

12
th

Student Scientific National Conference on
Materials and Metallurgical Engineering

CERTIFICATE OF PRESENCE

بسمه تعالی

بدین وسیله گواهی می شود مقاله با عنوان: بررسی آثر تغییرات میزان حال کاغذ بر سایر پارامترات سوراخ‌ها در آلیاژ آلومینومگنزیوم
استفاده از متد گاهنگی - روشی نوین در سوراخ‌کاری فلز آهن
که به همت نویسنده مسئول: محترمین
و نویسندگان/ نویسنده/ همکار: محترمین
در دوازدهمین همایش ملی مهندسی مواد و متالورژی ایران که در تاریخ ۴ و ۵ آذر ماه ۱۳۹۴ در دانشگاه
فردوسی مشهد با حضور صنعتگران و متخصصان کشور برگزار گردید، پذیرفته و ارائه شده است.
ضمن تشکر و تقدیر از همکاری جنابعالی، امیدواریم شاهد موفقیت روز افزون شما در زمینه های گوناگون
علمی باشیم.

بابک قربانیان
دبیر اتحادیه متالورژی کشور

دکتر علی حائریان اردکانی
رئیس همایش



بررسی تاثیر تغییرات میزان عامل کاهنده بر سایز نانو ذرات سوپرپارامگناطیس اکسید آهن تولیدی با استفاده از متد کاهشی-رسوبی و به وسیله یک نمک آهن

محمد رضایی^۱، مهرداد کاشفی^۲

چکیده

نانو ذرات مغناطیسی با خواص ویژه نقش بسیار مهمی را در روش های تشخیص و درمان های پزشکی ایفا می کند. کیفیت تولید این نانو ذرات در روش های رسوب شیمیایی به چندین پارامتر مهم وابسته است. مهمترین پارامترها عبارتند از: pH محلول، دما، نوع باز مصرفی، نسبت غلظت یون ها، به عنوان مثال هنگام تولید نانو ذرات مگنتیت، در صورت عدم کنترل pH و پتانسیل اکسیژن حل شده در محلول، تولید فازهای دیگر اکسید آهن از جمله مگمایت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و همچنین فاز غیرمغناطیسی و نامناسب جنوتایت (FeOOH) بسیار محتمل است. بنابراین کنترل پروسه تولید به منظور دستیابی به خواص مورد انتظار بسیار با اهمیت است. در روش رایج هم رسوبی برای تولید نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) از نوع نمک آهن برای تولید استفاده می شود. اما در پژوهش حاضر، سنتز از طریق متد کاهشی-رسوبی و با استفاده از یک نمک اولیه به عنوان منبع آهن و یک عامل کاهنده انجام گرفت و یون های آهن توسط محلول سود (NaOH) با غلظت مشخص رسوب داده شد. در این پژوهش با ثابت گرفتن پارامترهای تاثیر گذار شامل pH محلول، دما و نوع باز مصرفی، اثر تغییرات میزان عامل کاهنده، با تغییر دادن نسبت اولیه بین کاهنده Na_2SO_3 و نمک ۳ ظرفیتی FeCl_3 بر روی سایز ذرات توسط آنالیز PSA بررسی و حالت بهینه بدست آمد. در ادامه آنالیزهای XRD، VSM و TEM برای مشخصه یابی خواص حالت بهینه انجام شد. آنالیزها تولید نانو ذرات سوپرپارا مغناطیس Fe_3O_4 با قطر متوسط حدود ۱۰ نانومتر، با خلوص بالا و اشباع مغناطیسی مناسب را تایید نمود.

واژه های کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی - رسوب شیمیایی - هم رسوبی - کاهشی رسوبی - عامل کاهنده

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، بخش مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد (m.rezaiee88@gmail.com)

۲- دانشیار بخش مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد (m-kashefi@ferdowsi.um.ac.ir)

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی که بخش بزرگی از نانو مواد را به خود اختصاص می دهند پتانسیل انقلاب در بخش تشخیص و درمان را به سبب خواص منحصر به فرد خود از جمله سوپرپارا مغناطیس و فوق اشباع مغناطیسی که از خصوصیات مغناطیسی ذاتی آنها ناشی می شود، دارند. از سویی دیگر با استفاده از پوشش های سطحی مختلف می توان خواص زیست سازگاری مناسب و پایداری را برای این ذرات ایجاد کرد و از اثرات سمی این نانو ذرات که ناشی از برهم کنش های آنها با سلول یا پروتئین های بیولوژیکی است، ممانعت کرد.[1]

