

## Study on Ablation Behavior of Phenolic Composites Prepared with Different Amounts of Zirconia and Asbestos Fiber

Mir Asad Mirzapour<sup>1\*</sup>, Hasan Rezaei Haghghat<sup>1</sup>, and Zahra Eslami<sup>2</sup>

1. Engineering Research Institute, P.O. Box: 13445-754, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 1 January 2012, accepted 24 July 2012

### ABSTRACT

Ablative materials play a strategic role in aerospace industry. These materials produce a thermal protection system which protects the structure, the aerodynamic surfaces and the payload of vehicles and probes during hypersonic flight through a planetary atmosphere. In this work, we investigated the effect of refractory zirconium oxide on mechanical, heat stability and ablation properties of asbestos/phenolic/zirconia composites. The asbestos/phenolic/zirconia composites were produced with different percentages of zirconia filler from 7 to 21% with average size of 7  $\mu\text{m}$  and different number of layers of asbestos, say 3 to 6 layers. These ablative composites were made by an autoclave curing cycle process. The densities of the composites were in the range of 1.68 to 1.88  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Ablation properties of composites were determined by oxy-acetylene torch environment and burn-through time, erosion rates and back surface temperature in the first required 20 seconds. Thermal stability of the produced materials was estimated by means of thermal gravimetric analysis, in both air and nitrogen which consisted of dynamic scans at a heating rate of 10°C/min from 30 to 1000°C with bulk samples of about 20±1 mg. The results showed that when the amount of zirconia was raised from 7% to 21%, the erosion rate and the back surface temperature of composites increased by about 24% and 26% respectively, and the heat capacity of the composites increased by about 85%. Also, the result showed that when the thickness of composites of 4.2 mm was increased to 10.1mm the burn-through time raised by about 226% and erosion rate dropped by about 41%. These composites displayed the maximum flexural strength when the amount of zirconia was about 14%.

#### Keywords:

ablative,  
phenolic composite,  
burn-through time,  
thermal stability,  
erosion rate

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [aidinmirzapour@yahoo.com](mailto:aidinmirzapour@yahoo.com)

## بررسی رفتار فداشوندگی کامپوزیت‌های فنولی تهیه شده با مقادیر متفاوت زیرکونیا و الیاف پنبه‌نسوز

میراسد میرزاپور<sup>۱\*</sup>، حسن رضایی حقیقت<sup>۱</sup>، زهرا اسلامی<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشکده مهندسی، صندوق پستی ۷۵۴-۱۳۴۴۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۹۰/۱۰/۱۱، پذیرش: ۹۱/۵/۳

### چکیده

مواد فداشونده نقش بسیار مهمی در صنایع هوافضا دارند. این ترکیبات سامانه محافظ گرمایی ایجاد می‌کنند که از سازه‌ها، سطوح آیرودینامیکی، محموله‌ها و فضاپیماها طی پرواز با سرعت فراصوت محافظت می‌کند. در این پژوهش، اثر افزودن تأخیرانداز شعله زیرکونیم اکسید بر خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های فنولی - الیاف پنبه‌نسوز بررسی شد. کامپوزیت‌های فداشونده فنولی - الیاف پنبه‌نسوز با درصدهای متفاوت پرکننده زیرکونیا، با اندازه ذرات حدود  $0.7 \mu\text{m}$ ، از ۷ تا ۲۱٪ و تعداد لایه‌های الیاف پنبه‌نسوز ۳ تا ۶ لایه با فرایند اتوکلاو ساخته شد. چگالی کامپوزیت‌های ساخته شده در محدوده  $1.68$  تا  $1.88 \text{ g/cm}^3$  قرار داشت. خواص مکانیکی، گرمایی و فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده و نیز خواص فداشوندگی کامپوزیت‌ها با آزمون اکسی استیلن بررسی شد. زمان لازم برای سوراخ شدن کامپوزیت‌ها، سرعت خوردگی خطی آنها و دمای پشت کامپوزیت‌ها در ۲۰ ثانیه اول آزمون محاسبه شد. پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها با گرماوزن‌سنجی در جو نیتروژن یا هوای خشک تا دمای  $1000^\circ\text{C}$  انجام شد، وزن نمونه‌ها  $20 \text{ mg}$  بود و سرعت گرمادهی آزمون برابر  $10^\circ\text{C/min}$  تنظیم شد. نتایج نشان داد، وقتی مقدار زیرکونیا از ۷ به ۲۱٪ افزایش می‌یابد، سرعت خوردگی و دمای پشت قطعه کامپوزیت‌ها به ترتیب ۲۴ و ۲۶٪ کاهش می‌یابد، درحالی‌که ظرفیت گرمایی قطعه ۸۵٪ افزایش می‌یابد. وقتی تعداد لایه‌های تشکیل‌دهنده کامپوزیت‌ها از ۳ به ۶ و ضخامت کامپوزیت از  $4/2$  به  $10/1 \text{ mm}$  افزایش می‌یابد، زمان لازم برای سوراخ شدن کامپوزیت ۲۲۶٪ افزایش می‌یابد. بررسی استحکام خمشی سه نقطه‌ای این کامپوزیت‌ها نشان داد که استحکام خمشی این سازه‌های کامپوزیتی وقتی به حداکثر مقدار می‌رسد که مقدار زیرکونیای به کار رفته در حدود ۱۴٪ باشد.

### واژه‌های کلیدی

فداشونده،  
کامپوزیت فنولی،  
مدت زمان سوختن،  
پایداری گرمایی،  
سرعت خوردگی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[aidinmirzapour@yahoo.com](mailto:aidinmirzapour@yahoo.com)

## مقدمه

سازه‌های کامپوزیتی کاربرد گسترده‌ای در صنایع فضاوردی و هوافضا پیدا کرده‌اند. این سازه‌های کامپوزیتی باید از استحکام و مقاومت فداشوندگی بسیار زیاد برخوردار باشند. فداشوندگی پدیده خوردگی است که وقتی جسمی در برابر شعله با دمای بسیار زیاد قرار می‌گیرد، اتفاق می‌افتد. سازوکار فداشوندگی ترکیبی از سازوکارهای گرم‌مکانیکی، گرم‌شیمیایی و گرم‌فیزیکی هستند. مقاومت فداشوندگی یکی از خواص کلیدی است که عملکرد و طول عمر کامپوزیت‌های سپر گرمایی را در شرایط فداشدن، معین می‌کند [۱-۳].

نتایج مطالعات Yang و همکاران نشان داده است، رزین‌های فنولی با بیشترین بازده تخریب گرمایی به‌طور گسترده‌ای در عایق‌های فداشونده زغال‌گذار استفاده می‌شوند. زغال ایجاد شده ضعیف است و در اثر نیروهای برشی قوی از سطح جدا می‌شود. بنابراین از الیاف کربن، سیلیکون دی‌اکسید، پنبه‌نسوز یا الیاف شیشه برای نگه‌داشتن زغال در سطح استفاده می‌شود [۴].

