

# تأثیر فرآیند سینتر کردن دو مرحله‌ای بر ریزساختار سرامیک‌ها

سید سعید میرزایی، اسماعیل صلاحی، تورج عبادزاده

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی  
mirzaee@merc.ac.ir

**چکیده:** فرایند سینتر کردن در سرامیک‌ها به منظور دستیابی به تراکم و چگالی بالا انجام می‌پذیرد. رسیدن به این مقصود نیازمند افزایش دما و زمان در هنگام فرایند می‌باشد که این مسئله موجب ایجاد مشکلاتی از قبیل رشد افراطی دانه می‌شود. برای جلوگیری از رشد افراطی دانه در هنگام فرایند، راه‌های زیادی وجود دارد که یکی از جدیدترین و موثرترین آن‌ها فرایند سینتر دو مرحله‌ای می‌باشد. در این روش ابتدا پودر مورد نظر تا دمای بالایی، که کمتر از دمای فرایند سینتر معمولی است، با سرعت ثابت گرم، و پس از رسیدن به دمای مورد نظر ( $T_1$ ) سریعاً به دمایی پایین‌تر ( $T_2$ ) از آن سرد شده و در آن دما برای مدت زمان معینی نگه داشته می‌شود تا سیستم به چگالی مورد نظر برسد. در این روش با حفظ نفوذ مرزدانه‌ای از مهاجرت مرزدانه جلوگیری می‌شود. بنابراین می‌توان به سیستمی با چگالی بالا و اندازه دانه‌ی پایین دست پیدا کرد.

**کلمات کلیدی:** سینتر دو مرحله‌ای، ریزساختار.

## ۱- مقدمه

یکی از مشکلات عمده در فرایند سینتر سرامیک‌ها، رشد افراطی دانه در طی این فرایند می‌باشد. بنابراین جلوگیری از رشد دانه در هنگام فرایند سینتر یکی از مهم‌ترین تلاش‌های مهندسان مواد است. این کار دارای دو دلیل عمده می‌باشد. اول، بسیاری از خواص مهندسی سرامیک‌ها به اندازه دانه بستگی دارد، بنابراین دستیابی به خواص مورد نظر به‌طور مستقیم به کنترل رشد دانه وابسته است. دوم، رشد دانه فواصل نفوذ برای انتقال ماده را افزایش می‌دهد و منجر به کاهش سرعت تراکم می‌شود، بنابراین کنترل رشد دانه نقش مهمی در دستیابی به تراکم بالای مورد نظر بازی می‌کند. برای جلوگیری از رشد افراطی دانه راه حل‌های زیادی پیشنهاد شده است:

- ۱- سینتر همراه با افزودنی: در این روش مقداری ماده‌ی افزودنی جهت جلوگیری از رشد دانه توسط سازکار زرن به سیستم افزوده می‌شود که این مقدار افزودنی بر روی خواص سرامیک (به‌ویژه در دمای بالا) تأثیر نامطلوبی دارد.
- ۲- فرایند سینتر کردن همراه با اعمال فشار خارجی: از جمله می‌توان به پرس گرم و پرس ایزواستاتیک گرم اشاره کرد. این روش‌ها برخلاف نداشتن مشکلات بالا، به دلیل هزینه‌ی بالای فرایند و در دسترس نبودن امکانات انجام فرایند چندان مقرون به صرفه نیست.
- ۳- کنترل اتمسفر در هنگام فرایند سینتر کردن: این روش نیز به دلیل ایجاد ناخالصی و همچنین نیاز به کوره‌ی اتمسفر کنترل پیشنهاد نمی‌شود.
- ۴- پخت سریع: این روش مبتنی بر ایجاد دمای بالا در زمان کوتاه می‌باشد. از روش‌هایی که در این سیستم طبقه بندی می‌شود می‌توان به سینتر ماکروویو<sup>۱</sup> و جرقه‌ی پلاسما<sup>۲</sup> اشاره کرد. که عدم کنترل کافی روی فرایند و هزینه‌ی بالای آن باعث عدم استقبال در سرامیک‌ها می‌باشد [۱ و ۲].

<sup>1</sup> Microwave Sintering

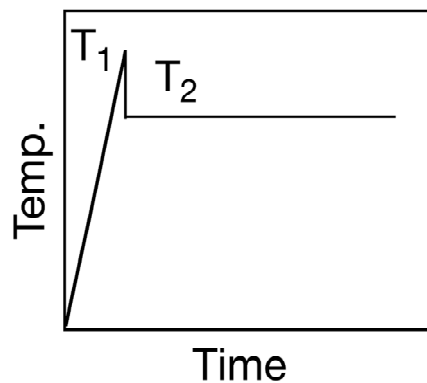
<sup>2</sup> Spark Plasma Sintering



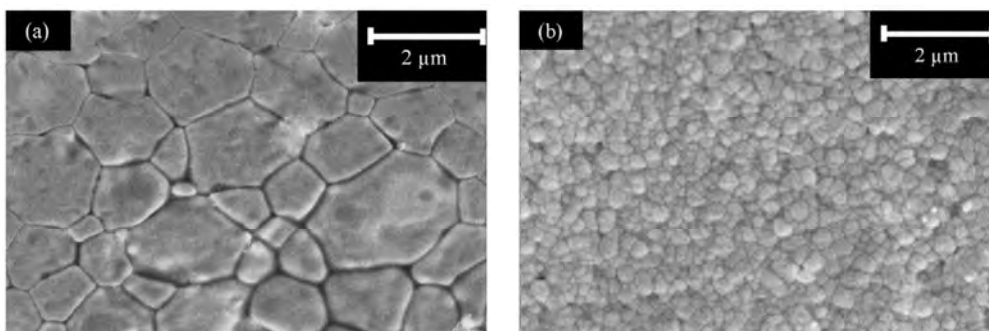
۵- سینتر دو مرحله‌ای: امروزه روش جدیدی به نام سینتر کردن دو مرحله‌ای برای جلوگیری از رشد دانه و رسیدن به تراکم بالا در سرامیک‌ها ابداع شده است که در ادامه به توصیف و بررسی شرایط آن پرداخته خواهد شد.

## ۲- تئوری سینتر دو مرحله‌ای

یکی از روش‌های جدید کاهش رشد دانه و افزایش چگالی سرامیک‌ها فرایند سینتر دو مرحله‌ای است. در این روش پس از سینتر اولیه تا رسیدن به چگالی بحرانی، دمای کوره را به دمایی کمتر از دمای اولیه سینتر کاهش داده و نمونه تا مدت زمان کافی در این دما نگه داشته می‌شود تا به چگالی نهایی بدون رشد دانه برسد (شکل ۱). افزایش چگالی بدون رشد دانه ناشی از متوقف شدن سازگار مهاجرت مرزدانه است و افزایش تراکم از طریق نفوذ مرزدانه انجام می‌گیرد. اندازه دانه وقتی که چگالی از چگالی خام به چگالی بحرانی می‌رسد تقریباً ۴-۵ برابر می‌شود این افزایش دانه به دمای سینتر، افزودنی‌ها و اندازه پودر اولیه بستگی ندارد و با این فرض که در مرحله دوم سینتر، رشد دانه وجود نداشته باشد، اندازه دانه‌ها تقریباً همان ۴-۵ برابر باقی می‌ماند. پس لازم است برای بدست آوردن بدنه‌های سرامیکی با اندازه دانه کمتر ۱۰۰ نانومتر از پودرهایی با اندازه کمتر از ۲۰ نانومتر استفاده شود [۴ و ۵]. در شکل ۲ نمونه‌ای از این فرایند در سرامیک‌های آپاتیتی آورده شده است.



شکل ۱- نمودار سینتر دو مرحله‌ای [۵]



شکل ۲- تاثیر فرایند سینتر دو مرحله‌ای بر ریزساختار و اندازه دانه‌ی هیدروکسی آپاتیت (a) سینتر معمولی در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۶۰ ثانیه (b) سینتر دو مرحله‌ای  $T_1=900^\circ\text{C}$  و  $T_2=800^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ ساعت [۶]

## ۳- سینتیک تراکم دو مرحله‌ای

سینتیک فرایند سینتر دو مرحله‌ای تحت عنوان "پنجره سینتیکی"<sup>۱</sup> توسط چن و وانگ [۷] ارائه شده است.

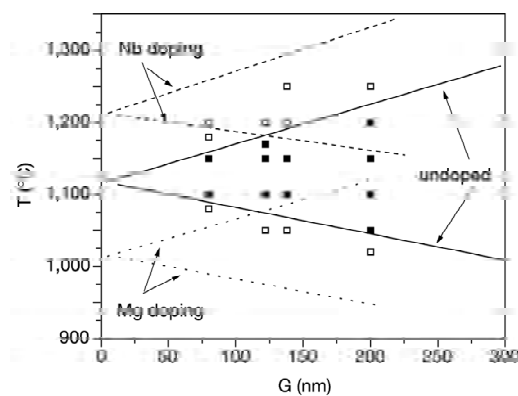
<sup>1</sup> Kinetic Window

نمودار تاثیر دمای سینتر ( $T_2$ ) و اندازه دانه در شکل ۳ مشاهده می‌شود. در این شکل سه قسمت قابل تمایز است:

۱- نقاطی که بین دو خط به‌طور توپر نمایش داده شده است، در این منطقه رشد دانه در مرحله دوم سینتر مشاهده نمی‌شود و تراکم به‌صورت کامل انجام می‌شود.

۲- محدوده‌ی زیر خط پایینی: در این منطقه نیز رشد دانه مشاهده نمی‌شود اما تراکم هم کامل انجام نمی‌شود.

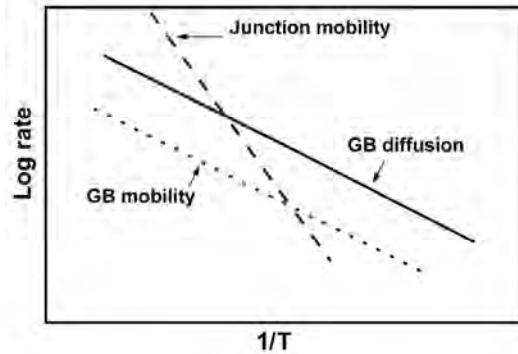
۳- بالای خط فوقانی: در این منطقه انجام تراکم همراه با رشد دانه است (مشابه سینتر معمولی). محدوده‌ی مناسب از لحاظ سینتیکی برای رسیدن به چگالی بالا بدون رشد دانه، محدوده‌ی بین دو خط است. در شکل ۳ این محدوده برای ایتريای خالص و حاوی افزودنی‌ها رسم شده است. محدوده‌ی خط پایینی، مرزی برای دمای سینتر در نظر می‌گیرد که در دماهای کمتر از آن تراکم کاهش یافته است و به چگالی کامل نمی‌رسد. زیرا با انجام نفوذ توسط اتم‌ها، مسیرهای نفوذ پر و مسدود شده و ایجاد مسیرهای جدید نیاز به نیروی محرکه‌ی زیادی دارد و باعث می‌شود در دمای کمتر از حد پایین دما، تراکم متوقف شود. با ریزتر شدن دانه‌ها، به‌علت کاهش حجم شبکه، انرژی لازم برای ایجاد عیوب بیشتر می‌شود، به‌طور مثال یک نابجایی پیچی که مسیرهای نفوذ را فراهم می‌کند، در دانه‌های ریزتر به مراتب سخت‌تر تشکیل می‌شود و انرژی بالاتری نیاز دارد، و می‌توان گفت دمای بالاتری برای ادامه‌ی فرایند تراکم در دانه‌های ریزتر لازم است؛ این خود بیانگر منفی بودن شیب خط پایینی است. با توجه به مطلب بالا باید توجه کرد که محدوده‌ی دمای بالاتری برای ادامه تراکم در مورد دانه‌های ریزتر نیاز است. مرز بالایی شرایط مناسب سینتر دو مرحله‌ای دارای شیب مثبت است. این خط می‌تواند بیانگر حد بالایی دما باشد به‌طوری‌که در دمای بالاتر از آن شرایط حرکت مرزدانه فراهم است و رشد دانه اتفاق می‌افتد. تغییرات مثبت دما در مرحله‌ی دوم با اندازه دانه ناشی از کاهش مرزدانه با افزایش اندازه دانه است. بنابراین برای دانه‌های درشت‌تر، دمای بالاتری برای شروع رشد دانه‌ها لازم است. حد بالایی دما به نحوی بیانگر مرز سینتر معمولی و سینتر دو مرحله‌ای بدون رشد دانه است. در نهایت در این فرایند باید به‌دنبال سازکاری بود که فرایند سینتر دو مرحله‌ای را توجیه کند، سازکاری که نیارمند نفوذ مرزدانه‌ای است، درحالی‌که مانع از مهاجرت مرزدانه‌ها شده است، همچنین این سازکار بایستی به ترکیب شیمیایی نیز وابسته نباشد. همچنین حضور افزودنی‌ها باعث جابجایی پنجره سینتیکی می‌شود [۷].



