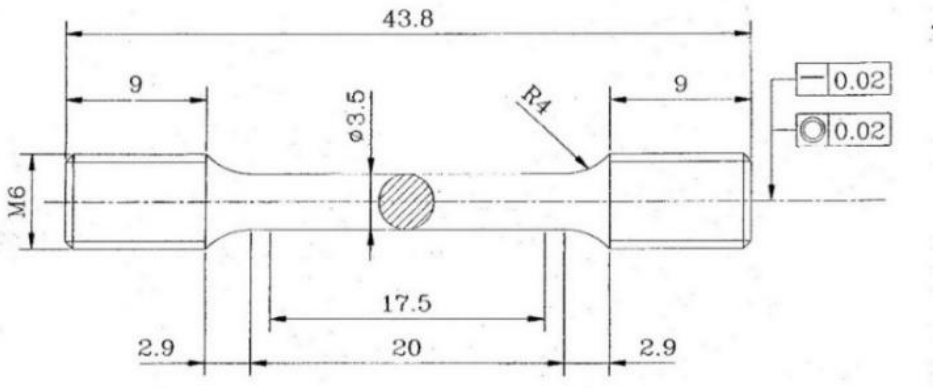
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع لایه اکسیدی تشکیل‌شده بر روی ورق بریده‌شده

در دومین مرحله از بررسی‌های اولیه برای امکان‌سنجی استفاده از قطعه کارکرده برای تولید مفتول، ترکیب شیمیایی ورق بریده‌شده مورد بررسی قرار گرفت تا با ترکیب شیمیایی استاندارد مقایسه گردد. به منظور تعیین ترکیب شیمیایی در ابتدا لایه اکسیدی از روی سطح حذف گردید و سپس روش کوانتومتری برای اندازه‌گیری ترکیب شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. آزمون کوانتومتری در آزمایشگاه متالورژی مرکز جهاد دانشگاهی صنعتی شریف انجام گرفت. از سنگ‌زنی دستی برای حذف لایه اکسیدی استفاده گردید. عملیات سنگ‌زنی تا زمانی ادامه یافت که رنگ سیاه ناشی از لایه اکسیدی به صورت کامل حذف گردید و قطعه دارای یک رنگ براق گردید. در حدود ۱ mm از سطوح ورق سنگ زده شد و ضخامت ورق بعد از عملیات سنگ‌زنی از ۱۰ mm به ۸ mm رسانده شد. نتایج آنالیز شیمیایی بعد از انجام آزمون کوانتومتری در جدول (۱) نشان داده شده است. همچنین آنالیز شیمیایی مفتول IN617 مطابق با استاندارد AWS نیز در جدول (۱) آورده شده است. با مقایسه نتایج آنالیز شیمیایی مشخص می‌شود که ترکیب شیمیایی ورق بریده‌شده با ترکیب شیمیایی استاندارد مطابقت دارد. لذا از ورق بریده‌شده می‌توان برای تولید مفتول استفاده کرد. فیلر IN617 در استاندارد AWS تحت نام ERNiCrCoMo-1 شناخته می‌شود [12].

در سومین مرحله از بررسی‌های اولیه برای امکان‌سنجی استفاده از قطعه کارکرده برای تولید مفتول، خواص مکانیکی قطعه مورد بررسی قرار گرفت تا قابلیت شکل‌پذیری آن بررسی گردد. به این منظور یک نمونه آزمون کشش از ورق بریده‌شده تهیه گردید و آزمون کشش دمای اتاق بر روی آن انجام گرفت. برای ساخت نمونه‌های کشش، استاندارد ASTM E8 مورد استفاده قرار گرفت و نمونه‌های دمبلی‌شکل با ابعاد نمونه استاندارد M6 از ورق تهیه گردید (شکل ۳) [13]. به همین ترتیب، خواص کششی ورق نو نیز برای مقایسه مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور تهیه ورق نو و کارنکرده، نمونه‌های ورق از شرکت مهندسی و ساخت تجهیزات سپاهان مپنا تهیه گردید.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی ورق بریده‌شده و مقایسه با ترکیب شیمیایی مفتول IN617 مطابق با استاندارد AWS [12]

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Fe	Al	Co	Cu	Ti	B	S
قطعه کارکرده	0.05	0.08	0.017	21.29	8.63	1.06	1.14	11.84	0.023	0.333	0.0001	0.001
ترکیب شیمیایی مفتول IN617	0.05-0.15	Max. 1	Max. 1	20-24	8-10	Max. 3	0.8-1.5	10-15	Max. 0.5	Max. 0.6	0.006	Max. 0.015



شکل ۳ ابعاد نمونه آزمون کشش تهیه‌شده از ورق‌های کارکرده و نو

تهیه مفتول جوشکاری

برای تهیه مفتول جوشکاری عملیات نورد و برش مورد استفاده قرار گرفت. در اولین مرحله ابتدا یک نمونه به ابعاد mm ۱۵۰×۱۰۰ از ورق کارشده تهیه گردید. سپس لایه اکسیدی تشکیل‌شده بر روی ورق توسط عملیات سنگ‌زنی دستی حذف گردید. برای کاهش ضخامت ورق، در ادامه عملیات نورد گرم بر روی ورق انجام گردید. بعد از عملیات نورد، ضخامت ورق به ۱/۵ mm کاهش داده شد و ورقی به ابعاد mm ۴۵۰×۱۰۰ تولید گردید. تصویر ورق در شکل (۴) نشان داده شده است. بعد از انجام عملیات نورد گرم، عملیات سند بلاست بر روی سطح ورق انجام گرفت تا لایه اکسیدی حذف گردد. سپس ورق به دست آمده در راستای طولی به فاصله‌های ۱/۵ mm برش داده شد (توسط گیوتین) و نمونه‌های فیلر با ابعاد mm ۱/۵×۱/۵ با طول ۴۵۰ mm تولید گردیدند. نمونه‌های فیلر تولیدشده در ادامه برای انجام عملیات جوشکاری مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴ نمونه سنگ‌زده شده و ورق به دست آمده بعد از عملیات نورد گرم و نمونه‌های مفتول برش داده‌شده از ورق

جوشکاری

نمونه‌های مفتول تولیدی در ادامه برای انجام عملیات جوشکاری مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام عملیات جوشکاری از یک ورق IN617 با ضخامت ۱۰ mm استفاده گردید و سه شیار بر روی ورق ماشین‌کاری گردید. از سه شیار تهیه‌شده دو شیار توسط مفتول ساخته‌شده جوشکاری گردید و یک شیار توسط مفتول استاندارد و تجاری IN617 جوشکاری گردید. برای ساده‌تر شدن عملیات جوشکاری، عمق شیارها برابر با ۸ mm طراحی گردید در حالی که ضخامت ورق برابر با ۱۰ mm بود. با توجه به ابعاد ورق، ابعاد شیار به ترتیبی طراحی شدند که امکان تهیه نمونه‌های آزمون کشش با قطر ۴ mm از مناطق جوشکاری‌شده میسر می‌گردید. عملیات جوشکاری GTAW با استفاده از پارامترهای استاندارد و با ولتاژ ۱۰ V و جریان ۶۰ A صورت گرفت. تصاویر نمونه‌های جوشکاری‌شده در شکل (۵) نشان داده شده است. بعد از تهیه جوش‌ها، سه نمونه برای انجام آزمون کشش از محل جوش‌ها تهیه گردید. برای انجام آزمون کشش نمونه‌های کشش با قطر ۴ mm از منطقه جوش استخراج گردید. چگونگی تهیه نمونه‌های کشش از منطقه جوش به صورت شماتیک در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵ تصاویر جوش‌های ایجادشده بر روی ورق IN617 (دو شیار با مفتول ساخته‌شده و یک شیار با مفتول تجاری) و چگونگی تهیه نمونه‌های آزمون کشش از محل جوش

نتایج و بحث

همان گونه که اشاره گردید، به منظور امکان‌سنجی استفاده از قطعه کارکرده برای تولید مفتول جوشکاری، خواص مکانیکی

قطعه مورد بررسی قرار گرفت تا قابلیت شکل‌پذیری آن بررسی گردد. نتایج خواص کششی ورق کارکرده در مقایسه با ورق نو در جدول (۲) نشان داده شده است. مقایسه نتایج آزمون کشش ورق کارکرده با ورق کارنکرده نشان می‌دهد که مقدار شکل‌پذیری (درصد تغییر طول) ورق کارکرده در مقایسه با ورق نو کاهش پیدا کرده است. اما همچنان مقدار شکل‌پذیری ورق کارکرده در محدوده مناسبی است. بنابراین انتظار می‌رود که بتوان عملیات شکل‌دهی را بر روی ورق انجام داد.

جدول ۲ نتایج آزمون کشش دمای محیط بر روی ورق کارکرده و ورق نو

نمونه	تنش تسلیم (MPa)	استحکام شکست (MPa)	ازدیاد طول (٪)	کاهش سطح مقطع (٪)
ورق کارکرده	۴۱۵	۷۹۶	۳۹	۳۰,۵
ورق نو	۴۳۶	۸۰۱	۵۳,۵	۶۳

نتایج آزمون کشش بر روی نمونه‌های تهیه‌شده از محل جوش در جدول (۳) نشان داده شده است. مطابق با نتایج آزمون کشش مشخص است که خواص مکانیکی جوش‌های به دست آمده با مفتول‌های ساخته‌شده کاملا قابل قیاس با خواص جوش‌های به دست آمده با مفتول‌های تجاری است. همچنین با مقایسه خواص با خواص اشاره‌شده در استاندارد AWS A5.14 کاملا مشخص است که جوش به دست آمده از مفتول ساخته‌شده مقادیر اشاره‌شده در استاندارد را نیز پوشش می‌دهد. لذا می‌توان به این نتیجه رسید که مفتول ساخته‌شده دارای خواص مطلوب و قابل مقایسه با مفتول تجاری می‌باشد. تفاوت مشاهده‌شده در خواص مکانیکی جوش‌های مرتبط با مفتول تجاری و مفتول ساخته‌شده می‌تواند به علت اختلاف جزیی در ترکیب شیمیایی آن‌ها مطابق با جدول (۱) باشد. در حقیقت استاندارد، بازه‌ای از غلظت را برای هر عنصر مجاز در نظر می‌گیرد و این امر می‌تواند منجر به اختلاف جزیی در خواص به دست آمده شود. به عنوان مثال برای کربن بازه ۰/۱۵ wt.% – ۰/۰۵ مجاز است. لذا بسته به اینکه درصد کربن در مفتول چه مقدار است می‌توان انتظار اختلاف جزئی در خواص مکانیکی را داشت. اما به هر حال مطابق با جدول (۳) مشخص است که استحکام شکست جوش‌های به دست آمده با مفتول ساخته‌شده از حداقل استحکام شکست در نظر گرفته‌شده در استاندارد (۶۲۰ MPa) [12] بالاتر است. استحکام ۶۲۰ MPa مشخص‌شده در استاندارد یک مقدار نوعی و بعد از جوشکاری و بدون هیچ گونه عملیات حرارتی است [12].

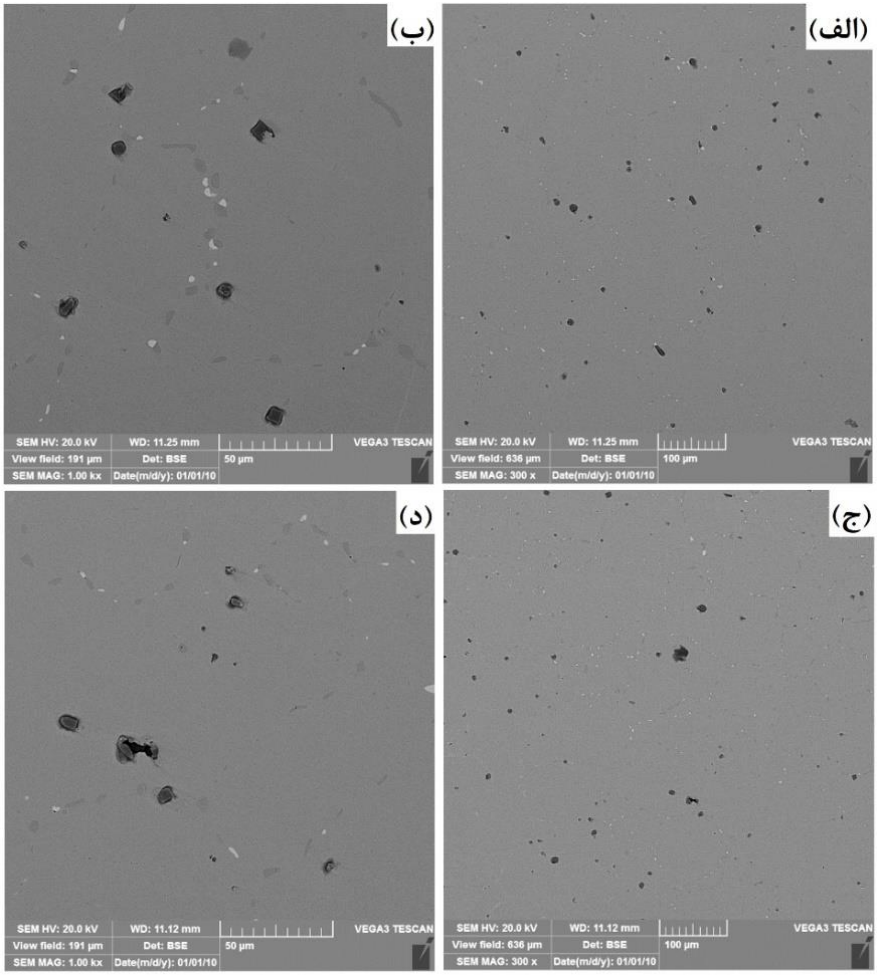
در نهایت باید به این موضوع اشاره کرد که استانداردها معمولا معیاری برای خواص مفتول‌های جوشکاری ارائه نمی‌دهند. مطابق با استاندارد AWS A5.14 [12] و استاندارد AWS A5.01M [14] آنچه که به عنوان معیار اصلی پذیرش برای مفتول‌های جوشکاری پایه نیکل در نظر گرفته می‌شود، صرفا ترکیب شیمیایی است. دلیل این موضوع این حقیقت است که خواص جوش در نهایت علاوه بر خود مفتول به پارامترهای دیگری مانند عیوب جوش، مهارت جوشکار، پارامترهای جوشکاری، کیفیت قطعه و... بستگی دارد. به عبارت دیگر این امکان وجود دارد که مفتول جوشکاری دارای ترکیب شیمیایی مناسب باشد اما مثلا به علت آنکه جوشکار از مهارت کافی برخوردار نبوده است، خواص مکانیکی جوش به مقدار مورد نظر نرسد. در این شرایط ضعف خواص مکانیکی جوش به علت مهارت جوشکار است و نه مفتول جوشکاری. یا به عنوان مثال دیگر ممکن است که مفتول جوشکاری دارای ترکیب شیمیایی مناسب باشد اما به علت انتخاب پارامترهای نامناسب جوشکاری مانند ولتاژ و یا جریان گاز خواص جوش به مقدار بهینه نرسد. تحت این شرایط نیز خواص مکانیکی نامناسب جوش به علت مفتول جوشکاری نیست. به همین علت استانداردها معمولا معیاری برای خواص مکانیکی جوش‌ها تعیین نمی‌کنند. خواص مکانیکی جوش‌ها در مرحله طراحی جوش و WPS مرتبط با هر جوش متناسب با کاربرد مورد نظر معین می‌شوند. مطابق با جدول (۱) ترکیب شیمیایی قطعه (یا مفتول‌های تولیدشده) مطابق با ترکیب شیمیایی مشخص‌شده در استاندارد است. لذا مفتول‌های تولیدشده، معیار ترکیب شیمیایی مطابق با استاندارد AWS A5.14 را دارند و مورد تأیید هستند.

بعد از عملیات جوشکاری ریزساختار مناطق جوش نیز مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر مربوط به ریزساختار منطقه جوش مربوط به مفتول‌های ساخته‌شده و مفتول تجاری در شکل (۶)

نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود ریزساختار منطقه جوش برای هر دو مفتول شامل یه زمینه تک‌فاز آستنیت با ذرات ریز کاربید است. تفاوت قابل توجهی بین ریزساختار منطقه جوش به دست آمده با استفاده از مفتول ساخته‌شده و مفتول تجاری مشاهده نمی‌شود. هر چند به نظر می‌رسد که تفاوت جزئی در مقدار ذرات سیاه‌رنگ در منطقه جوش وجود دارد و جوش به دست آمده با استفاده از مفتول تجاری ذرات سیاه‌رنگ بیشتری در مقایسه با جوش به دست آمده با مفتول ساخته‌شده دارد. این موضوع می‌تواند به این علت باشد که درصد کربن (۰/۰۵ wt.%) ورق‌هایی که نمونه‌های مفتول از آن‌ها تهیه شده بود، نسبتا پایین بوده است. باید توجه کرد که درصد کربن مفتول ساخته‌شده علی‌رغم پایین بودن، همچنان در محدوده مجاز استاندارد (۰/۱۵ wt.% - ۰/۰۵) قرار می‌گیرد.

جدول ۳ خواص کششی نمونه‌های تهیه‌شده از جوش در مقایسه با خواص اشاره‌شده در استاندارد

نمونه	تنش تسلیم (MPa)	استحکام شکست (MPa)	ازدیاد طول (٪)	کاهش سطح مقطع (٪)
جوش با مفتول ساخته‌شده	۵۹۹	۸۷۸	۳۴	۲۷
جوش مفتول ساخته‌شده	۶۲۳	۸۸۹	۴۲	۴۵
جوش با مفتول تجاری (استاندارد)	۵۷۳	۸۶۳	۳۷	۴۴
استاندارد AWS A5.14 [12]	–	۶۲۰	–	–

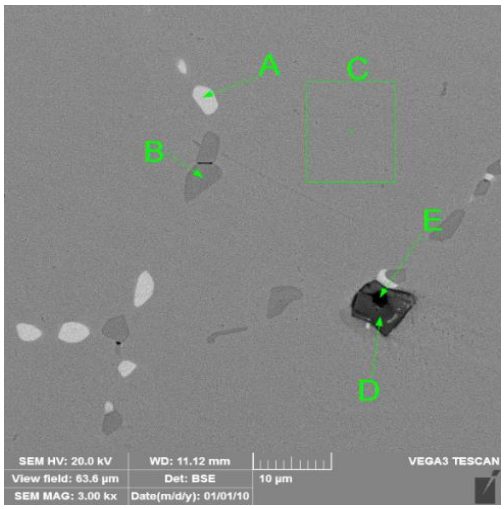


شکل ۶ (الف) و (ب) ریزساختار منطقه جوش برای مفتول تجاری و (ج) و (د) مفتول ساخته‌شده

آنالیز شیمیایی ذرات فاز ثانویه دیده‌شده در منطقه جوش در جدول (۴) نشان داده شده است. با توجه به آنالیز شیمیایی مشاهده می‌شود که ذرات تیره‌رنگ فاز نیترید و کاربید غنی از تیتانیوم (Ti(C, N))، ذرات روشن فاز کاربید غنی از مولیبدن (M_6C) و ذرات خاکستری فاز کاربید غنی از کروم ($M_{23}C_6$) هستند. این فازها در منطقه جوش به دست آمده با استفاده از هر دو مفتول مشاهده شدند. وجود این ذرات در منطقه جوش، در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است [15-18]، هر چند که مقدار و اندازه این فازها در منطقه جوش به شدت تحت تأثیر روش جوشکاری و پارامترهای جوشکاری است [18]. به عنوان مثال، مقدار این رسوبات در جوش‌های ایجادشده با روش لیزر در مقایسه با روش جوشکاری آرگون بسیار کمتر است. این امر به علت حرارت ورودی کمتر در روش جوشکاری لیزر و همچنین سرعت سرد شدن بالاتر در این روش در مقایسه با روش جوشکاری آرگون است [18]. رسوبات Ti(C,N) و اصولا کاربیدهای MC دارای شکل بلوکی هستند و در آخرین مراحل انجماد در داخل دندریت‌ها و در نواحی بین دندریتی حوضچه جوش شکل می‌گیرند [3,18,19]. کاربیدهای M6C یا کاربیدهای غنی از مولیبدن عمدتا در سوپرآلیاژهای با میزان Mo بالا و در ضمن عملیات حرارتی تشکیل می‌شوند. تشکیل این کاربیدها در حوضچه جوش می‌تواند در ضمن سرد شدن حوضچه جوش باشد [18]. همچنین حرارت ناشی از پاس‌های مختلف جوشکاری می‌تواند منجر به تشکیل این رسوبات در منطقه جوش شود [18]. کاربیدهای M23C6 یا کاربیدهای غنی از کروم نیز عمدتا در طی سیکل حرارتی از کربن باقی‌مانده در زمینه و یا از تجزیه کاربیدهای MC تشکیل می‌شوند [19]. این کاربیدها تمایل به تشکیل در مرزدانه‌ها دارند و به صورت گلوله‌هایی در مرزدانه‌ها رسوب می‌کنند اما گاهی به شکل ورقه‌ای و صفحه‌ای نیز دیده می‌شوند [19]. تشکیل این کاربیدها در حوضچه جوش می‌تواند در ضمن سرد شدن جوش و یا ناشی از حرارت پاس‌های مختلف جوش باشد [18]. به هر صورت، موضوعی که از نقطه نظر این تحقیق اهمیت دارد این موضوع است که ریزساختار منطقه جوش مفتول‌های تولیدشده و مفتول‌های تجاری یکسان است و این امر با توجه به ترکیب شیمیایی یکسان آن‌ها تا حدودی قابل پیش‌بینی بود.

جدول ۴ آنالیز شیمیایی ذرات ثانویه دیده‌شده در منطقه جوش مفتول ساخته‌شده

فاز	C	N	Cr	Ti	Co	Ni	Mo
A	9.67	0.74	12.22	0.10	11.97	53.15	20.64
B	8.55	0.74	64.80	0.07	2.10	17.5	4.54
C	3.40	0.00	9.50	0.07	9.57	75.50	1.14
D	7.89	12.42	3.42	57.17	0.94	10.08	3.18
E	11.00	0.00	2.89	48.60	1.41	17.56	2.23



نتیجه‌گیری

در این تحقیق ساخت مفتول جوشکاری IN617 با استفاده از قطعات اسقاطی نیروگاه مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی این موضوع سه پارامتر لایه اکسیدی بر روی ورق کارکرده، ترکیب شیمیایی ورق کارکرده و خواص مکانیکی ورق کارکرده مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی این سه پارامتر در مرحله اول نتیجه‌گیری گردید که امکان استفاده از ورق‌های کارکرده IN617 برای ساخت مفتول جوشکاری وجود دارد. در مرحله دوم با استفاد از روش نورد و برشکاری ورق کارکرده به مفتول جوشکاری تبدیل گردید و در ادامه مفتول‌های تولیدشده برای انجام عملیات جوشکاری مورد استفاده قرار گرفت. با بررسی خواص جوش‌های ساخته‌شده با استفاده از مفتول تولیدشده و مقایسه آن با خواص جوش‌های ساخته‌شده با استفاده از مفتول استاندارد مشخص گردید که جوش‌های به دست آمده با استفاده از مفتول ساخته‌شده دارای خواص مشابه و بعضا بهتر از خواص جوش‌های به دست آمده با مفتول‌های تجاری است. همچنین مقایسه ریزساختار منطقه جوش نشان می‌دهد که جوش به دست آمده با استفاده از مفتول ساخته‌شده دارای ریزساختار کاملا مشابه با جوش به دست آمده با مفتول تجاری است. لذا در انتها نتیجه‌گیری گردید که فرایند پیشنهادشده در این تحقیق برای ساخت مفتول کاملا عملی است و با استفاده از مفتول‌های ساخته‌شده می‌توان جوش‌هایی با خواص کاملا استاندارد را تولید کرد.

واژه‌نامه

Carbide	کاربید
Superalloy	سوپرآلیاژ
Electrode	الکترود
Turbine	توربین
Boiler	بویلر
Supercritical	سوپرکریتیکال
Oxide	اکسید
Quantometer	کوانتومتر
Standard	استاندارد
Sand blast	سند بلاست
Voltage	ولتاژ
Phase	فاز
Nitride	نیترید

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] S. Kou, *Welding Metallurgy*, 2nd ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2003. [Online].

[2] M. A. Gonzalez *et al*., "Effect of preweld heat treatment on the microstructure of heat-affected zone (HAZ) and weldability of Inconel 939 superalloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, pp. 1125–1130, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11665-013-0704-y

[3] J. N. DuPont, J. C. Lippold, and S. D. Kiser, *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2009. [Online].

[4] H. Shah Hosseini, M. Shamanian, and A. Kermanpur, "Characterization of microstructures and mechanical properties of Inconel 617/310 stainless steel dissimilar welds," *Materials Characterization*, vol. 62, no. 4, pp. 425–431, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.02.003

[5] A. H. V. Pavan, R. Ravibharath, and K. Singh, "Creep-rupture behavior of SUS 304H–IN 617 dissimilar metal welds for AUSC boiler applications," *Materials Science Forum*, vols. 830–831, pp. 199–202, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.830-831.199

[6] H. Jafarzadeh, M. S. Shahriari, and R. Ashiri, "Effects of GTAW process and post-welding heat treatment on the microstructure evolution, cracking behavior and hardness of Inconel 939 superalloy using Inconel 617 filler metal,"

Journal of Materials Research and Technology, vol. 38, pp. 1782–1791, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.08.040

[7] H. Yin, Y. Gao, and Y. Gu, "Evolution of the microstructure and microhardness of the welding joint of IN 740H alloy with IN 617 as filler metal," *Materials Characterization*, vol. 127, pp. 288–295, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.01.011

[8] R. Sidhu, N. Richards, and M. Chaturvedi, "Effect of aluminium concentration in filler alloys on HAZ cracking in TIG welded cast Inconel 738LC superalloy," *Materials Science and Technology*, vol. 21, no. 10, pp. 1119–1131, 2005. [Online]. Available: https://doi.org/10.1179/174328405X62279

[9] O. Ola, O. Ojo, and M. Chaturvedi, "Role of filler alloy composition on laser arc hybrid weldability of nickel-base IN738 superalloy," *Materials Science and Technology*, vol. 30, no. 12, pp. 1461–1469, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000436

[10] K. Banerjee, N. Richards, and M. Chaturvedi, "Effect of filler alloys on heat-affected zone cracking in preweld heat-treated IN-738 LC gas-tungsten-arc welds," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, no. 7, pp. 1881–1890, 2005. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11661-005-0051-1

[11] R. Sidhu, N. Richards, and M. Chaturvedi, "Effect of filler alloy composition on post-weld heat treatment cracking in GTA welded cast Inconel 738LC superalloy," *Materials Science and Technology*, vol. 24, no. 5, pp. 529–539, 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.1179/026708307X232875

[12] American Welding Society, *Specification for Nickel and Nickel-Alloy Bare Welding Electrodes and Rods*, AWS A5.14/A5.14M, Miami, FL, USA, 2009. [Online].

