Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),
Vol. 31, No. 4, 359-371
October-November 2018
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1598

Investigation of the Thermal Resistance of Phenolic Resin/Glass Fiber/Nanosilica Nanocomposites

Bahram Pourhasan[1*], Aidin Mirzapour[2], and Zahra Islami[2]

1. Department of Chemistry, Dezful Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 313, Dezfoul, Iran
2. Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center Institute, P.O. Box: 13445-754, Tehran, Iran

Received: 16 April 2018, accepted: 24 September 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Glass-reinforced composites are used in the production of passively cooled combustion chambers. To improve the performance of these composites as well as to decrease their costs, the use of micron sized silicon dioxide particles has been widely used. In this work, the possibility of producing glass phenolic composites with nanosized silica as an alternative to micron-scaled silicon dioxide was investigated.

Methods: In order to disperse nanosilica in composites uniformly, a combination of sonication and high stirring was used. In all cases, the blends were prepared according to following procedure: the resin was weighed and diluted in methyl alcohol, and then the selected amount of nanosilica was added. The resultant mixture was sonicated and stirred for 1 h simultaneously. For preparation of glass fiber nanocopmpsites, a theoretical amount of chopped strands was weighed first and then the fibers were mixed with resin or the nanocomposites. Each produced paste was placed in a cylindrical shaped mold and then the mass was compression molded at a pressure of about 10 bar and cured at 180°C. The thermal resistance properties of the produced materials were studied using an oxy-acetylene torch. In depth temperature profiles taken through the thickness of the samples, ablation and loss of mass data of the post-test surfaces were used to evaluate the effects of nanosilica. Furthermore, to investigate the material post-test microstructure, a detailed morphological characterization was carried out using scanning electron microscopy.

Findings: In comparison to neat glass/phenolic composite, the introduction of just 2, 4 and 6 wt% nanosilica particles embedded in the matrix improved the mass loss of nanocomposites about 12, 19 and 31%, respectively.

Keywords:
phenolic composite,
glass fiber,
nanosilica,
oxy-acetylene test,
ablation

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bahramp606@gmail.com

Please cite this article using:
Pourhasan B., Mirzapour A., and Islami Z., Investigation of the Thermal Resistance of Phenolic Resin/Glass Fiber/Nanosilica Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 359-371, 2018.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

بررسی مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌های رزین فنولی-الیاف شیشه- نانوسیلیکا

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ویکم، شماره ۴،
صفحه ۳۷۱-۳۵۹ ، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1598

بهرام پورحسن[۱*]، آیدین میرزاپور[۲]، زهرا اسلامی[۲]

۱- گروه شیمی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی ، دزفول ، ایران، صندوق پستی: ۳۱۳
۲- تهران، پژوهشگاه فضایی ایران، پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، صندوق پستی: ۷۵۴-۱۳۴۴۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۲

چکیده

از کامپوزیت الیاف شیشه در ساخت محفظه سوختن سازه‌های فضایی استفاده می‌شود. برای بهبود عملکرد کامپوزیت‌ها در این سازه‌ها، ذرات سیلیکا در مقیاس میکرون کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. در پژوهش حاضر، امکان ساخت کامپوزیت فنولی الیاف شیشه با ذرات سیلیکا در مقیاس نانو برای جایگزینی کامپوزیت‌های رایج ساخته شده از ذرات سیلیکون دی‌اکسید در مقیاس میکرون بررسی شده است. هدف از ساخت این نانوکامپوزیت‌ها افزایش عملکرد فداشوندگی این سازه‌ها و نیز کاهش وزن مرده و هزینه ساخت این سازه‌های فضایی است. برای ساخت نمونه‌ها، ابتدا مقدار مشخصی از رزین در متیل الکل حل شد. سپس، مقدار لازم نانوسیلیکا به مخلوط اضافه شد و مخلوط حاصل به‌مدت ۱ h به‌طور هم‌زمان با همزن مکانیکی و فراصوت‌دهی همزده شد. برای ساخت نانوکامپوزیت الیاف شیشه، ابتدا مقدار نظری الیاف خرده شده وزن شد. سپس، این الیاف به‌طور دستی با مخلوط رزین به‌دست آمده آغشته‌سازی شدند. برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها خمیر آماده شده داخل قالب استوانه‌ای ریخته شد و به روش قالب‌گیری فشاری در دمای ۱۷۰°C و فشار ۱۰ bar پخت شد. برای بررسی خواص فداشوندگی نمونه‌های ساخته شده از آزمون اکسی‌استیلن استفاده شد. در این آزمون از داده‌های کاهش وزن نمونه‌ها و بررسی سطح نمونه‌ها پیش و پس از فداشوندگی برای تحلیل نتایج به‌دست آمده استفاده شد. نتایج نشان داد، وجود نانوسیلیکا باعث تشکیل لایه مذاب با گرانروی زیاد شده که به‌عنوان لایه محافظ در برابر نفوذ گرما عمل کرده و از تخریب بیشتر لایه‌های پایین‌تر نمونه‌ها جلوگیری می‌کند. همچنین، فرسایش وزنی نانوکامپوزیت دارای فقط ۲، ۴ و ۶٪ وزنی نانوسیلیکا نسبت به نمونه بدون نانوسیلیکا به ترتیب حدود ۱۲، ۱۹ و ۳۱٪ کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی

کامپوزیت فنولی،
الیاف شیشه،
نانوسیلیکا،
آزمون اکسی استیلن،
فداشوندگی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
bahramp606@gmail.com

مقدمه

کامپوزیت‌های فنولی از جمله مواد پلیمری مهندسی بسیار مهم هستند که به‌عنوان سازه مهندسی در ساخت بدنه خودرو، هواپیما، فضاپیما و ماهواره کاربرد دارند [۱]. کامپوزیت‌های فنولی تقویت‌شده با الیاف شیشه به دلیل مقاومت زیاد در برابر گرما، خواص مکانیکی زیاد و چگالی کم کاربردهای زیادی در صنایع مختلف به‌ویژه صنایع هوافضا دارند. برای بازگشت موفقیت‌آمیز سفینه‌ها و فضاپیماها به جو زمین استفاده از سپرهای گرمایی و فداشونده‌های کامپوزیتی اجتناب‌ناپذیر است [۲].

از میان انواع مختلف مواد پلیمری استفاده شده در فداشونده‌ها، زغال باقی‌مانده نسبتاً ضعیف است، حتی در رزین‌هایی با قابلیت زیاد نگه‌داری زغال مانند رزین فنولی، پلیمر زغال‌شده می‌تواند به روش مکانیکی با سازوکارهای اصطکاکی در اثر گازهای جوی یا تولیدات حاصل از سوختن در محفظه سوختن از بین برود [۸-۳]. برای نگه‌داری از زغال محدوده گسترده‌ای از انواع تقویت‌کننده‌ها می‌توانند به ماتریس اضافه شوند. پرکننده‌های ساخته شده از کربن، اکسیدهای نسوز، آزبست‌های معدنی یا شیشه‌ها به‌طور رایج توسط پژوهشگران و شرکت‌های زیادی در حال استفاده هستند. پرکننده‌های پودری با اندازه‌های میکرونی نیز نقش مهمی ایفا می‌کنند [۱۱-۷]. نتایج پژوهشگران نشان داد، از رزین فنولی می‌توان برای ساخت کامپوزیت‌های مقاوم گرمایی استفاده کرد [۱۴-۱۲].

با وجود این، کامپوزیت‌های فداشونده متداول در مقیاس میکرونی محدودیت‌های زیادی دارند که تلاش‌ها را برای تولید نسل جدیدی از فداشونده‌ها برانگیخته است. در واقع حتی با وجود تقویت‌کننده‌های فیبری، این مواد می‌توانند فرسایش مکانیکی زیادی داشته باشند. مواد کامپوزیتی تولیدشده با تقویت‌کننده‌های در مقیاس نانو به‌عنوان نمونه جدیدی برای فداشونده‌های پلیمری سوق داده شده است [۴].

تمایل دست‌یابی به دماهای بیشتر و افزایش دوام قطعات داغ، نیروی محرکه پژوهش و توسعه در زمینه پوشش‌های گرمایی بوده که در دهه‌های اخیر رشد قابل ملاحظه‌ای یافته است [۱۵]. پیش از ظهور نانوکامپوزیت‌ها، از دوده به‌طور گسترده در تولید فداشونده‌ها استفاده می‌شد. امروزه از میان افزودنی‌های در مقیاس نانو، پرکننده‌هایی مانند سیلیکات‌های لایه‌ای، سیلیکون، نانوالیاف کربنی به‌طور گسترده در فداشونده‌های با ساختار نانو به‌کار می‌روند تا مقاومت فداشوندگی را بهبود بخشند [۱۸-۱۶،۴].

استفاده از نانوساختارها در فداشونده‌های زغال‌گذار نسل نوینی از نانوفداشونده‌ها را به‌وجود آورده است که باعث شده کارایی آن‌ها، ضمن کاهش وزن مرده سازه‌های فضایی، به‌طور چشم‌گیری افزایش یابد، به‌طوری که پژوهش‌های بسیار گسترده‌ای در دنیا برای توسعه و کسب دانش و فناوری این نانوفداشونده‌ها در حال انجام است [۴].