نتایج پژوهش‌های Minge و همکاران نشان می‌دهد، وقتی کامپوزیت‌های فداشونده تقویت‌شده با الیاف در معرض فداشوندگی قرار گیرند، ابتدا سطح آنها گرم می‌شود. سپس، سطح خارجی پلیمر گرانبه‌تر شده و واکنش تخریب شروع می‌شود. پس از آن، اسفنج کربنی و در نهایت زغال متخلخل ایجاد می‌شوند [۵].

زغال به تنهایی عایق گرم‌است و در اثر عبور گازهای خروجی (ناشی از تخریب گرمایی پلیمر) از حفره‌های آن تا حدودی خنک می‌شود. در این فرایند گازهای خروجی گرم می‌شوند، به مولکول‌های کوچک‌تر تجزیه و به لایه مرزی گرمایی تزریق می‌شوند. تزریق این جرم گاز به لایه مرزی باعث کاهش انتقال گرما به سطح می‌شود. بنابراین در فرایند مزبور، تشکیل زغال از رزین مانند رادیاتور عمل می‌کند و هم از راه خنک‌سازی فراتراوایی (transpiration cooling) و هم عایق‌کاری گرمایی، عمل حفاظت گرمایی انجام می‌شود [۵، ۶].

بهرامیان و همکاران نشان داده‌اند، افزودن نانوسیلیکات‌های لایه‌ای اثر بسزایی بر افزایش پایداری گرمایی و خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های فنولی دارد. همچنین، این گروه شیشه‌سازی فرایند تخریب و فداشوندگی کامپوزیت‌های فنولی را انجام داده‌اند [۷-۱۰]. Stover و همکاران با کارهای پژوهشی که روی فداشونده‌های کامپوزیتی انجام داده‌اند، به این نتیجه رسیدند که با ضخیم‌تر شدن لایه زغال، گرمای گذرنده از سطح مقطع، در اثر عمل عایق‌کاری حفره‌های زغال و خنک‌کنندگی با نفوذ گاز کاهش می‌یابد. در این شرایط سرعت تخریب و تشکیل گاز نیز کاهش می‌یابد [۱۱]. گازهای تولید شده و خروجی از زغال، عمل خنک‌سازی فراتراوایی

را انجام می‌دهند. به همین دلیل، محصولات حاصل از تخریب در نقش محافظ گرمایی بسیار مهم هستند. از جمله مهم‌ترین گازهای تولیدشده در اثر تخریب گرمایی رزین‌های فنولی،  $\text{CO}$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}_2$  است. همچنین، ترکیبات فنولی دارای خواص فرایندپذیری نسبتاً خوب، چسبندگی خوب به الیاف، مقاومت مکانیکی مناسب در کامپوزیت و خواص فیزیکی - مکانیکی مناسب زغال تقویت‌شده با الیاف هستند [۱۲-۱۴].

پوشش‌ها و عایق‌های تهیه شده از زیرکونیا برای محافظت گرمایی از تجهیزات در معرض دمای زیاد، استفاده می‌شوند. بررسی‌های اولیه نشان می‌دهد، پژوهش‌ها در زمینه این پوشش‌ها از اواخر دهه ۱۹۴۰ آغاز شده و برای نخستین بار در دهه ۱۹۶۰ برای پوشش‌دهی نازل‌ها استفاده شده‌اند. امروزه این پوشش‌ها به‌طور گسترده در موتورهای هوایی، پیشران‌های دریایی و توربین‌های گازی صنعتی به‌کار گرفته می‌شوند [۱۵، ۱۶].

نتایج مطالعات Kucuk و همکاران روی زیرکونیا نشان می‌دهد، این ماده اکسیدی به واسطه داشتن ماهیت سرامیکی، شرایط عایق گرمایی مناسبی را برای سطح قطعه فراهم می‌کند. رسانایی گرمایی این ماده سرامیکی به مراتب از رسانایی گرمایی فلزات، آلیاژها و بسیاری از سرامیک‌ها کمتر است [۱۶]. Chang و همکاران نشان داده‌اند، پودر معدنی زیرکونیا به عنوان تأخیرانداز شعله در عایق‌های فداشونده عمل می‌کند و با سازوکار تغییر فاز در دماهای زیاد باعث اتلاف گرما می‌شود [۱۷].

Bratton و همکاران، با پژوهش‌هایی که روی پوشش‌های گرمایی تهیه‌شده از زیرکونیا انجام داده‌اند، به این نتیجه رسیده‌اند که این عایق‌ها به واسطه ایجاد اختلاف دمایی حدود ۱۰۰ تا  $150^\circ\text{C}$ ، دمای کاربری قطعات را به مقدار ۱۰۰ تا  $150^\circ\text{C}$  افزایش می‌دهند [۱۸]. این اختلاف دما، علاوه بر افزایش طول عمر، اطمینان عملکردی قطعات را در دماهای بیشتر نیز افزایش می‌دهند.

بیشترین موارد مصرف زیرکونیا، استفاده از زیرکونیای خالص به عنوان پوشش گرمایی نازک، از راه افشانش پلاسما آن روی بدنه فلزی بوده است [۱۹]. در این پژوهش سعی شده است، از زیرکونیا به عنوان پرکننده در فداشونده‌های کامپوزیتی فنولی - پنبه‌نسوز استفاده شود و از خواص ظرفیت گرمایی زیاد و رسانایی گرمایی کم آن در بهبود خواص فداشوندگی این کامپوزیت‌ها بهره‌گیری شود. در این پژوهش، اثر تغییرات مقدار پرکننده زیرکونیا بر خواص گرمایی فداشونده‌های ساخته شده بررسی شده است.

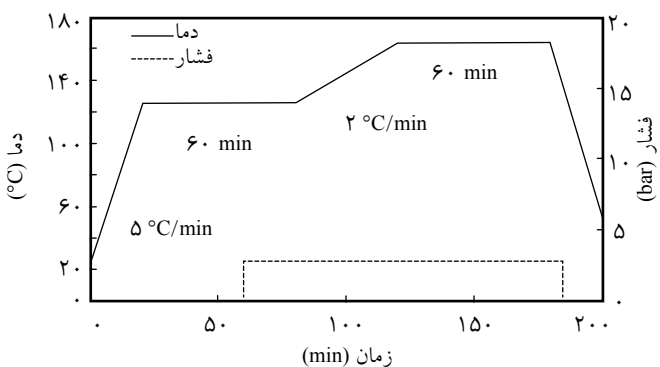
استفاده از الیاف پنبه‌نسوز با وجود خطرهای زیست‌محیطی به دلیل داشتن مقاومت گرمایی و خواص فداشوندگی بی‌نظیر به‌ویژه

جدول ۱- فرمول‌بندی نظری نمونه‌های ساخته شده.