[13] ASTM International, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, ASTM E8, West Conshohocken, PA, USA, 2015. [Online]. Available: https://faculty.up.edu/lulay/egr270/E8-tensiletest.pdf

[14] American Welding Society, *Procurement Guidelines for Consumables—Welding and Allied Processes*, AWS A5.01/A5.01M, Miami, FL, USA, 2008. [Online].

[15] K. Mageshkumar, P. Kuppan, and N. Arivazhagan, "Investigation on microstructure and mechanical properties of pulsed current gas tungsten arc welded superalloy 617," *IOP* Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 263, Art. no. 062032, 2017. [Online].

[16] R. A. Jeshvaghani, M. Jaberzadeh, H. Zohdi, and M. Shamanian, "Microstructural study and wear behavior of ductile iron surface alloyed by Inconel 617," *Materials & Design*, vol. 54, pp. 491–497, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.08.059

[17] J. Sun *et al*., "Study on the weldability, microstructure and mechanical properties of thick Inconel 617 plate using narrow gap laser welding method," *Materials & Design*, vol. 175, Art. no. 107823, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107823

[18] M. Aqeel, J. P. Gautam, and S. M. Shariff, "Comparative study on autogenous diode laser, CO2 laser–MIG hybrid and multi-pass TIG welding of 10-mm thick Inconel 617 superalloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 856, Art. no. 143967, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143967

[19] S. A. Sajjadi, *Nickel-Based Superalloys*, 1st ed. Mashhad, Iran: Ferdowsi University of Mashhad Press, 2013. (In Persian). [Online].

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 3. 2026. (115-136)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Study of Stress Corrosion Cracking Resistance and Hydrogen Embrittlement of X70 and X80 Steels with a Novel Approach

Research Article

Ehsan Allahyari [1], Ali Davoodi [2], Seyed Abdolkarim Sajjadi [3]

10.22067/jmme.2026.98110.1246

Abstract

Oil and gas transmission pipelines operating in corrosive environments are susceptible to severe failures caused by stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen embrittlement (HE). This reaserch investigates the effect of hydrogen uptake on the corrosion behavior of X70 and X80 pipeline steels using a novel approach. Based on this, hydrogen anodic oxidation, potentiodynamic polarization, and slow strain rate testing (SSRT) tests were conducted to determine the resistance to SCC and HE. The results indicate that hydrogen absorption in X80 (2.2 ± 0.1 mol/m3) is significantly higher than that in X70 (0.86 ± 0.01 mol/m3) at a charging current density of -10 mA/cm². In addition, the SCC cross-sectional sensitivity index was determined to be 51.5% for X80, whereas this parameter was calculated to be only 1% for X70. The analyses reveal that the tougher microstructure of X70 exhibits superior resistance to hydrogen ingress and SCC crack propagation, while X80 shows a higher sensitivity to brittle fracture. These findings confirm the superiority of X70 alloy for applications in hydrogen-rich environments.

Keywords: Hydrogen Embrittlement, Stress Corrosion Cracking, Slow Strain Rate Testing

1- Introduction

Pipelines are among the most efficient and economical systems for the long-distance transportation of natural gas and petroleum products [1]. However, their safe operation and reliable monitoring remain critical concerns, especially in gas transmission lines where failure may lead to severe damage or explosion [2]. These pipelines are commonly buried in soil and protected against corrosion by external coatings and cathodic protection systems. Despite these measures, coating disbondment, mechanical damage, pressure fluctuations, and improper cathodic protection can allow moisture and corrosive species to reach the steel surface, creating favorable conditions for environmentally assisted cracking [3]. Among the most important forms of such degradation are stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-related cracking, both of which have caused serious failures in pipeline steels [4].

The susceptibility of pipeline steels to these damage mechanisms is strongly influenced by steel grade, microstructure, strength level, and service environment. Previous observations have shown that hydrogen embrittlement (HE) in pipeline steels cannot be explained by a single mechanism, and that crack initiation and propagation depend on complex interactions between hydrogen uptake, localized deformation, electrochemical conditions, and metallurgical features [5]. In particular, modern high-strength pipeline steels such as X70 and X80, which are increasingly used in oil and gas transmission systems, may exhibit distinct responses to hydrogen-assisted degradation under mechanical loading. Although corrosion and mechanical behavior have often been studied separately, a comprehensive understanding of the role of absorbed hydrogen in the SCC behavior of these steels under simulated service conditions is still limited. Therefore, this study investigates the effect of hydrogen on the SCC behavior of X70 and X80 steels through electrochemical testing, slow strain rate testing (SSRT), and microstructural and fracture surface analyses.

2- Materials and Experimental Procedures

X70 and X80 pipeline steels were used in this study. Their chemical compositions are presented in the Table 1. The steels were supplied as new pipe sections manufactured by the roll-bending process and had not been exposed to welding, coating, service conditions, or hydrogen charging before testing. For microstructural examination, samples were cut from the longitudinal, radial, and circumferential directions. The specimens were ground, polished, and

* Manuscript received March 04, 2026, Revised April 15, 2026, Accepted May 17, 2026.

[1] Ph.D. Graduate. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] Researcher. White Mountain Co., Almere, Netherlands.

[3] Corresponding Author: Professor. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email**: sajjadi@um.ac.ir

etched with 2% nital. The microstructure, inclusion distribution, phase fraction, and ferrite grain size were evaluated using optical microscopy and image analysis. Fracture surfaces after SSRT were also examined by scanning electron microscopy.

Hydrogen charging was performed electrochemically in sulfuric acid solution at room temperature, using the steel specimen as the cathode and a platinum electrode as the anode. After charging under selected current densities and times, the reversible absorbed hydrogen was evaluated by anodic oxidation in alkaline solution using a three-electrode electrochemical cell. Potentiodynamic polarization tests were carried out in NS4 solution to investigate the corrosion behavior of the steels under near-neutral pH conditions. Two scan rates were used to simulate the electrochemical behavior of the crack wall and crack tip regions. Before each electrochemical test, the solution was deaerated with nitrogen. SSRTs were conducted in NS4 solution at a constant low strain rate. The results obtained in solution were compared with those measured in air in terms of elongation, reduction in area, and fracture morphology in order to assess the susceptibility of X70 and X80 steels to stress corrosion cracking.

Table 1. Chemical composition of samples

Sample	Chemical Composition (%wt)						
	Fe	Cu	Ti +Nb+V	Si	Mo	Mn	C
X70	Bal.	0.21	0.12	0.25	0.1	1.44	0.04
X80	Bal.	0.01	0.04	0.21	0.3	1.83	0.05

3- Results

A. Microstructure

Metallographic observations of X70 and X80 steels in the rolling, circumferential, and radial directions are shown in Fig.1. The X70 steel exhibited elongated polygonal ferrite with minor secondary phases, likely bainite and martensite, together with some acicular ferrite, indicating non-equilibrium cooling during thermomechanical processing [6]. Its finer ferrite grain size suggests a tougher and more hydrogen-resistant microstructure [7]. In contrast, X80 showed polygonal ferrite, bainite, limited pearlite, and acicular ferrite, consistent with more equilibrium cooling conditions. The higher bainite content, presence of pearlite, coarser grain size, and lower microstructural uniformity of X80 suggest greater susceptibility to HE and SCC than X70.

B. Hydrogen Anodic Oxidation Test

Hydrogen uptake was evaluated by the anodic oxidation method to clarify the effect of microstructure on HE susceptibility. Initially, hydrogen charging was carried out at a constant current density for different charging times in order to determine the saturation condition. The results in Fig.2a show that the absorbed hydrogen increased rapidly at short times and then gradually approached a relatively steady state, indicating that available diffusion and trapping sites became progressively filled. Based on this trend, 7 h was selected as the charging time for subsequent experiments. The effect of current density was then examined under this condition. As presented in Fig.2b, the absorbed hydrogen content increased with increasing current density and was consistently higher in X80 than in X70. This behavior is attributed to the less uniform microstructure and greater fraction of hydrogen-favorable phases in X80, suggesting lower resistance to hydrogen-related degradation.

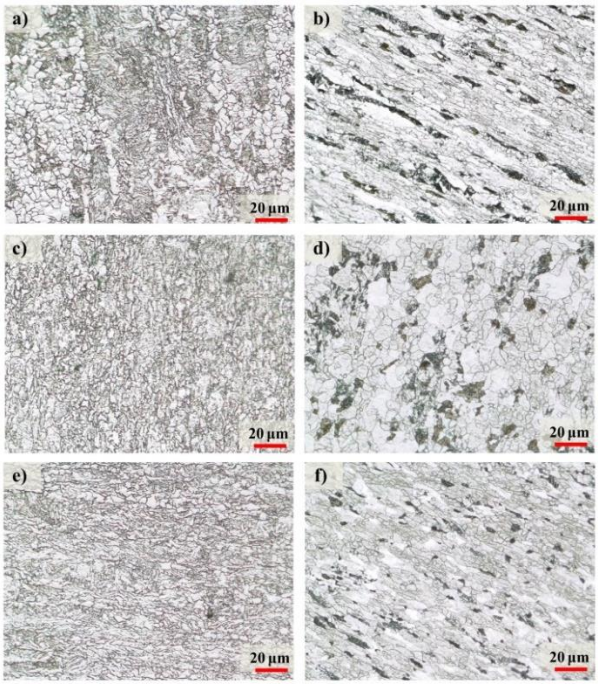


Fig 1. Microstructure of X70 steel in the a) axial, c) circumferential, and e) radial directions, and microstructure of X80 steel in the b) axial, d) circumferential, and f) radial directions.

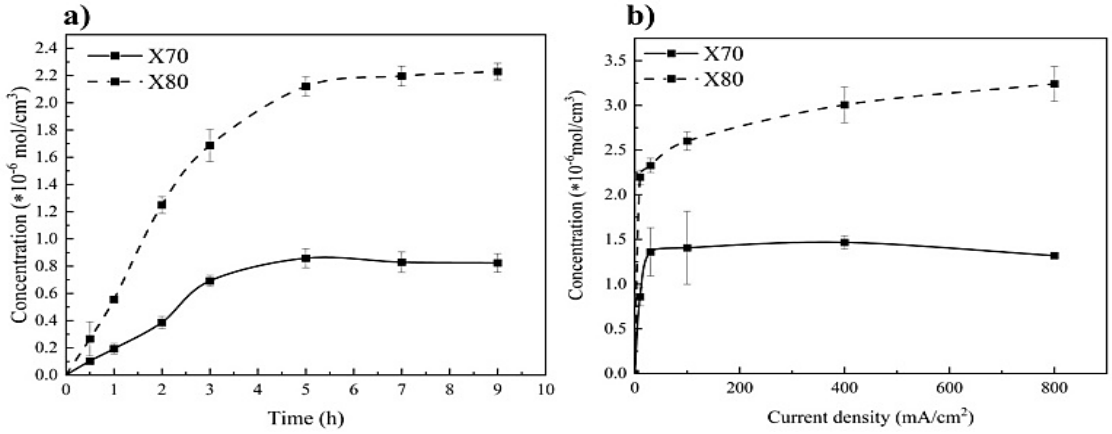


Fig 2. a) Measured charged hydrogen content at a current density of -10 mA/cm² at different charging times, and b) measured saturated hydrogen content at different cathodic current densities in 0.5 M H_2SO_4 solution for X70 and X80 samples

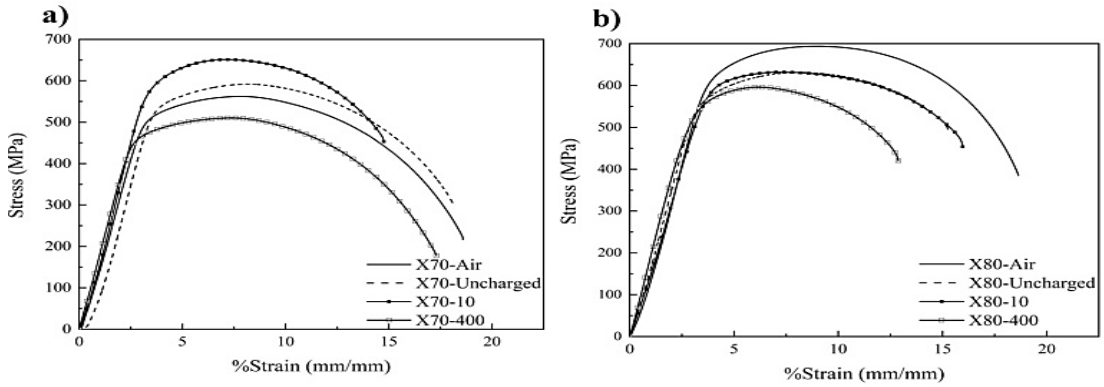


Fig 3. Stress-strain curves obtained from the SSRT for a) X70 and b) X80 samples in NS4 solution under different conditions

C. Slow Strain Rate Testing (SSRT)

Slow strain rate tensile testing was used to assess the mechanical response of X70 and X80 pipeline steels under simulated service conditions, including air, NS4 solution, and different levels of hydrogen charging. The stress-strain curves obtained in NS4 are shown in Fig.3a and Fig.3b. In general, both steels exhibited lower tensile and yield strengths under slow strain rate conditions than under conventional tensile loading, reflecting the effect of reduced strain rate on deformation behavior. The corrosive environment further degraded the mechanical performance, particularly for X80, which showed clear reductions in tensile strength, yield strength, ductility, and fracture strain. This behavior indicates that the interaction between applied stress and corrosion reactions accelerated crack development and reduced the load required for failure.

X70 showed a different trend, as exposure to the solution reduced strain but led to some increase in strength. This behavior may be associated with limited hydrogen ingress during testing, where low hydrogen concentrations can temporarily increase strength before embrittlement becomes dominant [8]. A similar but weaker effect was also observed in X80 at low charging levels, whereas higher hydrogen charging caused a clear deterioration in mechanical properties in both steels. In all charged conditions, toughness and ductility decreased relative to uncharged samples, confirming the embrittling role of hydrogen. Overall, the SCC sensitivity indices indicated that X80 was more susceptible than X70. This higher susceptibility is consistent with its higher strength level, greater hydrogen uptake, coarser grain size, and less uniform microstructure.

D. Fractography

Fractography of X70 showed ductile fracture with dimples in air, while hydrogen charging refined the dimples, indicating the involvement of the HELP mechanism and localized plastic deformation. With increasing hydrogen content, cleavage regions became more evident, suggesting a transition toward mixed ductile-cleavage fracture and the activation of the HEDE mechanism [9]. At higher charging levels, cleavage fracture dominated and plastic deformation became limited, showing severe embrittlement. X80 exhibited a similar trend, but cleavage areas were more dominant, especially at higher hydrogen levels, confirming its greater HE and higher susceptibility to SCC.

4- Conclusions

This study evaluated the SCC sensitivity of X70 and X80 steels under the combined effect of HE. X70, with a finer and more uniform polygonal ferrite microstructure, absorbed less hydrogen than X80, which had a coarser and less uniform ferrite-pearlite-bainite structure. The SCC susceptibility index based on reduction in area was only 1% for X70, compared with 51.5% for X80, indicating much higher vulnerability in X80. Fractographic observations also showed that increasing hydrogen changed the fracture mechanism from HELP to HEDE, with cleavage fracture becoming dominant, especially in X80. Overall, X70 was found to be the more suitable steel for hydrogen-damaging corrosive environments.

5- References

[1] A. Reda, M. A. Shahin, and P. Montague, "Review of material selection for corrosion-resistant alloy pipelines," *Engineered Science*, vol. 33, p. 1373, 2025. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.30919/es1373

[2] V. N. Onyechi, "Pipeline integrity and risk prevention: Real-time monitoring, structural health analytics, and failure mitigation in harsh operating environments," *Magna Scientia Advanced Research and Reviews*, vol. 3, no. 2, pp. 139-151, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.30574/msarr.2021.3.2.0093

[3] D. Mélot, G. Paugam, and M. Roche, "Disbondments of pipeline coatings and their effects on corrosion risks," *J. Prot. Coat. Linings*, vol. 1, pp. 18-31, 2009. [Online]. Available: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137797364

[4] Y. F. Cheng, *Stress Corrosion Cracking of Pipelines*, 1st ed. Wiley, 2013.

[5] R. Wang, "Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 12, pp. 2803-2810, 2009. [Online]. Available:https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.013

[6] D. Hejazi *et al.*, "Role of microstructure in susceptibility to hydrogen embrittlement of X70 microalloyed steel," in *Materials Science Forum*, vol. 783, pp. 961-966, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.961

[7] J. Li, X. Gao, L. Du, and Z. Liu, "Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, no. 12, pp. 1504-1512, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.013

[8] M. S. Hasan, M. F. Kapci, B. Bal, M. Koyama, H. Bayat, and W. Xu, "An atomistic study on the HELP mechanism of hydrogen embrittlement in pure metal Fe," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 57, pp. 60-68, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.274

[9] E. Entezari, J. L. Velázquez González, D. Rivas López, M. A. Beltrán Zúñiga, T. A. Jack, and J. Szpunar, "Experimental study on hydrogen embrittlement behavior of X80 and X70 pipeline steels evaluated by hydrogen permeation and slow strain rate tensile tests," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 24, no. 6, pp. 2900-2911, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11668-024-02042-1

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۱۳۶-۱۱۵)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

بررسی مقاومت به خوردگی تنشی و تردی هیدروژنی فولادهای X70 و X80 با رویکردی نوین*

مقاله پژوهشی

احسان الهیاری[۱] علی داودی[۲] سید عبدالکریم سجادی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2026.98110.1246

چکیده *خطوط لوله انتقال نفت و گاز در محیط‌های خورنده مستعد شکست‌های فاجعه‌بار ناشی از خوردگی تنشی (SCC) و تردی هیدروژنی (HE) هستند. این پژوهش به بررسی اثر جذب هیدروژن بر رفتار خوردگی فولادهای خط لوله X70 و X80 با رویکردی جدید می‌پردازد. بر همین اساس آزمون‌های اکسیداسیون آندی هیدروژن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و کشش با نرخ کرنش آهسته (SSRT) انجام شد تا مقاومت به SCC و HE مشخص شود. نتایج نشان داد که جذب هیدروژن در X80 (۲٫۱ ± ۲٫۰ mol/m^3) به طور معنی‌داری از X70 (۰٫۸۶ ± ۰٫۰۱ mol/m^3) در چگالی جریان شارژ ۱۰- mA/cm^2 بیشتر است. همچنین، درصد حساسیت سطح مقطع SCC در حالی که برای فولاد X80 ۵۱٫۵٪ به دست آمد، که این پارامتر برای X70 ۱٪ محاسبه شد. تحلیل‌ها حاکی از آن است که ریزساختار چقرمه X70 مقاومت بهتری در برابر نفوذ هیدروژن و رشد ترک ناشی از SCC نشان می‌دهد، در حالی که X80 حساسیت بیشتری به شکست‌های ترد دارد. این یافته‌ها برتری آلیاژ X70 در محیط‌های غنی از هیدروژن را تأیید می‌کند.*

واژه‌های کلیدی خوردگی تنشی، تردی هیدروژنی، کشش با نرخ کرنش آهسته.

Study of Stress Corrosion Cracking Resistance and Hydrogen Embrittlement of X70 and X80 Steels with a Novel Approach

Ehsan Allahyari Ali Davoodi Seyed Abdolkarim Sajjadi

Abstract *Oil and gas transmission pipelines operating in corrosive environments are susceptible to severe failures caused by stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen embrittlement (HE). This reaserch investigates the effect of hydrogen uptake on the corrosion behavior of X70 and X80 pipeline steels using a novel approach. Based on this, hydrogen anodic oxidation, potentiodynamic polarization, and slow strain rate testing (SSRT) tests were conducted to determine the resistance to SCC and HE. The results indicate that hydrogen absorption in X80 (2.2 ± 0.1 mol/m^3) is significantly higher than that in X70 (0.86 ± 0.01 mol/m^3) at a charging current density of -10 mA/cm^2. In addition, the SCC cross-sectional sensitivity index was determined to be 51.5% for X80, whereas this parameter was calculated to be only 1% for X70. The analyses reveal that the tougher microstructure of X70 exhibits superior resistance to hydrogen ingress and SCC crack propagation, while X80 shows a higher sensitivity to brittle fracture. These findings confirm the superiority of X70 alloy for applications in hydrogen-rich environments.*

Keywords Stress Corrosion Cracking, Hydrogen Embrittlement, Slow Strain Rate Testing.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱۲/۱۳ و تاریخ اصلاح مقاله ۱۴۰۵/۱/۲۶ تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۵/۲/۲۷ می‌باشد.

(۱) دانش‌آموخته دکتری تخصصی، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) پژوهشگر، مؤسسه وایت مانتین، آلمیره، هلند.

(۳) نویسندهٔ مسئول، استاد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

Email: sajjadi@um.ac.ir

مقدمه

خطوط لوله یکی از مناسب‌ترین روش‌های انتقال گاز و فرآورده‌های نفتی در مسافت‌های طولانی است. لیکن حفظ ایمنی و پایش دقیق این خطوط از مهم‌ترین مسائل کاربران خطوط انتقال است [1,2]. البته اهمیت موضوع در لوله‌های انتقال گاز به دلیل احتمال انفجار و صدمات شدید، بسیار بیشتر است. این لوله‌ها عمدتا در خاک مدفون می‌شوند و برای جلوگیری از حملات خوردگی از طریق پوشش و حفاظت کاتدی، محافظت می‌گردند. اما پوشش می‌تواند در اثر ضربه مکانیکی، تغییرات شدید فشار و از هم مهم‌تر حفاظت کاتدی نامناسب از سطح جدا شود و رطوبت به زیر آن نفوذ کند [3]. اگر چه ترک‌برداری و شکست به شکل‌های مختلفی در خطوط لوله اتفاق می‌افتد، اما از مهم‌ترین انواع ترک‌برداری‌های محیطی می‌توان به ترک‌خوردگی تنشی((Stress corrosion cracking (SCC) و ترک‌خوردگی هیدروژنی (Hydrogen assisted cracking ((HAC) اشاره کرد [3,4]. اولین تخریب گزارش‌شده در خطوط لوله در سال ۱۹۶۰ مربوط به خوردگی تنشی در محیط pH بالا بود، اما حدود ۱۰ سال بعد مشخص گردید که در محیط‌های با pH نزدیک خنثی نیز شکست ناشی از خوردگی تنشی رخ می‌دهد. به علاوه موارد زیادی از شکست ناشی از ترک‌برداری‌های هیدروژنی در اثر حفاظت کاتدی بیش از حد برای خطوط لوله گزارش شده است [5,6]. برای ترک‌برداری‌های ناشی از پدیده تردی هیدروژنی سازوکارهای مختلفی ارائه شده است. اینکه تردی هیدروژنی را به عنوان تنها عامل کاهش چقرمگی فلز و یا تاول‌زنی هیدروژنی معرفی شود، نگاهی بسیار سطحی به پدیده تردی هیدروژنی است. تحقیقات نشان داده است که گرچه دو عامل کاهش چقرمگی و تاول‌زنی در شکست آلیاژهای خط لوله مؤثر است، اما نمی‌توان این دو عامل را به طور مستقیم علت ترک‌برداری در آلیاژهای خط لوله دانست [7]. مشاهدات تجربی واضح نشان داده است که سازوکار واحدی برای ترک‌برداری و شکست‌های ناشی از تردی هیدروژنی در خطوط لوله حاکم نیست. به هر حال سه سازوکار محتمل ترک‌برداری محیطی در دمای اتاق برای فلزات و آلیاژها عبارتند از: تولید هیبرید و شکست کلیواژ، هیدروژن افزایش‌دهنده پلاستیسیته موضعی (Hydrogen enhanced localized plasticity) و هیدروژن القاکننده غیر همبستگی (Hydrogen-enhanced decohesion) [8,9].