کاربرد های پزشکی نانو ذرات مغناطیسی به دو دسته درون بدن و بیرون بدن تقسیم می شوند. کاربردهای درون بدن شامل کاربردهای درمانی مانند دارو رسانی هدفمند (Drug delivery) و گرما درمانی (Hyperthermia) و کاربرد های تشخیصی مانند تصویر برداری تشدید مغناطیسی (MRI) کاربرد دارد. و کاربردهای بیرون از بدن در تشخیص و جداسازی عوامل بیماری زا و ترکیبات بیولوژیک کاربرد دارد. گرمادرمانی روشی درمانی است که در آن دمای یک ناحیه از بدن که متاثر از بدخیمی می باشد ، افزایش داده می شود. این روش به همراه دیگر روش های درمان سرطان به کار می رود. در این روش سلولهای مورد نظر به وسیله بالابردن دما به بالاتر از 41-43 درجه سانتی گراد به صورت مستقیم کشته می شوند. ثابت شده است که ذرات مغناطیسی مانند اکسید آهن درکنار سلولها به وسیله میدان خارجی مغناطیسی می تواند تحریک شده و دمای منطقه مود نظر را بالا برده و باعث کشته شدن سلول های هدف شود. مزیت این روش محدود سازی و کنترل افزایش گرما در منطقه تومور سرطانی است. البته میزان جذب انرژی از میدان خارجی به اندازه و شکل ذرات بستگی دارد. در روش داروسازی هدفمند برای اینکه داروها و آنتی بادی ها بوسیله جریان خون یا خاصیت موئینیکی از سلولهای هدف جدا نشوند، با آمیخته شدن با ذرات نانومتری مغناطیسی و متمرکز کردن یک میدان خارجی، در محل مورد نظر باقی خواهند ماند و در نتیجه رسانش دارو بصورت کنترل شده انجام خواهد گرفت. توسعه تکنیک MRI برای تشخیص کلینیکی باعث بوجود آمدن یک رده جدید داروسازی به نام داروسازی مغناطیسی شده است. این دارو ها به منظور افزایش تفاوت تصویری بین بافت های سالم و مریض و همچنین نشان دادن وضعیت اعضای بدن یا جریان خون به کار می روند. برای افزایش کنتراست تصویری در MRI از ترکیبات مختلف مغناطیسی استفاده می شود. نانو ذرات سوپر پارا مغناطیس طبقه های جایگزینی هستند که در سال های اخیر تجاری نیز شده اند[8-1].

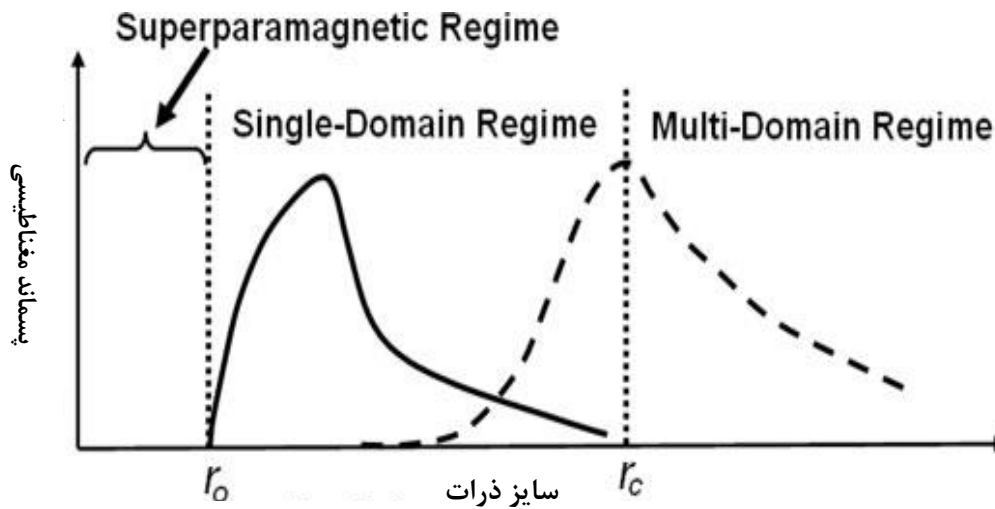
در بین نانو ذرات مغناطیسی، اکسیدهای آهن به صورت نانو ذرات سوپرپارا مغناطیس، به دلیل پایداری شیمیایی و تطبیق پذیری بیولوژیکی بیشتر مورد توجه بوده اند. متداولترین شکل اکسیدهای آهن که دارای خواص منحصر به فرد مغناطیسی و الکترونی می باشند نانو ذرات Fe_3O_4 و $\gamma-Fe_2O_3$ می باشند. هر دو نوع نانو ذره مذکور دارای کاربرد مهم در رنگدانه های معدنی کاتالیزست ها، حسگرها گازی و غیره می باشند. اما مهمترین کاربرد آنها در زیست پزشکی و پزشکی می باشد. محلول رقیقی از این ذرات که معمولا با موادی سازگار با بدن پوشش یافته اند به بافت ها و قسمت های مورد نظر تزریق می شود و باعث بالا رفتن کیفیت و قدرت در عکسبرداری MRI می شوند. با این کار می توان از عوارض این نانو ذرات که ناشی از برهم کنش های آنها با سلول یا پروتئین های بیولوژیکی است، ممانعت کرد[10-8].