شناسه نمونه	تعداد لایه پنبه‌نسوز	مقدار اجزا (%)	
		الیاف	رزین
A	۳	۴۳	۵۰
B	۳	۴۳	۴۶/۵
C	۳	۳۹/۵	۴۶/۵
D	۳	۳۷/۵	۴۵
E	۳	۳۶	۴۳
F	۳	۴۳	۵۰
G	۴	۴۳	۵۰
H	۵	۴۳	۵۰
J	۶	۴۳	۵۰

در مرحله بعد، نمونه‌ها با مخلوط رزین فنولی IL ۸۰۰/۲ و پرکننده زیرکونیا که از قبل به کمک همزن با هم مخلوط شده‌اند، به روش لایه‌گذاری دستی آغشته‌سازی شدند. پیش‌آغشته‌ها به مدت ۲۴ h در حمام رزین باقی ماندند، سپس داخل گرم‌خانه با دمای ۱۰۰°C پیش‌پخت شدند تا حلال موجود در رزین تبخیر شود. کامپوزیت‌ها از راه فرایند اتوکلاو مطابق نیم‌رخ دما، زمان و فشار نشان داده شده در نمودار شکل ۱ ساخته شدند.

مقدار حباب کامپوزیت‌های ساخته شده با استفاده از استاندارد ASTM D2734 محاسبه شد. آزمون خمش مطابق استاندارد ASTM D790 به روش سه‌نقطه‌ای انجام شد. پایداری گرمایی کامپوزیت‌های فداشونده با آزمون گرماوزن‌سنجی بررسی شد. آزمون زیر جو نیتروژن یا هوای خشک تا دمای ۱۰۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انجام شد. وزن نمونه‌ها ۲۰ mg بود. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM E1131 روی نمونه کامپوزیتی انجام شد. برای تعیین ظرفیت گرمایی، روی نمونه‌ها آزمون DSC بر اساس استاندارد



شکل ۱- نمودار پخت کامپوزیت فنولی - پنبه‌نسوز با فرایند اتوکلاو.

در نازل‌های به‌کار رفته در موتور موشک‌های سوخت جامد و فضاپیماها که نیاز دارند عایق در دماهای بسیار زیاد ذوب شود و سیالی جریان‌پذیر با ظرفیت گرمایی زیاد ایجاد کنند، ضروری است. در این پژوهش، اثر افزایش تعداد لایه‌های پنبه‌نسوز بر خواص فداشونده‌های فنولی - پنبه‌نسوز نیز بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

از رزین فنولی مایع بر پایه رزول IL ۸۰۰/۲ ساخت شرکت ایرانی رزیتان، با چگالی ۱/۲ g/cm<sup>3</sup>، گرانیوی ۸۰۰-۶۰۰ mPa.s در دمای ۲۰°C و مقدار جامد ۸۱±۳٪ برای آغشته‌سازی، پارچه‌های پنبه‌نسوز (آزبست) با چگالی ۲/۵ g/cm<sup>3</sup>، ضخامت ۲/۰±۰/۲ mm، با آرایش (۹۰ و ۰) و وزن واحد سطح ۱۱۰۰ g/cm<sup>2</sup> محصول شرکت Lijian composite materials چین و پرکننده زیرکونیا با چگالی ۵/۹ g/cm<sup>3</sup> و اندازه ذرات حدود ۷ μm محصول شرکت Hetian ceramic استرالیا برای ساخت کامپوزیت استفاده شد.

### دستگاه‌ها

دستگاه H&P مدل ۵۰ ساخت آلمان برای انجام آزمون خمش، دستگاه Lin Feif مدل STA-PT 1600 ساخت آلمان برای بررسی پایداری گرمایی کامپوزیت‌های فداشونده و دستگاه اکسی استیلن ساخت پژوهشکده مهندسی برای بررسی خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده با شعله به‌کارگرفته شد.

### روش‌ها

برای بررسی اثر افزایش مقدار پرکننده زیرکونیا بر خواص گرمایی و فداشوندگی کامپوزیت‌های فداشونده، کامپوزیت‌هایی با فرمول‌بندی متفاوت مطابق با جدول ۱ ساخته شد. واضح است در عمل، هنگام فرایند پخت کامپوزیت در اثر افزایش دما و فشار، مقداری از رزین و پرکننده همراه آن از سامانه خارج می‌شود و درصدهای واقعی اجزای تشکیل‌دهنده کامپوزیت پس از پخت با درصدهای اولیه اجزا، متفاوت خواهد بود. همچنین، برای بررسی اثر افزایش تعداد لایه‌های پنبه‌نسوز بر خواص گرمایی و فداشوندگی کامپوزیت‌های فداشونده، کامپوزیت‌هایی با تعداد لایه‌های ۳ تا ۶ مطابق با جدول ۱ ساخته شد. برای آغشته‌سازی پارچه‌های پنبه‌نسوز ابتدا لایه‌هایی از پارچه‌های پنبه‌نسوز AAA به ابعاد ۲۰×۲۰ cm بریده و به دقت توزین شدند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری کامپوزیت‌های فنولی - پنبه‌نسوز ساخته شده با فرایند اتوکلاو.

فنولی - پنبه‌نسوز ساخته شده از راه فرایند اتوکلاو نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، مناطق بین لایه‌های الیاف که غالباً غنی از رزین هستند، نسبت به مناطق پوشیده از الیاف به‌طور ویژه مقدار حباب بیشتری دارند.

آزمون اندازه‌گیری مقدار حباب برای هر یک از کامپوزیت‌ها ۶ مرتبه تکرار شد که مقادیر میانگین نتایج در جدول ۲ آمده است. مشاهده می‌شود، مقدار حباب کامپوزیت‌ها بسیار مطلوب است. یادآور می‌شود، وجود مقدار ناچیزی حباب مفید است، چون انتقال گرمای فداشونده را کاهش می‌دهد [۲].

### خواص خمشی

برای بررسی استحکام خمشی، کامپوزیت‌های الیاف فنولی - پنبه‌نسوز تهیه شده با استفاده از روش اتوکلاو و کامپوزیت‌های سه‌لایه ساخته شده با درصدهای متفاوت زیرکونیا در آزمون خمش سه نقطه‌ای قرار گرفتند. برای هر کامپوزیت با درصد معین زیرکونیا ۶ نمونه تهیه شد. نتایج میانگین خواص خمشی این نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار زیرکونیا

جدول ۲- مقدار حباب و درصد اجزای واقعی کامپوزیت‌های ساخته شده.