لوله‌های انتقال گاز از روش‌های مختلفی تولید می‌شود. از این روش‌ها می‌توان به خمش غلطکی، بدون درز و (U- U&O ing and O-ing) اشاره کرد. فرایند تولید می‌تواند علاوه بر ویژگی‌های ورق یا بیلت، بر ریزساختار نهایی به خصوص میزان فریت، پرلیت، بینیت و خصوصا اندازه دانه‌ها تأثیر داشته باشد. آساهی (Asahi) و همکاران [10] نشان دادند یکنواختی ریزساختار، نقطه کلیدی در برابر مستعد بودن به خوردگی تنشی بین‌دانه‌ای است. کوشیدا (Kushida) و همکاران [11] نیز نشان دادند که در آلیاژهای خط لوله با استحکام مشابه، تأثیر ریزساختار بر مقاومت به خوردگی تنشی غالب است، به طوری که یک ساختار غیر یکنواخت مانند فریت ـ پرلیت بسیار مستعدتر از یک ساختار فریت ـ بینیت به خوردگی تنشی است. همچین به طور کلی می‌توان گفت تمایل فولادها به تخریب‌های هیدروژنی با افزایش استحکام افزایش می‌یابد و برای فولادهای خط لوله از کار افتادگی ناشی از هیدرژن با سطح شکست شبه‌کیلواژ یا ترد همراه است [12,13]. البته باید ذکر کرد که ایجاد و رشد ترک در این آلیاژها در محیط‌های حاوی هیدروژن سولفید بسیار به ریزساختار و سختی فولاد بستگی دارد. به طوری که توصیه شده است آلیاژهایی که در مجاورت گاز ترش قرار می‌گیرند، استحکام تسلیمی بالاتر از ۶۹۰MPa و سختی بالاتر از HRC ۲۲ نداشته باشند. همچنین احتمال خوردگی تنشی در محیط با pH نزدیک به خنثی در آلیاژهای خط لوله زمانی تشدید می‌شود که حفاظت کاتدی، ناکافی و یا از کار افتاده باشد. چنگ (Y.F Cheng) و همکاران [14] تأثیر پتانسیل‌های حفاظت کاتدی مختلف را روی نمونه X70 در محلول NS4 (Natural soil) با استفاده از روش کشش با کرنش آهسته و انجام پلاریزاسیون با نرخ روبش سریع و آهسته که برای شبیه‌سازی شرایط نوک و دیواره ترک، انجام شد، بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که میزان حساسیت به خوردگی تنشی دقیقا در محدوده بین پتانسیل خوردگی دو نرخ روبش، بیشینه می‌شود. آن‌ها این موضوع را به خوردگی تنشی ترکیبی سازوکار انحلال آندی (Anodic dissolution) برای نوک ترک و تردی هیدروژنی (Hydrogen embrittlement) ناشی‌شده از جذب هیدروژن دیواره ترک مربوط دانستند. اصلی‌ترین منابع تولید هیدروژن، حفاظت کاتدی بیش از حد خط لوله است که از طریق تجزیه آب موجود در خاک می‌تواند تولید هیدروژن کند

[15]. یکی دیگر از آزمون‌هایی که برای تعیین میزان هیدروژن جذب‌شده در آلیاژهای خط لوله انجام می‌شود انحلال آندی هیدروژن در محیط قلیایی است. این آزمون اولین بار توسط یان و وانگ ارائه گردید. کیپل با استفاده از این روش بررسی‌های خود را روی میزان هیدروژن جذب‌شده در فولادهای X52, X76, X100 در محلول NS4 با شارژ کاتدی هیدروژن در شرایط تنشی مشابه شرایط کاری خط لوله انجام داد. او نشان داد که تفاوت عمده‌ای بین مقدار غلظت هیدروژن جذب‌شده برای فلزات بدون اعمال تنش وجود ندارد، گرچه میزان هیدروژن جذب‌شده برای فولاد X52 در مقایسه با X70 و X100 اندکی بیشتر است. اما در شرایط اعمال تنش فولاد X70 و X100 مقاومت یکسانی در برابر جذب هیدروژن دارد و این مقاومت برای فولاد X52 به شدت کاهش می‌یابد. در نتیجه با وجود اینکه فولادهای استحکام بالا به HIC حساس‌ترند، اما جذب هیدروژن آن‌ها در مقایسه با فولادهای استحکام پایین در شرایط یکسان شارژ هیدروژن، کمتر است [16]. هرچند همیشه این نتیجه‌گیری درست نیست و با توجه به کیفیت و ریزساختار فولاد، متفاوت است. ضمن اینکه اعمال تنش در شرایط حضور هیدروژن و محیط خورنده، حساسیت واقعی فولاد را به SCC نشان می‌دهد؛ به عنوان مثال گریدهای فولاد خط لوله مانند X70 و X80 که معمولا دارای ریزساختارهای بینایت ریزدانه و فریت سوزنی هستند، در مقایسه با فولادهای با استحکام پایین‌تر با ریزساختار فریت – پرلیت، به ویژه در محیط‌های با pH نزدیک به خنثی، حساسیت بالاتری به SCC نشان می‌دهند [17].

با توجه به گسترش استفاده از فولادهای رده X70 و X80 در خطوط لوله انتقال نفت و گاز و قرارگیری این سازه‌ها در محیط‌های خورنده همراه با اعمال تنش‌های مکانیکی، بررسی همزمان پدیده‌های خوردگی تنشی و تردی هیدروژنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اگرچه مطالعات متعددی به بررسی جداگانه رفتار خوردگی یا خواص مکانیکی این فولادها پرداخته‌اند، اما هنوز درک جامعی از نقش جذب هیدروژن و تأثیر آن بر رفتار الکتروشیمیایی و سازوکارهای شکست این آلیاژها در شرایط شبیه‌سازی‌شده سرویس وجود ندارد. از این رو، پژوهش حاضر با هدف بررسی اثر هیدروژن بر رفتار خوردگی تنشی فولادهای X70 و X80، با بهره‌گیری از آزمون‌های الکتروشیمیایی، کشش با نرخ کرنش آهسته و تحلیل ریزساختار و سطح شکست، تلاش دارد تا ارتباط میان ریزساختار، جذب هیدروژن و حساسیت به SCC را به صورت نظام‌مند تبیین کند.

مواد و روش تحقیق

در این بخش به تشریح آزمون‌های انجام‌شده برای تعیین میزان و تأثیر هیدروژن بر رفتار خوردگی تنشی آلیاژهای X70 و X80 پرداخته شده است. ابتدا در این بخش مشخصات مکانیکی و ترکیب شیمیایی آلیاژها ارائه می‌شود، سپس به تشریح نحوه انجام آزمون‌های شارژ هیدروژن، اکسیداسیون آندی هیدروژن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دو نرخ روبش و آزمون کشش با نرخ کرنش آهسته (Slow strain rate testing) (SSRT) پرداخته می‌شود.

ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی فولادهای مورد استفاده

خواص آلیاژهای استفاده‌شده در این پژوهش در جدول (۱) ارائه شده است. نمونه‌های X80 و X70 از مجموعه لوله‌سازی اهواز تهیه شد که با فرایند خمش غلطکی (Roll bending) شکل‌دهی شده بودند. هر دوی آن‌ها به صورت نو تهیه شده بودند و تحت هیچ گونه عملیات جوشکاری، پوشش‌دهی، شارژ و یا هر گونه عملیاتی که در ساخت و سرویس لوله اتخاذ می‌شود، قرار نگرفته بودند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی آلیاژهای مورد استفاده

آلیاژ	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)								خواص مکانیکی			
	C	Mn	Mo	Si	Ti +Nb+V	Cu	Fe	$\sigma_{y(0.2\%)}$ (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	درصد ازدیاد طول	سختی (HRA)
X70	۰٫۰۴	۱٫۴۴	۰٫۱	۰٫۲۵	۰٫۱۲	۰٫۲۱	مابقی	۵۳۰	۶۵۲	۲۲٫۳	۵۴٫۷
X80	۰٫۰۵۲	۱٫۸۳	۰٫۳۰۷	۰٫۲۱۳	۰٫۰۴	۰٫۰۱۱	مابقی	۵۸۰	۷۵۰	۲۲	۶۱٫۵

بررسی ریزساختاری

به منظور بررسی ریزساختار، نمونه‌های متالوگرافی در سه جهت طولی ((Rolling direction (RD)) (نورد)، شعاعی (Normal direction (ND)) و محیطی ((Transverse direction (TD)) از قطعه اصلی تهیه شدند. پس از مانت، عملیات سمباده‌زنی از شماره ۶۰ تا ۱۲۰۰ و سپس پولیش با خمیر پولیش حاوی ذرات آلومینا ۳ µm برای دستیابی به سطحی صاف انجام شد. عکس‌برداری در دو حالت قبل و بعد از اچ صورت گرفت. ارزیابی آخال‌ها در تصاویر قبل از اچ براساس استاندارد ASTM E45 Method D انجام شد؛ بدین صورت که تصویری با مساحت ۰٫۵ mm² در بزرگ‌نمایی ۱۰۰X انتخاب شد و مجموع اندازه آخال‌ها نسبت به مساحت محاسبه شد و شدت آن‌ها از جداول استاندارد تعیین گردید. برای آنالیز درصد فاز، نمونه‌ها با نایتال ۲٪ اچ شد و ریزساختار با میکروسکوپ نوری ساخت شرکت OLYMPUS بررسی شد. اندازه دانه فریت با نرم‌افزار آنالیز تصویر MIP و بر اساس سه تصویر از هر فولاد تعیین گردید. همچنین سطح شکست نمونه‌های SSRT با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO VP1450 بررسی شد؛ به این منظور نمونه‌ها از نزدیکی محل شکست بریده شدند، تحت التراسونیک تمیزکاری شدند و با استفاده از حالت الکترون‌های ثانویه تصویربرداری شدند.

آزمون اکسیداسیون آندی

نمونه‌ها قبل از انجام شارژ با کاغذ سنباده تا شماره ۸۰۰ سنباده زده شدند و سپس با اتانول شسته شدمد و خشک گردیدند. شارژ هیدروژن در نمونه‌ها با استفاده از منبع تغذیه شرکت Dazheng مدل PS-A305D در محلول ۰٫۵ M H_2SO_4 (دکتر مجللی با خلوص ۹۸٪) در دمای ۲۵±۳ °C انجام گرفت، به طوری که الکترود پلاتینی به عنوان آند به قطب مثبت و نمونه فولادی به عنوان کاتد به قطب منفی منبع تغذیه متصل شد و در چگالی جریان‌های بین ۱۰- تا ۴۰۰- mA/cm² (اختلاف پتانسیل ۲٫۵ تا ۵٫۵ V) جریان اعمال شد. احیای هیدروژن در سطح الکترود سبب تولید هیدروژن اتمی روی سطح می‌شود که بخش اندکی از آن به داخل آلیاژ نفوذ می‌کند و بخش زیادی به صورت گاز از محلول خارج می‌شود [15]. نمونه مورد استفاده در این آزمون مکعب مستطیلی به ابعاد ۱۰×۱۰×۵٫۵ mm³ است که پس از برش و اعمال چسب، مطابق با شکل (۱ ـ الف) طوری مانت شدند که سطح ۱۰×۱۰ mm² در معرض محلول، در زمان و چگالی جریان‌های مختلف قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است سطح در معرض محلول، سطح محیطی لوله انتخاب شد که بیشتر در معرض نفوذ هیدروژن قرار دارد.

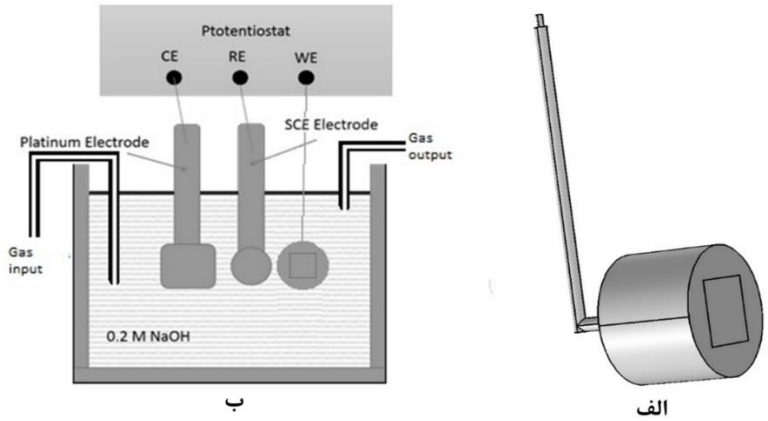
برای اندازه‌گیری غلظت هیدروژن‌های برگشت‌پذیر شارژشده، از آزمون اکسیداسیون آندی هیدروژن که توسط یان و ونگ پیشنهاد شده بود، استفاده شد [18]. برای انجام این آزمون الکترود پلاتینی به عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع، آلیاژهای خط لوله به عنوان الکترود کاری و محلول ۰٫۲ M NaOH (دکتر مجللی با خلوص ۹۸٪) به عنوان الکترولیت استفاده گردید (شکل ۱ ـ ب). ابتدا محلول NaOH توسط نیتروژن با خلوص ۹۷٪ به مدت ۲۰ دقیقه اکسیژن‌زدایی شد و دمش گاز در طول آزمون با فشار کمتر حفظ گردید. سپس الکترود کاری در پتانسیل ثابت ۱۶۵ mV_{SCE} قرار گرفت و جریان آندی ایجادشده، توسط دستگاه پتانسواستات ساخت شرکت AC Gill مدل ۲۷۳ ثبت شد. چگالی جریان اندازه‌گیری‌شده مجموع جریان حاصل از اکسیداسیون فلز، آب و هیدروژن است، لذا برای محاسبه چگالی جریان مربوط به اکسیداسیون هیدروژن، یک نمونه از هر آلیاژ بدون شارژ آماده‌سازی و تحت آزمون قرار گرفت. طبق رابطه (۱) انتگرال بین این جریان (I_{ref}) و جریان نمونه‌های شارژشده ($I_{ref}+I_H$) در طول زمان دشارژ (t_{dis}) به عنوان بار ناشی از اکسیداسیون هیدروژن (Q_H) در نظر گرفته شد.

$$Q_H = \int_0^{t_{dis}} [I_H(t) - I_{ref}(t)]dt \qquad (۱)$$

در نهایت میزان میانگین هیدروژن شارژشده با استفاده از رابطه (۲) (رابطه فارادی) محاسبه گردید.

$$C_H = \frac{Q_H}{zFv} \qquad (۲)$$

که در این رابطه F ثابت فارادی (۹۶۴۸۶ C/mol)، V حجم نمونه (۰٫۵۵ cm²) و z تعداد الکترون‌های واکنش (در اینجا ۱) است. برای اطمینان از صحت آزمایش اکسیداسیون آندی نمونه پس از دشارژ مجددا آماده‌سازی شد و مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۱ الف) شماتیک نمونه مورد استفاده در آزمون اکسیداسیون آندی هیدروژن و ب) شماتیک محفظه آزمون اکسیداسیون آندی هیدروژن

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

برای بررسی مقاومت در برابر خوردگی یکنواخت و شبیه‌سازی رفتار نوک و دیواره ترک بر اساس پیشنهاد پارکینز از آزمون پلاریزاسیون در دو نرخ روبش ۱ و ۱۰۰ mV/s در محدوده mV ±۱۰۰۰ نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد [19]. برای انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون از دستگاه پتانسیواستات ساخت شرکت AC Gill مدل ۲۷۳ و روش ۳ الکترودی استفاده شد که در آن، نمونه‌ها به عنوان الکترود کاری، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. سطح نمونه‌ها در تمامی آزمایش‌های cm^2 ۱ تعیین شد که پس از مانت، هر یک از آن‌ها با کاغذ سنباده تا شماره ۸۰۰ سنباده زده شد. سپس با استفاده از الکل و آب مقطر شسته شد و در محلول شبیه‌ساز زیر پوشش جداشده در محیط با pH نزدیک خنثی (NS4) مطابق جدول (۲)، به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد و تحت آزمون قرار گرفت. لازم به ذکر است برای شبیه‌سازی محیط‌های با pH نزدیک خنثی محلول‌های سنتزی مختلفی ایجاد شد که ترکیب این محلول‌ها بر اساس محیط اطراف تخریب‌ها تعیین شده است. این محلول‌ها NS1، NS2، NS3 و NS4 نامیده می‌شوند که برای شبیه‌سازی محلول زیر پوشش جداشده در محیط با pH نزدیک خنثی در محیط آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بازه ترکیبی این محلول‌ها شامل mg/L ۱۰۰۰–۴۸۰ بی‌کربنات سدیم، mg/L ۱۵۰–۴۰ پتاسیم کلرید، mg/L ۱ کلسیم کلرید و mg/L ۲۵۰–۹۰ منیزیم سولفات است. NS1 برای شبیه‌سازی شرایط ترک‌خوردگی شدید، NS2 برای شبیه‌سازی شرایط ترک‌خوردگی شدید با کربنات، NS3 برای شبیه‌سازی مقدار متوسط و مناطقی که با ترکیبی از ترک‌های ضعیف و قوی مواجه هستند توسعه یافته است. این در حالی است که NS4 به عنوان یک محیط شبیه‌ساز متداول برای شبیه‌سازی محیط با pH نزدیک خنثی در اکثر آزمایشگاه‌ها در آمده است [20,21]. کلیه مواد استفاده‌شده برای ساخت محلول NS4 از شرکت مرک با خلوص حداقل ۹۸٪ تهیه شدند. قبل از شروع هر تست الکترولیت به مدت ۱۵ دقیقه تحت دمش همزمان گاز نیتروژن قرار گرفت و در طول تست نیز این دمش گاز با فشار کمتر ادامه داشت.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی محلول NS4 [22]

NS4	$NaHCO_3$	$MgSO_4.7H_2O$	KCl	$CaCl_2.2H_2O$
ترکیبات (g/l)	۰٫۴۸۳	۰٫۱۳۱	۰٫۱۲۲	۰٫۱۸۱

کشش با نرخ کرنش آهسته

این آزمون مطابق با استاندارد NACE TM0198 در محیط NS4 (محلول شبیه‌ساز خاک در زیر پوشش جداشده) با ترکیب ذکرشده در جدول (۲) با استفاده از دستگاه SSRT مدل SB-5T-92 ساخت شرکت رویینگران صنعت انجام گرفت. ابعاد نمونه‌ها مطابق استاندارد TM0198 تهیه شد و آزمون با نرخ کرنش s^{-1} ۰٫۵×۱۰$^{-۶}$ انجام شد. لازم به توضیح است که هر یک از نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی (سنباده‌زنی تا شماره ۸۰۰ و تمیزکاری با الکل) در محلول NS4 غوطه‌ور شدند و سپس تست کشش با نرخ کرنش آهسته روی آن‌ها انجام پذیرفت. مطابق با استاندارد

TM0198، برای ارزیابی شکل‌پذیری نمونه‌ها، دو پارامتر تغییر طول نمونه و کاهش سطح مقطع (Reduction in Area) مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرد. تغییرات سطح مقطع برای نمونه ها، مطابق رابطه (۳) محاسبه می‌گردد:

$$RA(\%) = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 \quad (۳)$$

که منظور از RA درصد کاهش سطح مقطع، A_1 سطح اولیه سنجه و A_2 سطح نهایی سنجه بعد شکست به است. همچنین مطابق استاندارد، با استفاده از منحنی نیرو ـ تغییر طول، E_p طبق رابطه (۴) محاسبه می‌گردد:

$$Ep(\%) = \left\{\frac{E_F}{L_1} - \left[\frac{\sigma_F}{\sigma_{PL}}\right] \times \frac{E_{PL}}{L_1}\right\} \times 100 \quad (۴)$$

در این رابطه Ep، E_F، E_{PL} و L_1 به ترتیب درصد کرنش پلاستیک تا شکست، تغییر طول تا شکست (mm)، تغییر طول حد تناسب (mm) و طول اولیه (mm) است. همچنین منظور از σ_F و σ_{PL} به ترتیب مقدار تنش شکست و تنش حد تناسب است. با مقایسه پارامترهای مقایسه شکل‌پذیری ماده در محیط آزمایش با pH خنثی، درصد حساسیت SCC کرنش و سطح مقطع با استفاده از روابط (۵) و (۶) محاسبه می‌شود:

$$\psi_E(\%) = \left(1 - \frac{Ep_E}{Ep_A}\right) \times 100 \quad (۵)$$

$$\psi_R(\%) = \left(1 - \frac{RA_E}{RA_A}\right) \times 100 \quad (۶)$$

Ep_A و Ep_E به ترتیب کرنش پلاستیک شکست در محیط هوا و محلول و RA_A و RA_E به ترتیب کاهش سطح مقطع در هوا و محلول است. نسبت کرنش پلاستیکی شکست و ضریب کاهش سطح مقطع ((Reduction in area ratio (RAR)) نزدیک به مقدار ۱۰۰ به طور معمول نشان‌دهنده مقاومت زیاد به ترک‌برداری محیطی است و مقادیر زیاد درصد حساسیت SCC نشان‌دهنده مقاومت ضعیف آن‌ها به خوردگی تنشی است.

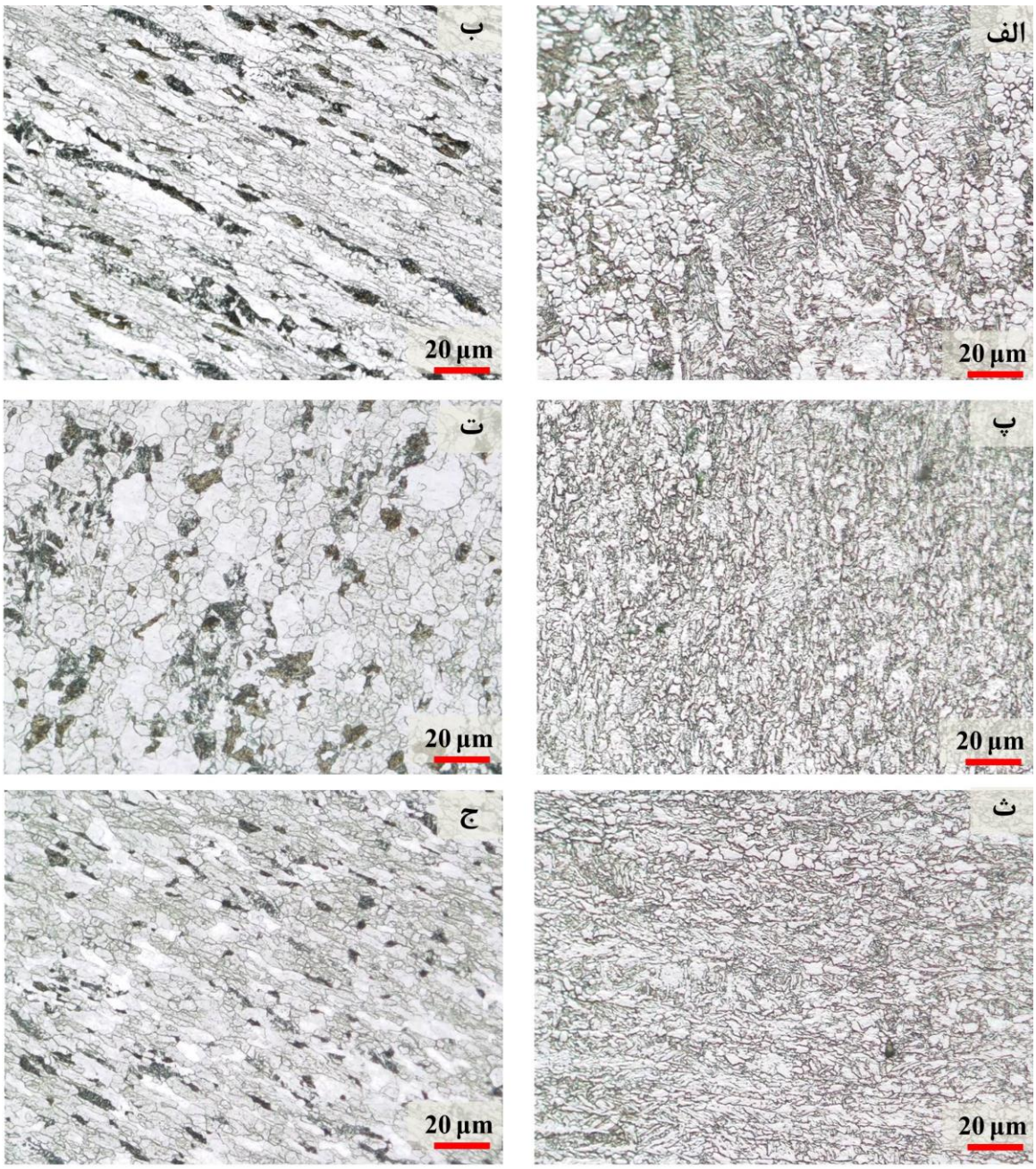
بحث و بررسی

در این بخش ابتدا مشخصه‌یابی ریزساختاری ماده توسط متالوگرافی تعیین شد. بعد از آن نمونه‌ها در شرایط مختلف، شارژ شدند و برای تعیین غلظت هیدروژن از آزمون اکسیداسیون آندی هیدروژن بهره گرفته شد. در ادامه برای بررسی رفتار خوردگی تنشی و تأثیر تردی هیدروژنی، نمونه‌ها تحت آزمون کشش با نرخ کرنش آهسته قرار گرفتند و سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از SEM شکست‌نگاری شد.