شکل ۳- پنجره سینتیکی برای رسیدن به تراکم کامل بدون رشد دانه. نقاط توپر شرایط دما و اندازه دانه مربوط به مرحله دوم سینتر ایتريای خالص می‌باشد. نقاط توخالی خارج از مرز بالایی، شرایط رشد دانه در مرحله دوم سینتر و نقاط توخالی زیر مرز پایینی شرایطی که تراکم کامل در مرحله دوم سینتر اتفاق نمی‌افتد را نشان می‌دهند. مرزهای مشابه برای ایتريای دوپ شده با ۱٪ نیوبیوم (خط چین) و با ۱٪ منیزیم (نقطه چین) نشان داده شده است [۴]

انرژی فعال‌سازی زیاد مهاجرت مرزدانه‌ها در دمای پایین سبب توقف حرکت مرزدانه‌ها می‌شود. درحالی‌که نفوذ مرزدانه‌ای همچنان فعال است. محققان نشان داده‌اند که حرکت مرزدانه‌ها در دمای پایین چندین مرتبه

افت می‌کند که علت آن حرکت نکردن و ثابت شدن محل اتصال دانه‌هاست. در دمای بالا نفوذ از طریق مرزدانه بالا است و محل اتصال دانه‌ها تاثیری بر حرکت مرزدانه‌ها ندارند، بنابراین دانه‌ها رشد می‌کنند و تراکم نیز رخ می‌دهد ولی در دمای پایین کنترل کننده سینتیک رشد دانه‌ها، تحرک پذیری اتصالات دانه است؛ این مسئله به‌طور نمایشی در شکل ۴ نشان داده شده است [۸]. بنابراین می‌توان گفت که مشاهده‌ی رشد دانه در یک ماده بس‌بلور تابعی از سازکاری است که حداقل سرعت را دارد. این سازکار در دمای بالا توانایی حرکت مرزها و در دمای پایین حرکت محل اتصال دانه‌ها است.

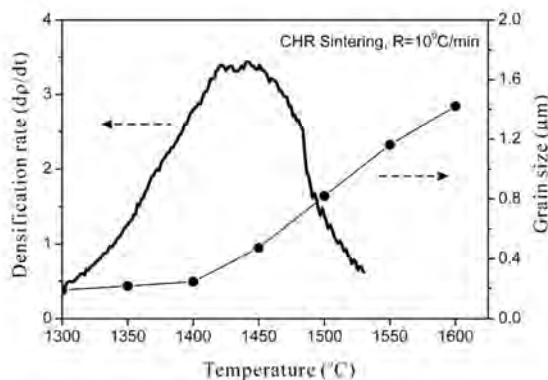


شکل ۴- رابطه آرنیوسی تحرک مرزدانه بدون مانع (GB Mobility)، نفوذ مرزدانه‌ای، تحرک مرزدانه به همراه نقاط سه‌گانه (junction mobility) [۸]

اساس طراحی سینتر دو مرحله‌ای بر استدلال بالا استوار است. اما سوالی که مطرح می‌شود این است که لزوم انجام مرحله اول حرارت‌دهی چیست و چرا از ابتدا در دمای پایین سینتر انجام نمی‌شود؟ پاسخ به این سوال با توجه به این نکته قابل توجه است که انقباض تخلخل‌ها در مرحله دوم به این علت رخ می‌دهد که در مرحله اول حفرات فوق بحرانی<sup>۱</sup> حذف شده و سایر حفرات به اندازه‌ی کوچک می‌شوند که به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار می‌شوند و همچنین چگالی به حدی رسیده که انرژی لازم برای ادامه‌ی تراکم در دمای پایین فراهم است.

#### ۴- معیار تعیین درجه حرارت سینتر

با توجه به مطالعات چن و وانگ [۷ و ۴]، موفقیت فرایند سینتر دو مرحله‌ای شدیداً به انتخاب دماهای  $T_1$  و  $T_2$  بستگی دارد. برای تعیین این دماها، یک نمونه به درجه حرارت بالا ( $T_1$ ) به منظور دستیابی به چگالی بالاتر از ۷۵٪ حرارت داده می‌شود (دمایی که در آن تمام حفرات موجود در نمونه ناپایدار و قابل جمع شدن هستند). با این حال، دیگر محققان  $T_1$  را دمای رسیدن به چگالی سینتر حدود ۹۲٪، که در آن حفرات از حالت باز به وضعیت بسته تغییر کرده و ممکن است موجب پیدایش رشد دانه شود، در نظر گرفته‌اند [۹ و ۱۰].



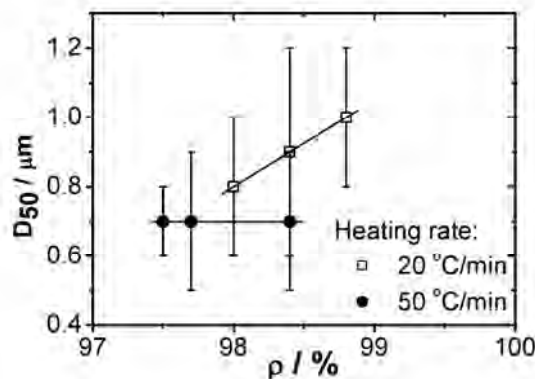
شکل ۵- تفاوت سرعت تراکم و اندازه دانه در سینتر با سرعت حرارت‌دهی ثابت برای نمونه‌ی آلومینا و ۵٪ زیرکونیا [۳]

<sup>۱</sup> Supercritical

تعیین درجه حرارت  $T_1$  با توجه به تحول سرعت تراکم ( $dp/dt$ ) و رشد دانه برحسب دما در طول فرایند سینتر با سرعت حرارت دهی ثابت<sup>۱</sup> انجام می‌شود. به‌عنوان مثال در نمونه‌ی آلومینایی با ۵٪ زیرکونیا، همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، نمودار نشان می‌دهد که سرعت تراکم با درجه حرارت سینتر در محدوده‌ی  $1450-1400^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد و سپس در محدوده‌ی  $1525-1450^\circ\text{C}$  به سرعت کاهش می‌یابد. بر اساس مدل سینتر هسنس و همکاران [۱۱]، کاهش یافتن سرعت تراکم مربوط به مرحله نهایی فرایند سینتر و یا درشت شدن اندازه دانه است. در این مورد، رشد دانه هنگامی که درجه حرارت سینتر  $1400^\circ\text{C}$  است آشکارا مشاهده شده که مربوط به کاهش سرعت تراکم می‌باشد. از آنجا که رشد دانه، فاصله‌ی نفوذ را افزایش می‌دهد و موجب دشوار شدن فرایند سینتر می‌شود، وضعیت نمونه پس از مرحله‌ی اول سینتر به شدت روی مرحله‌ی دوم تاثیر می‌گذارد، بنابراین بایستی از رشد دانه‌ی حاصل از حرارت دادن بیش از حد اجتناب ورزید. بر این اساس، درجه حرارت مناسب  $T_1$  در محدوده‌ی  $1450-1400^\circ\text{C}$  تنظیم می‌شود که در آن سرعت تراکم بالاترین مقدار را در سینتر با سرعت حرارت دهی ثابت نشان می‌دهد و چگالی نسبی متناظر با آن ۷۲-۸۸٪ است. به‌منظور تعیین درجه حرارت  $T_2$  برای مرحله دوم فرایند سینتر، تحقیقات نشان می‌دهد که آن را باید در محدوده‌ی "پنجره سینتیکی" در نظر گرفت، که در آن نفوذ مرزدانه و یا نفوذ حجمی در حالی که حرکت مرزدانه متوقف شده عمل می‌کند. قابل ذکر است که انتخاب دمای  $T_2$  بسیار مهم است زیرا در صورتی که  $T_2$  بیش از حد بالا باشد ممکن است دوباره رشد دانه انجام شود، همچنین تراکم نیز با توجه به فواصل نفوذ اتمی کاهش یافته و در نتیجه منجر به تراکم ناقص می‌شود.

## ۵- اثر سرعت گرمایش

بررسی‌های به‌عمل آمده نشان می‌دهد که افزایش سرعت گرمایش منجر به کاهش چگالی و اندازه دانه می‌شود که به دلیل کاهش زمان در دسترس سیستم در دمایی که تراکم و رشد دانه رخ می‌دهد، می‌باشد (همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است). مطالعات بودیسوا و همکاران [۱۰] نشان می‌دهد که حرارت دادن نمونه‌ها تا دمای  $1400^\circ\text{C}$  با سرعت‌های ۲۰ و ۵۰ درجه بر دقیقه بدون زمان نگهداری، به ترتیب چگالی‌های نسبی ۹۵٪ و ۹۳٫۱٪ و اندازه دانه‌های  $0.4 \pm 0.1$  و  $0.3 \pm 0.1$  میکرومتر را نشان می‌دهد [۱۰].



شکل ۶- منحنی سینتر دو مرحله‌ای آلومینا با سرعت‌های گرمایش متفاوت [۱۰]

## ۶- اثر دماهای اولیه و ثانویه و زمان نگهداری در مرحله دوم

افزایش دمای  $T_1$  و  $T_2$  و زمان نگهداری<sup>۲</sup> منجر به افزایش چگالی نسبی و اندازه دانه می‌شود. همان‌طور که نتایج مطالعات وانگ و همکاران در جدول ۱ نشان داده شده است، تغییرات دماها و زمان نگهداری فرضیه‌ی

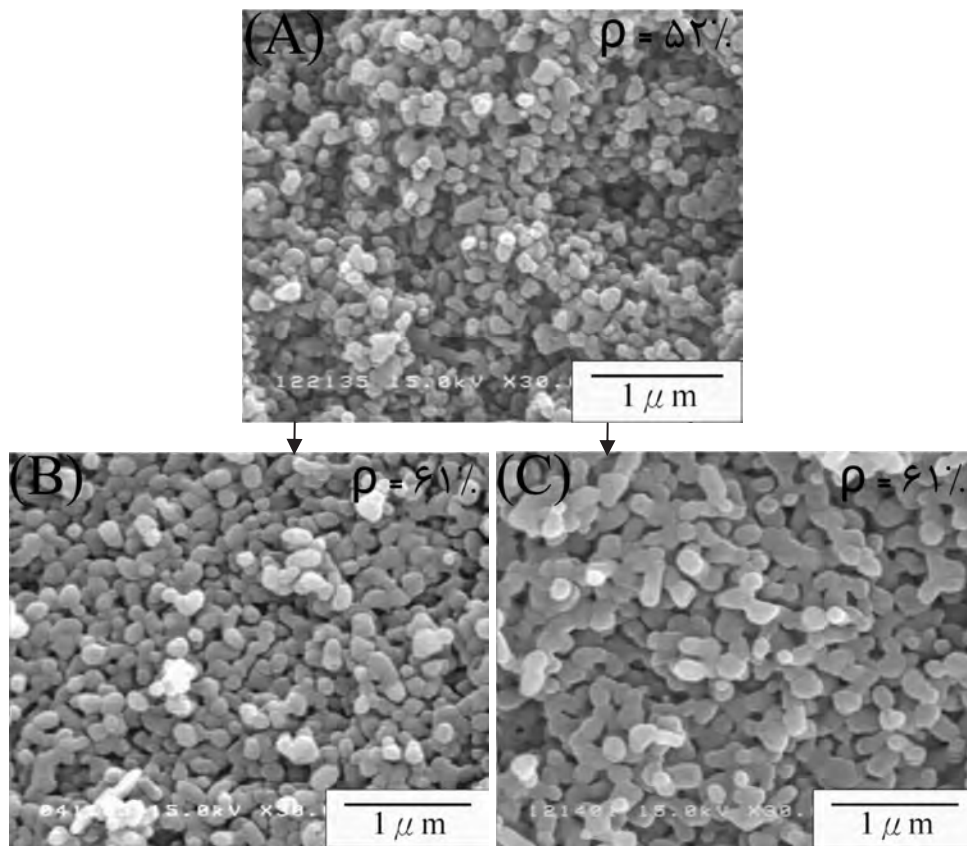
<sup>۱</sup> Constant Heating Rate Sintering

<sup>۲</sup> Holding Time

فوق را اثبات می‌کند. در شکل ۷ نیز نمونه‌ای از تاثیر دما و زمان نگهداری بر اندازه دانه با چگالی یکسان را نشان می‌دهد [۷].