هنگامی که سایز ذرات مغناطیسی از یک حد بحرانی کوچکتر می شود هر ذره تبدیل به یک تک دمین مغناطیسی می شود در این حالت این نانو ذرات در حالی که در حضور میدان مغناطیسی دارای ممان مغناطیسی بزرگ می باشد در غیاب میدان غیر مغناطیسی می باشند. این خاصیت را سوپر پارا مغناطیس گفته می شود. این گونه مواد دارای اشباع مغناطیسی^۲ (Ms) بزرگی هستند. اشباع مغناطیسی به نقطه ای در نمودار مغناطیس گفته می شود که بعد از آن با افزایش

¹ Magnetic Resonance Imaging

² Magnetic saturation

میدان بر میزان مغناطیسی شدن ماده افزوده نمی شود و در واقع رفتار پذیری مغناطیسی به یک حالت ثابت می رسد. در مواد سوپر پارا مغناطیس دمنین ها در جهت میدان به سرعت جهت گیری می کنند ولی در غیاب میدان همانند اتم های پارامغناطیس عمل کرده و میدان مغناطیسی پسماند بسیار ناچیز (نزدیک به صفر) را بر جای می گذارند. و به همین دلیل در نمودار مغناطیس این گونه مواد هیچگونه هیستریزیسی که به معنای پسماند مغناطیسی و یا میدان مغناطیسی باقی مانده است مشاهده نمی شود. این نانو ذرات در کاربرد های درون بافتی بسیار قابل استفاده می باشند چون ریسک آگلومره شدن ذرات در دمای محیط و در غیاب میدان بسیار ناچیز می شود. تصویر شماتیک آمده در شکل ۱ نشاندهنده همین مطلب می باشد [1,6].



شکل ۱- رابطه سایز ذرات و میدان مغناطیسی باقی مانده

روش های شیمیایی تولید نانو ذرات مغناطیسی شامل سل ژل، هیدروترمال، تجزیه حرارتی، میکرو امولسیون و روش هم رسوبی می باشد. هر کدام از این روش ها دارای مزیت ها و محدودیت هایی می باشد در این بین روش هم رسوبی به عنوان روشی ساده و کم هزینه برای تولید نانو ذرات مطرح می شود. اما کنترل سایز ذرات و همچنین رسیدن به توزیع سایز باریک در این روش دشوار می باشد و می بایست پارامتر های تاثیر گذار مانند pH و دما به شدت کنترل شوند تا نتیجه مطلوب بدست آید. در روش معمول هم رسوبی^۱ جهت تولید نانو ذرات از دو نمک اولیه به همراه یک باز استفاده می شود. دو نمک اولیه حاوی یون های تشکیل دهنده و باز نیز به عنوان رسوب دهنده استفاده می گردد. به عنوان مثال برای تولید نانو ذرات مگنتایت با این روش از نمک های ۲ و ۳ ظرفیتی آهن و یک باز مانند محلول سود یا آمونیاک استفاده می شود، دلیل این امر این است که اکسید آهن در محیط قلیایی یعنی در بازه pH = 8-14 رسوب می کند. به دلیل وابستگی شدید پروسه تولید به فاکتور های متعدد همانند دما، نوع باز مصرفی، نسبت غلظت یون های آهن و نرخ اختلاط حتی در بازه pH کاری نیز امکان تولید فازهای دیگر اکسید آهن از جمله مگمایت و هیدروکسید های آهن مانند فاز غیرمغناطیسی و بسیار نامناسب جنوالتیت نیز وجود دارد [11].

در پژوهش حاضر بر خلاف روش معمول هم رسوبی، از یک نمک به عنوان منبع اولیه آهن استفاده گردید. ابتدا یون ۲ ظرفیتی در محلول از طریق کاهش یون ۳ ظرفیتی به صورت جزئی، تولید شده و سپس واکنش رسوب مگنتایت با اضافه کردن محلول بازی به یون های تشکیل دهنده، انجام شد.