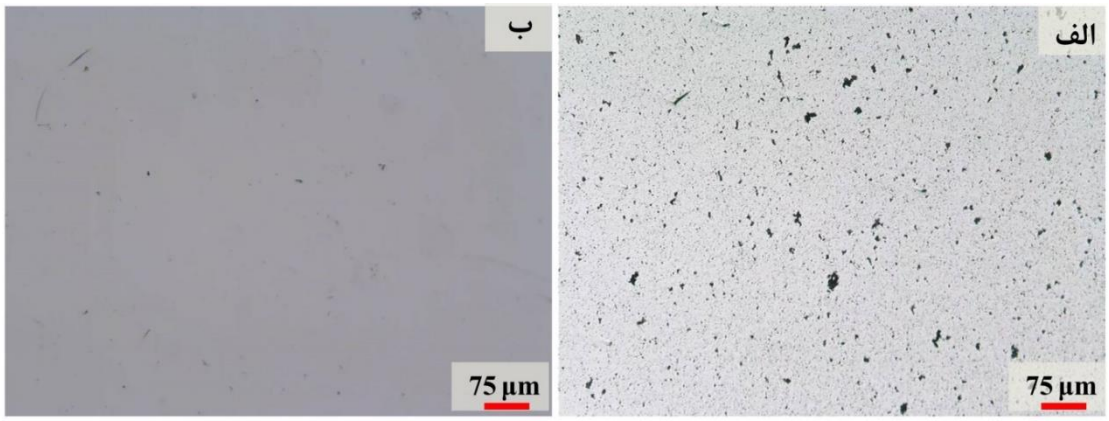
ریزساختار

شناسایی فازها و مورفولوژی ریزساختار در فولادها، اطلاعات ارزشمندی در خصوص تاریخچه عملیات حرارتی ـ مکانیکی و خواص نهایی محصول فراهم می‌آورد. در این راستا، تصاویر متالوگرافی آلیاژهای X70 و X80 در سه جهت، به منظور بررسی نوع فازهای تشکیل و اندازه دانه آن‌ها مقایسه شده است. تصاویر مربوط به ریزساختار آلیاژهای X70 و X80 به ترتیب در شکل (۲) در جهت‌های نورد (Rolling direction)، محیط لوله (Transverse direction) و شعاع (Normal direction) به نمایش درآمده است. شکل‌های (۲ ـ الف، پ و ث) نشان می‌دهد که آلیاژ X70 دارای فریت‌های پلی‌گونال کشیده‌شده در جهت نورد و ریزفازها، و احتمالا بینیت و مارتنزیت، است. همچنین به خاطر وجود ناخالصی‌های ریز، فریت سوزنی نیز در ریزساختار وجود دارد. تشکیل ریزفازها نشان‌دهنده سرعت سرمایش غیر تعادلی حین مشابه فرایند حرارتی ـ مکانیکی است. اندازه دانه ASTM فریت‌های پلی‌گونال کشیده‌شده، ۱۲ (μ ۹٫۱±۳۸٫۵m) است که انتظار یک ساختار چقرمه و مستحکم را در برابر تنش‌ها به وجود می‌آورد. علاوه بر اینکه ریزساختار فریت پلی‌گونال برخلاف بینایت مقاومت خوبی در برابر نفوذ هیدروژن دارد (نفوذ هیدروژن در بینایت ۲ برابر فریت پلی‌گونال است)، انتظار می‌رود مقدار غلظت هیدروژن باقی‌مانده در ساختار پلی‌گونال نیز مقدار پایینی باشد که باعث افزایش مقاومت به تردی هیدروژنی می‌شود [23,24]. شکل‌های (۲ ـ ب، ت و ج) مربوط به آلیاژ X80 است که ساختاری تقریبا مشابه آلیاژ X70 دارد، با این فرق که فازهای تعادلی فولاد X80 نشان‌دهنده این موضوع است که آلیاژ به روش حرارتی ـ مکانیکی با سرعت سرمایش تعادلی تولید شده‌اند. ساختار فولاد X80 دارای فازهای فریت پلی‌گونال، بینایت و مقادیری پرلیت و فریت سوزنی (Acicular ferrite) است. از آنجایی که عملیات ترمومکانیکی به صورت تعادلی انجام می‌شود، احتمال وجود فاز پرلیت در ساختار بیشتر است. عدد سختی این فولاد نیز تأییدکننده حضور فاز تعادلی و ریز پرلیت در ساختار است. مقدار فاز فریت بینایت این فولاد نسبت به فولاد X70

بیشتر است که باعث می‌شود انتظار داشت که در برابر تردی هیدروژنی مقاومت کمتری را از خود نشان دهد. چرا که فاز بینایت نفوذپذیری بهتری را برای هیدروژن محیا می‌کند که در کنار فاز پرلیت که توانایی جذب هیدروژن خوبی را دارد، شرایط را برای تردی هیدروژنی به وجود می‌آورد. علاوه بر این، یکنواختی کمتر ریزساختار این فولاد نسبت به فولاد X70 شرایط را برای حساسیت به خوردگی تنشی به وجود می‌آورد و انتظار می‌رود که نسبت به فولاد X70 در برابر شرایط خوردگی تنشی، ضعیف‌تر عمل کند. لازم به ذکر است اندازه دانه ASTM زمینه فولاد X80، ۱۰٫۵ (۷٫۲±۷۸٫۹m μ) است. لازم به ذکر است به دلیل اندازه دانه کمتر فولاد X70 نسبت به فولاد X80 که نتیجه آن مقدار بیشتر مسیرهای نفوذ است، انتظار تغییرات بیشتری در مقدار هیدروژن جذبی در چگالی جریان‌ها و زمان‌های بالاتر می‌رود.



شکل ۲ ریزساختار فولاد X70 در جهت: الف) محوری، پ) محیط لوله و ث) شعاعی/ ریزساختار فولاد X80 در جهت: ب) محوری، ت) محیط لوله و ج) شعاعی



شکل ۳ تصویر قبل از اچ نمونه: الف) X70 و ب) X80

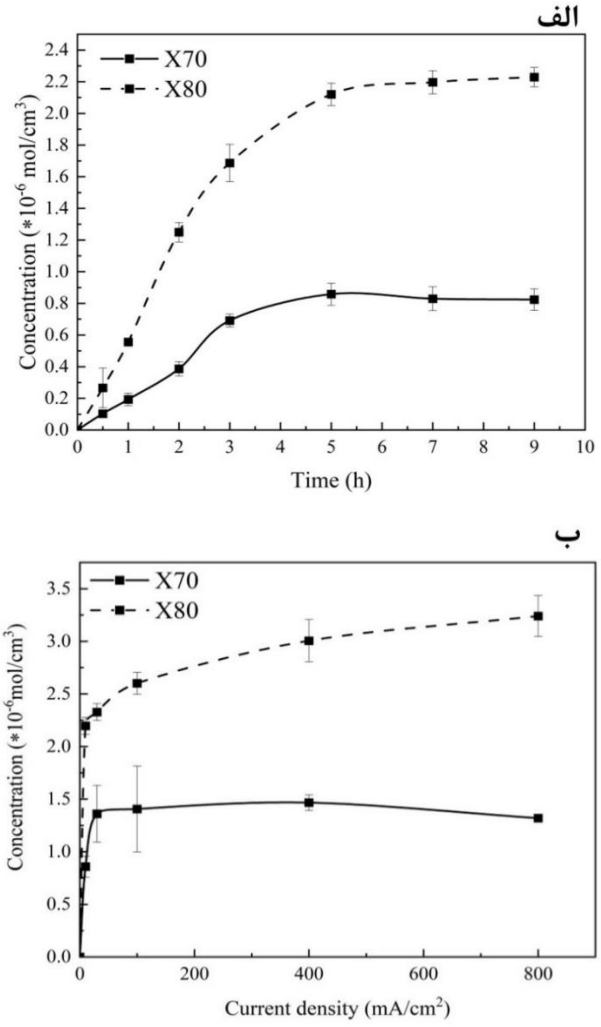
در شکل (۳) به مقایسه تصاویر قبل از اچ فولادها در جهت محیط لوله پرداخته شده است. مقدار بیشتر ناخالصی‌ها در تصویر مربوط به فولاد X70 نسبت به فولاد X80 کاملا مشهود است؛ به طوری که با آنالیز این تصاویر و بررسی آن‌ها با استفاده از استاندارد، مقدار عدد شدت آخال برای این فولاد ۱ گزارش می‌شود. این در حالی است که این پارامتر برای فولاد X80 به عدد ۰٫۵ هم نمی‌رسد. ناخالصی‌های موجود در فولاد X70، مکان‌های برگشت‌ناپذیر برای هیدروژن‌های نفوذی هستند و به عنوان سینک (Sink) عمل می‌کنند، به این معنا که هیدروژن نفوذکرده در این نقاط به دام می‌افتد و قادر به خروج نیست [25]. اما این نقاط به خاطر اینکه به عنوان مکان‌های شروع جوانه‌زنی ترک شناخته می‌شوند، باعث کاهش خواص استحکامی و مکانیکی آن می‌شوند و شرایط را برای کاهش مقاومت به خوردگی تنشی فراهم می‌کنند.

آزمون اکسیداسیون آندی هیدروژن

به منظور درک تأثیر ریزساختار بر حساسیت به تردی هیدروژنی، ارزیابی میزان نفوذ هیدروژن در زمان و چگالی جریان‌های مختلف و با استفاده از روش اکسیداسیون آندی انجام شد. در گام نخست، مقدار هیدروژن جذب‌شده در چگالی جریان ۱۰ mA/cm^2- برای زمان‌های گوناگون بررسی گردید تا زمان اشباع نمونه‌ها مشخص شود. در ادامه، با ثابت نگه داشتن این زمان، تأثیر افزایش چگالی جریان بر غلظت نهایی هیدروژن جذب‌شده در هر یک از آلیاژها مطالعه گردید. لازم به ذکر است که آزمون کم‌هزینه و تسریع‌شده اکسیداسیون آندی مورد استفاده، با اعمال چگالی جریان کنترل‌شده، شرایط شارژ کاتدی هیدروژن را ایجاد می‌کند که از نظر ترمودینامیکی مشابه شرایط واقعی نفوذ هیدروژن در خطوط لوله در تماس با محیط‌های ترش یا خنثی تحت حفاظت کاتدی است. هرچند سرعت نفوذ هیدروژن در شرایط تسریع‌شده بالاتر از شرایط واقعی است، اما مکانیزم اصلی تله‌اندازی هیدروژن در نقاط عیب (ناخالصی‌ها) یکسان است و رتبه‌بندی کیفی و مقایسه مواد از نظر حساسیت به خوردگی تنشی هیدروژنی معتبر است [26]. البته باید اذعان کرد سایر عوامل محیطی مثل فشار، عوامل زیستی، سایر منابع تولید هیدروژن و... در این روش دیده نشده است.

شکل (۴ ـ الف) مقدار هیدروژن شارژشده در نمونه‌های فولادی را در چگالی جریان ۱۰ mA/cm^2- برای زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. این منحنی بیان می‌کند که با گذشت زمان، در ابتدا میزان هیدروژن شارژشده با شیب زیادی افزایش و بعد از آن این شیب کاهش یافته و شرایط نسبتا پایا ایجاد شده است. می‌توان گفت در زمان‌های کوتاه مسیرهای نفوذ کاملا باز است و هیدروژن جذب سطحی می‌شود به راحتی وارد ماده می‌شود و نفوذ می‌کند. بنابراین با تکرار این فرایند، میزان هیدروژن جذب‌شده به طور فزاینده‌ای افزایش می‌یابد؛ اما با گذشت زمان، مکان‌های مرجح برای نفوذ در زیر سطح، انباشته از هیدروژن می‌شوند و به عنوان یک سد، مانع از داخل شدن هیدروژن‌های جذب‌شده سطحی می‌گردند. این شرایط حالت نسبتا پایایی را با گذشت زمان ایجاد می‌کند و هیدروژن برای گذر از این سد نیاز به افزایش اکتیویته سطحی در سطح آلیاژ دارد. این امر در ادامه با افزایش چگالی جریان فراهم شده است. همچنین نتایج نشان

می‌دهد که فولادهای با ریزساختار فریت – پرلیت حساسیت بیشتری به جذب هیدروژن نسبت به ریزساختارهای غیر تعادلی دارند که این امر می‌تواند به حضور مکان‌های بیشتر انحلال هیدروژن در ساختار غیر یکنواخت فریت – پرلیت مربوط باشد. لازم به ذکر است که در زمان‌های بیشتر از ۷ ساعت شرایط نسبتا پایداری در نمودار شکل (۴ ـ الف) ایجاد می‌شود که این مبنایی برای استفاده از زمان ۷ ساعت برای شارژ در چگالی جریان‌های بالاتر است.



شکل ۴ الف) میزان هیدروژن شارژشده اندازه‌گیری‌شده در چگالی جریان ۱۰ mA/cm² – در زمان‌های مختلف و ب) میزان هیدروژن شارژشده اندازه‌گیری‌شده در حالت اشباع برای چگالی جریان‌های کاتدی مختلف در محلول ۰٫۵ M H_2SO_4 برای نمونه‌های X70 و X80

با مشخص شدن زمان اشباع هیدروژن، در چگالی جریان‌های بیشتر از ۱۰ mA/cm² – مقدار هیدروژن جذب‌شده در حالت اشباع اندازه‌گیری شد که در شکل (۴ ـ ب) مقادیر آن نشان داده شده است. مقدار هیدروژن جذب‌شده در فولاد X80 از فولاد X70 بیشتر است که با توجه به ریزساختار غیر یکنواخت فولاد X80، این انتظار می‌رفت که مقدار هیدروژن جذب‌شده بیشتری داشته باشد. با این حال با توجه به نتایج سایر مراجع، انتظار غلظت‌های بیشتری از هیدروژن جذب‌شده در هر یک از فولادها می‌رفت که علت آن را می‌توان در تفاوت در چگالی جریان اعمالی، روش اندازه‌گیری هیدروژن و ریزساختار فولاد عنوان کرد [27,28]. با توجه به مقدار استحکام بالاتر فولاد X80 و مقدار جذب هیدروژن در ساختار، انتظار می‌رود این فولاد مقاومت کمتری را در برابر HIC و خسارات هیدروژنی مرتبط از خود نشان دهد. جدول (۳) مقادیر غلظت‌های هیدروژن شارژشده در چگالی جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد.

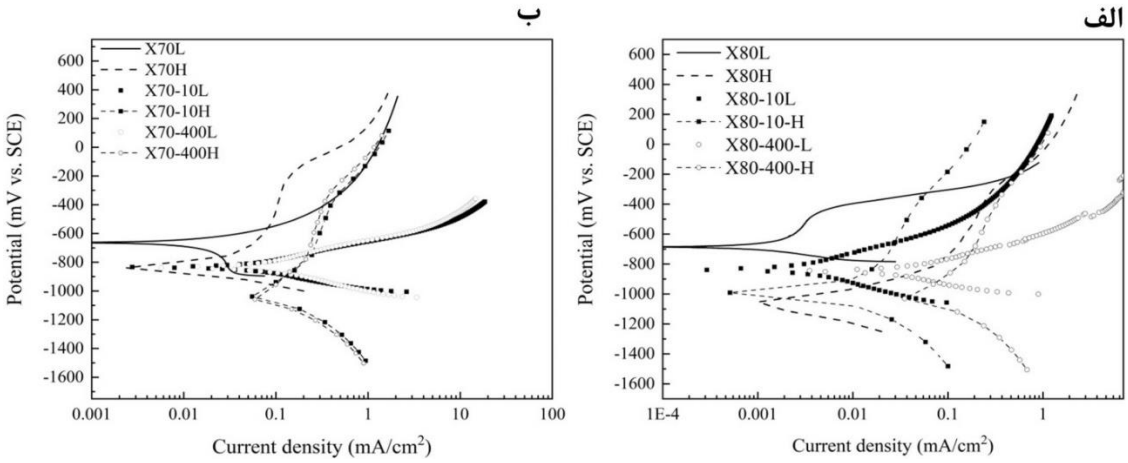
جدول ۳ میزان هیدروژن اندازه‌گیری‌شده در نمونه‌های X70 و X80 شارژشده

چگالی جریان شارژ (mA/cm²)	غلظت هیدروژن (mol/m³)	
	X70	X80
–۱۰	۰٫۸۶ ۰±٫۱	۲٫۲ ۰±٫۰۸
–۳۰	۱٫۳۶ ۰±٫۲۷	۲٫۳۳ ۰±٫۰۷
–۱۰۰	۱٫۴۱ ۰±٫۲۷	۲٫۶ ۰±٫۱
–۴۰۰	۱٫۴۷ ۰±٫۰۷	۳٫۰۱ ۰±٫۲
–۸۰۰	۱٫۳۱۹ ۰±٫۰۱	۳٫۲۴ ۰±٫۱۹

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دو نرخ روبش برای نمونه‌های X70 و X80 در محلول شبیه‌سازی NS4 در شکل (۵) ارائه شده است. همچنین مقادیر استخراج‌شده از منحنی پلاریزاسیون برای تمامی شرایط در جدول (۴) ارائه شده است. آزمون انجام‌شده در نرخ روبش بالا می‌تواند حالت غیر تعادلی داشته باشد و به نوعی بیانگر رفتار نوک ترک است؛ در حالی که آزمون انجام‌شده در نرخ روبش پایین می‌تواند بیانگر شرایط تعادلی باشد که نشان‌دهنده رفتار دیواره ترک است. همان طور که در منحنی‌ها مشاهده می‌شود رفتار نوک ترک در پتانسیل منفی‌تری نسبت به دیواره قرار دارد که این امر به نوعی تضمین‌کننده رشد ترک از لحاظ ترمودینامیکی است. البته این

موضوع قبلا توسط محققان دیگر نیز گزارش شده بود [29]. اما نکته قابل توجه این است که بر اساس نتایج ارائه‌شده در جدول (۴)، در نرخ روبش پایین، با شارژ هیدروژن شیب تافل آندی کاهش و چگالی جریان خوردگی افزایش پیدا کرده است. این موضوع در نتایج به دست آمده با نرخ روبش بالا نیز دیده می‌شود، که بیانگر رفتار آندی نوک ترک است و مفهوم آن این است که سرعت خوردگی نوک ترک مشابه دیواره ترک در حضور اتم‌های هیدروژن داخل ساختار افزایش می‌یابد، با این تفاوت که نوک ترک از لحاظ ترمودینامیکی تمایل بیشتری به تخریب دارد. اختلاف پتانسیل خوردگی بین رفتار پیش‌بینی‌شده برای نوک و دیواره ترک در نمونه، بیانگر مستعد شدن آلیاژ به بروز خوردگی تنشی از لحاظ ترمودینامیکی در این محیط بعد از شارژ هیدروژن باشد. در ضمن نمونه‌های حاوی هیدروژن دارای نرخ خوردگی نسبتا بالاترند و رفتار آندی فعال‌تری از خود نشان می‌دهند که این امر پیش از این توسط چنگ و همکاران [30] با انجام آزمون الکترود لرزان روبشی نشان داده شده بود. در حالت عمومی، نرخ خوردگی فولاد X70 نسبت به X80 بیشتر است که دلیل آن ساختار غیر تعادلی فولاد X70 است. همچنین مقادیر کمتر نیکل و مولیبدن موجود در فولاد X70 نسبت به فولاد X80 نیز دلیلی بر سرعت خوردگی بیشتر این آلیاژ است.



شکل ۵ نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد: الف) X70 و ب) X80 در چگالی جریان‌های متفاوت هیدروژن شارژشده

جدول ۴ نتایج استخراج‌شده از آزمون پلاریزاسیون با دو نرخ روبش ۱ و ۱۰۰ mV/s برای نمونه‌های X70 و X80

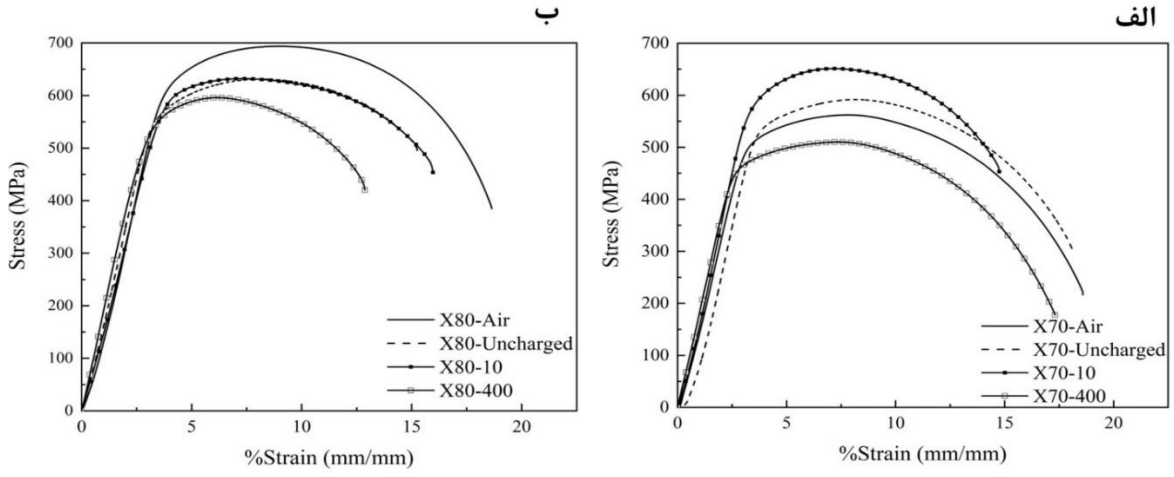
آلیاژ و کد نمونه	نرخ روبش (mV/s)	چگالی جریان شارژ (mA/cm^2)	چگالی جریان خوردگی (mA/cm^2)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)	شیب تافل (mV/decad)	
					آندی	کاتدی
X70L	۱	۰	۲E-۲	-۶۶۳	۵۵۲	۳۰۴
X70H	۱۰۰	۰	۲E-۲	-۸۳۸	۲۴۷	۱۰۰
X70-10L	۱	-۱۰	۸E-۲	-۸۳۴	۱۴۰	۱۲۳
X70-10H	۱۰۰	-۱۰	۱٫۲E-۱	-۱۰۳۵	۱۳۵	۱۰۸
X70-400L	۱	-۴۰۰	۸E-۲	-۸۳۵	۱۳۳	۱۱۸
X70-400H	۱۰۰	-۴۰۰	۱٫۱E-۱	-۱۰۵۸	۱۳۵	۱۳۵
X80L	۱	۰	۱E-۳	-۶۸۵	۶۴۲	۹۱
X80H	۱۰۰	۰	۲E-۳	-۹۷۲	۲۰۰	۱۱۰
X80-10L	۱	-۱۰	۴٫۵E-۳	-۸۳۵	۲۱۶	۱۵۱
X80-10H	۱۰۰	-۱۰	۴E-۳	-۹۹۱	۴۰۰	۲۴۰
X80-400L	۱	-۴۰۰	۴٫۷E-۲	-۸۴۶	۲۱۶	۱۲۹
X80-400H	۱۰۰	-۴۰۰	۸٫۶E-۲	-۱۰۳۰	۴۲۰	۲۰۰

آزمون کشش با نرخ کرنش آهسته (SSRT)

به منظور ارزیابی عملکرد مکانیکی فولادهای خط لوله در شرایط محیطی واقعی و پیش‌بینی رفتار آن‌ها در مواجه با تنش‌های واردشده و محیط خورنده، آزمون SSRT به عنوان یکی از معتبرترین روش‌های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون، رفتار کششی فولادهای X70 و X80 در دو محیط هوا و محلول شبیه‌ساز خاک و همچنین تحت تأثیر سطوح مختلف شارژ هیدروژن بررسی شده است. نمودارهای تنش ـ کرنش حاصل از آزمون SSRT در محلول NS4 در اشکال (۶ ـ الف) و (۶ ـ ب) نشان داده شده است. همچنین نتایج مستخرج از هر یک از نمودارها در جدول (۵) بیان شده است. اولین نتیجه حاصل از این تست، کاهش مقادیر استحکام کششی و استحکام تسلیم هر یک از فولادها در حالت سرعت کرنش پایین نسبت به سرعت کرنش بالا است، که می‌توان ادعا کرد دلیل آن کاهش تحرک و قفل شدن نابه‌جایی‌ها در حالت نرخ کرنش پایین است. در نتیجه مقدار استحکام تسلیم و نهایی کاهش پیدا می‌کند [31]. همچنین از لحاظ علمی، باید تغییر طول در حالت نرخ کرنش پایین نسبت به حالت معمول تست کشش باید افزایش پیدا کند، اما از آنجا که نحوه اندازه‌گیری تغییر طول دستگاه تست کشش با دستگاه SSRT متفاوت است و همچنین اندازه نمونه‌ها متفاوت است، این پارامتر قابل قیاس نیست.

به منظور بررسی تأثیر محیط خورنده بر بارهای مکانیکی اعمالی، از آزمون SSRT استفاده می‌شود. انتظار می‌رود که نمونه تحت بار، در محیط خوردنده خواص مکانیکی ضعیف‌تری را از خود نشان دهد. این موضوع در نمونه X80 کامل مشهود است و مقادیر استحکام کششی، تنش تسلیم، چرمگی و کرنش شکست کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. روشن است که دلیل این موضوع واکنش‌های خوردگی در ترک‌های تشکیل‌شده نسبت به نمونه بدون محلول است، که سرعت تخریب فلز را افزایش می‌دهد و تنش مورد نیاز را برای شکست نمونه کاهش می‌دهد. همچنین با مقایسه دو مقدار درصد کاهش سطح مقطع نمونه X80، می‌توان فهمید که شکست در داخل محلول شبیه‌سازی خاک، تردتر از نمونه بدون محیط خورنده است که دلیل آن در بالا ذکر شده است.

نمونه X70 رفتار متفاوتی را نسبت به فولاد X80 نشان می‌دهد. در حالی که انتظار می‌رفت تأثیر فاکتورهای خوردگی و مکانیکی در کنار هم باعث افزایش تخریب و کاهش خواص استحکامی فولاد شود، با اینکه مقدار کرنش کاهش یافته است، اما مقادیر استحکام کششی و تسلیم افزایش قابل توجهی از خود نشان داده است. دلیل این امر را شاید بتوان به نفوذ هیدروژن به ساختار ربط داد، به طوری که هیدروژن اندکی که طی انجام تست تشکیل می‌شود، به خاطر اعمال بار کششی، شرایط نفوذ در ساختار را پیدا کرده باشد. مقدار هیدروژن تا غلظت بحرانی باعث افزایش استحکام در فولاد می‌شود. این تحلیل با توجه به نمودار تنش ـ کرنش X70 تا حدی می‌تواند قابل قبول باشد، چرا که این فولاد در چگالی جریان شارژ $-۱۰\ mA/cm^2$ ، افزایش استحکام نشان می‌دهد. این شرایط برای فولاد X80 باعث افزایش جزئی استحکام شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت غلظت بحرانی هیدروژن در فولاد X70 که باعث افزایش استحکام می‌شود، بیشتر است. این تحلیل با توجه به اندازه دانه کمتر نمونه X70 می‌تواند قابل قبول باشد.