شناسه نمونه	حباب	مقدار اجزا (%)		
		رزین	الیاف	پرکننده
A	۲/۵±۰/۳	۴۹/۱۰	۴۳/۳۵	۷/۵۵
B	۲/۳±۰/۴	۴۷/۴۵	۴۱/۶۵	۱۰/۹۰
C	۱/۶±۰/۳	۴۶/۴۳	۳۹/۲۵	۱۴/۳۲
D	۲/۳±۰/۴	۴۵/۴۵	۳۸/۴۵	۱۶/۱۰
E	۲/۱±۰/۴	۴۴/۴۵	۳۵/۴۰	۲۰/۱۵
F	۱/۷±۰/۳	۴۶/۱۰	۴۵/۲۰	۸/۷۰
G	۲/۳±۰/۴	۴۵/۱۱	۴۷/۰۸	۷/۸۱
H	۱/۶±۰/۲	۴۸/۱۱	۴۴/۱۳	۷/۷۶
J	۲/۹±۰/۴	۴۶/۳۶	۴۷/۲۵	۶/۳۹

ASTM E1269 انجام شد. این آزمون زیر جو نیتروژن با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انجام شد. یکی از مهم‌ترین آزمون‌های گرمایی که برای عایق‌های فداشونده بررسی و ارزیابی می‌شود، آزمون مقاومت شعله اکسی استیلین است. عملکرد نهایی عایق فداشونده به کمک این آزمون و با استفاده از داده‌های خروجی آن مشخص و نهایی می‌شود. هدف از انجام این آزمون روی نمونه، تعیین زمان سوراخ شدن و در پی آن سرعت خوردگی نمونه در برابر شار استاندارد گرمای شعله است. در این آزمون سعی شد، دمای پشت قطعه در  $20$  ثانیه اول آزمون اندازه‌گیری شود. بررسی خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده به کمک آزمون اکسی استیلین، مطابق استاندارد ASTM E285 روی نمونه‌های  $80 \times 80 \text{ mm}$  انجام شد. با استفاده از این آزمون، شعله‌ای با دمای حدود  $3000 \text{ K}$  و شار گرمایی حدود  $1000 \text{ W}/\text{cm}^2\text{K}$  می‌توان ایجاد کرد.

### نتایج و بحث

#### مقدار حباب

مقدار حباب کامپوزیت‌های فداشونده باید کمتر از  $10\%$  باشد. باقی ماندن مقدار زیادی حباب داخل کامپوزیت‌های فداشونده باعث افت شدید کیفیت و خواص مکانیکی و گرمایی آنها حتی تا  $50\%$  مقدار بهینه می‌شود [۱۱]. در شکل ۲ تصویری از یک نمونه کامپوزیت ساخته شده و در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری کامپوزیت‌های



شکل ۲- نمونه‌ای از کامپوزیت فنولی - پنبه‌نسوز ساخته شده.

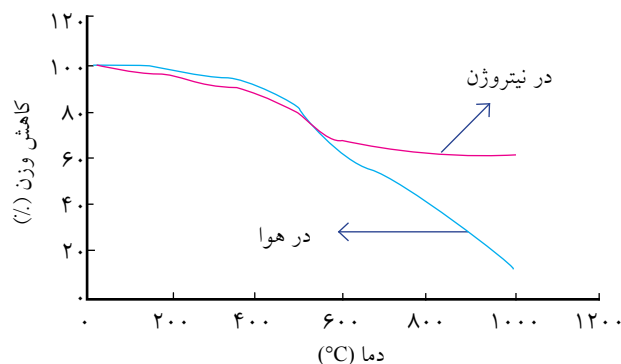
جدول ۳- نتایج خواص خمشی کامپوزیت ساخته شده با ۱۴٪ زیرکونیا.

شماره نمونه	استحکام خمشی (MPa)	مدول خمشی (GPa)
۱	۷۵/۹۰	۷/۰۳
۲	۷۵/۶۲	۶/۹۷
۳	۷۵/۸۴	۷/۴۵
۴	۷۴/۹۱	۶/۲۰
۵	۷۵/۵۲	۶/۹۵
۶	۷۵/۶۶	۶/۹۸
میانگین	۷۵/۵۹	۶/۹۳
انحراف معیار	۰/۵۱	۰/۴۶

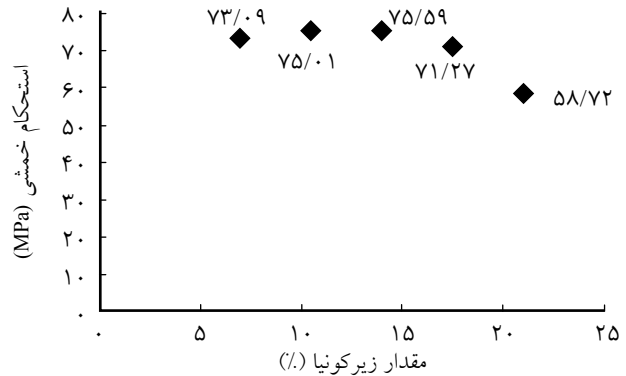
منحنی نیرو - مقدار خمش نمونه‌های کامپوزیتی در برابر نیروی اعمال شده، مشاهده می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، همه نمونه‌ها مدول تقریباً یکسانی دارند و به جز نمونه ۴ سایر نمونه‌ها الگوی شکست تقریباً مشابهی دارند.

### پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی

برای بررسی پایداری گرمایی رزین فنولی استفاده شده، آزمون گرماوزن‌سنجی در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در محیط بی‌اثر نیتروژن و محیط هوا انجام شد. گرمانگاشت‌های مربوط به این آزمون در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر دو محیط اکسیژن و نیتروژن، تخریب رزین از حدود  $350^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود و در دمای حدود  $500^{\circ}\text{C}$  بیشترین سرعت تخریب به وجود می‌آید. نکته قابل توجه اینکه در محیط نیتروژن و دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  حدود ۶۲/۳٪ زغال رزین باقی مانده است. ولی در محیط هوا در این دما، باقی مانده حدود ۱۳/۴٪ است. البته چون دمای نهایی آزمون  $1000^{\circ}\text{C}$  بود، این مقدار از رزین باقی مانده است و احتمالاً با



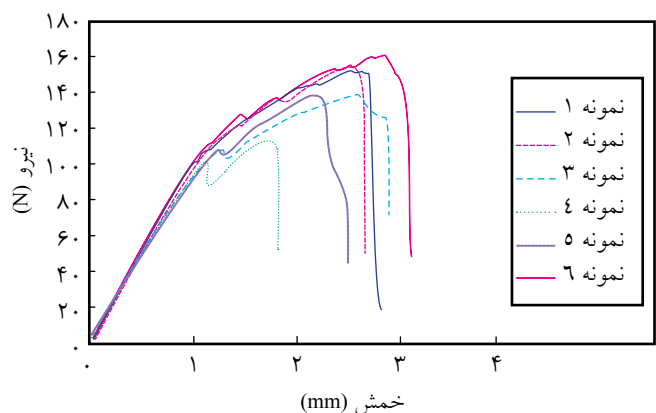
شکل ۶- نمودار گرماوزن‌سنجی رزین فنولی در محیط نیتروژن و هوا با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



شکل ۴- اثر درصد‌های متفاوت زیرکونیا بر استحکام خمشی در کامپوزیت‌های ساخته شده.