¹ Co-precipitation method

۲- مواد و روش ها

برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 ، کلراید فریک 6 آبه 99% ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، سولفیت سدیم ($Na_2SO_3 > 99\%$) هیدروکسید سدیم ($NaOH > 99\%$) شرکت مرک، آب مقطر تولیدی با دستگاه آب مقطر ساز DELICATE مدل LSRO-701A با هدایت $1 \mu S/cm$ و گاز N_2 خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت.

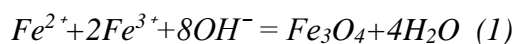
مشخصه یابی ساختاری نانو ذرات سنتز شده توسط طیف سنج پراش پرتو ایکس ساخت شرکت PHILIPS مدل PW1800 و برای آنالیز سایز ذرات از دستگاه آنالیز سایز ذرات^۱ (PSA) ساخت شرکت CORDOUAN استفاده گردید. همچنین برای اندازه گیری خاصیت مغناطیسی نمونه از دستگاه^۲ VSM مدل ۷۴۰۰ ساخت کشور آمریکا و در نهایت برای آنالیز میکروسکوپی از دستگاه^۳ TEM شرکت Leo مدل 912 AB استفاده گردید.

برای سنتز نانو ذرات اکسید آهن پودر آهن کلراید و سولفیت سدیم در ۱۰۰ سی سی آب دیونیزه حل شد و واکنش در شرایط ثابت دما، نرخ اختلاط، pH و نوع باز با تغییر نسبت بین کاهنده و نمک ۳ ظرفیتی در ۳ حالت 1/2، 1 و 1/6 انجام و نتایج حاصل از آنالیز سایز ذرات با هم مقایسه شد. واکنش ها در حضور گاز نیتروژن درون یک بالون در شرایط اختلاط توسط هم زن مغناطیسی انجام شد. لازم به ذکر است که هنگام اضافه کردن عامل کاهنده به محلول نمک در آب، رنگ محلول از زرد به قرمز تبدیل شد. اما بعد از مدت زمان حدود چند ده ثانیه مجدداً رنگ محلول به زرد متمایل شد. در این حالت محلول سود در حضور گاز خنثی به آن اضافه گردید با افزودن محلول سود، رسوب سیاه رنگ مگنتایت تشکیل شد. رسوبات بدست آمده ۵ بار توسط آب مقطر شستشو و توسط آهنربا جمع آوری شد. برای انجام آنالیز PSA و TEM از نمونه سیال در آب استفاده گردید و برای انجام آنالیز XRD و VSM نمونه به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شد.

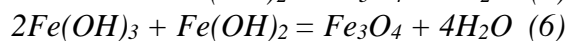
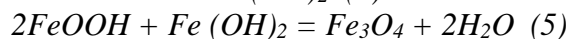
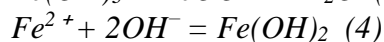
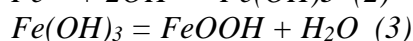
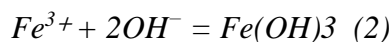
۳- بحث و نتایج

۳-۱- مکانیزم تشکیل نانوذرات مگنتایت در حالت هم رسوبی:

به صورت معمولاً نانو ذرات مگنتایت به وسیله اضافه کردن یک باز به محلول حاوی یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} با نسبت مولی ۱ به ۲ ایجاد می شود. رنگ مگنتایت رسوبی سیاه می باشد و یکی از راه های تشخیص کیفی نوع محصول نهایی در این روش همین رنگ محصول می باشد که قابلیت تمایز بین محصولات مختلف ایجاد می کند. واکنش کلی در معادله ۱ آمده است.



بر اساس نتایج مدل سازی رسوب کامل مگنتایت باید در بازه pH=8-14 در حالتی که نسبت مولی ۱ به ۲ می باشد رخ دهد. با این وجود یون های آهن می توانند طبق معادله (۲) دچار اکسیداسیون شوند و یا به هیدروکسید آهن تبدیل شوند. همه واکنش های احتمالی در زیر آمده است [12].



² Particle Size Analyzer

³ Vibrating sample magnetometer

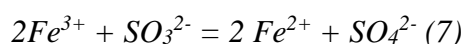
⁴ Transmission electron microscopy



با افزودن محلول هیدروکسید سدیم به محلول نمکهای آهن در بازه pH مذکور یونهای Fe^{2+} و Fe^{3+} به هیدروکسیدهای آهن مانند $Fe(OH)_3$ ، $Fe(OH)_2$ و $FeOOH$ طبق معادلات تبدیل می شود اما در ادامه واکنش رسوب مگنتایت انجام می شود.