شکل ۶ منحنی های تنش ـ کرنش حاصل از تست SSRT برای نمونه: الف) X70 و ب) X80 در محلول NS4 در شرایط مختلف

جدول ۵ مقادیر استخراج‌شده از آزمون SSRT برای نمونه‌های X80 و X70 در شرایط مختلف

	چگالی جریان شارژ ($mA.cm^{-2}$)	تنش تسلیم σ_y (MPa)	استحکام کششی (MPa)	درصد کرنش (%)	چقرمگی (j/m^3*10^6)
X70	بدون محلول	۴۵۰	۵۶۲٫۲۸	۱۸٫۵۹	۸۲٫۶۶
	شارژنشده	۴۴۸	۵۹۱٫۹۵	۱۸٫۲۶	۸۴٫۶۴
	-۱۰	۵۱۷	۶۵۱٫۳۶	۱۴٫۷۶	۷۸٫۸۰
	-۴۰۰	۳۹۲	۵۱۰٫۲۵	۱۷٫۳	۷۰٫۳۶
X80	بدون محلول	۴۹۶	۶۹۴٫۰۴	۱۸٫۶۴	۱۰۵٫۳
	شارژنشده	۴۷۸	۶۳۱٫۳۶	۱۵٫۴۲	۸۰٫۹۲
	-۱۰	۵۱۳	۶۳۲٫۴۳	۱۶	۸۳٫۹۰
	-۴۰۰	۳۹۱	۵۹۶٫۲	۱۲٫۹	۶۳٫۲۴

چقرمگی نمونه‌های حاوی هیدروژن نسبت به نمونه بدون محلول کاهش یافته است که به خاطر حضور هیدروژن در ساختار و ترد شدن آن است. نمونه X80 که با چگالی جریان mA/cm^2 ۱۰- تحت شارژ قرار گرفت، دارای اندکی استحکام بیشتر نسبت به نمونه شارژنشده است. انتظار می‌رفت که این نمونه دارای استحکام بیشتری باشد، چرا که هیدروژن در مقادیر کمتر از یک مقدار بحرانی مانع از حرکت نابه‌جایی‌ها می‌شود که نتیجه آن افزایش استحکام فلز در کنار کاهش چقرمگی و انعطاف‌پذیری ماده است [32]. این موضوع نشان می‌دهد که چگالی شارژ بحرانی در مقداری کمتر از mA/cm^2 ۱۰- به دست می‌آید. در مقادیر بیشتر از مقدار بحرانی، از طریق تهیج تولید نابه‌جایی‌ها، کاهش نقطه تسلیم و افزایش تردی نمونه اتفاق می‌افتد که در چگالی جریان شارژ mA/cm^2 ۴۰۰- این اتفاق مشاهده می‌شود [33-36]. در نمونه X70 نیز افزایش در استحکام برای نمونه شارژشده در چگالی جریان mA/cm^2 ۱۰- اتفاق افتاده و در چگالی جریان شارژ بیشتر، دوباره کاهش در خواص مکانیکی ایجاد می‌شود که دلیل آن در بالا مطرح شده است.

مقادیر فاکتور حساسیت به خوردگی تنشی در جدول (۶) نشان داده شده است. درصد حساسیت برای کرنش نسبت به درصد حساسیت برای سطح مقطع کمتر است که این نتیجه در سایر منابع نیز اشاره شده است [37,38]. با این حال با مقایسه این مقادیر نتیجه گرفته می‌شود که فولاد X80 به خوردگی تنشی بیشتر حساس است و مقاومت کمتری در محیط‌های همراه با اعمال تنش از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر را می‌توان به استحکام بالاتر، مقدار هیدروژن جذب‌شده بیشتر، اندازه دانه بزرگ‌تر و مهم‌تر از همه ریزساختار غیر یکنواخت ربط داد که هر یک از موارد قبلا توضیح داده شده است. هرچند که ناخالصی فولاد X70 بیشتر است.

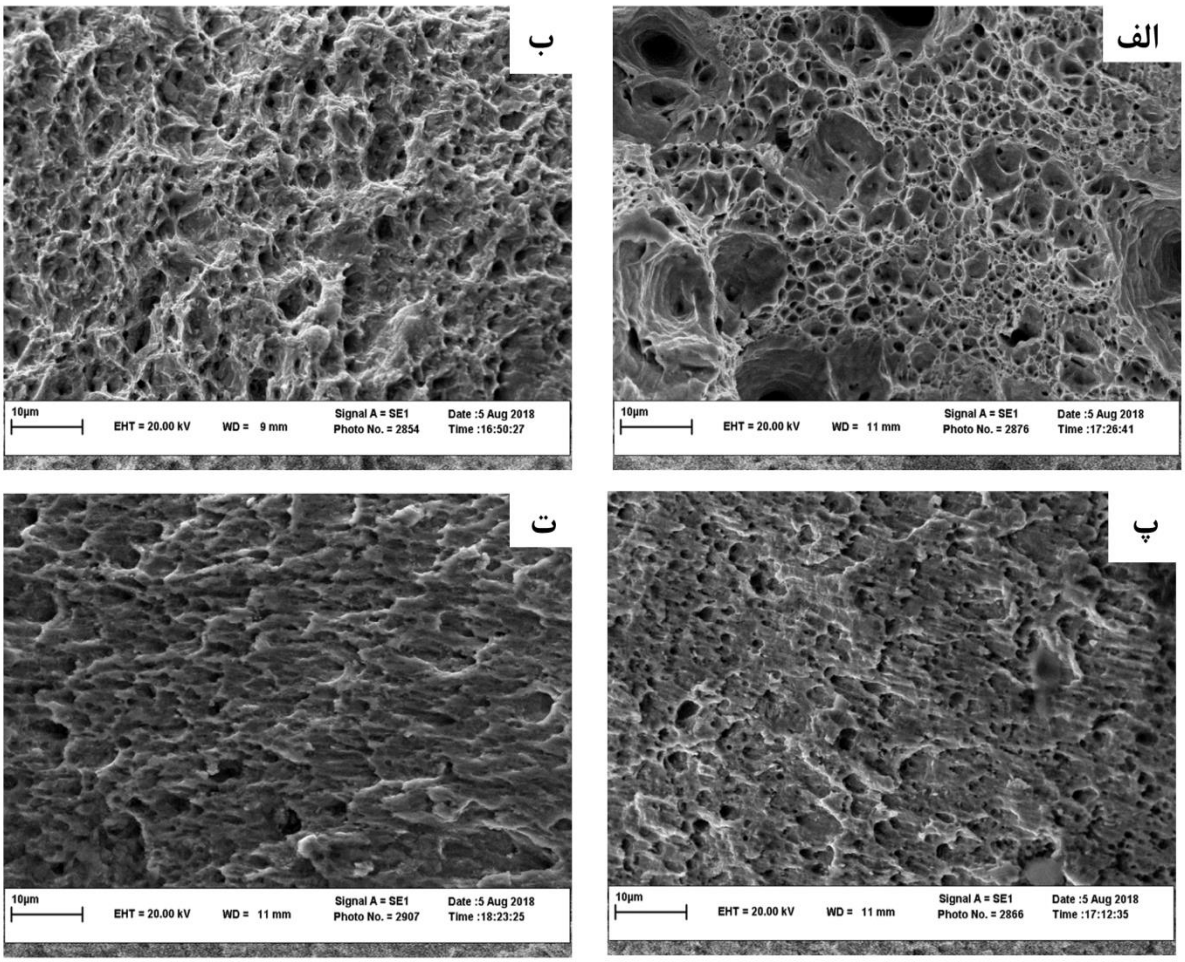
جدول ۶ مقادیر فاکتور حساسیت به خوردگی تنشی برای نمونه‌های X80 و X70 در چگالی جریان‌های شارژ مختلف

آلیاژ	چگالی جریان شارژ (mA/cm^2)	RA (%)	E_p (%)	درصد حساسیت SCC	
				Ψ_R	Ψ_E
X70	بدون محلول	۸۴٫۷۴	۱۷٫۵۴	-	-
	شارژنشده	۷۷٫۶۱	۱۶٫۴۶	۸٫۵	۶٫۱۵
	-۱۰	۵۷٫۱۵	۱۲٫۵۹	۳۲٫۵۶	۲۸٫۱۷
	-۴۰۰	۸۴٫۱۵	۱۶٫۴۵	۱	۶٫۲۴
X80	بدون محلول	۸۰٫۵	۱۶٫۳۱	-	-
	شارژنشده	۴۰٫۳	۱۲٫۹۳	۵۰	۲۰٫۶۷
	-۱۰	۴۸٫۶	۱۳٫۴۶	۳۹٫۶	۱۷٫۴۹
	-۴۰۰	۳۹٫۴	۱۱٫۱۲	۵۱٫۰۵	۳۱٫۷۹

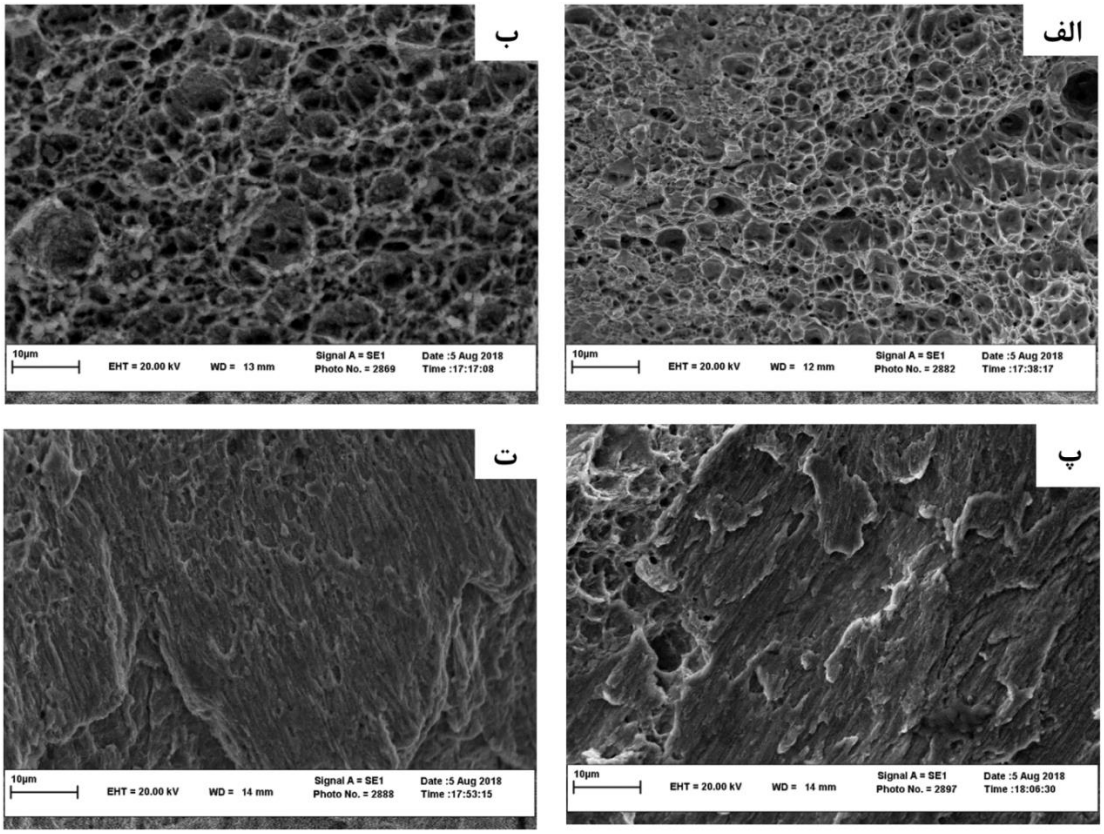
میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر سطح مقطع شکست نمونه X70 در شکل (۷) ارائه شده است. این تصویر نشان می‌دهد که نمونه تحت کشش در هوا (شکل ۷ ـ الف) دارای ساختاری نرم و حاوی دیمپل (Dimple) است که خبر از یک شکست نرم می‌دهد. البته حفراتی نیز در ساختار مشاهده می‌شود که ناشی از حضور ناخالصی‌های فلزی

در آلیاژ است. شکل (۷ ـ ب) مربوط به نمونه شارژ شده است که در آن دیمپل‌ها ریزتر شده‌اند. این امر نشان‌دهنده دخیل شدن سازوکار HELP (Hydrogen enhanced localized plasticity) در تخریب فلز است که باعث افزایش موضعی تغییر شکل می‌شود. به نظر می‌رسد که با توجه به سازوکار خوردگی تنشی در محیط با pH نزدیک به خنثی، هیدروژن در فلز جذب می‌شود و از طریق تسریع در تغییر شکل پلاستیک از میزان کرنش نهایی می‌کاهد. شکل (۷ ـ پ) نیز نشان‌دهنده همین دیمپل‌های ریز، اما حضور چشم‌گیر مناطق کلیواژی است. این تصویر مخلوطی از شکست کلیواژ و نرم را نشان می‌دهد که حاکی از دخیل بودن مکانیزم HEDE (Hydrogen enhanced decohesion) در شکست آلیاژ است؛ پیدایش مناطق کلیواژی نیز مؤید این مکانیزم است. کاهش عمق دیمپل‌ها به واسطه تردی در پژوهش انتظاری و همکاران [39] نیز دیده شده است. شکل (۷ ـ ت) نیز تصویری با شکست غالبا کلیواژ و مناطق اندک تغییر فرم پلاستیک را نشان می‌دهد. این تصویر می‌تواند نشان‌دهنده رخ دادن سازوکار HEDE به شکل غالب در شکست آلیاژ باشد. بنابراین می‌توان گفت به نظر می‌رسد با افزایش میزان هیدروژن شارژشده در فولاد X70 سازوکار رشد ترک از HELP به HEDE به طور غالب تغییر می‌کند. تصاویر شکل (۸) نیز روندی مشابه با X70 را نشان می‌دهد با این تفاوت که شکل (۸ ـ پ و ت) مناطق کلیواژی کاملا بر سطح شکست غالب شده‌اند و به سختی می‌توان مناطق دارای شکست نرم یافت و این مسئله نشان‌دهنده تردی شدید نمونه‌های X80 است که دلیل دیگری بر تمایل به خوردگی تنشی بیشتر برای این نمونه است.



شکل ۷ تصویر SEM سطح شکست فولاد X70 در آزمون SSRT: الف) در هوا، ب) بدون شارژ در محلول NS4، پ) شارژشده در چگالی جریان mA/cm^2 ۱۰- در محلول NS4 و ت) شارژشده در چگالی جریان mA/cm^2 ۴۰۰- در محلول NS4



شکل ۸ تصویر SEM سطح شکست فولاد X80 در آزمون SSRT: الف) در هوا، ب) بدون شارژ در محلول NS4، پ) شارژشده در چگالی جریان mA/cm^2 ۱۰- در محلول NS4 و ت) شارژشده در چگالی جریان mA/cm^2 ۴۰۰- در محلول NS4

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، حساسیت به خوردگی تنشی با اثر همزمان تردی هیدروژنی فولادهای X70 و X80 بررسی شد. نتایج نشان داد فولاد X70 با ریزساختار یکنواخت‌تر شامل فریت پلی‌گونال ریزدانه در مقایسه با X80 با ساختار غیر یکنواخت فریت ـ پرلیت ـ بینایت و دانه‌های درشت‌تر، هیدروژن کمتری جذب می‌کند (۱٫۴۷ mol/m^3 در مقابل ۳٫۰۱ mol/m^3 در چگالی جریان mA/cm^2 ۴۰۰-). همچنین شاخص حساسیت به خوردگی تنشی بر اساس کاهش سطح مقطع برای X70 تنها ۱٪ محاسبه شد، در حالی که این مقدار برای X80 به ۵۱٫۵٪ رسید. بررسی‌های شکست‌نگاری نیز نشان داد با افزایش هیدروژن، سازوکار شکست از HELP به HEDE تغییر می‌کند و این تغییر در X80 با غالب شدن سطوح کلیواژ همراه است که نمونه‌ای از شکست ترد است. بر اساس یافته‌ها، فولاد X70 با ریزساختار ریزدانه و یکنواخت‌تر و قابلیت جذب هیدروژن کمتر، گزینه مناسب‌تری برای کاربرد در محیط‌های خورنده با امکان ایجاد خسارات هیدروژنی محسوب می‌شود.

تقدر و تشکر

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد به دلیل حمایت از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با کد ۴۲۱۳۲/۳ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] C. Carrolli, *Pipeline*. Melange Books, LLC, 2012.

[2] V. N. Onyechi, "Pipeline integrity and risk prevention: Real-time monitoring, structural health analytics, and failure mitigation in harsh operating environments," *Magna Scientia Advanced Research and Reviews,* vol. 3, no. 2, pp. 139-151, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.30574/msarr.2021.3.2.0093

[3] D. Mélot, G. Paugam, and M. Roche, "Disbondments of pipeline coatings and their effects on corrosion risks," *J. Prot. Coat. Linings,* vol. 1, pp. 18-31, 2009. [Online]. Available: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137797364

[4] F. Akvan, J. Neshati, and J. Mofidi, "An Electrochemical Measurement for Evaluating the Cathodic Disbondment of Buried Pipeline Coatings under Cathodic Protection," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE),* vol. 34, no. 2, pp. 83-91, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.30492/ijcce.2015.14100

[5] Y. F. Cheng, *Stress Corrosion Cracking of Pipelines*, 1st ed. Wiley, 2013.

[6] Z. Shirband, "Understanding the Effects of Hydrogen, Hydrostatic testing and Mill-scale on SCC of Pipelines in Near-Neutral pH Environment," University of Alberta, Canada, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.7939/R38G8FT86

[7] A. Reda, M. A. Shahin, and P. Montague, "Review of material selection for corrosion-resistant alloy pipelines," *Engineered Science*, vol. 33, p. 1373, 2025. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.30919/es1373

[8] P. Sofronis and I. M. Robertson, "Viable Mechanism of Hydrogen Embrittlement A Review in Hydrogen in Matter," presented at the Second International Symposium on Hydrogen in Matter, Uppsala, Sweden, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.2213060

[9] X. Feaugas and D. Delafosse, "Hydrogen and crystal defects interactions: Effects on plasticity and fracture," in *Mechanics-Microstructure-Corrosion Coupling*: Elsevier, pp. 199-222, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50009-0

[10] H. Asahi and e. al., "Role of Microstructures on Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels in Carbonate-Bicarbonate Solution," *Corrosion,* vol. 55, pp. 8014-8021, 1999. [Online]. Available: https://doi.org/10.5006/1.3284018

[11] T. Kushida and e. al., "Effects of metallurgical factors and test conditions on near neutral pH SCC of Pipeline Steels," presented at the Corrosion 2001, Houston, USA, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.5006/C2001-01213

[12] J. Hirth, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel," *Metallurgical Transactions A,* vol. 11, no. 6, pp. 861-890, 1980. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/BF02654700

[13] P. Cavaliere, "Hydrogen Embrittlement: Damage Mechanisms," in *Hydrogen Embrittlement in Metals and Alloys*: Springer, pp. 335-408, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-031-83681-7_4

[14] Z. Liu, X. Li, and Y. Cheng, "Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization," *Corrosion Science,* vol. 55, pp. 54-60, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.002

[15] R. Wang, "Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel," *Corrosion Science,* vol. 51, no.

12, pp. 2803-2810, 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.013

[16] J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage, "Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 24, pp. 7630-7641, 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.020

[17] S. Abubakar, S. Mori, and J. Sumner, "A Review of Factors Affecting SCC Initiation and Propagation in Pipeline Carbon Steels," *Metals*, vol. 48, no. 8: 1397, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/met12081397

[18] M. Yan and Y. Weng, "Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging," *Corrosion science*, vol. 48, no. 2, pp. 432-444, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.011

[19] B. Y. Fang, A. Atrens, J. Q. Wang, E. H. Han, Z. Y. Zhu, and W. Ke, "Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in "low" and "high" pH solutions," (in English), *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 1, pp. 127-132, 2003/01/01 2003. [Online]. Available: https://doi.org/10.1023/A:1021126202539

[20] B. Harle and J. Beavers, "Low-pH stress corrosion crack propagation in API X-65 line pipe steel," *Corrosion*, vol. 49, no. 10, pp. 861-863, 1993. [Online]. Available: https://doi.org/10.5006/1.3316011

[21] G. Gabetta, "Transgranular stress corrosion cracking of low-alloy steels in diluted solutions," *Corrosion*, vol. 53, no. 7, pp. 516-524, 1997. [Online]. Available: https://doi.org/10.5006/1.3290283

[22] A. A. Nking'wa and K. Gao, "Study on Stress Corrosion Cracking of X100 Pipeline Steel in NS4 Solution," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 24, no. 4, pp. 1934-1944, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11668-024-01976-w

[23] D. Hejazi *et al.*, "Role of microstructure in susceptibility to hydrogen embrittlement of X70 microalloyed steel," in *Materials Science Forum*, vol. 783, pp. 961-966, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.961

[24] J. Li, X. Gao, L. Du, and Z. Liu, "Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, no. 12, pp. 1504-1512, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.09.013

[25] W. Li, X. Zhu, J. Yao, X. Jin, and X. Ding, "Hydrogen traps and hydrogen induced cracking in 20CrMo steel," *ISIJ International*, vol. 57, no. 1, pp. 170-175, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-281

[26] M. Albani, "New electrochemical method for assessing hydrogen embrittlement in pipeline steels," 2024. [Online]. Available: https://hdl.handle.net/10589/243623

[27] H. Noori, "The Role of Hydrogen Absorption on Mechanical Behavior of X65 and X70 Pipeline Alloy Steel," presented at the 2nd International Conference and the 7th Joint Conference of the Iranian Society of Metallurgical Engineering and the Iranian Foundry Scientific Society, Semnan, Iran, 2013. [Online]. Available: https://civilica.com/doc/223989

[28] T. A. Jack, F. Fazeli, and J. Szpunar, "Thermal desorption analysis of hydrogen uptake in pipeline steels after gaseous and electrochemical charging," *Journal of Materials Science*, vol. 60, no. 5, pp. 2580-2606, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10853-024-10571-1

[29] R. N. Parkins, W. K. B. Jr., and B. S. Delanty, "Transgranular Stress Corrosion Cracking of High-Pressure Pipelines in Contact with Solutions of Near Neutral pH," *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 394-408, 1994. [Online]. Available: https://doi.org/10.5006/1.3294348

[30] X. Tang and Y. Cheng, "Quantitative characterization by micro-electrochemical measurements of the synergism of hydrogen, stress and dissolution on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 9, pp. 2927-2933, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.032

[31] D. Liu, D. Yang, Y. Hou, Y. Li, G. Wang, and H. Yi, "Strain rate effects on mechanical properties, microstructural evolution, and deformation mechanisms of high manganese steels," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 237, pp. 219-255, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmst.2025.03.026

[32] M. S. Hasan, M. F. Kapci, B. Bal, M. Koyama, H. Bayat, and W. Xu, "An atomistic study on the HELP mechanism of hydrogen embrittlement in pure metal Fe," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 57, pp. 60-68, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.274

[33] R. N. Parkins, "Mechanistic Aspects of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ferritic Steels," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 2, pp. 363-374, 1996. [Online]. Available: https://doi.org/10.5006/C1995-95183

[34] P. Sofronis, Y. Liang, and N. Aravas, "Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys," *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 20, no. 6, pp. 857-872, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/S0997-7538(01)01179-2

[35] Z. Y. Liu, X. G. Li, and Y. F. Cheng, "Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization," *Corrosion Science*, vol. 55, no. 0, pp. 54-60, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.002

[36] S. X. Mao and M. Li, "Mechanics and thermodynamics on the stress and hydrogen interaction in crack tip stress corrosion: experiment and theory," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 46, no. 6, pp. 1125-1137, 1998. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00054-9

[37] X. Li, Y. Ran, Z. Yu, and T. Mao, "Study on Sulfide Stress Corrosion Cracking Susceptibility of 20# Steel Weld Joints in H_2S-Rich Environments," *Molecules*, vol. 30, no. 23, p. 4499, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/molecules30234499

[38] W. Qi, Y. Zhao, T. Zhang, and F. Wang, "Effect of acidizing process on the stress corrosion cracking of HP-13Cr stainless steel in the ultra-depth well environment," *Frontiers in Materials*, vol. 8, p. 732931, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.3389/fmats.2021.732931

[39] E. Entezari, J. L. Velázquez González, D. Rivas López, M. A. Beltrán Zúñiga, T. A. Jack, and J. Szpunar, "Experimental study on hydrogen embrittlement behavior of X80 and X70 pipeline steels evaluated by hydrogen permeation and slow strain rate tensile tests," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 24, no. 6, pp. 2900-2911, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11668-024-02042-1

Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 2. 2026. (137- 156)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Investigation of Safranal Interaction with Influenza Neuraminidase Using Molecular Dynamics Simulation

Research Article

Maryam Bendokht [1], Sepideh Amjad-Iranagh [2]

10.22067/jmme.2026.97530.1236

Abstract

Acute respiratory diseases, including influenza, remain major global health challenges due to the increasing resistance to antiviral drugs. In this study, to investigate the interaction behavior of herbal compounds, the interactions of two saffron-derived bioactive compounds, Picrocrocin and Safranal, with influenza neuraminidase were examined using molecular dynamics simulations. All simulations were performed under physiological conditions. SASA, RDF, RMSD, gyration radius and electrostatic potentioal were done. The results of RMSD analysis indicated that picrocrocin induced pronounced structural changes in the protein. RDF analysis demonstrated that safranal remained closer to the neuraminidase surface (approximately 0.8 nm), in comparison to picrocrocin. In addition, SASA analysis showed an increased surface hydrophilicity of the protein in the presence of safranal. These findings provide molecular-level insight into the interactions of saffron-derived bioactive compounds with viral proteins. The results showed that these bioactive compounds can be effective in interacting with influenza virus and they can be used as influenza virus neuraminidase inhibitor.

Keywords: Molecular Dynamics Simulation, Herbal Compounds, Protein-Ligand Interaction, Influenza Neuraminidase, Influenza Virus

1- Introduction

Influenza A virus is still considered one of the important viral infections worldwide, mainly because of its continuous genetic changes and the emergence of resistance against common antiviral drugs [1]. Although vaccination and antiviral medications have reduced the severity of influenza infection, the effectiveness of these approaches can be limited by viral mutations, drug resistance, and the need for regular updates in treatment strategies [2]. Among the viral proteins involved in influenza infection, neuraminidase plays a key role in the release and spread of newly formed virus particles from infected host cells. For this reason, neuraminidase has long been regarded as an important target for antiviral drug development [3].

In recent years, natural compounds have received increasing attention as possible alternatives or agents in antiviral studies. These compounds are often considered valuable because of their biological activity, structural diversity, and relatively lower toxicity compared with many synthetic drugs [4,5]. Saffron (Crocus sativus L.) is one of the well-known medicinal plants that contains several bioactive compounds, including crocin, crocetin, picrocrocin, and safranal [6,7]. Previous studies have reported different biological effects for saffron-derived compounds, such as antioxidant, anti-inflammatory, immunomodulatory, and antiviral activities. However, the molecular details of their interaction with viral proteins still need further investigation [8].

In this study, the interaction of two major saffron bioactive compounds, picrocrocin and safranal, with influenza neuraminidase was investigated using molecular dynamics simulation. The aim was to evaluate how these compounds affect the structural behavior and stability of the protein at the molecular level.