از ۷ تا ۱۴٪ خواص خمشی افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد، به طوری که استحکام خمشی کامپوزیت با ۱۴٪ زیرکونیا بیشترین مقدار ممکن، یعنی حدود ۵۶ MPa است. با افزایش مقدار زیرکونیا از ۱۴ تا ۱۷/۵٪ استحکام خمشی تا ۶٪ کاهش و با افزایش مقدار زیرکونیا از ۱۴ تا ۲۱٪ استحکام خمشی تا ۲۹٪ کاهش می‌یابد.

در جدول ۳ نتایج خواص خمشی کامپوزیت سه لایه با ۱۴٪ زیرکونیا آمده است. نکته مهم قابل توجه انحراف معیار کم استحکام خمشی نمونه‌های ساخته شده با استفاده از روش اتوکلاو است. مهم‌ترین دلیل کاهش پراکندگی نتایج، کاهش قابل توجه مقدار حباب و تکرارپذیری نمونه‌های ساخته شده از این راه است. اثر شرایط فرایند بر مقدار حباب و خواص مکانیکی این نوع کامپوزیت‌ها در مقاله قبلی مؤلف به طور کامل بررسی شده است [۲۰]. نتایج به دست آمده با استحکام و مدول خمشی کامپوزیت‌های پنبه‌نسوز - فنولی ساخته شده با استفاده از فرایند پرس گرم و فشار ۱۲۰ bar کاملاً قابل مقایسه است که توسط بهشتی و همکاران به دست آمده است [۲۱]. در شکل ۵



شکل ۵- تغییرات نیرو - خمش کامپوزیت‌های ساخته شده با درصد‌های متفاوت زیرکونیا.

گرمایی بیشتری نیاز پیدا می‌کند.

با استفاده از نتایج این آزمون و نیز قرارداد وزن مشخصی از هر یک از کامپوزیت‌های ساخته شده در کوره  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ h مقدار واقعی اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت‌های ساخته شده به دست آمد که نتایج در جدول ۲ آمده است. کامپوزیت‌های فداشونده بهترین عملکرد را وقتی نشان می‌دهند که مقدار محمل آنها بین ۵۰٪-۴۵٪ باشد. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت‌های ساخته شده ترکیب درصد مناسبی دارند [۱،۲].

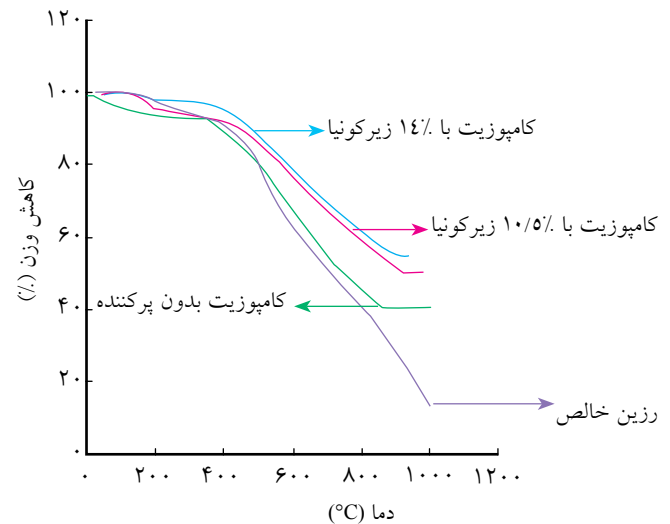
### ظرفیت گرمایی فداشونده‌های ساخته شده

تغییرات ظرفیت گرمایی (Cp) کامپوزیت‌های ساخته شده در برابر تغییرات زیرکونیا بررسی شد که نتایج در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، مقدار ظرفیت گرمایی نمونه‌ها با افزایش مقدار زیرکونیا زیاد شده است. افزایش مقدار Cp منجر به کاهش ضریب نفوذ گرمایی ( $\alpha$ ) نمونه شده و مقاومت نمونه را در برابر شعله افزایش می‌دهد. این پدیده به احتمال زیاد به ماهیت ذاتی زیرکونیا مربوط می‌شود، به دلیل اینکه زیرکونیا سرامیکی چندشکلی است که دارای سه ساختار بلوری تک‌شیبی، چهارگوشه‌ای و مکعبی است و این ساختارها با جذب انرژی از محیط به یکدیگر تبدیل می‌شوند. بنابراین، با جذب و مصرف قابل توجهی از گرما محیط اطراف می‌تواند به ساختار پایدار بعدی تبدیل شود و در نهایت به ماده‌ای مذاب با گرانش زیاد تبدیل شده و باعث اتلاف گرما شود. یادآور می‌شود، تغییرات حجم حاصل از تغییر فاز مختلف، استفاده از زیرکونیا‌ی تنها را به عنوان پوششی عایق گرمایی ناممکن می‌سازد [۲۲-۲۴].

از آثار وجود زیرکونیا در عایق گرمایی، افزایش ظرفیت گرمایی نمونه پخت شده است، به طوری که می‌تواند به عنوان تأخیرانداز شعله در عایق‌های فداشونده و سپرهای گرمایی عمل کند.

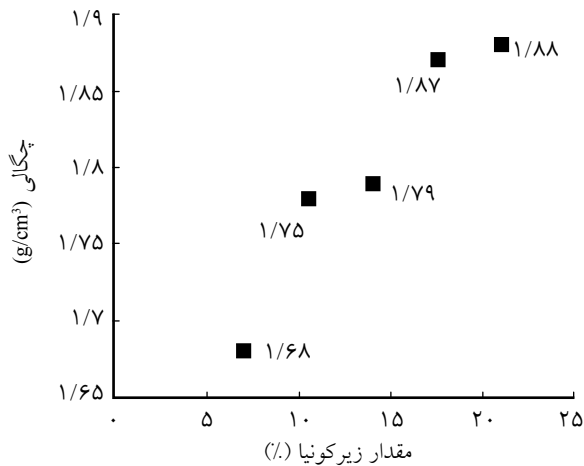
جدول ۴- نتایج ظرفیت گرمایی نمونه‌ها.