جدول ۱- چگالی و اندازه دانه‌ی نمونه‌های آلومینای سینتر شده تحت پارامترهای مختلف فرایند سینتر دو مرحله‌ای [۳]

اندازه دانه (میکرومتر)	چگالی نسبی (%)	زمان نگهداری (ساعت)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
۰/۳۸	۹۲/۱	۴	۱۳۵۰	۱۴۰۰
۰/۴۴	۹۵/۰	۸	۱۳۵۰	۱۴۰۰
۰/۴۹	۹۶/۶	۱۲	۱۳۵۰	۱۴۰۰
۰/۴۲	۹۳/۲	۴	۱۳۵۰	۱۴۲۵
۰/۴۸	۹۶/۴	۸	۱۳۵۰	۱۴۲۵
۰/۵۳	۹۸/۰	۱۲	۱۳۵۰	۱۴۲۵
۰/۴۹	۹۴/۰	۴	۱۳۵۰	۱۴۵۰
۰/۵۵	۹۷/۵	۸	۱۳۵۰	۱۴۵۰
۰/۶۲	۹۹/۲	۱۲	۱۳۵۰	۱۴۵۰
۰/۶۹	۹۷/۳	۴	۱۴۰۰	۱۴۵۰
۰/۸۸	۹۹/۴	۸	۱۴۰۰	۱۴۵۰

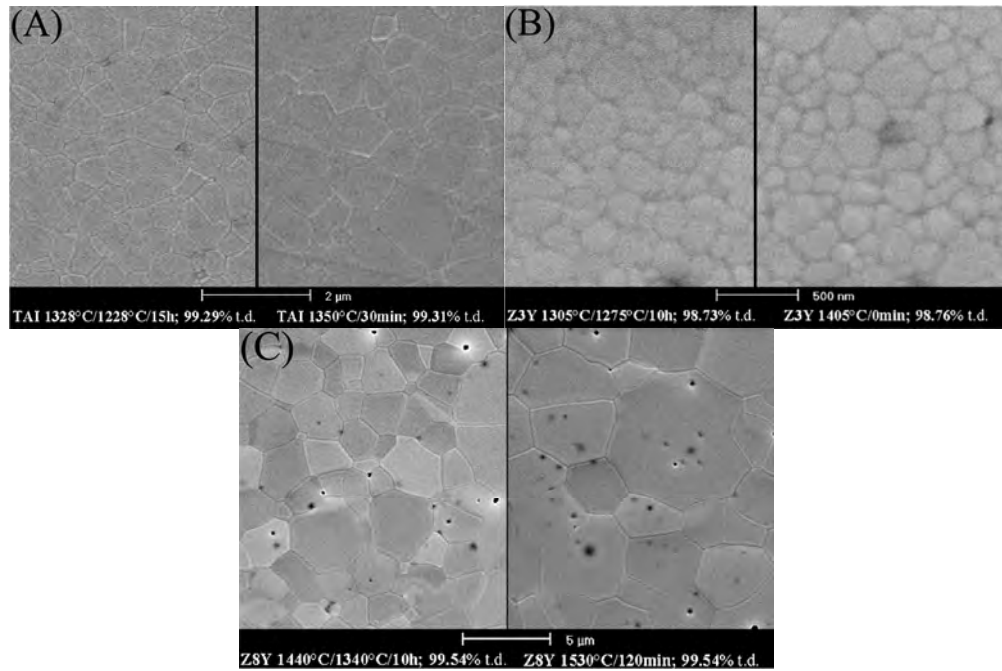


شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های سینتر شده (a) ۱۲۵۰°C/0 h (b) ۱۳۵۰°C/0h (c) ۱۲۵۰°C/4 h) چگالی مربوط به هر نمونه در روی تصویر آورده شده است [۳]

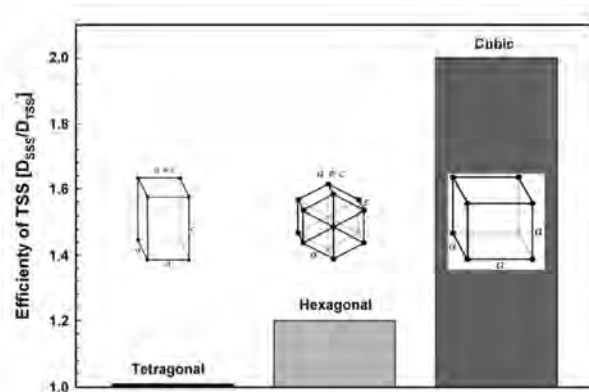
## ۷- اثر ساختار بلورین

تاثیر فرایند سینتر دو مرحله‌ای روی اکسیدهای سرامیکی مختلف بیش از اندازه دانه و ریزساختار، به ساختار بلورین آن‌ها وابسته است. براساس مطالعات ماکا و همکاران مشاهده می‌شود که فرایند سینتر دو مرحله‌ای

بر روی سرامیک‌هایی با ساختارهای متقارن‌تر تاثیر بیشتری دارد. به‌عنوان مثال بر روی ساختارهای مکعبی نسبت به هگزگونال و هگزگونال نسبت به تتراگونال، تاثیر بیشتری دارد. همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده از چند ماده با ساختارهای متفاوت مشاهده می‌شود که فرایند سینتر دو مرحله‌ای اثر قابل توجهی در کاهش اندازه دانه ایتريا ۰.۸٪ مولى زیرکونیا (کاهش اندازه دانه با ضریب ۲) داشته، برای آلومینا تنها اثر ناچیزی مشاهده شده (کاهش اندازه دانه با ضریب ۱/۲) و برای ایتريا ۰.۳٪ مولى زیرکونیا اصلا مشاهده نشده است، که به‌ترتیب دارای ساختارهای مکعبی، هگزگونال و تتراگونال می‌باشند (همان‌طور که در شکل‌های ۸ و ۹ مشاهده می‌شود) [۱۴].



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سینتر شده به‌روش معمولی و دو مرحله‌ای (a) آلومینا (b) ایتريا ۰.۳٪ مولى زیرکونیا (c) ایتريا ۰.۸٪ مولى زیرکونیا [۱۴]

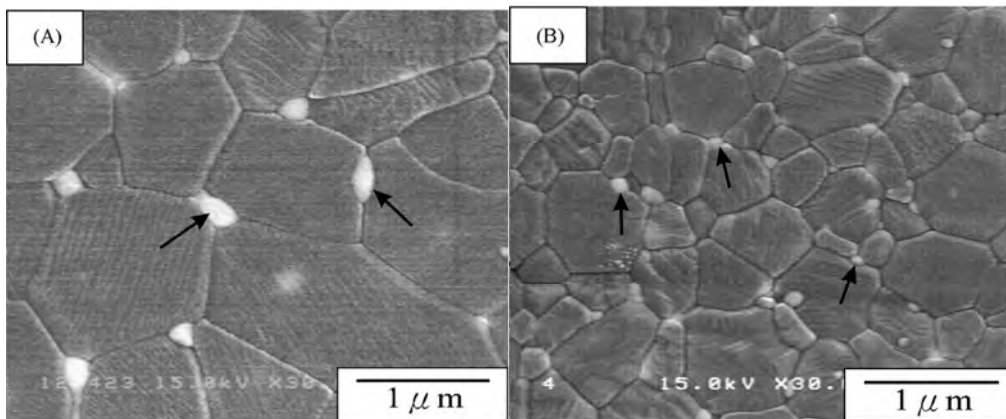


شکل ۹- نسبت اندازه دانه‌ی به‌دست آمده از روش سینتر دو مرحله‌ای به سینتر معمولی در سرامیک‌هایی با ساختار متفاوت [۱۴]

## ۸- اثر ذرات فاز دوم

وجود ذرات فاز دوم نقش مهمی در تعیین  $T_1$  و  $T_2$  و همچنین تحول ریزساختار بازی می‌کند. به‌عنوان مثال بودیسوا و همکاران [۱۰] برای پودر خالص آلومینا با اندازه ذرات ۰/۲-۰/۱۵ میکرومتر، دمای مطلوب  $T_1$  را در محدوده‌ی ۱۴۵۰-۱۴۰۰°C و  $T_2$  را ۱۱۵۰°C پیشنهاد کرده است. با افزودن ۵٪ زیرکونیا درجه حرارت  $T_2$  به

گستره  $1350^{\circ}\text{C}$  -  $1300^{\circ}\text{C}$  [۳] افزایش می‌یابد که این درجه حرارت نسبتاً بالای مورد استفاده به دلیل اثر زیرکونیا می‌باشد. نشان داده شده که زیرکونیا انرژی فعال‌سازی تراکم آلومینا را افزایش می‌دهد [۱۲ و ۱۱] که شامل رخ دادن نفوذ سطحی در درجه حرارت بالای  $1250^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. علاوه بر این، اثر زیرکونیا در تحول ریزساختار از طریق مشاهده رفتار رشد دانه در طول مرحله دوم فرایند سینتر مشخص شده است. برای آلومینای خالص، رشد دانه نمی‌تواند به‌طور کامل متوقف شده و مقداری افزایش از  $0/38$  به  $0/90$  میکرومتر در درجه حرارت پایین  $T_2$  ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) نشان داده می‌شود [۱۰]. در پودر آلومینا با  $5\%$  زیرکونیا، رشد دانه کمتر و از  $0/47$  به  $0/62$  میکرومتر مشاهده شده است. حتی اگر  $T_2$  بالاتر ( $1350^{\circ}\text{C}$ ) باشد، روند ممانعت‌کنندگی به دلیل اثر میخ‌کوب‌کنندگی<sup>۱</sup> مربوط به موقعیت ذرات ریز زیرکونیا (حدود  $100$  نانومتر) در مرزهای دانه یا تقاطع سه‌گانه آلومینا می‌باشد (شکل ۱۰). بدین معنی که یک نیروی قوی میخ‌کوب‌کنندگی در مرزهای دانه در هنگام دوره طولانی سینتر همدماً<sup>۲</sup> در مرحله دوم عمل می‌کند. به‌طور قطعی، زیرکونیا موجب تغییر مکان "پنجره سینتیکی" به درجه حرارت‌های بالاتر و اصلاح روابط بین اندازه دانه و تراکم در مقایسه با آلومینای خالص می‌شود. مثالی از یک سیستم آلومینایی در جدول (۱) مشاهده می‌شود.



شکل ۱۰- ریزساختار آلومینای کاملاً متراکم تهیه شده از (A) سینتر با سرعت حرارت دهی ثابت ( $1600^{\circ}\text{C}/0\text{h}$ ) و (B) سینتر دو مرحله‌ای ( $T_1=1450^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=1350^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ ). دانه‌های روشن که با فلش مشخص شده فاز زیرکونیا می‌باشد [۳].