۳-۲- مکانیزم تشکیل نانوذرات مگنتایت در حالت کاهشی - رسوبی:

واکنش اولیه به صورت زیر است:



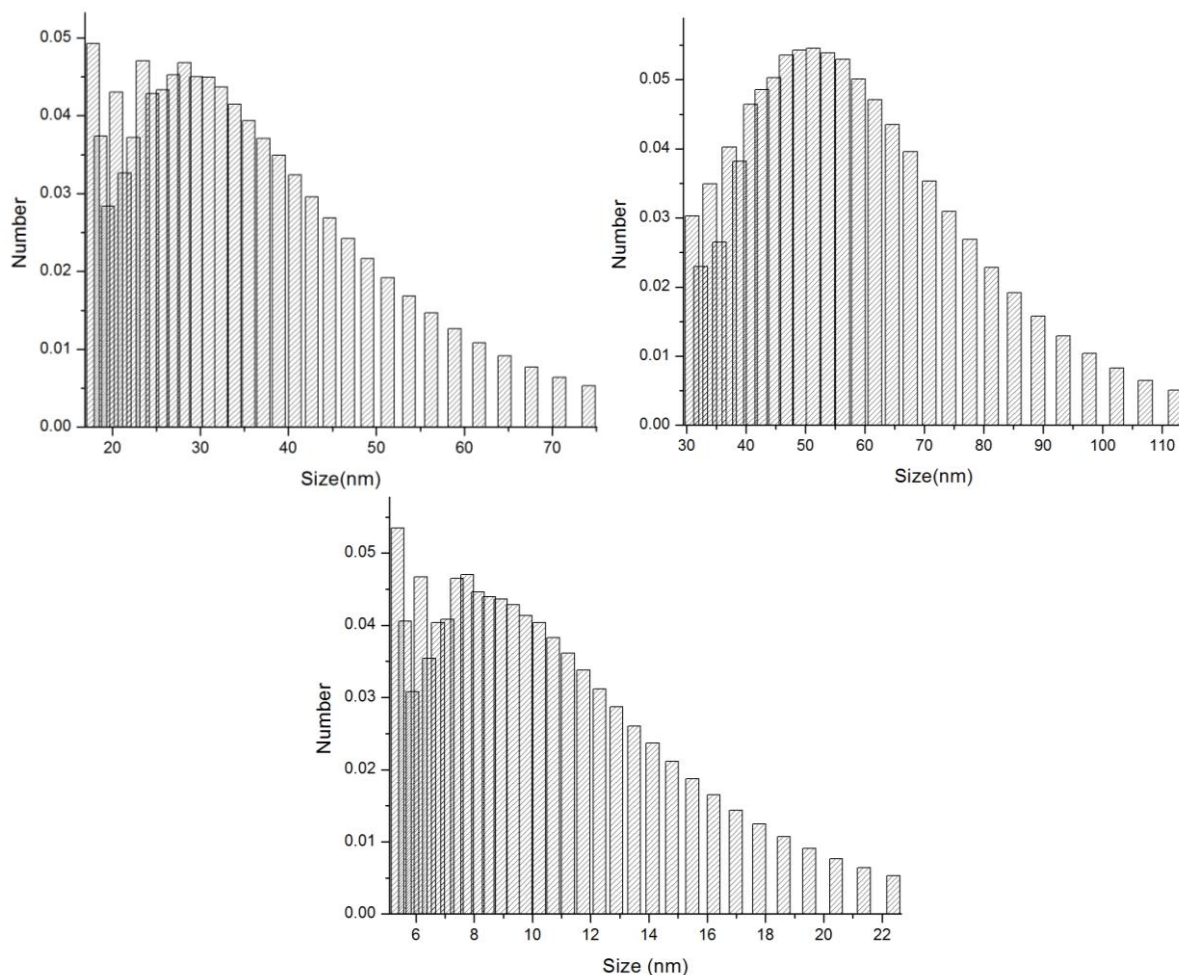
بقیه واکنش ها همانند حالت هم رسوبی طبق معادلات ۲-۶ می توانند انجام شوند. همانطور که در معادله (۷) مشخص است هر مول یون SO_3^{2-} می تواند ۲ مول Fe^{3+} را به ۲ مول Fe^{2+} کاهش دهد. بنابراین براساس تئوری معادله باید نسبت اولیه Fe^{3+}/SO_3^{2-} برابر با 1/6 باشد تا بتوان به نسبت Fe^{3+}/Fe^{2+} برابر با 0.5 (قسمت ۳-۱) رسید. اما از آن جا که در عمل واکنش به دلیل تعادلی بودن می تواند تحت تاثیر عوامل مختلفی باشد، بنابراین در این پژوهش آزمایش با ۳ نسبت مختلف با هم مقایسه شد تا بهترین حالت برای رسیدن به کوچکترین سایز معلوم گردد. سپس خواص حالت بهینه بررسی شد.