شناسه نمونه	مقدار پرکننده (%)	دمای آزمون ( $^{\circ}\text{C}$ )	ظرفیت گرمایی ( $\text{J/g}^{\circ}\text{C}$ )
A	۷/۵۵	۵۰	۰/۶۵
B	۱۰/۹۰	۵۰	۱/۰۳
C	۱۴/۳۲	۵۰	۱/۱۴
D	۱۶/۱۰	۵۰	۱/۱۷
E	۲۰/۱۵	۵۰	۱/۱۹



شکل ۷- نمودار گرماوزن‌سنجی کامپوزیت‌های فنولی در محیط هوا با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

افزایش دما مقدار بیشتری از رزین تخریب می‌شود. پایداری گرمایی کامپوزیت‌های ساخته شده نیز با آزمون گرماوزن‌سنجی در محیط هوا برای مشابهت با محیط واقعی کاربرد فداشونده‌ها بررسی شد. یادآوری می‌شود، فرایند شکستن پیوندهای مولکولی بیش از آنکه فرایندی اکسایشی باشد، فرایند تخریب گرمایی است. در شکل ۷ گرمانگاشت‌های TGA رزین فنولی خالص، کامپوزیت الیاف فنولی - پنبه‌نسوز بدون پرکننده و کامپوزیت الیاف فنولی - پنبه‌نسوز با ۱۰/۵ و ۱۴٪ پرکننده زیرکونیا نشان داده شده است. افت وزنی مشاهده شده در محدوده دمایی  $500^{\circ}\text{C}$ - $450^{\circ}\text{C}$  اساساً مربوط به شکستن پیوندهای رزین فنولی و تبخیر مولکول‌های ایجاد شده است. چرا که در این محدوده دمایی، الیاف پنبه‌نسوز نسبتاً پایدار بوده و به مقدار خیلی ناچیز دچار افت وزنی می‌شود، ولی پرکننده زیرکونیا کاملاً پایدار است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن پرکننده زیرکونیا به کامپوزیت الیاف فنولی - پنبه‌نسوز ناحیه تخریب گرمایی به سمت دماهای بالاتر انتقال یافته است. به طوری که با افزودن ۱۰/۵، ۱۴ و ۲۱٪ پرکننده زیرکونیا درجه تخریب کامپوزیت در بیشترین سرعت تخریب نسبت به کامپوزیت بدون زیرکونیا به ترتیب حدود ۲۰، ۲۵ و  $40^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته است. از جمله دلایل افزایش پایداری گرمایی کامپوزیت‌های فداشونده با پرکننده زیرکونیا نسبت به کامپوزیت بدون آن می‌توان به این مورد اشاره کرد، از آنجا که زنجیرهای پلیمری رزین فنولی بین لایه‌های سرامیکی زیرکونیا قرار می‌گیرند، این لایه‌ها به عنوان محافظ عمل کرده و از رسیدن مستقیم و سریع گرما به زنجیرهای پلیمری جلوگیری می‌کنند. بدین ترتیب، شکستن پیوندهای بین اتمی مولکول‌های پلیمری به انرژی

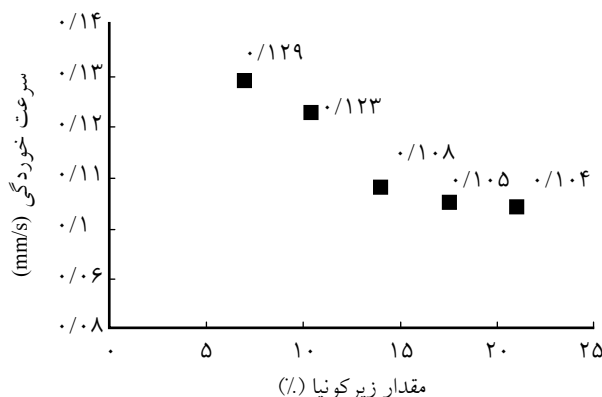


شکل ۹- تغییرات چگالی کامپوزیت‌های ساخته شده با درصد‌های متفاوت زیرکونیا.

دارد، بیشترین مدت زمان سوختن را دارد. سرعت خوردگی از تقسیم ضخامت نمونه‌ها بر مدت زمان سوختن محاسبه شد [۲].

در شکل ۹ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار زیرکونیا چگالی کامپوزیت‌های ساخته شده افزایش می‌یابد. این افزایش چگالی کامپوزیت‌ها به علت زیادبودن چگالی زیرکونیا (۵/۹ kg/m<sup>3</sup>) نسبت به الیاف پنبه‌سوز و رزین فنولی است، هرچه درصد زیرکونیای موجود در کامپوزیت بیشتر شود، چگالی کامپوزیت افزایش می‌یابد. با توجه به جدول ۲ درصد زیرکونیای موجود در کامپوزیت اثر معنی داری بر درصد حباب کامپوزیت ساخته شده در محدوده درصد زیرکونیای استفاده شده (۷ تا ۲۱٪) ندارد. با توجه به افزایش چگالی نمونه‌ها و عدم تغییر درصد حباب می‌توان نتیجه گرفت، افزایش مقدار پرکننده در آمیزه نمونه‌سازی سبب کاهش ضریب نفوذ گرمایی و در نتیجه افزایش مقاومت شعله نمونه عایق گرمایی می‌شود.

در شکل ۱۰ تغییرات سرعت خوردگی با افزایش مقدار پرکننده



شکل ۱۰- تغییرات سرعت خوردگی کامپوزیت‌ها با افزایش مقدار زیرکونیا.

جدول ۵- خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده.

شناسه نمونه	ضخامت نمونه (mm)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	مدت سوختن (s)	دمای پشت قطعه (°C)
A	۴/۱±۰/۲	۱/۶۸±۰/۰۱	۳۲	۱۱۵
B	۴/۲±۰/۲	۱/۷۸±۰/۰۱	۳۴	۱۱۱
C	۴/۰±۰/۲	۱/۷۹±۰/۰۲	۳۷	۹۴
D	۴/۱±۰/۲	۱/۸۷±۰/۰۲	۳۹	۹۲
E	۴/۵±۰/۲	۱/۸۸±۰/۰۲	۴۳	۹۱
F	۴/۲±۰/۲	۱/۷۳±۰/۰۰۲	۳۳	۱۰۹
G	۶/۰±۰/۲	۱/۶۹±۰/۰۰۱	۵۱	۹۸
H	۸/۰±۰/۲	۱/۶۵±۰/۰۰۲	۷۵	۸۵
J	۱۰/۱±۰/۲	۱/۶۹±۰/۰۰۲	۱۱۱	۷۶