## ۹- نتایج

- با فرایند سینتر کردن دو مرحله‌ای می‌توان یک سرامیک با چگالی بالا (بیش از  $99\%$ ) با اندازه ذرات ریز به دست آورد که دارای نسبت رشد (اندازه ذرات اولیه/ اندازه نهایی دانه) کمتری می‌باشد.
- برای تعیین دمای  $T_1$  برای مرحله اول فرایند سینتر باید بهینه‌ی سرعت تراکم در هنگام سینتر با سرعت حرارت‌دهی ثابت را در نظر گرفت.
- برای انتخاب  $T_2$ ، باید اثر نفوذ سطحی در نظر گرفته شود به طوری که در آن تراکم بدون اثر آشکار نفوذ سطحی باشد.
- فرایند سینتر دو مرحله‌ای به شدت به تقارن ساختار بلورین وابسته است. به عنوان مثال در سرامیک‌های با ساختار مکعبی بیشترین تاثیر را دارد.
- افزودن ذرات فاز دوم به دلیل ایجاد فرایند میخ‌کوب کردن، انرژی فعال‌سازی تراکم را افزایش می‌دهد بنابراین دمای رشد دانه را افزایش می‌یابد و برای رسیدن به چگالی مورد نظر می‌بایست دمای ثانویه را افزایش داد.

<sup>1</sup> Pinning Effect

<sup>2</sup> Isothermal Sintering



1. Rahaman. M. N., "Ceramic Processing And Sintering", Marcel Dekker, New York 1995.
2. Suk-Joong L. Kang, "Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure", Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
3. Wang. C. J., Huang. C. Y., Wu. Y. C., "Two-step Sintering of Fine Alumina-Zirconia Ceramics", Ceramics International, 2009, 35 (4), 1467-1472.
4. Chen. I. W., Wang. X. H., "Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth", NATURE, 2000, 404, 168-171.
5. Binner. J., Vaidhyanathan. B., "Processing of Bulk Nanostructured Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (7), 1329-1339.
6. Mazaheri. M., Haghightzadeh. M., Zahedi. A. M., Sadrnezhad. S. K., "Effect of a Novel Sintering Process on Mechanical Properties of Hydroxyapatite Ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471 (1-2), 180-184.
7. Wang. X. H., Chen. P. L., Chen. I. W., "Two Step Sintering of Ceramics with Constant Grain Size,  $Y_2O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89 (2), 431-437.
8. Zubayko. U. C., Sursaeva. V. G., Gottstein. G., "Influence of Triple Junction on Grain Boundary Motion", Acta mater, 1998, 46 (16), 5863-5871.
9. Polotai. A., Breece. K., Dickey. E., Randall. C., Ragulya. A., "A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88 (11), 3008-3012.
10. Bodisova. K., Ajgalik. P. S., Galusek. D., Vancarek. P. S., "Two-stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size", J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90 (1), 330-332.
11. Hansen. J. D., Rusin. R. P., Teng. M. H., Johnson. D. L., "Combined Stage Sintering Model", J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75 (5), 1129-1135.
12. Lange. F. F., Hirlinger. M. M., "Hindrance of Grain Growth in  $Al_2O_3$  by  $ZrO_2$  Inclusions", J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67 (3), 164-168.
13. Raj. R., Wang. J., "Activation Energy for The Sintering of Two-phase Alumina Zirconia Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74 (8), 1959-1963.
14. Maca. K., Pouchly. V., Zalud. P., "Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures", Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30 (2), 583-589.

## مروری بر توسعه انواع دیسک‌های ترمز هواپیما

مجتبی اسماعیلی<sup>۱</sup>، عبدالقدیر نصیری<sup>۲</sup>، محمد رئوف ابراهیمی<sup>۳</sup>، سعید صافی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف،

<sup>۲</sup> دانشکده فنی - مهندسی مواد سرامیک، دانشگاه تربیت مدرس تهران،

<sup>۳</sup> پژوهشگاه پلیمر ایران، تهران،

<sup>۴</sup> پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی ایران

ghadirn@gmail.com

**چکیده:** امروزه سازندگان دیسک‌های ترمز هواپیماها بر روی کاهش وزن به همراه بهبود کیفیت و افزایش عمر کاری این قطعات با یکدیگر در رقابت هستند. بدین منظور در ابتدا از مواد و لاینینگ‌های آلی سپس از دیسک‌های فلزی و در ادامه از کامپوزیت‌های زمینه فلزی و کربن-کربن استفاده شد. با پیشرفت و توسعه مواد کامپوزیتی، این دیسک‌ها جای خود را به کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی یا CMC<sup>۱</sup> بویژه کامپوزیت‌های C/C-SiC<sup>۲</sup> دادند. امروزه دیسک‌های ترمز از این نوع کامپوزیت‌ها به علت دارا بودن قابلیت‌های بالایی نظیر دانسیته پایین، مقاومت به شوک حرارتی و سایش بالا نسبت به مواد دیگر مورد توجه سازندگان قطعات مذکور قرار گرفته‌اند بطوریکه هم‌اکنون در اکثر هواپیماهای پیشرفته و جدید از کامپوزیت‌های C/C-SiC برای ساخت دیسک‌های ترمز استفاده می‌گردد. در این تحقیق مرور کلی بر تاریخچه ساخت و خواص انواع دیسک‌های ترمز هواپیماها انجام شده است.

### ۱- مقدمه

اولین نسل ترمزهای هواپیما به سال ۱۹۴۰ میلادی بر می‌گردد که از مواد و لاینینگ‌های آلی<sup>۳</sup> به عنوان دیسک‌های ترمز هواپیما استفاده گردید[۱]. سپس در سال‌های ۱۹۴۹ به بعد از مواد فلزی نظیر چدن خاکستری<sup>۴</sup> برای ساخت این قطعات استفاده شد. این قطعات دارای فرایند تولید بسیار ارزان قیمت بوده و از خواص تریبولوژیکی<sup>۵</sup> قابل قبولی برخوردار می‌باشند. دیسک‌های چدنی دارای دانسیته بالا (حدود ۷/۲ گرم بر سانتیمتر مکعب)، مقاومت به خوردگی ناپایدار می‌باشند که با توجه به توسعه و پیشرفت سیستم ترمزها و ساخت هواپیماهای جدیدتر و با توجه به ضرورت کاهش وزن آنها استفاده از این مواد محدود شده است[۱ و ۲].

در مرحله بعد کامپوزیت‌های با زمینه فلزی<sup>۶</sup> بر پایه آلومینیوم و ذرات سرامیکی گسترش یافت. دانسیته این مواد حدود ۳-۲/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب است و به روش‌های متالورژی پودر ساخته می‌شوند. با توسعه این کامپوزیت‌ها کاهش قابل ملاحظه‌ای در وزن دیسک‌های ترمز هواپیما به همراه هدایت حرارتی بالاتر حاصل شد ولی علی‌رغم بهبود خواص یاد شده استفاده از این مواد تا دمای حداکثر ۴۰۰°C محدود می‌گردد[۲ و ۳]. در ادامه توسعه دیسک ترمز هواپیماها، کامپوزیت‌های کربن-کربن به علت دارا بودن خواصی همچون

<sup>۱</sup> Ceramic Matrix Composites

<sup>۲</sup> کامپوزیت کربن/کربن - سیلیکون کاربید

<sup>۳</sup> Organic Lining

<sup>۴</sup> Grey Cast Iron

<sup>۵</sup> Tribology

<sup>۶</sup> Metal Matrix Composites

دانسته بسیار پایین و پایداری حرارتی بالا توسعه یافتند. اولین معرفی دیسک‌های ترمز از جنس کامپوزیت‌های کربن-کربن به صورت تجاری بر روی هواپیمای کونکورد<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۰ میلادی صورت گرفت که دارای وزن بسیار کمتر و عمر طولانی‌تر نسبت به نمونه‌های قبلی بود و در ادامه این ترمزها در هواپیماهایی همچون بوئینگ ۳۰۰-۷۶۷ نیز استفاده گردید. ترمزهای مذکور دارای LPO<sup>۲</sup> حدود ۳۰۰۰ بوده در صورتیکه ترمزهای فلزی دارای LPO حدود ۱۵۰۰ می‌باشند، همچنین وزن کل ترمزهای فلزی ۱۰۸۵ کیلوگرم بوده در صورتیکه وزن کل ترمزهای کربن-کربن ۶۹۰ کیلوگرم می‌باشد که مقدار ۳۹۵ کیلوگرم اختلاف وزنی دارند[۱].

علی‌رغم قابلیت‌ها و خواص یاد شده برای دیسک‌های ترمز کربن-کربن، به علت اکسیداسیون الیاف کربنی در دمای بالای ۴۰۰°C و همچنین ناپایداری ضریب اصطکاک در شرایط محیطی مختلف از جمله رطوبت و دمای بالا، زمان سرویس‌دهی و عمر این ترمزها کاهش می‌یافت به علاوه اینکه قیمت بالای فرایند تولید این نوع کامپوزیت‌ها باعث محدودیت‌هایی در استفاده از آنها به عنوان دیسک‌های ترمز گردید[۱ و ۲]. با توسعه کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی یا CMC بویژه کامپوزیت‌های C/C-SiC و قابلیت‌های منحصر به فرد آنها نظیر خواص تریبولوژیکی عالی، ضریب اصطکاک و مقاومت به سایش بالا، این مواد مورد توجه قرار گرفته و جایگزین دیسک‌های ترمز کربن-کربن شدند. اولین تحقیقات برای ساخت این قطعات در سال ۱۹۸۵ میلادی توسط Walter Krenkel و همکاران ایشان در مرکز هوافضای اشتوتگارت آلمان صورت گرفت[۴].

## ۲- جنبه‌های طراحی و انتخاب مواد دیسک ترمز هواپیماها

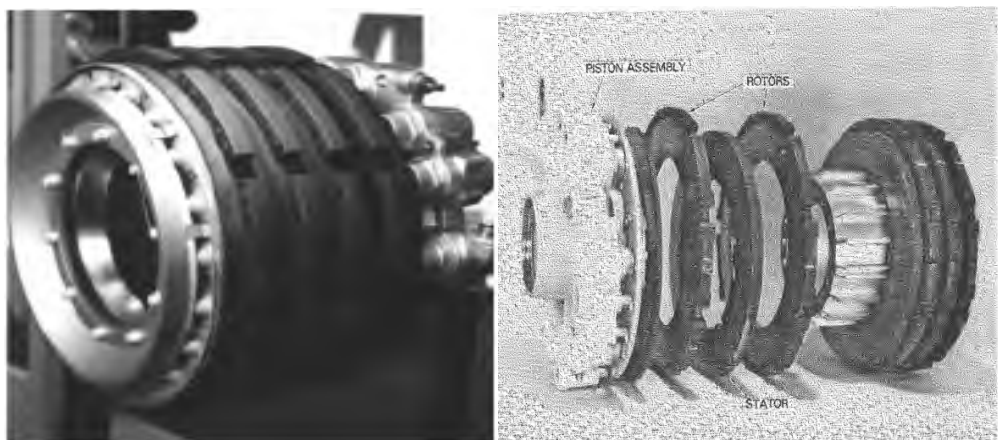
بطور کلی موادی که به عنوان دیسک ترمز هواپیما بکار می‌روند می‌بایست از سه قابلیت زیر برخوردار باشند[۱]:

(۱) اجزاء اصطکاکی بایستی گشتاور مورد نیاز جهت ایستادن و توقف هواپیما را دامنه وسیعی از شرایط محیطی فراهم نمایند.

(۲) بایستی به عنوان هادی حرارتی عمل نموده و انرژی سینتیکی هواپیما را جذب نمایند.

(۳) گشتاور ایجاد شده را به تایرها منتقل نمایند.

در ترمز هواپیماها اصولاً از یک سیستم ترمز چند دیسکی که شامل روتورهای چرخشی و استاتورهای ثابت مجزا می‌باشند استفاده می‌شود. در شکل ۱ یک نمونه از مجموعه کامل این دیسک‌ها نشان داده شده است.