۳-۳- بررسی آنالیزها:

آنالیز تفرق نور پویا (DLS) توسط دستگاه آنالیز سایز ذرات (PSA) در ۳ حالت مذکور انجام گرفت. نتایج این آنالیز در شکل ۲ آمده است.

همانطور که از تصاویر در شکل ۲ مشخص است با تغییر نسبت از 1 به سمت 1/6 که به معنای کاهش میزان یون های کاهنده در محلول می باشد، سایز ذرات کوچکتر می شود. میانگین سایز ذرات مربوط به نسبت های 1، 1/2، و 1/6 به ترتیب 56، 39 و 10 نانومتر بدست آمد. بنابراین با کاهش نسبت، سایز ذرات ریز تر می شود.

¹ Dynamic Light Scattering



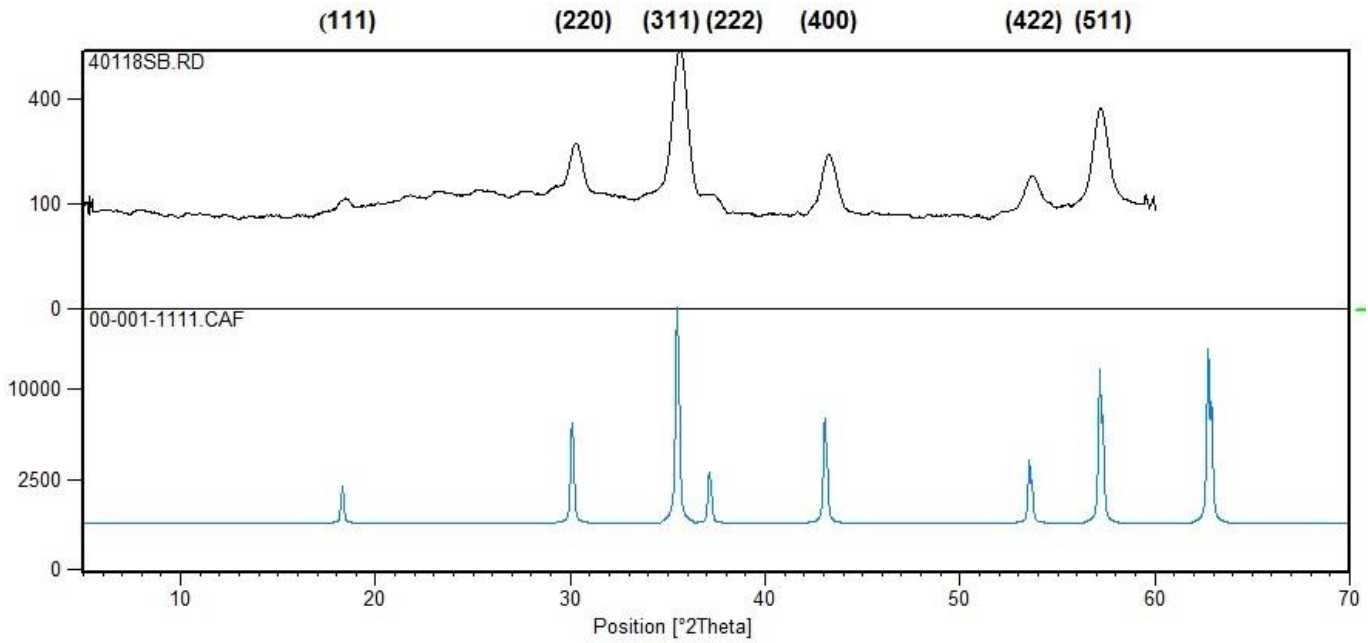
شکل ۲- آنالیز تفرق نور پویا- تصویر سمت راست بالا مربوط به نسبت 1