### خواص فداشوندگی

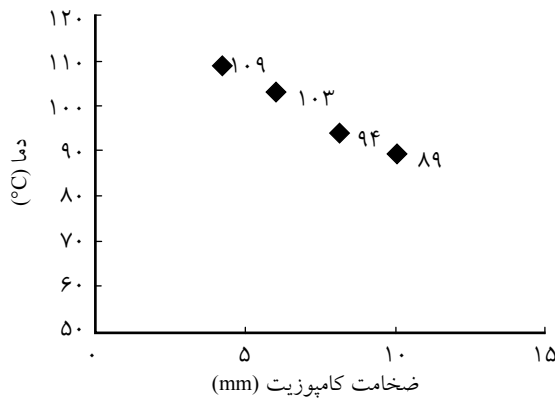
در جدول ۵ نتایج آزمون فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده آمده است. ظاهر کامپوزیت‌ها پس از انجام آزمون، نشانگر نوع الگوی فداشوندگی آنها در برابر شعله اکسی استیلن است. استحکام مکانیکی کامپوزیت‌های ساخته شده به قدری زیاد است که در اثر آزمون فداشوندگی دچار هیچ جدایش بین لایه‌ای نشده‌اند. به عنوان نمونه، تصویر کامپوزیت فداشونده پس از آزمون اکسی استیلن در شکل ۸ آمده است.

نتایج نشان می‌دهد، کامپوزیت E که ۲۰/۱۵٪ پرکننده دارد بیشترین مدت زمان سوختن را دارد. از طرفی کامپوزیت J که ۶ لایه پنبه‌سوز



شکل ۸- نمونه کامپوزیت پس از آزمون شعله اکسی استیلن.





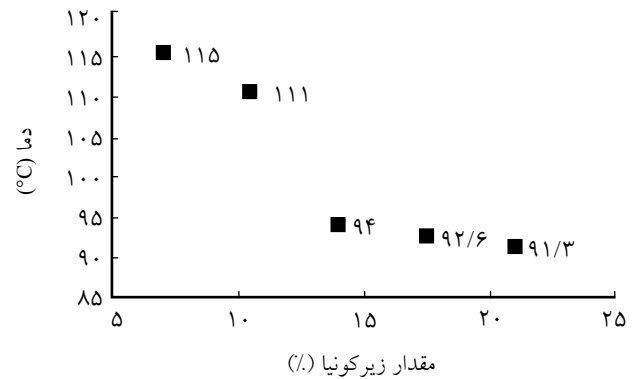
شکل ۱۳- تغییرات دمای پشت کامپوزیت‌ها با افزایش ضخامت.

زمینه پلیمری روی سطح کاهش می‌یابد و با افزایش دما، لایه‌های زیرکونیا مذاب به هم جوش خورده، سپر گرمایی ثانویه‌ای روی عایق اولیه تشکیل می‌شود. همین سپر گرمایی سرامیکی ثانویه است که پس از تشکیل، باعث افزایش مقاومت گرمایی و در نهایت باعث افزایش کارایی فداشوندگی می‌شود. زیرا، استحکام مکانیکی مناسب دارد و روی سطح باقی می‌ماند، در نتیجه باعث افزایش دمای سطح و تابش از سطح کامپوزیت می‌شود.

شکل‌های ۱۲ و ۱۳ به ترتیب سرعت خوردگی و دمای پشت قطعه کامپوزیت‌های ساخته شده را با تعداد ۳ تا ۶ لایه نشان می‌دهد. با افزایش تعداد لایه‌ها از ۳ به ۶ و در پی آن با زیاد شدن ضخامت کامپوزیت‌ها از ۴/۲ به ۱۰/۱ mm زمان سوختن ۲۲۶٪ زیاد و سرعت خوردگی ۴۱٪ کم می‌شود. از طرفی، دمای پشت قطعه کامپوزیت ساخته شده حدود ۲۳٪ کاهش می‌یابد. با افزایش تعداد لایه‌های الیاف پنبه‌نسوز مقاومت گرمایی کامپوزیت نیز افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد، با افزایش تعداد لایه‌های پیش‌آغشته‌ها، مقدار و ضخامت زغال و لایه سرامیکی تولید شده، که به عنوان سپر گرمایی ثانویه عمل می‌کند، بیشتر می‌شود. از طرفی، با افزایش عمق حفره ایجاد شده در اثر شعله، احتمال باقی ماندن زغال و لایه سرامیکی تولید شده روی سطح کامپوزیت بیشتر شده، در نتیجه در برابر نفوذ گرما و اکسیژن ممانعت ایجاد می‌شود. بدین ترتیب از مقدار نفوذ گرما به عمق کامپوزیت کم شده، مدت زمان سوختن افزایش و سرعت خوردگی کاهش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

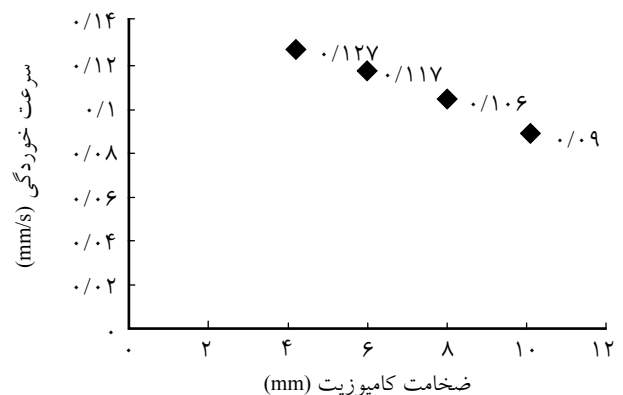
اثر افزودن تأخیرانداز شعله زیرکونیم اکسید بر خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های فنولی - الیاف پنبه‌نسوز بررسی شد. کامپوزیت‌های



شکل ۱۱- تغییرات دمای پشت کامپوزیت‌ها با افزایش مقدار زیرکونیا.

زیرکونیا در نمونه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار زیرکونیا در آمیزه نمونه‌سازی اثر قابل توجهی بر مقاومت شعله عایق کامپوزیتی دارد و کاهش سرعت پیشروی شعله را به همراه دارد، طوری که وقتی مقدار پرکننده زیرکونیا از ۷٪ به حدود ۲۰٪ افزایش می‌یابد، سرعت خوردگی حدود ۲۴٪ کاهش می‌یابد. از جمله دلایل کاهش سرعت خوردگی کامپوزیت‌های فداشونده با پرکننده زیرکونیا نسبت به کامپوزیت بدون زیرکونیا می‌توان به این موارد اشاره کرد که در دماهای بالا، لایه سرامیکی متراکم و مستحکم‌تری از زیرکونیا مذاب شده روی سطح تشکیل می‌شود که تابش گرما از سطح عایق را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. از طرفی، تا حدودی با جلوگیری از نفوذ اکسیژن به لایه‌های زیری عایق کامپوزیتی و تأخیرانداختن زمان خوردگی کامپوزیت دمای تخریب را افزایش می‌دهد، در نتیجه بازده حفاظت گرمایی عایق به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۲۵].