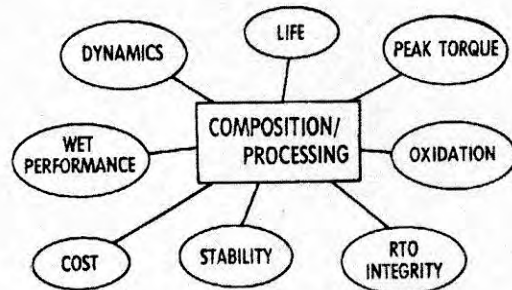


شکل ۱- یک مجموعه کامل دیسک ترمز از جنس کامپوزیت کربن-کربن شامل روتور و استاتورهای مجزا [۱ و ۲]

<sup>1</sup> Concorde

<sup>2</sup> Landing Per Overload

نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد در اثر اصطکاک بین دیسک‌های ثابت و چرخشی در هواپیما دما به حدود  $1500^{\circ}\text{C}$  می‌رسد و جهت طراحی این دیسک‌ها پارامترهای وسیعی وجود دارد که تولیدکنندگان و سازندگان این قطعات آنها را مد نظر قرار می‌دهند [۱ و ۶]. در شکل ۲ بصورت شماتیک پارامترهای طراحی دیسک ترمز هواپیما نشان داده شده است.



شکل ۲- پارامترهای موثر در طراحی دیسک ترمز هواپیما [۱]

### ۳- دیسک‌های ترمز از جنس کامپوزیت کربن-کربن (C/C)

کامپوزیت‌های کربن-کربن در چند دهه اخیر کاربردهای بسیار مهم و متعددی یافته‌اند که می‌توان به استفاده از آنها در ساخت قطعات و سازه هواپیماها، فضاپیماهای مافوق صوت، مواد بیولوژیکی، المنت کوره‌های دما بالا، پره توربین‌های گازی، ترمزهای پیشرفته مورد استفاده در هواپیماها، ماشین‌های مسابقه و قطارهای سریع‌السیر و نازل راکت‌ها و شاتل‌های فضایی و... اشاره نمود. بطور کلی در مواردی که به استحکام ویژه (نسبت استحکام به وزن) بالا و مقاومت به سایش در برابر جریان شدید گازهای خورنده و بسیار گرم و عدم امکان استفاده از سیستم‌های خنک کننده نیاز باشد این مواد کاندیدای بسیار خوبی می‌باشند. این مواد به چند دلیل عمده ذیل مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷ و ۸].

۱- کامپوزیت‌های کربن-کربن می‌توانند دماهای بیش از  $2500^{\circ}\text{C}$  را به خوبی تحمل می‌نمایند و در این دماها احتیاج به سیالات خنک کننده ندارند. ضمن اینکه این مواد ذوب نمی‌شوند و نقطه تصعید آنها  $3800^{\circ}\text{C}$  می‌باشد.

۲- این مواد مدول الاستیک بالایی دارند و در برابر سایش و خستگی مقاومت خوبی دارند.

۳- دارای قابلیت ماشینکاری و سوراخکاری مطلوبی می‌باشند و از خاصیت روغنکاری خود به خودی برخوردارند.

۴- وزن مخصوص آنها  $1/6 - 2/3 \text{ gr/cm}^3$  می‌باشد در حالیکه این پارامتر در سوپر آلیاژها به  $8 \text{ gr/cm}^3$  می‌رسد.

۵- ضریب اصطکاک مناسب این مواد آنها را جهت استفاده در سیستم ترمزهای پیشرفته مطرح ساخته است.

۶- مواد کربنی شوک پذیری خوبی دارند بنابراین می‌توان آنها را طی چند ثانیه از دماهای زیر صفر تا  $1500^{\circ}\text{C}$  گرم نمود.

۷- از نظر شیمیایی خنثی می‌باشند در نتیجه در بیوتکنولوژی نیز کاربرد دارند.

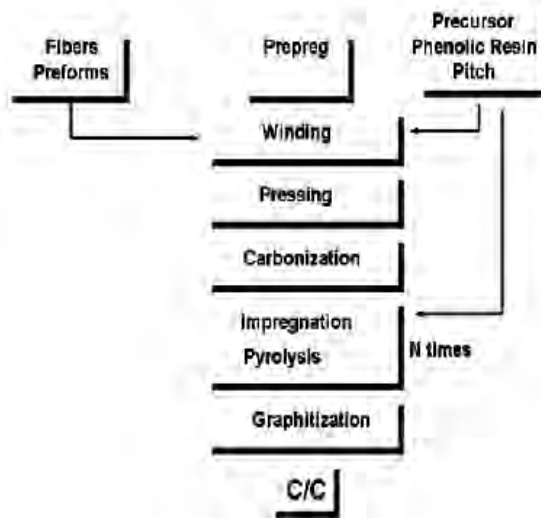
۸- استحکام کششی این مواد در دماهای بیش از  $1200^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد و این استحکام را در دماهای بالای  $2000^{\circ}\text{C}$  حفظ می‌کنند، در حالیکه که استحکام سوپر آلیاژهای رایج از دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به بالا کاهش می‌یابد.

۹- کامپوزیت‌های کربن-کربن در هنگام شکست قطعه، به سرعت متلاشی و تخریب نشده بلکه دارای شکست تدریجی می‌باشند که این پدیده را شکست آرام می‌نامند.

بطور کلی روش‌های متنوعی برای ساخت این کامپوزیت‌ها وجود دارد که مهمترین این روش‌ها روش تزریق فاز گازی یا CVI<sup>۱</sup> و روش پرس ایزواستاتیک گرم یا HIP<sup>۱</sup> می‌باشد. [۷ و ۱]. در این کامپوزیت‌ها تقویت کننده از

<sup>۱</sup> Chemical Vapor Infiltration

جنس الیاف کربن است و فاز زمینه شامل کربن پیرولیتیک<sup>۲</sup> و یا ترکیبی از کربن پیرولیتیک و کربن شیشه‌ای می‌باشد [۱ و ۴]. در شکل ۳ فرایند ساخت یک دیسک ترمز از جنس C/C و در شکل ۴ نمونه‌ای از دیسک‌های ترمز کامپوزیت C/C نشان داده شده است.

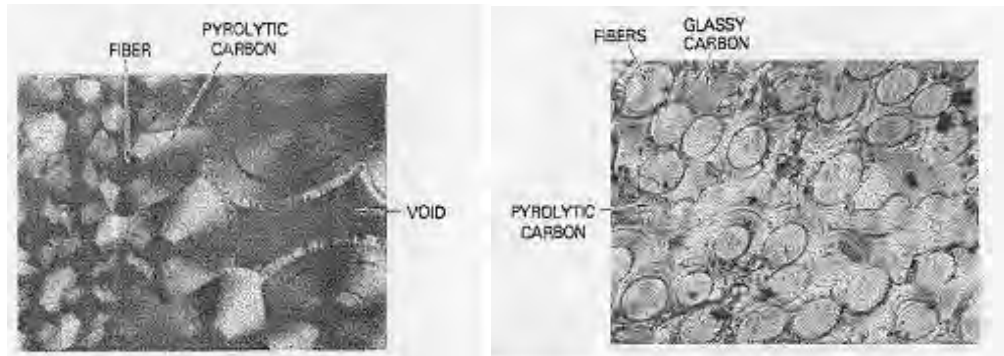


شکل ۳- فرایند ساخت کامپوزیت C/C [۴]



شکل ۴- دیسک‌های ترمز هواپیمای غیر نظامی از جنس کامپوزیت C/C [۴]

در شکل ۵ ساختار میکروسکوپی دو نوع کامپوزیت C/C ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود شکل سمت چپ شامل زمینه پیرولیتیک و تقویت‌کننده الیاف کربن است و شکل سمت راست کامپوزیت C/C با زمینه دوتایی شامل کربن شیشه‌ای و کربن پیرولیتیک را نشان می‌دهد [۱ و ۵].



شکل ۵- ساختار میکروسکوپی دو نوع کامپوزیت C/C با فاز زمینه مختلف [۱]

<sup>1</sup> Hot Isostatic Press  
<sup>2</sup> Pyrolytic Carbon

در جدول ۱ خواص فیزیکی و مکانیکی یک نوع دیسک ترمز از جنس کامپوزیت کربن-کربن که به روش CVI تولید گردیده ارائه شده است.

جدول ۱- خواص فیزیکی- مکانیکی دیسک ترمز C/C تولید شده به روش CVI [۹]

Properties	Natural gas
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	1.71
Flexural strength (MPa)	101.3
Standard difference	8.7
Dispersed coefficient (%)	8.59
Flexural modulus (GPa)	28.0
Standard difference	2.17
Dispersed coefficient (%)	7.75
Displacement at failure (mm)	0.57
Standard difference	0.12
Dispersed coefficient (%)	21.05

#### ۴- ساخت ترمزهای جدید از نسل کامپوزیت‌های C/C-SiC

اغلب سیستم‌های ترمز هواپیماها در قبل از سال ۲۰۰۰ میلادی از جنس کامپوزیت‌های C/C بود که دارای خواص قابل قبولی بود ولی برخلاف مزایای بسیار زیاد این کامپوزیت‌ها دو اشکال اساسی وجود دارد: اولاً پایین بودن میزان هدایت حرارتی و ثانیاً فعالیت بالای این مواد با هیدروژن و اکسیژن در دماهای بالا، که باعث خوردگی شیمیایی و تشکیل اکسیدهای کربن و هیدروکربن‌ها می‌شود چرا که در هواپیماهای جدید و پیشرفته دما در سیستم‌های ترمزها به بالای  $1000^\circ\text{C}$  می‌رسد بنابراین برای استفاده از کامپوزیت‌های کربنی در کاربردهای دما بالا بایستی آنها را محافظت نمود که روشهای مختلفی برای حفاظت اکسیداسیونی این مواد وجود دارد که شامل موارد ذیل می‌باشد:

الف: ایجاد پوشش‌های دیرگداز بر روی کامپوزیت‌های کربنی

ب: افزودن مواد دیرگداز به مواد کربنی

ج: نفوذ دادن مذاب سیلیکون به داخل بدنه کربنی و ساخت کامپوزیت‌های C/C-SiC

روش‌های مختلفی برای ساخت این کامپوزیت‌ها وجود دارد که ارزان‌ترین و رایج‌ترین آنها روش نفوذ مذاب سیلیکون به داخل بدنه کربنی می‌باشد. سیلیکون پس از نفوذ به داخل بدنه با کربن واکنش می‌کند و در نتیجه کامپوزیت کربن-کربن با زمینه SiC تولید می‌شود. علت انتخاب SiC در فاز زمینه این است که سیلیکون کاربرد مقاومت بالایی در مقابل اکسیژن و هیدروژن دارد و همچنین SiC هدایت حرارتی بالا، انبساط حرارتی پایین، استحکام گرم بالا، شوک‌پذیری بسیار بالا و سازگاری خوب با الیاف کربنی دارد و SiC تشکیل شده در داخل ساختار کامپوزیت و در کنار الیاف کربن، تبخیر شونده‌گی و ایجاد گاز را کاهش می‌دهد [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. در شکل ۶ ساختار میکروسکوپی کامپوزیت C/C-SiC نشان داده شده است.