2- Materials and Methods

In this study, molecular dynamics simulations were used to investigate the interaction of saffron-derived bioactive compounds with influenza neuraminidase. Three separate systems were prepared for comparison: neuraminidase in water as the reference system, neuraminidase in the presence of picrocrocin, and neuraminidase in the presence of safranal. These systems are shown in Fig. 1. All simulations were performed using the GROMACS software package under physiological conditions. The GROMOS96 54a7 force field was applied, and the systems were solvated using the SPC water model.

* Manuscript received January 25, 2026, Revised February 23, 2026, Accepted May 23, 2026.

[1] M.Sc. Student. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

[2] Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran. Iran.

Email: amjad_i_s@aut.ac.ir

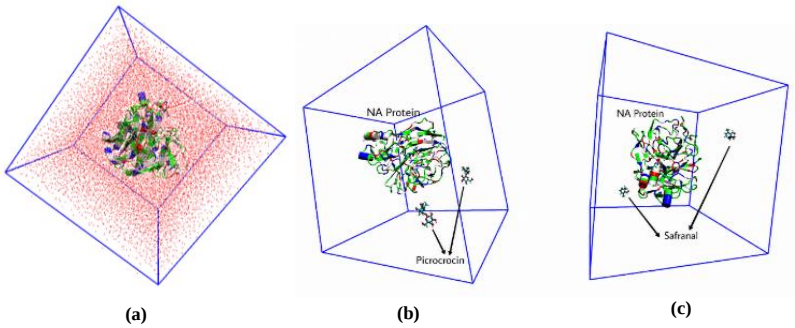


Fig 1. Simulation boxes containing (a) neuraminidase in water, (b) neuraminidase in the presence of picrocrocin, and (c) neuraminidase in the presence of safranal.

The simulation temperature was set to 310 K to represent physiological temperature. After energy minimization using the steepest descent algorithm, the systems were equilibrated under NVT and NPT ensembles. Finally, production molecular dynamics simulations were carried out for 50 ns.

3- **Results and Discussion**

To evaluate the behavior of the systems, several analyses were performed, including root-mean-square deviation (RMSD), root-mean-square fluctuation (RMSF), radial distribution function (RDF), solvent-accessible surface area (SASA), radius of gyration, electrostatic interaction energy, and hydrogen bonding. Together, these analyses were used to examine the structural changes of neuraminidase and its interaction with the saffron-derived compounds.

A. RMSD

The RMSD results, shown in Fig. 2(a), indicated that both picrocrocin and safranal affected the structural behavior of neuraminidase compared with the reference protein system. However, the changes caused by picrocrocin were more noticeable, suggesting that this compound had a stronger effect on the conformational behavior of the protein. This observation was also supported by the RMSF results, where the fluctuations of some protein regions in the presence of picrocrocin were different from those of the reference system. These findings indicate that picrocrocin can influence the local flexibility of neuraminidase more effectively than safranal.

B. RDF

The RDF analysis was used to examine the distribution of the compounds around the protein. According to the results, safranal was found at a slightly shorter distance from the protein surface, with the highest distribution observed at around 0.8 nm. Picrocrocin showed its maximum distribution at approximately 0.9 nm. This means that safranal remained closer to the protein surface during the simulation.

C. Radius of Gyration

The radius of gyration results, presented in Fig. 2(b), showed that picrocrocin caused more stable changes in the compactness of the protein structure. In the presence of picrocrocin, neuraminidase showed a more noticeable structural compaction compared with the reference system and the safranal-containing system. This behavior suggests that picrocrocin has a greater influence on the overall folding and structural arrangement of the protein.

D. SASA

The SASA analysis, shown in Fig. 2(c), indicated that safranal increased the solvent-accessible surface area of the protein, suggesting an increase in the hydrophilic character of the protein surface. In contrast, picrocrocin did not cause a remarkable change in the solvent-accessible surface area compared with the reference system. This difference can be related to the different chemical structures and interaction patterns of these two saffron compounds.

E. Electrostatic Interaction

Figure axis Electrostatic interaction analysis, presented in Fig. 2(d), revealed that the interaction between picrocrocin and neuraminidase was stronger than that of safranal. The deeper potential well observed for the picrocrocin-containing system, with an interaction energy of about −320.8 kJ/mol, indicates a stronger electrostatic interaction between this compound and the protein. Hydrogen bond analysis also supported this result. Picrocrocin formed a higher number of hydrogen bonds with neuraminidase compared with safranal. This can be explained by the chemical structure of picrocrocin, which contains more hydrogen bond donor and acceptor groups. These groups can help picrocrocin establish more stable interactions with the protein.

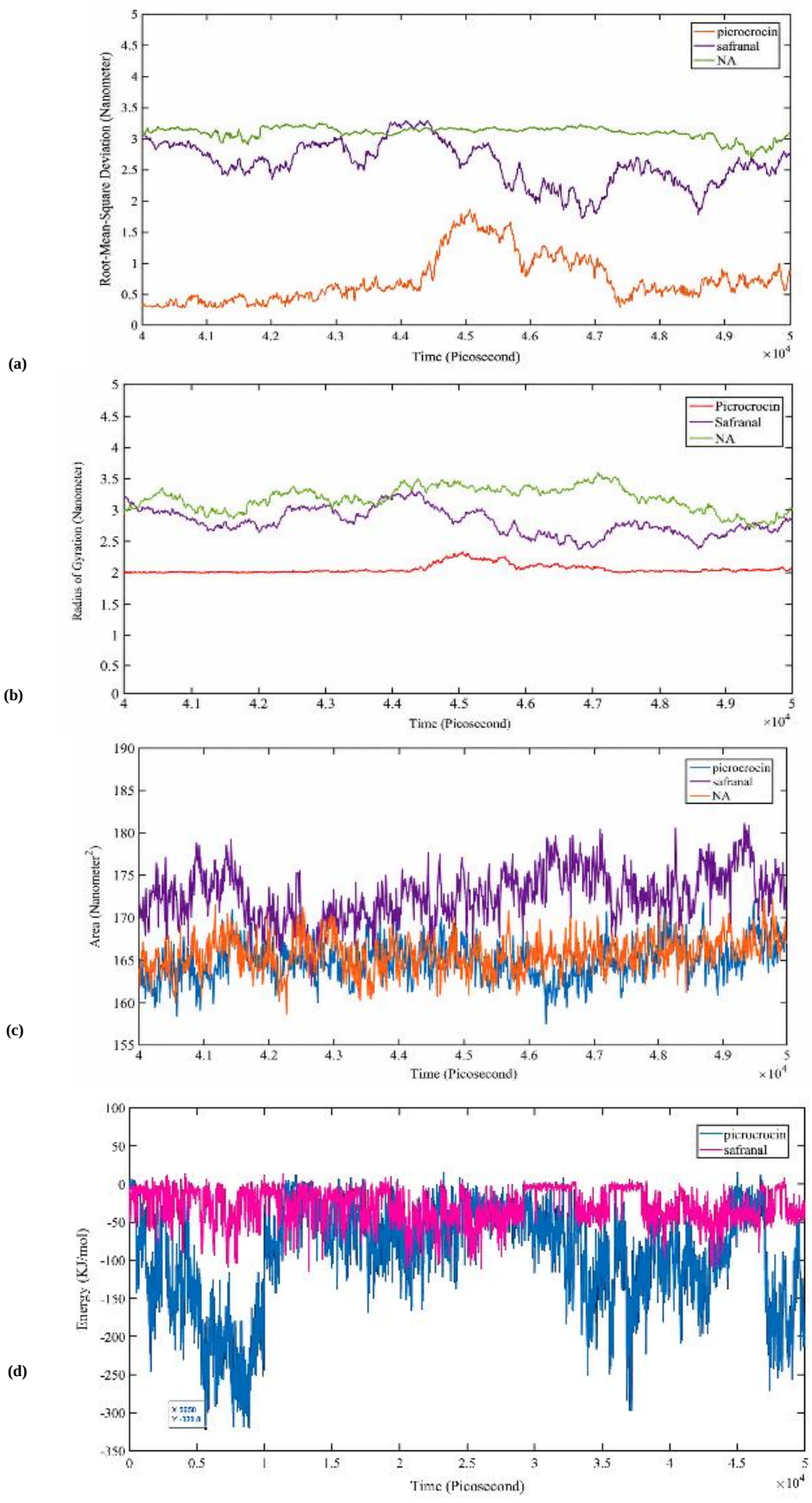


Fig 2. The (a) RMSD, (b) radius of gyration, (c) SASA, and (d) Electrostatic interaction energy analyses of examined systems.

4- Conclusion

The molecular-level interactions of two major saffron bioactive compounds, picrocrocin and safranal, with influenza neuraminidase were examined using molecular dynamics simulation. The results of this study show that both picrocrocin and safranal can interact with influenza neuraminidase and may affect its structural behavior. However, picrocrocin showed a stronger and more stable interaction with the protein based on RMSD, RMSF, radius of gyration, electrostatic interaction energy, and hydrogen bond analyses. Safranal, on the other hand, remained closer to the protein surface and increased the hydrophilicity of the protein surface, as indicated by RDF and SASA results. These findings provide useful molecular-level insight into the possible interaction of saffron-derived compounds with influenza neuraminidase. The results suggest that saffron bioactive compounds, especially picrocrocin, may have potential as natural antiviral candidates targeting neuraminidase. However, further computational and experimental studies, such as molecular docking, binding free energy calculations, and biological assays, are needed to confirm their inhibitory activity and evaluate their practical application in antiviral drug development.

5- Reference

[1] J. F. Mann, J. S. Tregoning, Y. Aldon, R. J. Shattock, and P. F. McKay, "CD71 targeting boosts immunogenicity of sublingually delivered influenza haemagglutinin antigen and protects against viral challenge in mice," *Journal of Controlled Release*, vol. 232, pp. 75-82, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.04.022

[2] V. L. Herrmann, C. Hartmayer, O. Planz, and M. Groettrup, "Cytotoxic T cell vaccination with PLGA microspheres interferes with influenza A virus replication in the lung and suppresses the infectious disease," *Journal of Controlled Release*, vol. 216, pp. 121-131, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.08.019

[3] X. Zhao, R. Li, Y. Zhou, M. Xiao, C. Ma, Z. Yang, S. Zeng, Q. Du, C. Yang, and H. Jiang, "Discovery of highly potent pinanamine-based inhibitors against amantadine-and oseltamivir-resistant influenza A viruses," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 61, no. 12, pp. 5187-5198, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b00042

[4] W. F. Lai, and A. L. Rogach, "Hydrogel-Based Materials for Delivery of Herbal Medicines," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 13, pp. 11309-11320, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.6b16120

[5] S. Parham, A. Z. Kharazi, H. R. Bakhsheshi-Rad, H. Nur, A. F. Ismail, S. Sharif, S. RamaKrishna, and F. Berto, "Antioxidant, Antimicrobial and Antiviral Properties of Herbal Materials," *Antioxidants*, vol. 9, no. 12, p. 1309, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/antiox9121309

[6] G. Marrone, S. Urciuoli, M. Di Lauro, K. Cornali, G. Montalto, C. Masci, G. Vanni, M. Tesauro, P. Vignolini, and A. Noce, "Saffron (Crocus sativus L.) and Its By-Products: Healthy Effects in Internal Medicine," *Nutrients*, vol. 16, no. 14, p. 2319, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/nu16142319

[7] M. Lautenschläger, J. Sendker, S. Hüwel, H. Galla, S. Brandt, M. Düfer, K. Riehemann, and A. Hensel, "Intestinal formation of trans-crocetin from saffron extract (Crocus sativus L.) and in vitro permeation through intestinal and blood brain barrier," *Phytomedicine*, vol. 22, no. 1, pp. 36-44, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.phymed.2014.10.009

[8] A. Rahaman, A. Kumari, M. A. Farooq, X.-A. Zeng, S. Hassan, I. Khalifa, R. M. Aadil, M. F. Jahangir Chughtai, A. Khaliq, and N. Ahmad, "Novel extraction techniques: an effective way to retrieve the bioactive compounds from saffron (Crocus Sativus)," *Food Reviews International*, vol. 39, no. 5, pp. 2655-2683, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1967377

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۳، ۱۴۰۵. (۱۵۶-۱۳۷)

مهندسی متالورژی و مواد

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

انجمن آهن و فولاد ایران

بررسی برهم‌کنش مواد مؤثر عصاره زعفران با پروتئین نورآمینیداز ویروس آنفولانزا با رویکرد شبیه‌سازی دینامیک مولکولی*

مقاله پژوهشی

مریم بندخت[۱] سپیده امجد ایرانق[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2026.97530.1236

چکیده *بیماری‌های حاد تنفسی از جمله آنفولانزا، به دلیل افزایش مقاومت به داروهای ضد ویروس، همچنان یکی از چالش‌های مهم سلامت جهانی به شمار می‌روند. در این پژوهش، به منظور بررسی رفتار ترکیبات گیاهی، برهم‌کنش دو ترکیب زیست‌فعال زعفران شامل پیکروکروسین و سافرانال با پروتئین نورآمینیداز ویروس آنفولانزا با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطالعه شد. شبیه‌سازی‌ها در شرایط فیزیولوژیکی انجام شد. آنالیزهای RMSD، RDF، SASA، شعاع ژیراسیون و پتانسیل الکترواستاتیک انجام گردید. نتایج آنالیز RMSD نشان داد که پیکروکروسین تغییرات ساختاری در پروتئین ایجاد می‌کند. آنالیز RDF نشان داد که سافرانال در فواصل نزدیک‌تری نسبت به پیکروکروسین در اطراف پروتئین دیده می‌شود (در شعاع ۰٫۸ نانومتری). همچنین آنالیز SASA افزایش آب‌دوستی سطح پروتئین را در حضور سافرانال تأیید کرد. این یافته‌ها، بینشی در مقیاس مولکولی از برهم‌کنش ترکیبات زیست‌فعال زعفران با پروتئین‌های ویروسی فراهم می‌کنند. نتایج نشان داد که این عصاره‌ها می‌توانند در مواجه با ویروس آنفولانزا مؤثر باشند و می‌توان از آن‌ها به عنوان مهارکننده پروتئین نورامینداز ویروس آنفولانزا نام برد.*

واژه‌های کلیدی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، عصاره‌های گیاهی، برهم‌کنش پروتئین ـ لیگاند، پروتئین نورآمینیداز، ویروس آنفولانزا.

Investigation of the Interaction Between Saffron-Derived Bioactives and Influenza Virus Neuraminidase Using Molecular Dynamics Simulation

Maryam Bendokht Sepideh Amjad-Iranagh

Abstract *Acute respiratory diseases, including influenza, remain major global health challenges due to the increasing resistance to antiviral drugs. In this study, to investigate the interaction behavior of herbal compounds, the interactions of two saffron-derived bioactive compounds, Picrocrocin and Safranal, with influenza neuraminidase were examined using molecular dynamics simulations. All simulations were performed under physiological conditions. SASA, RDF, RMSD, gyration radius and electrostatic potentioal were done. The results of RMSD analysis indicated that picrocrocin induced pronounced structural changes in the protein. RDF analysis demonstrated that safranal remained closer to the neuraminidase surface (approximately 0.8 nm), in comparison to picrocrocin. In addition, SASA analysis showed an increased surface hydrophilicity of the protein in the presence of safranal. These findings provide molecular-level insight into the interactions of saffron-derived bioactive compounds with viral proteins. The results showed that these bioactive compounds can be effective in interacting with influenza virus and they can be used as influenza virus neuraminidase inhibitor.*

Keywords Molecular Dynamics Simulation, Herbal Compounds, Protein-Ligand Interaction, Influenza Neuraminidase, Influenza Virus.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱۱/۵ و تاریخ اصلاح مقاله ۱۴۰۴/۱۲/۴ تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۵/۳/۲ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

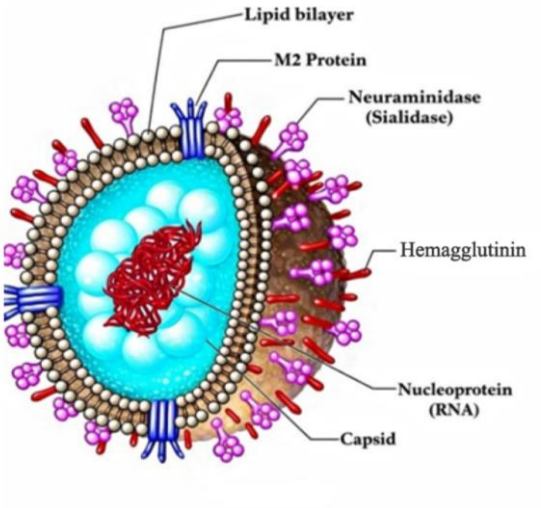
Email: Amjad_i_s@aut.ac.ir

مقدمه

ویروس آنفولانزای A (Influenza A Virus) (IAV) همچنان یکی از چالش‌های عمده سلامت جهانی محسوب می‌شود و سالانه حدود ۵ تا ۱۵ درصد از جمعیت جهان را آلوده می‌کند و موجب صدها هزار مرگ و میر در سراسر دنیا می‌گردد [1,2]. واکسیناسیون نقش کلیدی در پیشگیری از آنفولانزا ایفا می‌کند؛ با این حال، تغییرات مداوم در سویه‌های ویروسی، اثربخشی بلندمدت آن را کاهش می‌دهد و نیازمند به‌روزرسانی‌های منظم است [3]. داروهای مورد استفاده برای درمان آنفولانزا شامل داروهایی هستند که با مهار بخش‌هایی از ویروس، از تکثیر آن جلوگیری می‌کنند. این داروها شامل مهارکننده‌های کانال یونی M2 مانند آمانتادین (Amantadine) و ریمانتادین (Rimantadine) و همچنین مهارکننده‌های نورآمینیداز (Neuraminidase) مانند ازلتامیویر (Oseltamivir)، زانامیویر (Zanamivir) و پریامیویر (Peramivir) هستند. با این حال، مقاومت دارویی، فراهمی زیستی پایین و دفع سریع این داروها باعث کاهش کارایی آن‌ها شده است [4]. به همین دلیل، نیاز به روش‌های درمانی جدید که پروتئین‌های مهم ویروس مانند نورآمینیداز را هدف قرار دهند، بیش از پیش احساس می‌شود [5,6]. ساختار کلی ویروس آنفولانزای A شامل پروتئین‌های هماگلوتینین (HA) (hemagglutinin)، نورآمینیداز (NA) و کانال یونی M2 در شکل (۱) نشان داده شده است.

ویروس آنفولانزا به چهار نوع اصلی A، B، C و D طبقه‌بندی می‌شود [7]. ویروس‌های آنفولانزای A قادر به آلوده‌سازی طیف وسیع‌تری از میزبان‌های جانوری نسبت به ویروس‌های آنفولانزای B هستند که تنها انسان‌ها، فک‌ها و راسوها را مبتلا می‌کنند؛ ویروس‌های آنفولانزای C که انسان‌ها، سگ‌ها و خوک‌ها را درگیر می‌کنند و ویروس‌های آنفولانزای D که عمدتا دام‌ها را آلوده می‌سازند [8]. علاوه بر این، در ویروس‌های آنفولانزای A، هجده زیرگونه مختلف هماگلوتینین (H1–H18) و یازده زیرگونه نورآمینیداز (N1–N11) شناسایی شده است که ترکیب آن‌ها، زیرگونه ویروس آنفولانزای A را تعیین می‌کند [9].

تکثیر ویروس آنفولانزا با عملکرد پروتئین‌های سطحی آن آغاز می‌شود که نقش اصلی را در ایجاد عفونت ایفا می‌کنند. از میان این پروتئین‌ها، هماگلوتینین (HA) و نورآمینیداز (NA) اهمیت ویژه‌ای دارند. پروتئین HA با اتصال به اسید سیالیک موجود روی سطح سلول‌های میزبان، موجب چسبیدن ویروس به سلول و ورود آن به داخل سلول می‌شود و بدین ترتیب فرایند عفونت آغاز می‌گردد. پس از تکثیر ویروس درون سلول، پروتئین NAبا جدا کردن اسید سیالیک، باعث می‌شود ویروس‌های جدید از سطح سلول رها شوند و بتوانند به سلول‌های دیگر حمله کنند. به طور کلی، HA مسئول آغاز عفونت از طریق اتصال ویروس به سلول میزبان است، در حالی که NA نقش کلیدی در انتشار ویروس و گسترش عفونت در بدن را ایفا می‌کند [10].



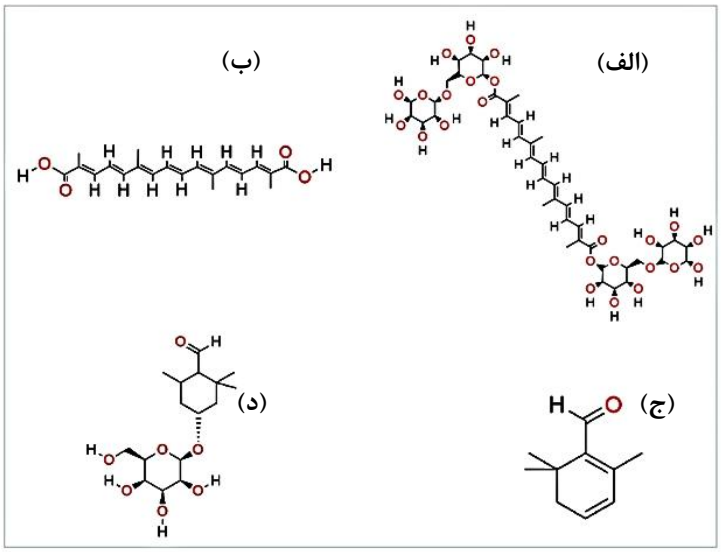
شکل ۱ نمای کلی ساختار ویروس آنفولانزای A و پروتئین‌های اصلی تشکیل‌دهنده آن، از جمله هماگلوتینین (HA)، نورآمینیداز (NA) و سایر پروتئین‌های درگیر در تکثیر و پایداری ویروس [11]

در سال‌های اخیر، ترکیبات طبیعی به عنوان گزینه‌هایی ایمن‌تر و دارای اثرگذاری چندجانبه نسبت به داروهای ضدویروسی شیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند [12,13]. مطالعات نشان داده‌اند که در بسیاری از موارد، ترکیبات پیچیده موجود در داروهای گیاهی می‌توانند اثرات قوی‌تری نسبت به ترکیبات خالص و جداشده داشته باشند. یکی از مزایای مهم داروهای گیاهی، وجود مجموعه‌ای از همین ترکیبات پیچیده و مختلف است که هر کدام فعالیت خاص خود را دارند و در کنار هم می‌توانند اثر کلی بیشتری ایجاد کنند [14].

زعفران (Crocus sativus L.) که به طور گسترده در نقاط مختلف جهان کشت می‌شود، از دیرباز علاوه بر کاربردهای خوراکی، در حوزه درمان نیز مورد استفاده قرار گرفته است [15,16]. این گیاه حاوی چهار ترکیب زیست‌فعال اصلی شامل

کروسین، کروستین، پیکروکروسین و سافرانال است [17]. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که این ترکیبات دارای خواص آنتی‌اکسیدانی، ضد التهابی، ضد سرطانی و ضد ویروسی هستند [18,19]. همچنین، شواهد بالینی بیانگر آن است که عصاره‌های زعفران می‌توانند با تعدیل پاسخ‌های ایمنی، به بهبود عملکرد دستگاه تنفسی کمک کنند [20]. با وجود این مزایا، محدودیت‌هایی مانند حلالیت پایین، پایداری محدود و فراهمی زیستی نامطلوب این ترکیبات، استفاده مستقیم از آن‌ها را با چالش مواجه کرده است. در چنین شرایطی، روش‌های محاسباتی می‌توانند نقش مؤثری در تحلیل برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و تفسیر رفتار این ترکیبات در سطح مولکولی ایفا کنند. ساختار شیمیایی ترکیبات زیست‌فعال زعفران در شکل (۲) ارائه شده است و فعالیت‌های درمانی گزارش‌شده و نقش‌های حسی آن‌ها در جدول (۱) خلاصه شده است.

رویکردهای محاسباتی می‌توانند روش‌های کارآمدی در زمینه کشف دارو باشند که زمان و بودجه لازم برای بررسی و تفسیر دینامیک اتم‌ها و مولکول‌ها را کاهش می‌دهند [26]. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (Molecular Dynamics (MD) Simulation) یکی از ابزارهای محاسباتی قدرتمند برای بررسی برهم‌کنش‌های زیست‌مولکولی در مقیاس اتمی است که به طور گسترده در پژوهش‌های زیست‌پزشکی به منظور مطالعه برهم‌کنش بین پروتئین و لیگاند و تحلیل عملکردهای مولکولی مورد استفاده قرار گرفته است [30,31]. در این روش، با استفاده از میدان‌های نیرو، می‌توان پایداری ساختاری مولکول‌ها، تغییرات شکل آن‌ها در طول زمان و میزان تمایل لیگاندها برای اتصال به پروتئین‌ها را بررسی کرد [32,33]. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در حوزه علوم دارویی برای پیش‌بینی نفوذپذیری مواد، بررسی پایداری سامانه‌های دارویی و درک بهتر مکانیسم‌های دارورسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [34].



شکل ۲ ساختار شیمیایی: الف) کروسین، ب) کروستین، ج) سافرانال و د) پیکروکروسین

جدول ۱ ترکیبات زیست‌فعال اصلی زعفران و فعالیت‌های درمانی گزارش‌شده آن‌ها

ترکیب	نقش حسی در زعفران	اثرات زیستی اصلی	مراجع
کروسین	ایجاد رنگ قرمز تیره زعفران	آنتی‌اکسیدانی، ضد التهابی، ضد ویروسی (HIV-1، HSV-1، SARS-CoV-2، محافظت‌کننده قلب)	[15,20-26]
کروستین	مشارکت در خاصیت رنگ‌دهی زعفران	ضد دیابت، ضد سرطان، ضد ویروسی (اتصال به پروتئاز SARS-CoV-2)	[17,26,27]
پیکروکروسین	عامل ایجاد طعم تلخ زعفران	طعم تلخ، فعالیت ضد سرطانی، تعدیل پاسخ ایمنی	[17,25,28,29]
سافرانال	ایجاد عطر زعفران	ضد افسردگی، ضد التهابی، آنتی اکسیدانی، پایداری محدود در شرایط درون‌تنی	[17,23,27]

فراتر از کاربردهای دارویی، این روش، امکان بررسی دقیق برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی و فرایندهای دینامیکی را فراهم می‌کند که دسترسی به آن‌ها از طریق روش‌های تجربی اغلب دشوار یا غیر ممکن است. از این رو، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در مقیاس اتمی به طور گسترده در سامانه‌های شیمیایی و مواد مختلف برای تحلیل روابط بین ساختار و خواص مورد استفاده قرار گرفته است [35-37]. پیشرفت‌های اخیر گزارش‌شده در حوزه شیمی مولکولی و مهندسی مواد نیز کارآمدی این روش را در تفسیر ساز و کارها، تحلیل انرژی برهم‌کنش و ارزیابی دینامیکی ساختار سامانه‌های مولکولی پیچیده نشان می‌دهد [38,39].