در شکل ۱۱ تغییرات دمای پشت قطعه با افزایش مقدار پرکننده زیرکونیا در نمونه نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار پرکننده زیرکونیا از ۷٪ به حدود ۲۰٪ دمای پشت نمونه‌ها حدود ۲۶٪ کاهش یافته است. به نظر می‌رسد، در سپرهای گرمایی کامپوزیتی ساخته شده با پرکننده زیرکونیا، پس از شروع تخریب گرمایی، مقدار



شکل ۱۲- تغییرات سرعت خوردگی کامپوزیت‌ها با افزایش ضخامت.

پس از آن کاهش می‌یابد، به طوری که استحکام خمشی کامپوزیت ساخته شده با ۱۴٪ زیرکونیا بیشترین مقدار ممکن، یعنی حدود ۵۶ MPa است. با افزایش مقدار زیرکونیا از ۱۴٪ تا ۱۷/۵٪ استحکام خمشی تا ۶٪ کاهش و با افزایش مقدار زیرکونیا از ۱۴٪ تا ۲۱/۵٪ استحکام خمشی تا ۲۹٪ کاهش می‌یابد. بنابراین، مجموع عملکرد گرمایی - فداشوندگی و مکانیکی کامپوزیت‌های ساخته شده نشان می‌دهد، کامپوزیت‌های ساخته شده با حدود ۱۴٪ مقدار زیرکونیا، خواص فداشوندگی و مکانیکی بهینه‌ای نشان می‌دهند. از طرفی وقتی ضخامت کامپوزیت از ۴/۲ mm به ۱۰/۱ mm افزایش یابد، مدت زمان سوختن ۲۲۶٪ افزایش و سرعت خوردگی و دمای پشت قطعه به ترتیب حدود ۴۱٪ و ۲۳٪ کاهش می‌یابد.

### قدردانی

از پژوهشکده مهندسی سازمان فضایی ایران به دلیل حمایت مالی و از آقایان دکتر احمدرضا بهرامیان و مهندس آزاد کاکسوندی به خاطر مشاوره و همکاری در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

### مراجع

- Donghwan C. and Yung B., Microstructure Interpretation of the Effect of Various Matrices on the Ablation Properties of CFRC, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 271-280, 2001.
- Young J.L. and Hyeok J., Investigation on Ablation Behavior of Carbon-fiber-reinforced Composites Prepared at Different Pressure, *Composites, Part A*, **35**, 1285-1290, 2004.
- Sreejith P.S., Kirshnamurthy R., and Narayanasamy K., Studies on the Machining of Carbon Phenolic Ablative Composite, *J. Mater. Proc. Technol.*, **88**, 43-50, 1999.
- Yong K., Phenolic Resin in Heatshields, *36th International SAMPE Symposium*, San Diego, California, April 15-18, 1991.
- Minge M.L., Thermal Physical Characteristics of High-Performance Ablative Composites, *J. Macromol. Sci. Chem., A*, **4**, 613-639, 1969.
- Wang S., Adanur S., and Jang B.Z., Mechanical and Thermo-Mechanical Failure Mechanism Analysis of Fiber/Filler Reinforced Phenolic Matrix Composites, *Composites, Part B*, **28**, 215-231, 1997.
- Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Famili M.H.N., Thermal Degradation Process of Resol Type Phenolic Matrix/Kaolinite Layered Silicate Nanocomposite, *Iran. Polym. J.*, **16**, 375-387, 2007.
- Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Famili M.H., High Temperature Ablation of Kaolinite Layered Silicate/phenolic Resin/Asbestos Cloth Nanocomposite, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 136-145, 2008.
- Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Famili M.H., Ablation and Thermal Degradation Behaviour of a Composite Based on Resol Type Phenolic Resin: Process Modeling and Experimental, *Polymer*, **47**, 3661-3673, 2006.
- Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Famili M.H., Ablation Mechanism of Polymer Layered Silicate Nanocomposite Heat Shield, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 445-454, 2009.
- Stover E.R., Juneau P.W., and Brazel J.P., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York, **1**, 10-26, 1978.
- Auerbach D.A., Beard S., and Wright G., Evaluation of Thermal and Kinetic Properties Suitable for High Heating Rate Computation, *J. Thermophys. Heat Transfer*, **3**, 395-400, 1989.
- Kenny J.M., Torre L., and Nicolais N., Short-and-Long-Term

- Degradation of Polymer-based Composites, *Thermochim. Acta*, **227**, 97-106, 1993.
14. Scala S.M. and Gilbert L.M., Thermal Degradation of a Char-Forming Plastic during Hypersonic Flight, *Am. Rocket Soc. J.*, **32**, 917-924, 1962.
  15. Stabilized Zirconia, <http://www.stanfordmaterials.com/product>, 2012.
  16. Kucuk A., Influence of Plasma Spray Parameters on Formation and Morphology of  $ZrO_2 - 8 \text{ wt\% } Y_2O_3$  Deposits, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 693-700, 2000.
  17. Chang J.P., Lin Y.S., and Chu K., Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition of Zirconium Oxide for Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor Application, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1782-1787, 2001.
  18. Bratton R.J. and Lau S.K., *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*, **3**, The American Ceramic Society, Westerville, 226-253, 1981.
  19. Pandey S.K., Thakur O.P., and Raman R., Structural and Optical Properties of YSZ Thin Films Grown by PLD Technique, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 6833-6855, 2011.
  20. Mirzapour M.A., Haghighat H.R., and Zanjirian E., Single Vacuum Bagging and Autoclave Curing System Influence on Physical and Mechanical Properties of Phenolic Composites, *Iran. Polym. J.*, **23**, 509-518, 2011.
  21. Beheshty M.H. and Delbary H., Cure Optimization of Asbestos Reinforced Phenolic Resins, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **17**, 307-313, 2004.
  22. Ibegazene H., Alperine S., and Diot C., Yttria-Stabilized Hafnia-Zirconia Thermal Barrier Coatings: The Influence of Hafnia Additions on TBC Structure and High-Temperature Behaviour, *J. Mater. Sci.*, **30**, 938-951, 1999.
  23. Taylor T.A., Appleby D.L., Weatherill A.E., and Griffiths J., Plasma Sprayed Yttria-Stabilised Zirconia Coatings: Structure-Property Relationships, *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**, 470-480, 1990.
  24. Harmsworth P.D. and Stevens R., Microstructure and Phase Composition of  $ZrO_2-CeO_2$  Thermal Barrier Coatings, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3991-3995, 1999.
  25. Zhao D., Hu H., Zhang Y., and Zhang C., Ablation Behavior and Mechanism of 3D C/ZrC Composite in Oxyacetylene Torch Environment, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1392-1396, 2011.