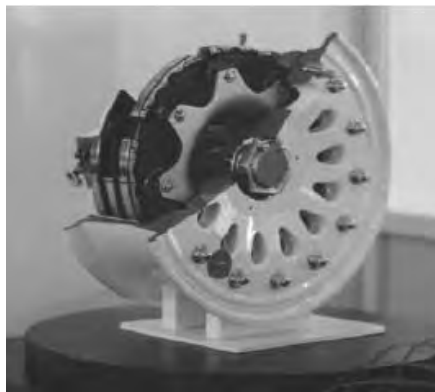
شکل ۶- نمای سه بعدی کامپوزیت C/C-SiC [۴]

همانگونه که مشاهده می‌شود ساختار شامل الیاف کربن-کربن در کنار زمینه سیلیکون کارباید می‌باشد. کامپوزیت‌های C/C-SiC در مقایسه با کامپوزیت‌های C/C دارای تخلخل باز کمتر (کمتر از ۵٪)، دانسیته نسبتاً بالاتر (حدود  $2g/cm^3$ )، عدم حساسیت به اکسیداسیون و دمای کاری بالاتر می‌باشند [۱-۱۳]. این کامپوزیت‌ها به علت خواص بسیار عالی در دماهای بالا و خواص هسته‌ای، رادیواکتیویته پایین، استحکام بالا و هدایت حرارتی خوب کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف دارند و برای کاربردهای دما بالا و تکنولوژی‌های برتر خصوصاً در صنایع هوا فضا نظیر محفظه احتراق موتور موشک‌ها، دیسک‌های ترمز هواپیماها، موتورهای پیشرفته، توربین‌های گازی، مبدل‌های حرارتی، کوره‌های عملیات حرارتی و دیواره راکتورهای هسته‌ای توسعه یافته‌اند. علاوه بر خواص یاد شده این مواد دارای خواص تریبولوژیکی و سطحی بسیار عالی بخصوص ضریب اصطکاک و مقاومت سایشی بالا در مقایسه با چدن خاکستری و یا کربن-کربن می‌باشند [۹ و ۱۴ و ۱۵]. در شکل ۷ چند نمونه ترمز اضطراری و دیسک‌های ترمز از جنس کامپوزیت C/C-SiC نشان داده شده است.

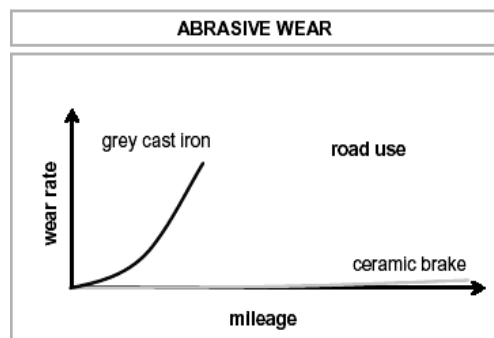


شکل ۷- نسل اول ترمزهای اضطراری (راست) و دیسک‌های ترمز C/C-SiC (چپ) [۲]

در شکل ۸ رفتار سایشی دیسک‌های ترمز فلزی و کامپوزیت‌های C/C-SiC مقایسه شده‌اند و در شکل ۹ نمای برش مقطع مجموعه کامل روتور<sup>۱</sup> و استاتور<sup>۲</sup> سیستم ترمز هواپیما ساخت شرکت هواپیما سازی Goodrich نشان داده شده است.



شکل ۹- برش مقطع مجموعه روتور و استاتور ترمز هواپیما [۱۵]



شکل ۸- تغییرات نرخ سایش دیسک‌های ترمز فلزی و کامپوزیت‌های CMC با افزایش مسافت طی شده [۴]

همانگونه که مشاهده می‌شود مقاومت به سایش دیسک‌های ترمز از جنس کامپوزیت CMC بسیار بالاتر از دیسک‌های فلزی می‌باشد که این امر ناشی از بالا بودن مقاومت به سایش فاز زمینه کامپوزیت یعنی سیلیکون کارباید می‌باشد به علاوه اینکه الیاف کربن موجود در این کامپوزیت‌ها باعث افزایش استحکام مکانیکی نسبت به سیلیکون کارباید مونولیتیک می‌شوند [۲ و ۳ و ۴ و ۷]. در جدول ۲ خواص انواع دیسک‌های

<sup>1</sup> Rotor  
<sup>2</sup> Stator

ترمز فلزی از جنس چدن خاکستری (GJL-250)، کامپوزیت‌های C/C و C/C-SiC ارائه شده است. امروزه مؤسسات و صنایع مختلف تحقیقات وسیعی را در زمینه بکارگیری کامپوزیت‌های CMC در سیستم‌های اصطکاکی نظیر ترمز هواپیماها انجام داده‌اند و با بهبود خواص از جمله کاهش تخریب‌ها تا حد ۵٪ و افزایش حجم الیاف تا بالای ۳۰٪ به خواص مکانیکی قابل قبولی دست یافته‌اند. در سال ۲۰۰۰ ترمزهای از جنس C/C-SiC در مدل‌های خاصی از اتومبیل‌های مرسدس کلاس S و Porsche توربو ۹۱۱ بکار گرفته شد و در آمریکا چند شرکت سازنده قطعات هواپیما نظیر Honeywell، Parker-Hannifin و Goodrich نمونه‌های مختلفی از این نوع کامپوزیت‌ها را برای سیستم ترمز هواپیماها طراحی و تولید نموده‌اند (شکل ۱۰) [۱۵ و ۱۶ و ۱۷].

جدول ۲- خواص انواع دیسک‌های ترمز فلزی و کامپوزیتی [۴]

	C/C-SiC					C/C	GJL-250	
	Schnak FU2952	SGL carbon signisic	DaimlerChrysler C-brake	Brembo CCM	M/S production sicom	DLR silica SF	HITCO/SGL (typical)	
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	2.0	2.4	2.25	2.25	1.6-1.9	2.0-2.1	1.7-1.8	7.2
Flexural strength [MPa]	65	80	67	-	320-370	90-140	140-170	340
Young's modulus [GPa]	25	30	30-35	-	75	50-70	50	103-118
Open porosity [%]	<5	<1	<2	-	-	<3	-	0
SiC-fraction [%]	25	70	-	-	-	48	0	0
Ultimate strain [%]	0.25	0.3	-	-	-	-	-	<1
Specific heat [J/kgK]	1250	800-1200	800-1400	1200	600-2200	1300	-	500
Specific heat [J/kgK] at [°C]	1000	RT-1200	-	-	RT-1200	1200	-	RT
CTE <sub>L</sub> [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	-	-	4.0-4.7	4	6.5	1.0-4.0	5-10	10.5-13
CTE <sub>T</sub> [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	-	1.8-3.0	2.4-2.7	-	0.5	0.5-3.5	0.3-1.14	10.5-13
CTE <sub>T</sub> [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] at [°C]	-	RT-1200	-	20-400	-	100-1400	100-800	100-600
Thermal conductivity <sub>L</sub> [W/mK]	14	40	24	20	7	25-30	4.6-7.5	42
Thermal conductivity <sub>T</sub> [W/mK]	25	-	30	-	27	-	-	42
Thermal conductivity <sub>T</sub> [W/mK] at [°C]	-	20	-	-	-	50	RT-500	100



شکل ۱۰- سیستم ترمز چرخ‌های هواپیمای مسافربری [۱۵]

## ۵- خلاصه

بطور خلاصه بایستی گفت سیستم ترمز هواپیماهای نسل اول از جنس لاینینگ‌های آلی، چدن خاکستری، کامپوزیت‌های زمینه فلزی بود، با توسعه و ساخت هواپیماهای جدید که دارای سرعت و وزن بالایی می‌باشند این سیستم‌های ترمز نسل اول از نظر استحکام و خواص حرارتی پاسخگوی شرایط جدید نبودند بنابراین در دهه‌های اخیر دچار تغییر و تحولات اساسی گردید.



با توسعه کامپوزیت‌های کربن-کربن (C/C) در جهان و دارا بودن خواصی نظیر استحکام ویژه، مدول الاستیک، خواص حرارتی و مکانیکی عالی جایگاه ویژه‌ای در صنایع مختلف از جمله سیستم‌های اصطکاکی و ترمز هواپیماها یافتند.

با معرفی کامپوزیت‌های C/C-SiC در دهه‌های اخیر و برتری خواص مکانیکی، حرارتی و سایشی نسبت به کامپوزیت‌های کربن-کربن موجب شد این کامپوزیت‌ها مورد توجه تولیدکنندگان سیستم‌های ترمز هواپیماها قرار گرفته و جایگزین دیسک‌های ترمز فلزی، کربن-کربن و غیره شوند.

بررسی‌ها نشان می‌دهد این نوع کامپوزیت‌ها در حال حاضر علاوه بر هواپیماها در سیستم ترمز انواع اتومبیل‌های مسابقه‌ای مثل Porsche، Ferrari و Daimlerchrysler نیز توسعه یافته‌اند و در حال حاضر سالیانه حدود ۵۰۰۰۰ دیسک ترمز بصورت تجاری از این نوع کامپوزیت‌ها در جهان تولید می‌شود.

لازم به ذکر است اخیراً کامپوزیت‌های مذکور در سیستم ترمزهای اضطراری آسانسورها، جرثقیل‌ها و قطارهای سریع‌السیر و در صنایع هوافضا توسعه یافته‌اند که در آینده نیز کاربردهای بیشتری برای آنها متصور خواهد بود و در حال حاضر رقابت سازندگان بر روی کاهش هزینه تولید و بهبود کیفیت آنها می‌باشد.

## مراجع

1. Shrikant Awasthi, Jerry L. Wood, "C/C Composite materials for aircraft brakes", *Advanced Ceramic Materials*, Vol. 3, No. 5, 1988, pp. 449-451.
2. W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz, "C/C-SiC Composites for advanced friction systems", *Advanced Engineering Materials*, 4, No. 7, 2002, pp. 427-436.
3. J. Zhang, Y. Yongdong, "Effect of braking speed on friction and wear behaviors of C/C-SiC composites", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4, [5], 2002, pp.43-49.
4. W. Krenkel, *Ceramic Matrix Composites: fiber reinforced ceramics and their applications*, WILEY-VCH, 2008.
5. G. Savage, *C/C Composites*, Chapman & Hall, London, 1992.
6. W. Krenkel, F. Berndt, "C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems", *Materials Science and Engineering A*, 412, 2005, PP. 177-181.
7. Ruiying Luo, "Friction performance of C/C composites prepared using rapid directional diffused chemical vapor infiltration processes", *Carbon*, 40, 2002, pp.1279-1285.
8. T. J. Hutton, B. McEnaney, J. C. Crelling, "Structural studies of wear debris from carbon-carbon composite aircraft brakes", *Carbon*, 37, 1999, pp. 907-916.
9. Z. Stadler, K. Krnel, T. Kosmac, "Friction behavior of sintered metallic brake pads on a C/C-SiC composite brake disc", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, pp. 1411-1417.
10. C. Byrne, Z. Wang, "Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites", *Carbon*, 39, 2001, pp. 1789-1801.
11. R. Luo, "Fabrication of carbon/carbon composites by an electrified preform heating CVI method", *Carbon*, 40, 2002, pp.1957-1963.
12. J. Nakano, K. Fujii, R. Yamada, "Mechanical properties of oxidation-resistant SiC/C Compositionally graded graphite materials", *J. Am. Soc.*, 80, [11] (1997) 2897-902.
13. J. Don, Z. Wang, "Effects of Anti-Oxidant Migration on Friction and Wear of C/C Aircraft Brakes", *Appl Compos Mater*, 2009, 16, PP.73-81.
14. R. Naslain, "Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview", review article, *composite science and technology* 64(2004)155-170.
15. J. Schulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Ruhle, M. Frieß, W. Krenkel, R. Kochendorfer, "The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites", *Materials Science and Engineering A*, 332, 2002, PP. 146-152.
16. Y. Xu, Y. Zhang, L. Cheng, L. Zhang, J. Lou, J. Zhang, "Preparation and friction behavior of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composite", *Ceramic international*, 2006, PP. 127-135.
17. A. Favrea, H. Fuzellier, J. Suptil, "An original way to investigate the siliconizing of carbon materials", *Ceramics International* 29 (2003) PP.235-243.