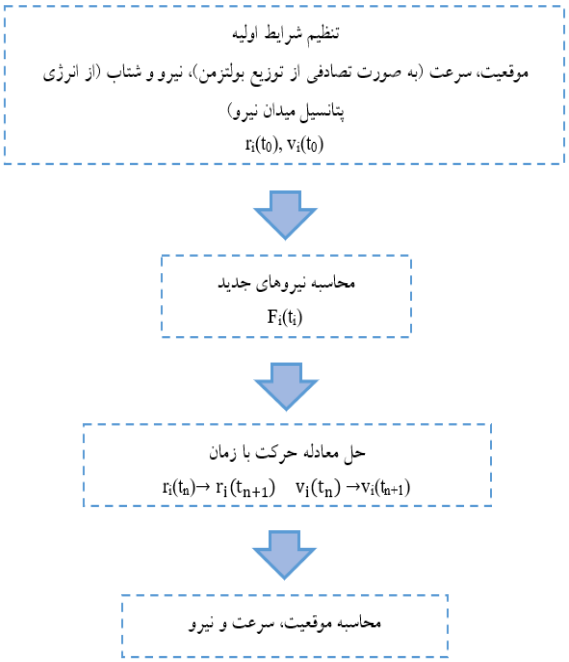
مطالعات اخیر بر نقش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به عنوان یک ابزار محاسباتی مؤثر در طراحی منطقی سامانه‌های دارویی و تحلیل مکانیسم‌های انتقال و برهم‌کنش در سامانه‌های دارورسانی تأکید دارند [40-47]. این رویکردهای محاسباتی به ویژه در بررسی ترکیبات طبیعی اهمیت دارند، زیرا امکان ارزیابی پایداری ساختاری، حلالیت و سازگاری این ترکیبات را در سامانه‌های رهش کنترل‌شده فراهم می‌کنند [53].

هر ذره بر اساس قانون دوم نیوتن یا معادله حرکت $F = ma$ (که در آن F نیروی واردشده به ذره، m جرم آن و a شتاب آن در یک میدان پتانسیل است) حرکت می‌کند. به طور کلی الگوریتم دینامیک مولکولی شامل محاسبه نیروهای وارد بر ذرات و اتم‌ها در لحظه t و محاسبه سرعت و مکان جدید آن‌ها در لحظه $t+\Delta t$ با استفاده از قانون دوم نیوتون طبق رابطه (۱) است [48].

$$\sum F = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad (۱)$$

الگوهای مختلفی برای انتگرال‌گیری از معادله (۱) ارائه شده است که می‌توان به لیپ‌فراگ (Verlet)، ورله (Leap-frog) و ولاسیتی‌ورله (Velocity verlet) اشاره کرد که در این پژوهش از الگوریتم ورله برای انتگرال‌گیری استفاده شده است. تفاوت این الگوها در نحوه محاسبات مکان و سرعت اتم‌ها در گام بعدی، با توجه به گام قبلی است [49]. نمای کلی مراحل انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در طرح‌واره (۱) ارائه شده است که در آن r نشان‌دهنده موقعیت، v سرعت و t زمان است.

در این پژوهش، پتانسیل دو ترکیب زیست‌فعال استخراج‌شده از زعفران شامل پیکروکروسین و سافرانال به عنوان لیگاندهای طبیعی هدف‌گیرنده پروتئین نورآمینیداز ویروس آنفولانزا با رویکردی مهندسی مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور تحلیل رفتار برهم‌کنشی و پایداری ساختاری این ترکیبات، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده شده است و پارامترهایی نظیر RMSD، RDF، سطح قابل دسترس حلال (SASA)، شعاع ژیراسیون و انرژی‌های برهم‌کنش مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. هدف اصلی این مطالعه، توسعه یک چهارچوب محاسباتی برای تفسیر و شناسایی برهم‌کنش‌های مولکولی در مقیاس اتمی است، به گونه‌ای که نتایج حاصل بتوانند مبنایی برای تحلیل رفتار ترکیبات طبیعی و طراحی منطقی سامانه‌های دارویی و رهایش کنترل‌شده مبتنی بر این ترکیبات فراهم کنند.



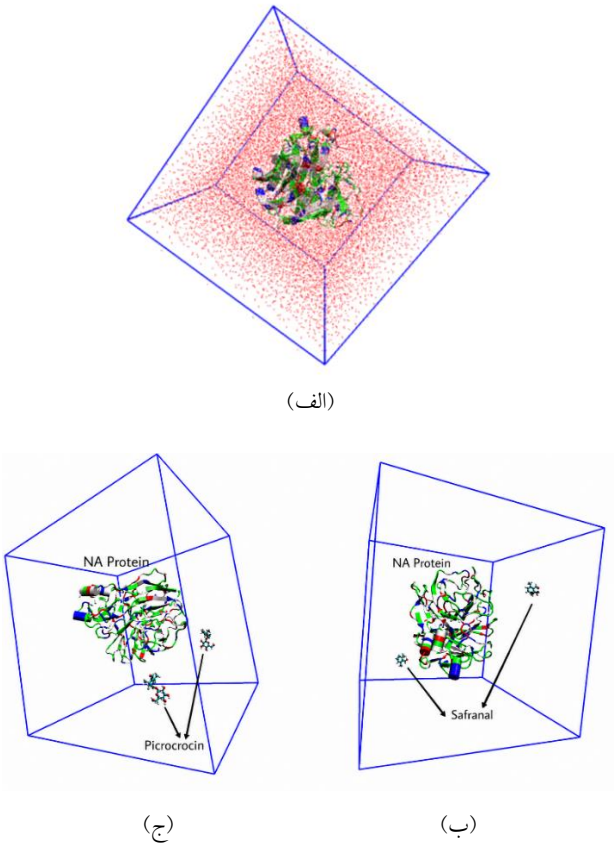
طرح‌واره ۱ تنظیم شرایط اولیه، محاسبه نیروها و به‌روزرسانی موقعیت و سرعت ذرات در طول زمان [48]

روش پژوهش

هدف این پژوهش، بررسی و تفسیر برهم‌کنش‌های پروتئین نورآمینیداز ویروس آنفولانزا در مواجهه با دو عصاره زعفران (پیکروکروسین و سافرانال)، در بستر نرم‌افزار گرومکس (Gromacs) است که این عصاره‌ها می‌توانند به عنوان یک مهارکننده فعالیت این پروتئین استفاده شوند. پروتئین نورآمینیداز که هدف این پروژه است در میان پروتئین‌های دیگر این ویروس،

نقش اساسی‌تری در بیماری و عفونت‌زایی دارد.

برای دستیابی به هدف پژوهش، سه سیستم در نظر گرفته شد و شبیه‌سازی به طور جداگانه برای آن‌ها انجام شد. سیستم اول شامل پروتئین نورآمینیداز در آب، و سیستم‌های دوم و سوم به ترتیب شامل پروتئین با دو مولکول از عصاره‌های پیکروکروسین و سافرانال هستند که تصاویر این سیستم‌ها در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. میدان نیرو gromos96 54a7 اعمال شد، سپس درون جعبه مکعبی به ابعاد ۸٫۳۲۳۰۶ نانومتر مکعب قرار گرفت و مولکول‌های آب مدل spc برای آن‌ها انتخاب شد. دما با توجه به دمای بدن که ۳۷ درجه سلسیوس است، به مقدار ۳۱۰ کلوین ثبت شد. در ادامه برای خنثی‌سازی سیستم، دو یون سدیم به ساختار اضافه شد و برای برای انتگرال‌گیری از الگوریتم ورله و برای کمینه‌سازی انرژی از الگوریتم "steepest descent" استفاده شد.



(الف)

(ج) (ب)

شکل ۳ الف) ساختار پروتئین NA آب‌پوشی‌شده در جعبه شبیه‌سازی در زمان t = 0 پیکوثانیه، تصویر پروتئین NA با دو مولکول از عصاره‌های ب) سافرانال و ج) پیکروکروسین در جعبه شبیه‌سازی که به کمک نرم‌افزار VMD ثبت شده‌اند

به منظور رسیدن سیستم‌ها به تعادل در دما و فشار، هنگرد NVT، با انتخاب ترموستات برندسن (Brendsen) و گام زمانی ۲ فمتوثانیه انجام شد. بعد از اجرای هنگرد NVT به میزان ۵۰۰ هزار گام، تغییرات دمایی بررسی شد و میانگین دمایی حین شبیه‌سازی، ۳۱۰٫۰۲۳ کلوین بود. بعد از اجرای هنگرد NVT، هنگرد NPT به میزان ۲ میلیون و ۵۰۰ گام انجام شد. زمان شبیه‌سازی این مرحله ۵ نانوثانیه و باروستات آن پارینلو ـ رحمان (Parrinello-Rahman Barostat) انتخاب شد.

در نهایت بعد از اتمام مراحل بالا، مرحله MD روی سیستم‌ها اعمال شد؛ مرحله‌ای که اتم‌ها حرکت می‌کنند تا بتوان دینامیک مولکولی را بررسی کرد. در این مرحله، از هنگرد NPT و باروستات پارینلو ـ رحمان استفاده شده است. اجرای این مرحله بعد از ۲۵ میلیون گام به اتمام رسید. پارامترهای شبیه‌سازی سیستم‌ها به طور یکسان و متناسب با شرایط بدن تنظیم شدند تا در آخر بتوان آن‌ها را باهم مقایسه کرد و میزان برهم‌کنش‌ها را بررسی کرد.

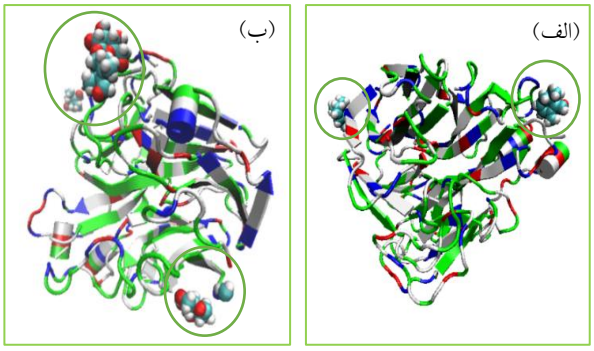
نتایج و بحث

پس از پایان شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، لازم است که مکان جذب عصاره‌ها روی پروتئین NA مشخص شود تا تعیین شود که از کدام قسمت‌های پروتئین برهم‌کنش صورت گرفته است. ساختار پروتئین و عصاره‌ها بعد از پایان مراحل شبیه‌سازی در شکل (۴) نشان داده شده‌اند. در این شکل، بخش‌های قرمز پروتئین بیانگر قسمت اسیدی، بخش‌های سفید پروتئین بیانگر قسمت غیر قطبی، بخش‌های آبی پروتئین بیانگر قسمت بازی و بخش‌های سبز پروتئین بیانگر قسمت قطبی هستند. همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، عصاره‌ها با پروتئین اتصال داشته‌اند و این محل‌های اتصال در جدول (۲) مشخص شده‌اند.

در جدول (۲) نام‌گذاری محل‌های اتصال به این صورت است که از چپ به راست، سه حرف اول نوع آمینواسید و بعد شماره باقی‌مانده (Residue) ذکر شده است.

برای بررسی میزان اثر بخشی عصاره‌ها، آنالیزهای شعاع ژیراسیون (Rg)، سطح قابل دسترس حلال (SASA)، انحراف مربع میانگین ریشه (RMSD)، تابع توزیع شعاعی (RDF)،

پتانسیل و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک انجام شد.



شکل ۴ تصویر محل اتصال عصاره‌های الف) سافرانال و ب) پیکروکروسین به پروتئین NA

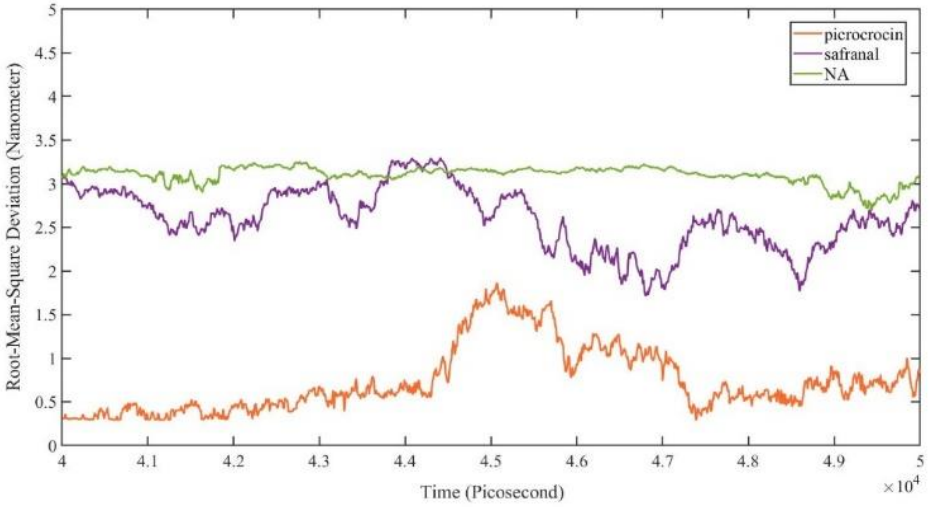
جدول ۲ مکان‌های جذب عصاره‌ها روی پروتئین NA

نام عصاره	محل اتصال به پروتئین
پیکروکروسین	GLY343 PRO342 ASN344
سافرانال	LYS143 SER409 THR117

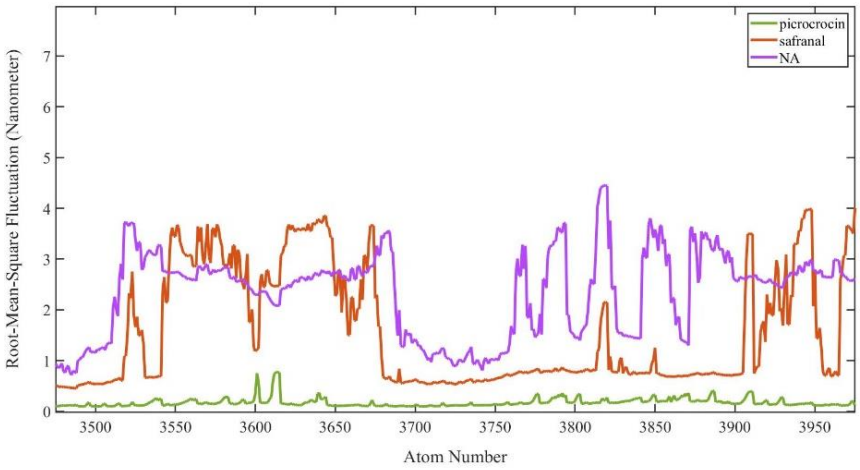
RMSD

انحراف مربع میانگین ریشه (Root-Mean-Sqaure (RMSD) Deviation) یک معیار تشابه است که به طور گسترده در تجزیه و تحلیل درشت‌مولکول‌ها استفاده می‌شود. آنالیز RMSD، نوسانات و جابه‌جایی ذرات را در بازه زمانی Δt متوسط می‌گیرد و نوسانات ساختاری نسبت به حالت مرجع سنجیده می‌شوند. معمولا در تجزیه و تحلیل مسیرهای دینامیک مولکولی برای تعیین دوره تعادل و کیفیت شبیه‌سازی‌های زیست مولکولی استفاده می‌شود [50].

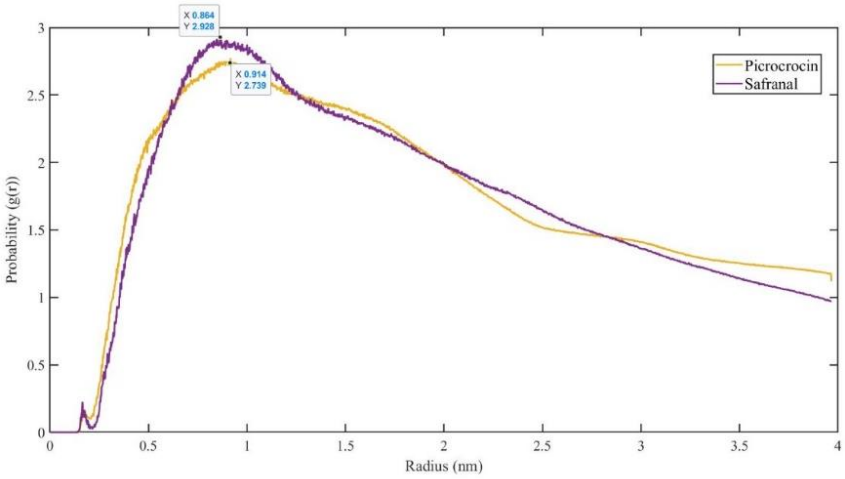
این آنالیز در بازه ۴۰ تا ۵۰ نانوثانیه آخر شبیه‌سازی گرفته شده است؛ چرا که زمان‌های اولیه، برای به تعادل رساندن اجزای سیستم به کار رفته است. این آنالیز یک مقایسه بین حالت مرجع که در اینجا سیستم اول یعنی پروتئین تنها در آب است (NA) با بقیه سیستم‌ها که جفت پروتئین ـ عصاره هستند انجام می‌دهد. با توجه به شکل (۵)، تجزیه و تحلیل RMSD برای پروتئین نورامینداز به عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد که سیستم‌ها پس از تقریبا ۴۹ نانوثانیه به حالت تعادل رسیده‌اند زیرا نوسانات اتم‌ها پس از یک زمان مشخص ثابت می‌شود. در مورد مقایسه بین عصاره‌ها، هرچه نوسان ساختاری پروتئین را بیشتر تغییر دهند مؤثرتر هستند؛ زیرا در بحث بیماری‌ها لازم است که شکل پروتئین عوض شود تا تأثیر دارو نمایان شود. هر دو عصاره سافرانال و پیکروکروسین تغییرات در ساختار و نوسانات پروتئین ایجاد کرده‌اند که این تغییرات برای عصاره پیکروکروسین نسبت به سافرانال بیشتر است.



شکل ۵ نمودار RMSD دو عصاره پیکروکروسین و سافرانال



شکل ۶ نمودار RMSF دو عصاره پیکروکروسین و سافرانال



شکل ۷ نمودار RDF دو عصاره پیکروکروسین و سافرانال

RMSF

آنالیز نوسان مربع میانگین ریشه (Root-Mean- (RMSF) (Square Fluctuation همانند آنالیز RMSD است، با این تفاوت که نوسانات اتم‌های مختلف پروتئین نسبت به حالت مرجع که همان پروتئین در آب است را به صورت جداگانه می‌توان ارزیابی کرد و در نهایت متوجه شد که تغییرات از چه قسمت‌هایی بیشتر اتفاق افتاده است. این آنالیز از اتم شماره ۳۵۰۰ تا اتم شماره ۴۰۰۰ گرفته شده است که نشان می‌دهد هر اتم، چه میزان جابه‌جایی بر حسب نانومتر داشته است. همان طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، نوسانات اتم‌های مربوط به عصاره سافرانال تقریبا شبیه حالت مرجع (NA) است. در حالی که نوسانات مربوط به اتم‌های عصاره پیکروکروسین متفاوت از حالت مرجع است. این آنالیز، نشان‌دهنده تغییر ساختار پروتئین در مواجهه با عصاره پیکروکروسین است که در آنالیز RMSD نیز این نتیجه حاصل شد.

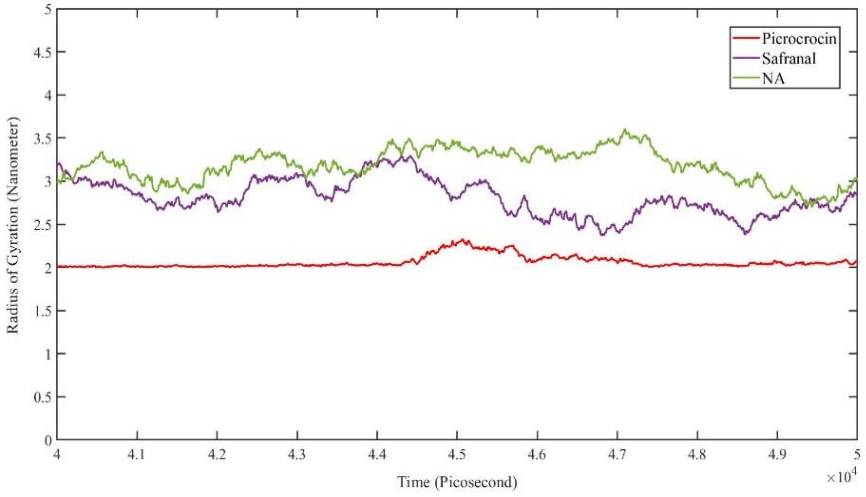
RDF

آنالیز RDF یا تابع توزیع شعاعی، احتمال پیدا کردن دو مولکول یا اتم را نسبت به هم و یا فاصله آن‌ها نسبت به هم را ارزیابی می‌کند. عملکرد آن به این صورت است که اطراف مولکول مورد نظر که آنالیز روی آن انجام می‌شود، کره‌هایی به شعاع‌های مختلف (از کم تا زیاد) ایجاد می‌کند و احتمال را محاسبه می‌کند. در مورد این پژوهش، مولکول مورد نظر پروتئین است که احتمال حضور عصاره‌ها اطراف آن سنجیده می‌شود.

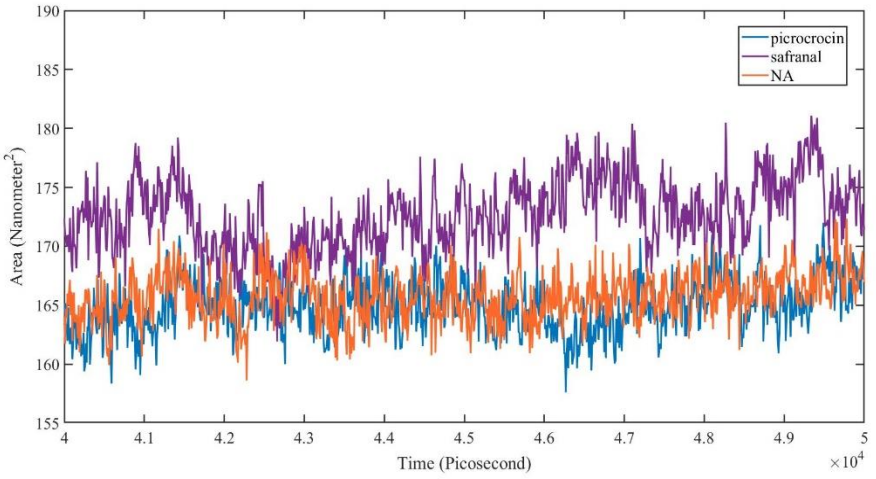
همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود عصاره سافرانال در فواصل نزدیک‌تری نسبت به پیکروکروسین در اطراف پروتئین دیده می‌شود (تقریبا در شعاع ۰٫۸ نانومتری). عصاره پیکروکروسین نیز در شعاع تقریبا ۰٫۹ نانومتری بیشترین توزیع را در اطراف پروتئین دارد. با بزرگ‌تر شدن شعاع‌های رسم‌شده توسط آنالیز، به وضوح، احتمال وجود عصاره‌ها کاهش می‌یابد و همان طور که از نمودار مشخص است این نمودارها اول به یک مقدار بیشینه و در ادامه با افزایش شعاع، کاهش می‌یابند.

شعاع ژیراسیون

شعاع ژیراسیون (Radius of Gyration) به عنوان نحوه توزیع اتم‌های یک پروتئین حول محور آن تعریف می‌شود که هر چه عصاره بتواند تغییرات بیشتری در نحوه این توزیع ایجاد کند، مؤثرتر است [51]. با توجه به منحنی پروتئین NA در شکل (۸) و مقایسه میزان تغییرات آن با دو منحنی سافرانال و پیکروکروسین، برای جفت پروتئین با عصاره پیکروکروسین، تغییرات پایداری در شعاع ژیراسیون دیده می‌شود که می‌توان ادعا کرد که پروتئین به تعادل رسیده است و شاهد تاخوردگی پایداری از این عصاره هستیم. در نتیجه، بیشترین تغییر در ساختار پروتئین توسط این عصاره حاصل شده است که شعاع پروتئین را نسبت به حالت مرجع آن تغییر داده است. به عبارتی، پروتئین کوچک شده است که نشان‌دهنده برهم‌کنش این عصاره با پروتئین است. نوسانات عصاره سافرانال به حالت مرجع نزدیک‌تر است و تغییرات کمتری روی شعاع پروتئین ایجاد کرده است.