تصویر سمت چپ بالا مربوط به نسبت 1/2

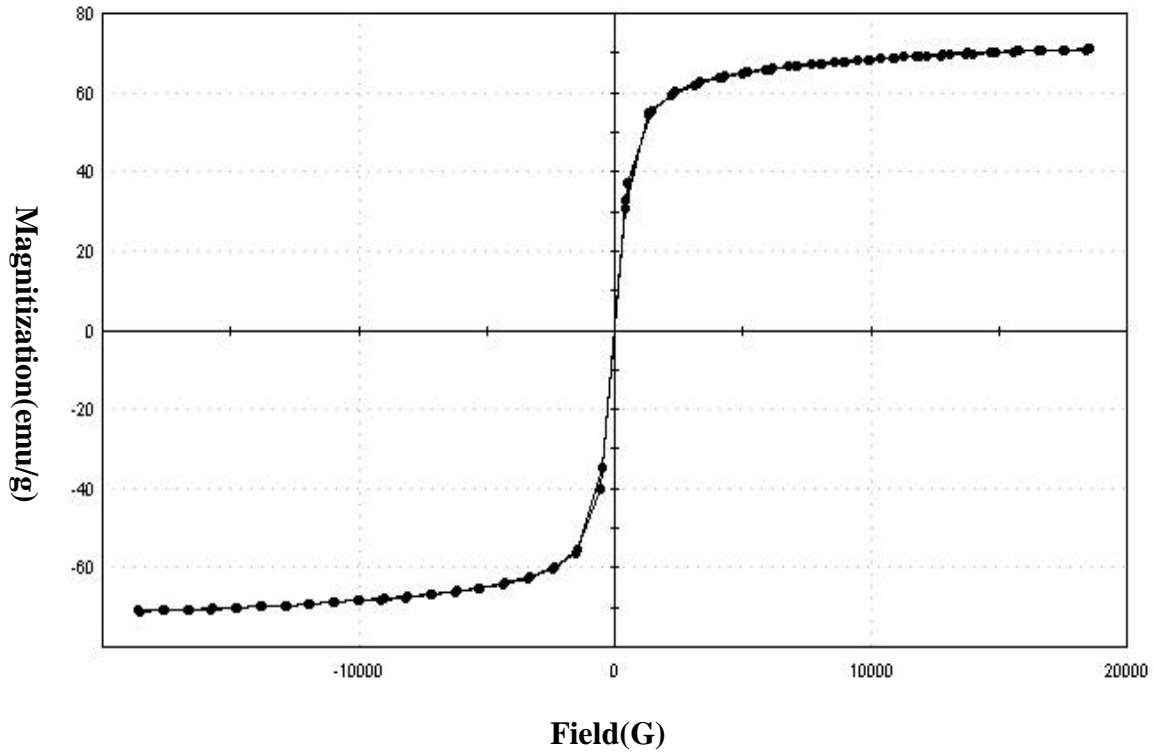
تصویر پایین مربوط به نسبت 1/6

آنالیز های VSM، XRD از نمونه بهینه به عمل آمد تا خلوص نانو ذرات سنتز شده و خواص مغناطیسی آنها بررسی شود. نتایج آنالیز در شکل های ۳ و ۴ آمده است:

مطابق شکل ۳ نمونه تولیدی تطابق بسیار خوبی با نمونه مرجع Fe_3O_4 از خود نشان می دهد پیک های معروف مگنتایت که هر کدام مشخص کننده یک صفحه کریستالی می باشد در تصویر نشان داده شده است.



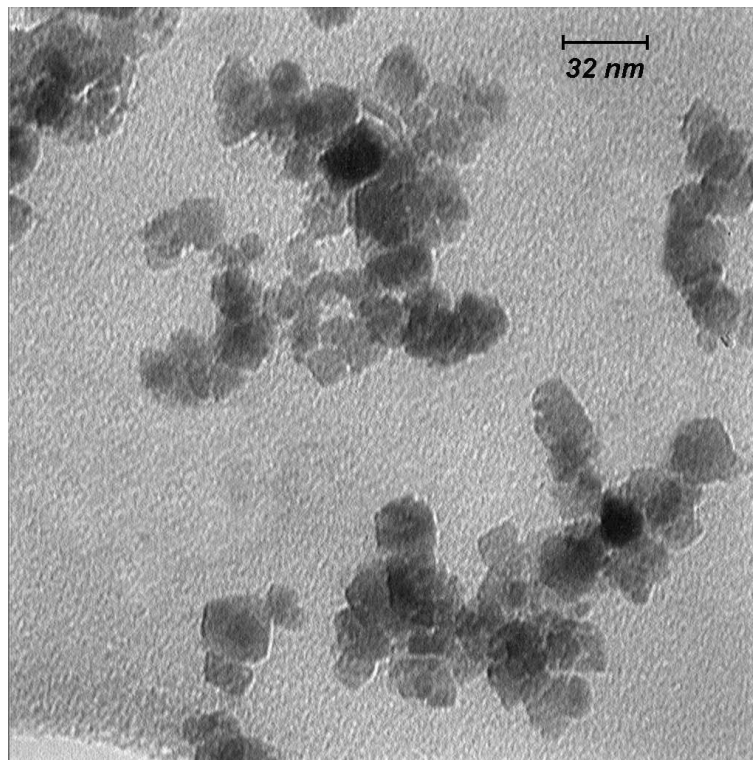
شکل ۳- پراش اشعه ایکس- تصویر بالا مربوط به نمونه تولید شده با نسبت 1/6
تصویر پایین مربوط به نمونه استاندارد Fe_3O_4