# اثر زمان فرآیند هیدرو ترمال بر نحوه رشد اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>) هگزاگونال

حمید حسنی<sup>۱</sup>، احسان مرزبان راد<sup>۱</sup>، نوشین جعفری<sup>۱</sup>، سیروس زمانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، <sup>۲</sup> دانشگاه بارسلونا، اسپانیا

ehsan327@yahoo.com

**چکیده:** اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>) در میان اکسید فلزات واسطه به دلیل داشتن خصوصیات نیمه‌هادی نوع n و پهنای باند وسیع کاندیدای مناسبی جهت ساخت ادوات الکترونیکی است. در این تحقیق نانومیله‌های اکسید تنگستن از طریق یک فرآیند هیدروترمال در مدت زمانی کوتاه ساخته شدند. بدین منظور ابتدا یک محلول آبی از نمک حاوی تنگستن (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) و نمک طعام (NaCl) ساخته و توسط اسید کلریدریک (۱ مولار به ۲pH رسید، و به مدت ۱، ۲، ۳ و ۹ ساعت در داخل یک اتوکلاو عایق در دمای ۱۸۰°C قرار گرفت. نمونه‌های بدست آمده بررسی‌های انجام شده به وسیله دستگاه پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) نشان دادند که بهترین نانو میله‌ها با طول تقریبی ۲-۳ میکرومتر و قطر تقریبی ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر در مدت زمان ۳ ساعت حاصل می‌شوند.

**کلمات کلیدی:** اکسید تنگستن، نانو میله، فرآیند هیدروترمال، سرامیک، نانو مواد، اکسید فلز.

## ۱- مقدمه

اخیرا به واسطه‌ی افزایش دانش در زمینه‌ی نیمه هادیها، زمینه‌های تحقیقاتی بسیاری پدید آمده است. یکی از این زمینه‌ها، که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است، ساخت اکسید فلزات نیمه هادی با ساختار نانومتری است. زیرا در این ساختار اکسید فلزات نیمه هادی دارای بیشترین نسبت سطح به حجم، سطح ویژه زیاد و خواص فیزیکی مناسب جهت کاربردهای الکتریکی و نوری هستند [۱-۴]. در میان تمامی این اکسید فلزات، اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>) به دلیل خواص استثنایی جایگاه ویژه‌ای کسب کرده است. اکسید تنگستن یک نیمه هادی نوع n با پهنای باندی بین ۲٫۴ تا ۲٫۸ الکترو ولت است. هدایت در این اکسید، ذاتی و ناشی از نقص جای خالی اکسیژن می‌باشد [۵، ۶]. این خواص ذاتی، اکسید تنگستن را برای کاربردهای وسیعی مانند ساخت دستگاه‌های الکتروکرومیک [۷]، فوتو کاتالیست [۸]، حسگرهای رطوبت و دما و حسگرهای گاز مناسب کرده است [۹]. نتایج تحقیقات دانشمندان ثابت کرده است که اگر در ساخت این دستگاه‌ها به جای قطعات حجیم اکسید تنگستن از نانو ساختارهای یک بعدی اکسید تنگستن، مانند نانو میله‌ها، استفاده شود نتایج بسیار بهتری با حساسیت و دقت بیشتری حاصل می‌شود، زیرا محدودیت ابعادی در ساختارهای یک بعدی سبب بهبود پدیده انتقال می‌شود [۱۰]. به علاوه نانو میله‌های اکسید تنگستن دارای نسبت سطح به حجم زیاد و خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فردی هستند که سبب کار آمدی آنها به عنوان ماده‌ی اولیه مناسب جهت ساخت ادوات مذکور می‌گردد [۹، ۱۱-۱۳].

روش‌های متعدد و متفاوتی برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن تا کنون به کار رفته است که از این میان می‌توان به حکاکی به روش الکترو شیمیایی [۱۴]، رسوب دهی فیزیکی/شیمیایی از فاز بخار [۱۵]، ساخت از روی مدل [۱۶]، رسوب دهی از محلول کلوئیدی [۱۴]، هیدرو ترمال [۱۷]، تبخیر حرارتی [۱]، قوس الکتریکی [۱]، رسوب دهی لیزری [۱]، استفاده‌ی همزمان از فاز بخار و جامد در فشار اتمسفر [۹] و سل‌ژل [۱۸] اشاره کرد. از میان تمامی این روش‌ها، روش هیدروترمال موثرتر است. زیرا در این روش به راحتی می‌توان ابعاد ذرات نانو را کنترل کرد [۳]، هزینه کمتری صرف تولید می‌شود [۱۹]، روش انجام کار

بسیار ساده است و هیچکدام از پیچیدگی‌های روش‌های دیگر را ندارد [۲۰]، و مهم‌تر از تمامی دلایل ذکر شده اینکه فرایند رشد ذرات نانو در دمای پائین‌تری اتفاق می‌افتد [۱]. به عنوان نمونه شخصی به نام ژو با کمک همکارانش با حرارت دادن ورقی از جنس تنگستن پوشیده شده با  $\text{SiO}_2$  در دمای  $1600^\circ\text{C}$  و در حضور گاز آرگون موفق به ساخت یک ساختار تک بعدی از اکسید تنگستن شد [۳، ۹] در حالی که جان ما و همکارانش با کمک یک روش ساده‌ی هیدروترمال در دمای  $180^\circ\text{C}$  نانو میله‌ی اکسید تنگستن تولید کردند [۲۰]. بسته به نوع مواد اولیه مصرفی، زمان‌های مختلفی برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن به روش هیدروترمال گزارش شده است. تا آنجایی که نویسندگان این مقاله مطلع هستند، کوتاهترین زمان انجام واکنش را شخصی به نام کیم گزارش کرده است [۳]. کیم و همکارانش در مدت زمان ۴ ساعت با استفاده از تنگسترات سدیم، نمک آمونیوم و سولفات سدیم به نانو سیم‌های در هم تنیده‌ی اکسید تنگستن دست پیدا کردند. در تحقیقی دیگر چند روز زمان صرف شد تا اکسید تنگستن یک بعدی ساخته شود [۲۱]. این مثال‌ها نشان می‌دهند که برای رسیدن به نانو میله‌های یکنواخت اکسید تنگستن بایستی دقت زیادی صرف کرد به طوری که بتوان نانو میله‌های یکنواخت اکسید تنگستن را در یک واکنش ساده و بدون نیاز به عملیات حرارتی تولید کرد [۲۱]. عوامل متعددی نظیر دما، غلظت و ترکیب اولیه واکنش دهنده‌ها و زمان انجام فرایند هیدروترمال در تولید نانو میله‌های یکنواخت اکسید تنگستن نقش کلیدی بازی می‌کنند. در این تحقیق اثر زمان فرآیند هیدروترمال بر روی نحوه رشد نانو میله‌های اکسید تنگستن از یک محلول با غلظت ثابت یون  $\text{W}^{+6}$  در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت.

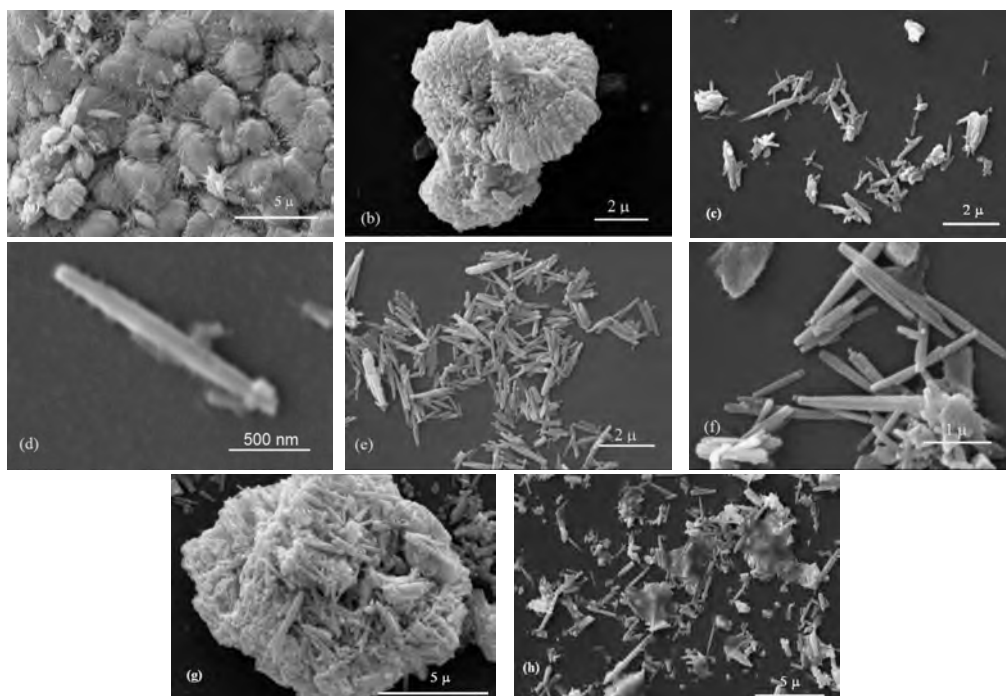
## ۲- فعالیت‌های تجربی

برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن به روش هیدروترمال نیاز به ساخت محلولی از نمک حاوی یون  $\text{W}^{+6}$  است. به این منظور  $0.002$  مول  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck-Art. No: 6672) و  $0.005$  مول  $\text{NaCl}$  (Merck-Art. No: 6404) در  $20$  میلی لیتر آب مقطر حل شد. محلول حاصل توسط اسید کلریدریک  $1,1$  مولار به  $\text{pH}$  ۲ رسید، و به مدت ۱، ۲، ۳ و ۹ ساعت در داخل یک اتوکلاو عایق در دمای  $180^\circ\text{C}$  قرار گرفت. مخلوط پودر سبز رنگ حاصل با آب مقطر و اتانول چندین بار با سانتیفریوژ شستشو داده شد و در دمای  $80^\circ\text{C}$  خشک شد. نمونه‌های بدست آمده به وسیله دستگاه پراش اشعه X (Unisantix-XMD300)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM(Cambridge-S360))، و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM(JEOL 2100)) بررسی شد.

## ۳- نتایج و بحث

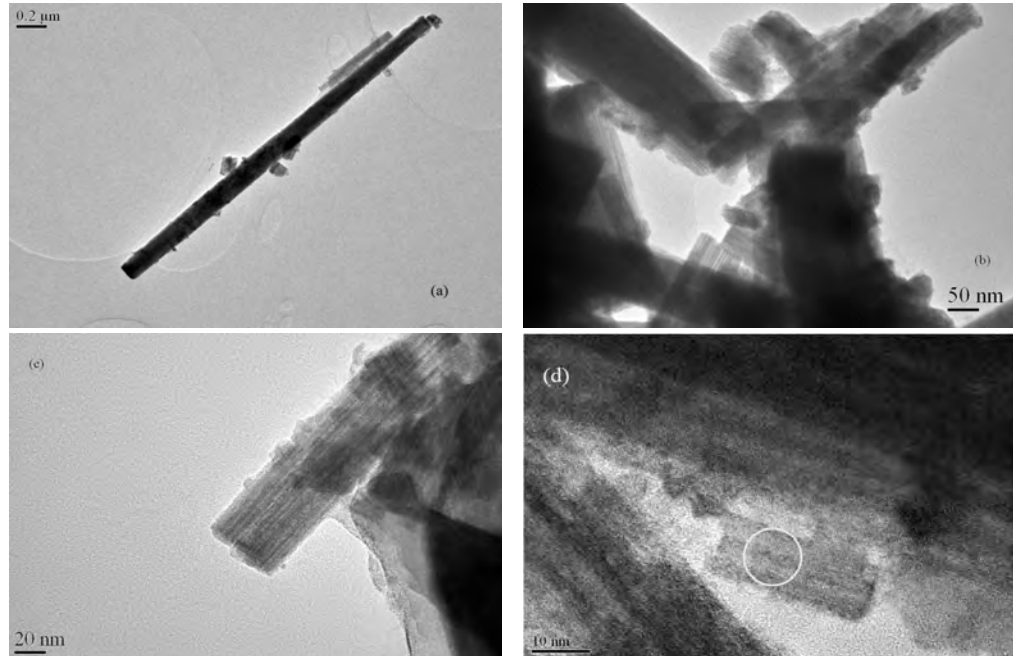
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله‌های اکسید تنگستن ساخته شده به روش هیدروترمال در شکل ۱ آورده شده‌اند. همانطور که در شکل ۱a,b مشاهده می‌شود، زمان انجام واکنش بر ابعاد و هندسه نانومیله‌ها اثر می‌گذارد. در این شکل ترکیبی از اگلومره نانومیله‌های کوچک و صفحات متشکل از نانومیله‌های کوچک مشاهده می‌شود. براساس این شکل، در خلال ۱ ساعت واکنش جوانه‌زنی انجام و رشد آغاز شده است. به علاوه می‌توان ادعا کرد که اگلومره حاصله در خلال فرایند شستشو و خشک‌کشی پودر حاصل شده است زیرا اگر اگلومره‌ها پیوند شیمیایی می‌داشتند، نانو میله‌های کوچک تولید نمی‌شدند. بنابراین می‌توان حضور نانومیله‌ها در فرآیند طولانی‌تر را به شیمیایی نبودن پیوند بین اگلومره‌ها و رشد نانو میله‌ها در جهات مختلف با سرعت‌های مختلف نسبت داد. مطابق شکل ۱c بعد از گذشت ۲ ساعت از فرایند هیدروترمال، نانو میله‌های منفرد اکسید تنگستن به وجود می‌آیند. در اینجا نانو میله‌ها یکنواخت‌ترند و به صورت منفرد قابل تفکیک، با وجود این برخی نانو میله‌های کوتاه در این شکل به چشم می‌آیند. شکل ۱d