شکل ۸ نمودار شعاع ژیراسیون دو عصاره پیکروکروسین و سافرانال



شکل ۹ نمودار SASA دو عصاره پیکروکروسین و سافرانال

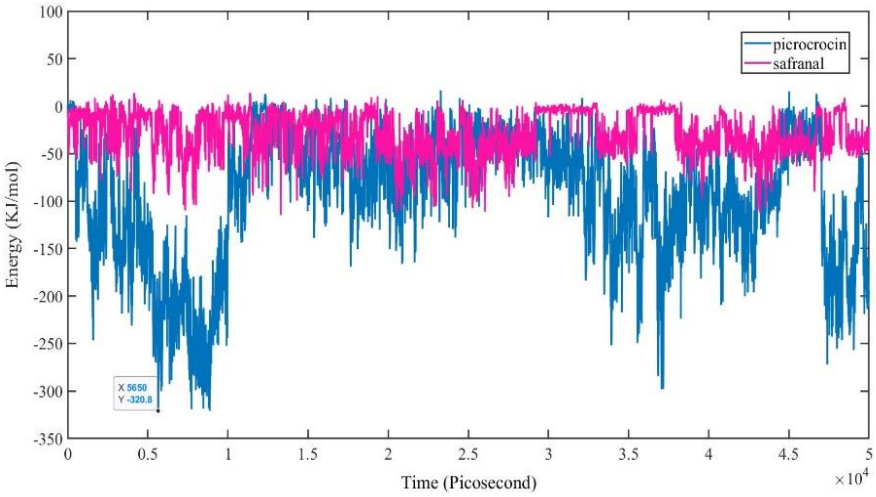
SASA

آنالیز SASA (Solvent Accessible Surface Area) توصیفی از مساحت سطح یک مولکول زیستی است که در دسترس حلال است [52]. این آنالیز همچنین اطلاعاتی در مورد آب‌دوستی ترکیب مورد مطالعه می‌دهد که در اینجا نیز حالت مرجع، پروتئین در آب (NA) است و در بازه زمانی ۴۰ تا ۵۰ نانوثانیه آخر شبیه‌سازی انجام شده است. با توجه به شکل (۹) و مقایسه با نمودار NA، عصاره سافرانال آب‌دوستی پروتئین را افزایش داده است که این نتیجه را می‌توان با افزایش سطح در دسترس حلال آبی متوجه شد. پیکروکروسین تغییر محسوسی در میزان آب‌دوستی پروتئین ایجاد نکرده است و نوساناتی همچون حالت مرجع دارد.

پتانسیل الکتروستاتیک

این آنالیز برای بررسی میزان شدت برهم‌کنش پروتئین با عصاره‌های مورد مطالعه انجام شده است [53]. با توجه به شکل (۱۰) که پتانسیل الکتروستاتیک را در طول شبیه‌سازی نشان می‌دهد، برهم‌کنش عصاره پیکروکروسین با پروتئین نسبت به سافرانال قوی‌تر است؛ زیرا چاه پتانسیل با مقدار ۳۲۰٫۸- کیلو ژول بر مول ثبت شده است که این به معنی نزدیکی مولکول‌های عصاره به پروتئین است.

در جدول (۳) تعداد پیوندهای هیدروژنی عصاره‌ها با پروتئین نشان داده شده است که میزان این پیوندها، شدت اتصال را مشخص می‌کند. همان طور که جدول (۳) نشان می‌دهد، تعداد پیوندهای هیدروژنی پیکروکروسین با پروتئین بیشتر است که مشخص می‌شود پیوند این عصاره با پروتئین قوی‌تر است که این نتیجه از پتانسیل الکتروستاتیک نیز مشخص شد. این نتیجه، از ساختار شیمیایی پیکروکروسین که در شکل (۲) نمایش داده شده است نیز قابل پیش‌بینی است. زیرا تعداد گروه‌های دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی در پیکروکروسین بیشتر از سافرانال است که می‌تواند دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر و در نتیجه برهم‌کنش پایدارتر باشد.



شکل ۱۰ نمودار برهم‌کنش الکتروستاتیکی دو عصاره پیکروکروسین و سافرانال با پروتئین NA

جدول ۳ تعداد پیوندهای هیدروژنی عصاره‌ها با پروتئین NA

نام عصاره	تعداد پیوند هیدروژنی
پیکروکروسین	۲٫۰۱۸
سافرانال	۰٫۵۷۶

نتیجه‌گیری

در این پژوهش میزان مهار پروتئین نورآمینیداز آنفولانزا توسط عصاره‌های زعفران بررسی شد. برای این امر، سه سیستم مجزا حاوی پروتئین در آب و سیستم‌های حاوی پروتئین و عصاره‌های پیکروکروسین و سافرانال در نظر گرفته شد که مرجع همان پروتئین در آب است. آنالیز RMSD و شعاع ژیراسیون مشخص کردند که عصاره پیکروکروسین نسبت به حالت مرجع، بیشترین تغییر را در نوسانات اتم‌های پروتئین دارد و همچنین این نتیجه را می‌توان از آنالیز شعاع ژیراسیون نیز گرفت که توزیع پروتئین حول مرکز جرم خود در برهم‌کنش با این عصاره، بیشترین تغییر را داشته است. از آنالیز RDF این نتیجه حاصل شد که سافرانال در فواصل نزدیک‌تری نسبت به پروتئین حضور دارد (۰٫۸ نانومتر) و در واقع هر چه فاصله کمتر باشد، برهم‌کنش قوی‌تر است. بررسی پتانسیل الکتروستاتیک نشان داد که پروتئین در برهم‌کنش با عصاره پیکروکروسین در چاه پتانسیل عمیق‌تری فرو رفته است که به معنای انرژی برهمکنش بیشتر است. هر چه انرژی برهم‌کنش بیشتر باشد، اتصال پروتئین و عصاره قوی‌تر خواهد بود. در نهایت مشخص شد که عصاره‌های زعفران به عنوان ترکیبات گیاهی می‌توانند در مواجه با ویروس آنفولانزا مؤثر باشند و می‌توان از آن‌ها به عنوان مهارکننده پروتئین نورامینداز ویروس آنفولانزا نام برد.

واژه‌نامه

ویروس آنفولانزای A	Influenza A Virus
آمانتادین	Amantadine
ریمانتادین	Rimantadine
نورآمینیداز	Neuraminidase
ازلتامیویر	Oseltamivir
زانامیویر	Zanamivir
پریامیویر	Peramivir
هماگلوتینین	Hemagglutinin
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	Molecular Dynamics Simulation
گرومکس	GROMACS
لیگاند	Ligand
الگوریتم ورله	Verlet Algorithm
لیپ‌فراگ	Leap-Frog Algorithm
ولاسیتی ورله	Velocity Verlet Algorithm
ترموستات برندسن	Berendsen Thermostat
باروستات پارینلو ـ رحمان	Parrinello-Rahman Barostat
باقی‌مانده	Residue
انحراف مربع میانگین ریشه	Root-Mean-Square Deviation
نوسان مربع میانگین ریشه	Root-Mean-Square Fluctuation
شعاع ژیراسیون	Radius of Gyration
سطح قابل دسترس حلال	Solvent Accessible Surface Area

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] J. F. Mann, J. S. Tregoning, Y. Aldon, R. J. Shattock, and P. F. McKay, "CD71 targeting boosts immunogenicity of sublingually delivered influenza haemagglutinin antigen and protects against viral challenge in mice," *Journal of Controlled Release*, vol. 232, pp. 75-82, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.04.022

[2] J. Liang, H. Guo, Y. Yang, G. Liang, Z. Chen, D. Li, H. Liang, J. Qiu, Q. Mei, S. Liu, J. Yang, and W. Wu, "Atractylenolide-Ⅲ binds non-structural protein-1 to suppress influenza A by modulating macrophage polarization and alternative polyadenylation," *Phytomedicine*, vol. 141, p. 156704, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.phymed.2025.156704

[3] V. L. Herrmann, C. Hartmayer, O. Planz, and M. Groettrup, "Cytotoxic T cell vaccination with PLGA microspheres interferes with influenza A virus replication in the lung and suppresses the infectious disease," *Journal of Controlled*

Release, vol. 216, pp. 121-131, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.08.019

[4] X. Zhao, R. Li, Y. Zhou, M. Xiao, C. Ma, Z. Yang, S .Zeng, Q. Du, C. Yang, and H. Jiang, "Discovery of highly potent pinanamine-based inhibitors against amantadine-and oseltamivir-resistant influenza A viruses," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 61, no. 12, pp. 5187-5198, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b00042

[5] D. H. Goldhill, A. J .W. Te Velthuis, R. A. Fletcher, P. Langat, M. Zambon, A. Lackenby, and W. S. Barclay, "The mechanism of resistance to favipiravir in influenza," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 115, no. 45, pp. 11613-11618, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1073/pnas.1811345115

[6] I. Leneva, E. Burtseva, S. Yatsyshina, I. Fedyakina, E. Kirillova, E. Selkova, E. Osipova, and V. Maleev, "Virus susceptibility and clinical effectiveness of anti-influenza drugs during the 2010–2011 influenza season in Russia," *International Journal of Infectious Diseases*, vol. 43, pp. 77-84, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijid.2016.01.001

[7] H.-J. Kang, J. Li, M. A. Razzak, G.-D. Eom, K.-W. Yoon, J. Mao, K.-B. Chu, H. Jin, S. S. Choi, and F.-S. Quan, "Chitosan-alginate polymeric nanocomposites as a potential oral vaccine carrier against influenza virus infection," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 15, no. 44, pp. 50889-50897, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.3c11756

[8] L. K. Borkenhagen, M. D. Salman, M.-J. Ma, and G. C. Gray, "Animal influenza virus infections in humans: A commentary," *International Journal of Infectious Diseases*, vol. 88, pp. 113-119, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ijid.2019.08.002

[9] R. Duraes-Carvalho, and M. Salemi, "In-depth phylodynamics, evolutionary analysis and in silico predictions of universal epitopes of Influenza A subtypes and Influenza B viruses," *Molecular Phylogenetics and Evolution*, vol. 121, pp. 174-182, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.ympev.2018.01.008

[10] N. C. Wu, and I. A. Wilson, "Influenza hemagglutinin structures and antibody recognition," *Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine*, vol. 10, no. 8, p. a038778, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1101/cshperspect.a038778

[11] N. Singh, N. Anjum, and R. Chandra, "Combating influenza: natural products as neuraminidase inhibitors," *Phytochemistry Reviews*, vol. 18 ,no. 1, pp. 69-107, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11101-018-9581-1

[12] W. F. Lai, and A. L. Rogach, "Hydrogel-Based Materials for Delivery of Herbal Medicines," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 13, pp. 11309-11320, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.6b16120

[13] S. Parham, A. Z. Kharazi, H. R. Bakhsheshi-Rad, H. Nur, A. F. Ismail, S. Sharif, S. RamaKrishna, and F. Berto, "Antioxidant, Antimicrobial and Antiviral Properties of Herbal Materials," *Antioxidants*, vol. 9, no. 12, p. 1309, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/antiox9121309

[14] F. Carmona, and A. M. S. Pereira, "Herbal medicines: old and new concepts, truths and misunderstandings," *Revista Brasileira de Farmacognosia*, vol. 23, no. 2, pp. 379-385, 2013. [Online]. Available: https://doi.org/10.1590/S0102-

695X2013005000018

[15] G. Marrone, S. Urciuoli, M. Di Lauro, K. Cornali, G. Montalto, C .Masci, G. Vanni, M. Tesauro, P. Vignolini, and A. Noce, "Saffron (Crocus sativus L.) and Its By-Products: Healthy Effects in Internal Medicine," *Nutrients*, vol. 16, no. 14, p. 2319, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/nu16142319

[16] M. Lautenschläger, J. Sendker, S. Hüwel, H. Galla, S. Brandt, M. Düfer, K. Riehemann, and A. Hensel, "Intestinal formation of trans-crocetin from saffron extract (Crocus sativus L.) and in vitro permeation through intestinal and blood brain barrier," *Phytomedicine*, vol. 22, no. 1 ,pp. 36-44, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.phymed.2014.10.009

[17] A. Rahaman, A. Kumari, M. A. Farooq, X.-A. Zeng, S. Hassan, I. Khalifa, R. M. Aadil, M. F. Jahangir Chughtai, A. Khaliq, and N. Ahmad, "Novel extraction techniques: an effective way to retrieve the bioactive compounds from saffron (Crocus Sativus)," *Food Reviews International*, vol. 39, no. 5, pp. 2655-2683, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1967377

[18] S. Abdian, S. Fakhri, S. Z. Moradi, M. R. Khirehgesh, and J. Echeverria, "Saffron and its major constituents against neurodegenerative diseases: A mechanistic review," *Phytomedicine*, vol. 135, p. 156097, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.phymed.2024.156097

[19] A. T. Hariri, S. A. Moallem, M. Mahmoudi, and H. Hosseinzadeh, "The effect of crocin and safranal, constituents of saffron, against subacute effect of diazinon on hematological and genotoxicity indices in rats," *Phytomedicine*, vol. 18, no. 6, pp. 499-504, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.phymed.2010.10.001

[20] V. B. Rahim ,M. T. Khammar, H. Rakhshandeh, A. Samzadeh-Kermani, A. Hosseini, and V. R. Askari, "Crocin protects cardiomyocytes against LPS-Induced inflammation," *Pharmacological Reports*, vol. 71, no. 6, pp. 1228-1234, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.pharep.2019.07.007

[21] F. Anaeigoudari, A. Anaeigoudari, and A. Kheirkhah-Vakilabad, "A review of therapeutic impacts of saffron (Crocus sativus L.) and its constituents," *Physiological Reports*, vol. 11, no. 15, p. e15785, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.14814/phy2.15785

[22] S. Kianbakht, and A. Ghazavi, "Immunomodulatory effects of saffron: a randomized double-blind placebo-controlled clinical trial," *Phytotherapy Research*, vol. 25, no. 12, pp. 1801-1805, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/ptr.3484

[23] H. R. Xiong, Y. Y. Shen, L. Lu, W. Hou, F. Luo, H. Xiao, and Z. Q. Yang, "The inhibitory effect of Rheum palmatum against coxsackievirus B3 in vitro and in vivo," *The American Journal of Chinese Medicine*, vol. 40, no. 4, pp. 801-812, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1142/S0192415X12500607

[24] S. A. Hosseini, M. Zilaee, M. H. Shoushtari, and M. Ghasemi Dehcheshmeh, "An evaluation of the effect of saffron supplementation on the antibody titer to heat-shock protein (HSP) 70, hsCRP and spirometry test in patients with mild and moderate persistent allergic asthma: A triple-blind, randomized placebo-controlled trial," *Respiratory Medicine*, vol. 145 ,pp. 28-34, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.rmed.2018.10.016

[25] S. Soleymani, R. Zabihollahi, S. Shahbazi, and A. Bolhassani, "Antiviral Effects of Saffron and its Major Ingredients," *Current Drug Delivery*, vol. 15, no. 5, pp. 698-704, 2018. [Online]. Available:

https://doi.org/10.2174/1567201814666171129210654

[26] A. Kordzadeh, A. R. Saadatabadi, and A. Hadi, "Investigation on penetration of saffron components through lipid bilayer bound to spike protein of SARS-CoV-2 using steered molecular dynamics simulation," *Heliyon* ,vol. 6, no. 12, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05681

[27] S. Bastani, V. Vahedian, M. Rashidi, A. Mir, S. Mirzaei, I. Alipourfard, F. Pouremamali, H. Nejabati, J. Kadkhoda, N. F. Maroufi, and M. Akbarzadeh, "An evaluation on potential anti-oxidant and anti-inflammatory effects of Crocin," *Biomedicine & Pharmacotherapy*, vol. 153, p. 113297, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113297

[28] M. Carmona, A. Zalacain, A. M. Sanchez, J. L. Novella, and G. L. Alonso, "Crocetin esters, picrocrocin and its related compounds present in Crocus sativus stigmas and Gardenia jasminoides fruits. Tentative identification of seven new compounds by LC-ESI-MS," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 973-979, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/jf052297w

[29] M. Kabiri ,H. Rezadoost, and A. Ghassempour, "A comparative quality study of saffron constituents through HPLC and HPTLC methods followed by isolation of crocins and picrocrocin," *LWT*, vol. 84, pp. 1-9, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.05.033

[30] F. Wang, and V. Vasilyev, "In silico tuning of binding selectivity for new SARS-CoV-2 main protease inhibitors," *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, vol. 262, p. 108678, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2025.108678

[31] K. Al-Khafaji, and T. T. Tok" ,Molecular dynamics simulation, free energy landscape and binding free energy computations in exploration the anti-invasive activity of amygdalin against metastasis," *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, vol. 195, p. 105660, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2020.105660

[32] N. Kalam, R. Ali, and V. R. Balasubramaniam, "Exploring the potential of direct-acting antivirals against Chikungunya virus through structure-based drug repositioning and molecular dynamic simulations," *Computers in Biology and Medicine*, vol. 189, p. 109989, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2025.109989

[33] P. C. Pal, and B. Das, "Targeting the dengue virus NS5-Methyltransferase SAM binding site with limonoids: Molecular docking, dynamics simulation, DFT and ADMET analysis," *Computers in Biology and Medicine* ,vol. 196, p. 110784, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2025.110784

[34] M. Lundborg, C. L. Wennberg, A. Narangifard, E. Lindahl, and L. Norlén, "Predicting drug permeability through skin using molecular dynamics simulation," *Journal of Controlled Release*, vol. 283, pp. 269-279, 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.05.026

[35] F. Wang, S. Zhang, K. Liu, H. Zhang, and Y. Gao, "Investigation of the mechanism of inter-material interactions of exothermic compounds based on experimental and molecular dynamics simulations," *Materials Today Chemistry*, vol. 46, p. 102742, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.102742

[36] C. Pu, F. Liu, H. Xu, G. Chen, G. Tian, S. Qi, and D. Wu, "Molecular dynamics study on the mechanism of poly

(amic acid) chemical structure on thermal imidization process and polyimide architecture," *Materials Today Chemistry*, vol. 33, p. 101679, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101679

[37] S. Xu, D. Lin, R. Li, J. Zhan, G. Tian, and D. Wu, "Effect of chemical structures and environmental factors on the thermal degradation mechanism of polyimide: Experiments and molecular dynamics simulations," *Materials Today Chemistry*, vol. 40, p. 102242, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102242

[38] N. Pouyanfar, N. Masoumi, M. Ahmadi, S. M. Ayyoubzadeh, G. Farnam, E .Asadian, F. Sefat, F. H. Shirazi, and F. Ghorbani-Bidkorpeh, "Comparison of laboratory-acquired ZIF-8 drug delivery-related parameters with literature-based data via machine learning tools," *Materials Today Chemistry*, vol. 47, p. 102801, 2025. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.102801

[39] M. Wu, Y. Zhang, J. Jiang, X. Wang, C. Wang, Q. Wang, and L. Cao, "Synthesis and molecular dynamics simulation of biobased "bottle-brush" polyfarnesene via aqueous radical polymerization," *Materials Today Chemistry*, vol. 38, p. 102053, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102053

[40] A. Kordzadeh, M. Zarif, and S. Amjad-Iranagh, "Molecular dynamics insight of interaction between the functionalized-carbon nanotube and cancerous cell membrane in doxorubicin delivery," *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, vol. 230, p. 107332, 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2022.107332

[41] T. Arabian, S. Amjad-Iranagh, and R. Halladj, "Molecular dynamics simulation study of doxorubicin adsorption on functionalized carbon nanotubes with folic acid and tryptophan," *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 24210, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1038/s41598-021-03619-8

[42] P. K. Marvi, S. Amjad-Iranagh, and R. Halladj, "Molecular Dynamics Assessment of Doxorubicin Adsorption on Surface-Modified Boron Nitride Nanotubes (BNNTs)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 125, no. 48, pp. 13168-13180, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c07052

[43] S. Kavyani, S. Amjad-Iranagh, and M. Zarif, "Effect of temperature, pH, and terminal groups on structural properties of carbon nanotube-dendrimer composites: A coarse-grained molecular dynamics simulation study," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 363, p. 119825, 2022. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119825

[44] A. Kordzadeh, S. Amjad-Iranagh, M. Zarif, and H. Modarress, "Adsorption and encapsulation of the drug doxorubicin on covalent functionalized carbon nanotubes: A scrutinized study by using molecular dynamics simulation and quantum mechanics calculation," *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 88, pp. 11-22, 2019. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2018.12.009

[45] F. Z. Y. Bettadj, W. Benchouk, and A. Guendouzi, "Computational exploration of novel ketoprofen derivatives: Molecular dynamics simulations and MM-PBSA calculations for COX-2 inhibition as promising anti-inflammatory drugs," *Computers in Biology and Medicine*, vol. 183, p. 109203, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.compbiomed.2024.109203

[46] R. Maleki, H. H. Afrouzi, M. Hosseini, D. Toghraie, and S. Rostami, "Molecular dynamics simulation of Doxorubicin loading with N-isopropyl acrylamide carbon nanotube in a drug delivery system," *Computer Methods*

and Programs in Biomedicine, vol. 184, p. 105303, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2019.105303

[47] Z. Hasanzade, and H. Raissi, "Molecular mechanism for the encapsulation of the Doxorubicin in the cucurbit [n] urils cavity and the effects of diameter, protonation on loading and releasing of the anticancer drug: Mixed quantum mechanical/molecular dynamics simulations," *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, vol. 196, p. 105563, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2020.105563

[48] O. M. Salo-Ahen, I. Alanko, R. Bhadane, A. M. Bonvin, R. V. Honorato, S. Hossain, A. H. Juffer, A. Kabedev, M. Lahtela-Kakkonen, and A. S. Larsen, "Molecular dynamics simulations in drug discovery and pharmaceutical development," *Processes*, vol. 9, no. 1, p. 71, 2020. [Online]. Available: https://doi.org/10.3390/pr9010071

[49] R. J. Sadus, *Molecular simulation of fluids*: Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2002. [Online].

[50] K. Sargsyan, C. Grauffel, and C. Lim, "How molecular size impacts RMSD applications in molecular dynamics simulations," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 4, pp. 1518-1524, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00028

[51] P. Liu, J. Lu, H. Yu, N. Ren, F. E. Lockwood, and Q. J. Wang, "Lubricant shear thinning behavior correlated with variation of radius of gyration via molecular dynamics simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 8, p. 084501, 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.4986552

[52] Z. Qu, and Y. Sun, "Computer-Aided Site-Specific PEGylation of PET Hydrolases for Enhanced PET Degradation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 16, no. 41, pp. 55463-55477, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.4c12187

[53] P. Politzer, and J. S. Murray, "Molecular electrostatic potentials: significance and applications," *Chemical reactivity in confined systems: theory, modelling and applications*, Hoboken, NJ, USA: Wiley, pp. 113-134, 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1002/9781119683353.ch7

CONTENTS

Solution Combustion Synthesis of Metal Oxide/Clay Nanocomposites and Investigation of Their Structural and Antibacterial Properties 1
Setareh Khosrovan - Jalil Vahdati Khaki - Mostafa Mirjalili- Maryam Moghaddam Matin
Naeemeh Esfandiari

Engineering of Piezoelectric Wound Dressings: A Novel Approach for Accelerating Chronic Wound Healing 23
Norouzi - Zahra Mohammadi - Shaghayegh Kohzadi Hossein

An overview of some ceramics used in restorative dentistry 63
Parisa Rastgoo Oskoui - Mohammad Rezvani

Investigation of Recrystallization Kinetics, Microstructural Evolution, and Mechanical Properties of Twin-Roll Cast AA8011 Aluminum Alloy Sheet during Annealing 81
Mohamad Talebi - Ali Reza Eivani - Saeed Shabestari

Production of Nickel-Based Welding Filler Rods by Using a Scrap Gas Turbine Component 101
Ali Shafiei - Aida Karimi - Saeid Khani

Study of Stress Corrosion Cracking Resistance and Hydrogen Embrittlement of X70 and X80 Steels with a Novel Approach 115
Ehsan Allahyari - Ali Davoodi - Seyed Abdolkarim Sajjadi

Investigation of the Interaction between Saffron-Derived Bioactives and Influenza Virus Neuraminidase Using Molecular Dynamics Simulation 137
Maryam Bendokht - Sepideh Amjad-Iranagh

JOURNAL OF METALLORGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani
Editor-Chief : J. Vahdati Khaki
Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
G. R. Ebrahimi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
G .Barati Darband	Assistant Professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	Professor	Shiraz University
S. A. Sajjadi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. **Sohrabi**	Researcher	Shenzhen University. China.
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate Professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
A. R. Kiani Rashid	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Mirjalili	Associate Professor	Ferdowsi University of Mashhad
Jinyang Li	Associate Professor	Applied Chemistry, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan, China
Ionela Poenita Birloaga	Associate professor	Chemical Engineering at University of L'Aquila
M. Sakaki	Postdoctoral Researcher	University of Duisburg-Essen, Germany
H. Shalchian	Postdoctoral Researcher	Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L'Aquila, Italy
F. Saba	Postdoctoral Researcher	School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai,China

Text Editor: A. Dehghan - S. Mollazadeh Beidokhti
Typist: A. Noie – T. Hooshmand

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallorgical and Materials Engineering
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN
Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: jmme@um.ac.ir
Web site: http://jmme.um.ac.ir

نشریه مهندسی متالورژی و مواد

شماره پیاپی: ۴۳

سال ۳۷، شماره ۳، ۱۴۰۵

ISSN 2008 -7462

Ferdowsi University
of Mashhad

JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

Serial No. 43

Iron&Steel Society of Iran

Solution Combustion Synthesis of Metal Oxide/Clay Nanocomposites and Investigation of Their Structural and Antibacterial Properties 1
Setareh Khosrovan - Jalil Vahdati Khaki - Mostafa Mirjalili
Maryam Moghaddam Matin - Naeemeh Esfandiari

Engineering of Piezoelectric Wound Dressings: A Novel Approach for Accelerating Chronic Wound Healing 23
Hossein Norouzi - Zahra Mohammadi - Shaghayegh Kohzadi

An overview of some Ceramics used in Restorative Dentistry 63
Parisa Rastgoo Oskoui - Mohammad Rezvani

Investigation of Recrystallization Kinetics, Microstructural Evolution, and Mechanical Properties of Twin-Roll Cast AA8011 Aluminum Alloy Sheet during Annealing 81
Mohamad Talebi - Ali Reza Eivani - Saeed Shabestari

Production of Nickel-Based Welding Filler Rods by Using a Scrap Gas Turbine Component 101
Ali Shafiei - Aida Karimi - Saeid Khani

Study of Stress Corrosion Cracking Resistance and Hydrogen Embrittlement of X70 and X80 Steels with a Novel Approach 115
Ehsan Allahyari - Ali Davoodi - Seyed Abdolkarim Sajjadi

Investigation of the Interaction between Saffron-Derived Bioactives and Influenza Virus Neuraminidase Using Molecular Dynamics Simulation 137
Maryam Bendokht - Sepideh Amjad-Iranagh

Vol. 37, No. 3
Autumn, 2026