شکل ۴- نمودار خاصیت مغناطیسی نمونه تولید شده با نسبت 1/6

در شکل ۴ مشاهده می شود که نمودار دارای هیچ گونه هیستریزیسی نمی باشد و این به معنای این است که با قطع میدان مغناطیسی ذرات داری پسماند مغناطیسی نمی باشند و این خود به معنای سوپر پارا مغناطیس بودن ذرات می باشد. پسماند مغناطیسی بدست آمده از آنالیز بسیار کم و حدود 1.3G می باشد. از طرفی اشباع مغناطیس نمونه همانطور که در شکل نیز مشخص است حدود 71emu/g می باشد.

شکل ۵ نشاندهنده تصویر آنالیز میکروسکوپی الکترونی از نمونه تولید شده با نسبت 1/6 می باشد. همانطور که در شکل نیز مشاهده می شود این تصویر تطابق خوبی با نتایج آنالیز تفرق نور پویا مربوط به نمونه مذکور نیز دارد. در تصویر که با بزرگنمایی ۶۳ هزار برابر تهیه شده است، ذرات با اندازه زیر ۱۰ نانو متر تا حدود ۲۰ نانو متر را می توان مشاهده نمود.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه تولید شده با نسبت 1/6

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو ذرات مغناطیسی مگنتایت با استفاده از روش کاهشی-رسوبی و با استفاده از یک نمک آهن در سه حالت با ثابت گرفتن همه پارامترهای موثر بر خواص و تغییر نسبت اولیه بین یون های آهن ۳ ظرفیتی و یون های کاهنده سولفیت سایز ذرات بررسی شد و بهترین حالت در نسبت 1/6 با میانگین سایز ۱۰ نانومتر بدست آمد. در ادامه با استفاده از دیگر آنالیز ها به بررسی خواص ساختاری و فیزیکی این نانو ذرات پرداخته شد. آنالیز های به عمل آمده تولید نانو ذرات سوپر پارا مغناطیس مگنتایت با خلوص بالا و با پراکندگی سایز کمتر از ۱۰ نانومتر تا حدود ۲۰ نانومتر را تایید نمودند.

مراجع

- [1] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications, *Adv. Mater.* 19 (2007) 33–60.
- [2] F. Matsuoka, M. Shinkai, H. Honda, T. Kubo, T. Sugita, T. Kobayashi, Hyperthermia using magnetite cationic liposomes for hamster osteosarcoma., *Biomagn. Res. Technol.* 2 (2004) 3.
- [3] H.-W. Yang, M.-Y. Hua, H.-L. Liu, C.-Y. Huang, K.-C. Wei, Potential of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery., *Nanotechnol. Sci. Appl.* 5 (2012) 73–86.
- [4] A.H. Faraji, P. Wipf, Nanoparticles in cellular drug delivery., *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 2950–62.
- [5] X.-H. Peng, X. Qian, H. Mao, A.Y. Wang, Z.G. Chen, S. Nie, et al., Targeted magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy., *Int. J. Nanomedicine.* 3 (2008) 311–21.
- [6] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 1222–44.
- [7] T.-J. Li, C.-C. Huang, P.-W. Ruan, K.-Y. Chuang, K.-J. Huang, D.-B. Shieh, et al., In vivo anti-cancer efficacy of magnetite nanocrystal--based system using locoregional hyperthermia combined with 5-fluorouracil chemotherapy., *Biomaterials.* 34 (2013) 7873–83.
- [8] A.E. Deatsch, B.A. Evans, Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 354 (2014) 163–172.
- [9] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, et al., Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 270 (2004) 345–357.
- [10] U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski, Scientific and clinical applications of magnetic microspheres, (1997).
- [11] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications., *Chem. Rev.* 108 (2008) 2064–110.
- [12] M. Mascolo, Y. Pei, T. Ring, Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases, *Materials (Basel).* 6 (2013) 5549–5567.