یک نانو میله منفرد به طول تقریبی ۱٫۶ میکرومتر و قطر تقریبی ۱۶۰ نانومتر را که بعد از ۲ ساعت فرایند هیدرو ترمال در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. این شکل می‌تواند نقطه برجسته این تحقیق از نظر مصرف انرژی و مسائل اقتصادی باشد. چرا که شخصی به نام ترمال و همکارانش [۲۱] بعد از ۷ روز فرآیند هیدرو ترمال، به نانو میله‌هایی با طول ۱۵۰-۲۵۰ نانومتر و قطر ۵۰-۵ نانومتر دست یافتند. به علاوه اشکال c,d ۱۰ مویید این مطلب هستند که جوانه زنی در کنار رشد ادامه دارد. پس از گذشت ۳ ساعت از فرآیند هیدرو ترمال، یکنواخت‌ترین نانو میله‌ها با کمترین نسبت طول به عرض در قیاس با سه زمان دیگر (۱، ۲ و ۹ ساعت) حاصل شد (شکل ۱e, f). طول تقریبی این نانو میله‌ها ۲ میکرومتر و قطر آنها ۱۲۵ نانومتر بود. جان ما [۲۰] و همکارانش در تحقیقی با مواد اولیه مشابه در مدت زمان ۲۴ ساعت به نانو میله‌هایی با این طول دست یافتند. در تحقیق آنها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حکایت از یکنواختی کامل نانو میله‌ها داشت در حالی که در تحقیق حاضر اندازه نانو میله‌ها یکنواخت نیست و افزایش زمان فرآیند به ۹ ساعت سبب ایجاد نانو ذراتی در کنار نانو میله‌ها شد (شکل ۱g, h). برای درک بهتر این مطلب بایستی جوانه زنی اکسید تنگستن را در نظر گرفت. به نظر می‌رسد که سیستم ما توانایی بالایی برای جوانه زنی دارد، بنابراین ممکن است جوانه زنی فاز جامد حتی بعد از تشکیل و رشد نانو میله‌ها ادامه داشته باشد که این پدیده منجر به ایجاد توزیع اندازه نانو میله‌ها می‌شود. از طرف دیگر، هنگامی که نانو میله‌ها بلندتر می‌شوند سرعت رشد کاهش می‌یابد و سیستم تمایل به افزایش سرعت برای ثابت نگهداشتن نسبت طول به عرض پیدا می‌کند، در غیر این صورت سرعت رشد کاهش می‌یابد. می‌دانیم که سرعت رشد تابع غلظت محلول و عوامل فرآیند نظیر دما و فشار است. دما و فشار در طول یک فرآیند هیدرو ترمال ثابت است، پس منطقی به نظر می‌رسد اگر بگوییم که سرعت واکنش ثابت است یا کاهش می‌یابد زیرا یون  $W^{+6}$  از محلول خارج می‌شود و تشکیل فاز جامد اکسید تنگستن می‌دهد. بنابراین، این نتیجه حاصل می‌شود که با افزایش طول نانو میله‌ها سرعت رشد کاهش می‌یابد و سرعت رشد نانو میله‌های کوچکتر بیشتر است زیرا به میزان کمتری از یون  $W^{+6}$  جهت تبدیل به اکسید تنگستن نیاز دارند. این فرضیه می‌واند دلیل یکنواختی نانو میله‌های جان ما [۲۰] و همکارانش را در زمان طولانی‌تر توجیه کند.



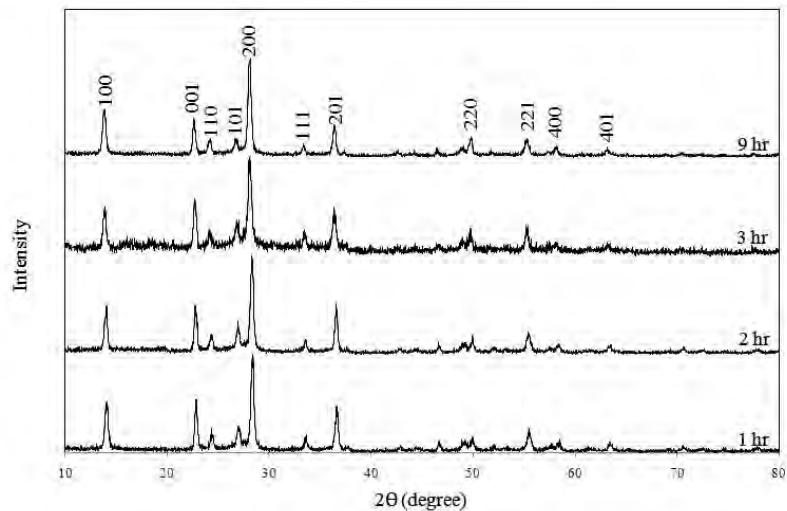
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های ساخته شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت: ۱ ساعت، ۲ ساعت، ۳ ساعت و ۹ ساعت

جهت حصول اطمینان بیشتر از ساختار کریستالی و هندسه پودر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا استفاده شد. شکل ۲ a-d شمای کلی از نانو میله‌های منفردی را نشان می‌دهد که در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت ۹ ساعت ساخته شد. مطابق شکل ۲ d فاصله بین شبکه‌های کریستالی  $0.383$  نانومتر محاسبه شد که این منطبق بر صفحه‌ی (۰۰۱) در ساختار هگزاگونال است. به علاوه این محاسبه نشان دهنده رشد فاز جامد در یک جهت (رشد جهت دار) نیز هست.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا از نمونه‌ی ساخته شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت ۹ ساعت

در شکل ۳ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های تولید شده مشاهده می‌گردد. این الگوها منطبق بر کارت JCPDS به شماره  $033-1387$  است ( $a = 7.289\text{\AA}$ ,  $c = 3.889\text{\AA}$ ). از ترکیب نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه X و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا می‌توان نتیجه گرفت که نانو میله‌ها در ساختار هگزاگونال رشد کرده‌اند و هیچ نشانی از ناخالصی در نمونه‌ها دیده نمی‌شود.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ساخته شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت: ۱ ساعت، ۲ ساعت، ۳ ساعت و ۹ ساعت

## ۴- نتیجه گیری

نانو میله‌های اکسید تنگستن در ساختار کریستالی هگزاگونال از طریق یک فرآیند هیدروترمال بهینه شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  بدست آمدند. بعد از ۳ ساعت، نانو میله‌هایی با طول تقریبی ۲-۳ میکرومتر و قطر تقریبی ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر حاصل شد. بنا به نتایج بدست آمده نانو میله‌های ساخته شده در زمان کوتاه‌تر از نظر جهت‌گیری یکنواخت‌ترند هر چند از نظر رشد طولی کوتاه‌ترند. افزایش زمان فرآیند هیدروترمال باعث بلندتر شدن نانو میله‌ها می‌شود ولی از طرفی دیگر سبب رشد همزمان نانو میله‌های کوتاه‌تر نیز می‌شود.

## مراجع

1. S. Rajagopal, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Y. Djaoued, J. Robichaud, O. Khyzhun, "Controlled Growth of  $\text{WO}_3$  Nanostructures with Three Different Morphologies and Their Structural, Optical, and Photodecomposition Studies", *Nanoscale Res. Lett.* 4, 1335 (2009).
2. S. F. Abdullah, S. Radiman, M. Hamid, N. Ibrahim, "Effect of calcination temperature on the surface morphology and crystallinity of tungsten (VI) oxide nanorods prepared using colloidal gas aphanons method", *Colloids Surf. A* 280, 88 (2006).
3. J. H. Ha, P. Muralidharan, D. K. Kim, "Hydrothermal synthesis and characterization of self-assembled h- $\text{WO}_3$  nanowires/nanorods using EDTA salts", *J. Alloys Compd.* 475, 446 (2009).
4. Y. S. Kim, "Thermal treatment effects on the material and gas-sensing properties of room-temperature tungsten oxide nanorod sensors" *Sens. Actuators B* 137, 297 (2009).
5. On-uma Nimitrakoolchai, S. Supothina, "High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic", *Mater. Chem. Phys.*, 112, 270 (2008).
6. S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method", *Ceram. Intl.* 33, 931 (2007).
7. H. S. Shim, J. W. Kim, Y. E. Sung, W. B. Kim, "Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 2062 (2009).
8. R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. A. Albitre, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez, "Synthesis and characterization of  $\text{WO}_3$  nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method" *Mater. Charact.* 60, 932 (2009).
9. M. Gillet, K. Masek, V. Potin, S. Bruye`re, B. Domenichini, S. Bourgeois, E. Gillet, V. Matolin, "An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for  $\text{WO}_3$  nanorods on mica" *J. Crys. Growth* 310, 3318 (2008).
10. X. C. Song, Y. F. Zheng, E. Yang, Y. Wang, "Large-scale hydrothermal synthesis of  $\text{WO}_3$  nanowires in the presence of  $\text{K}_2\text{SO}_4$ " *Mater. Lett.* 61, 3904 (2007).
11. M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, "Growth, structure and electrical conduction of  $\text{WO}_3$  nanorods", *Appl. Surf. Sci.* 254, 270 (2007).
12. Zh. Xiao, L. Zhang, Zh. Wang, Q. Lu, X. Tian, H. Zeng, "Low-temperature synthesis and structural characterization of single-crystalline tungsten oxide nanorods" *Mater. Lett.* 61, 1718 (2007).
13. R. Delamare, M. Gillet, E. Gillet, P. Guaino, "Structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods epitaxially organized on a mica substrate", *Surf. Sci.* 601, 2675 (2007).
14. Z. Gu, H. Li, T. Zhai, W. Yang, Y. Xia, Y. Maa, J. Ya, "Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals", *J. Solid State Chem.* 180, 98 (2007).
15. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, " $\text{WO}_3$  nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process", *Chem. Phys. Lett.* 367, 214 (2003).
16. N. Shankar, M. F. Yu, S. P. Vanka, N. G. Glumac, "Synthesis of tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) nanorods using carbon nanotubes as templates by hot filament chemical vapor deposition", *Mater. Lett.* 60, 771 (2006).
17. R. F. Mo, G. Q. Jin, X. Y. Guo, "Morphology evolution of tungsten trioxide nanorods prepared by an additive-free hydrothermal route", *Mater. Lett.* 61, 3787 (2007).
18. A. K. Srivastava, S. A. Agnihotry, M. Deepa, "Sol-gel derived tungsten oxide films with pseudocubic triclinic nanorods and nanoparticles", *Thin Solid Films* 515, 1419 (2006).
19. K. Byrappa, T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials", *Pro. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53, 117 (2007).
20. E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, "Electrophoretic deposition (EPD) of  $\text{WO}_3$  nanorods for electrochromic application", *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 1139 (2009).
21. H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel, "Facile large scale synthesis of  $\text{WS}_2$  nanotubes from  $\text{WO}_3$  nanorods prepared by a hydrothermal route", *Solid State Sci.* 7, 67 (2005).