برای کاهش پدیده فرسایش فداشونده‌های الیاف شیشه یا سیلیکا-رزین فنولی، چند نوع از آرایش الیاف و جهت‌گیری‌های الیاف تقویت‌کننده بررسی شده‌اند. همچنین، مطالعات روی انتخاب بهترین نوع الیاف و اندازه طول آن‌ها انجام شده است. نتایج نشان داد، در بیشتر نمونه‌ها، فداشونده‌های ساخته شده از الیاف کوتاه، در شرایط دمای بحرانی، عملکرد قابل مقایسه‌ای با سازه‌های کامپوزیتی ساخته‌شده با الیاف بلند بسیار گران‌قیمت دارند [۱۸-۱۶،۴].

Asaro و همکاران، اثر ذرات سیلیکای مزومتخلخل را بر رفتار گرمایی و فداشوندگی کامپوزیت‌های الیاف کربن-رزین فنولی بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، وجود حدود ٪۲۰ سیلیکای مزومتخلخل باعث افزایش خواص گرمایی کامپوزیت‌ها می‌شود و از گسترش فرسایش خطی نمونه‌ها جلوگیری می‌کند [۱۹]. Yin و همکاران، نسل نوینی از کامپوزیت‌های سبک ایروژلی از ترکیب ذرات سیلیکا با رزین فنولی در شرایط خاص ساخته و خواصی مثل چگالی، رسانایی گرمایی، استحکام مکانیکی و فداشوندگی آن‌ها را بررسی کردند. کامپوزیت ساخته شده با وجود داشتن چگالی کم (حدود $0/312\ g/cm^3$)، فرسایش خطی بسیار مناسب حدود $0/073\ mm/s$ دارد [۲۰].

Wang و همکاران، ابتدا ایروژل رزین فنولی با ذرات سیلیکا ساختند، الیاف خرد شده کربن را با کامپوزیت به‌دست آمده آغشته‌سازی کرده، کامپوزیت الیاف کربن-ایروژل فنولی-سیلیکا را ساخته و خواص گرمایی و فداشوندگی آن‌ها را بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، رسانایی گرمایی و مقدار فرسایش این نمونه‌ها نسبت به نمونه معمولی الیاف کربن-رزین فنولی کاهش چشمگیری داشته است [۲۱]. در مطالعه Chen، ابتدا نانوذرات سیلیکا روی سطوح گرافن نشانده شد. سپس گرافن اصلاح‌شده با درصدهای وزنی مختلف به رزین فنولی اضافه و در شرایط ویژه‌ای پخت شد. در این پژوهش، اثر هیبرید نانوسیلیکا-گرافن بر تخریب گرمایی، مقدار زغال باقی‌مانده و سازوکار تخریب گرمایی بررسی شد [۲۲].

در بیشتر کارهای پژوهشی اثر افزودن نانوسیلیکا بر رزین فنولی خالص یا کامپوزیت رزین فنولی- الیاف کربن بررسی شده و کمتر به کامپوزیت‌های الیاف شیشه پرداخته شده است. هدف اصلی پژوهش حاضر، ساخت فداشونده‌های نانوکامپوزیتی رزین فنولی-الیاف شیشه- نانوسیلیکا با پراکنش یکنواخت و کنترل شده نانوسیلیکا در آن به منظور بهبود خواص پایداری گرمایی و مقاومت فداشوندگی این نانوکامپوزیت‌هاست.

تجربی

مواد

از رزین فنولی مایع بر پایه رزول IL 2/800 شرکت رزیتان، با چگالی ۱/۲ g/cm³ و گرانروی ۶۰۰–۸۰۰ mPa.s در دمای ۲۰°C و درصد جامد ۸۱±۳ برای آغشته‌سازی الیاف شیشه خرد شده (chopped) نوع E، با طول ۶ mm و دارای عامل سازگارکننده (sizing agent) با رزین فنولی محصول شرکت Lintex استفاده شد. از پرکننده پودری نانوسیلیکا محصول شرکت GotaniGer آلمان، با توزیع اندازه ذرات بین ۵۳ nm تا ۳۷ nm و متوسط اندازه ۴۵ nm، برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد.

دستگاه‌ها

از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Tescan VEGA-II، سختی‌سنج Zwick و دستگاه کشش HOUNSFIELD-H10KS ساخت آمریکا استفاده شد. سختی نمونه‌ها با سختی‌سنج Shore D ساخت شرکت آمریکایی Rex Gauge اندازه‌گیری شد.

روش‌ها

هدف از این پژوهش، بررسی اثر وجود نانوسیلیکا بر ریزساختارکامپوزیت، خواص گرمایی و فداشوندگی بود. ابتدا، درصدهای مختلف نانوذرات سیلیکا درون حلال اتانول با همزن مکانیکی چهارپره‌ای و سرعت ۶۰۰ rpm به‌مدت ۳۰ min پخش شد. سپس، به‌طور هم‌زمان در معرض فراصوت‌دهی و همزن مغناطیسی به‌مدت ۱ h قرارگرفت. طی این فرایند، از حمام آب برای جلوگیری از افزایش ناگهانی دمای ناشی از روش فراصوت‌دهی استفاده شد، به‌طوری که دمای سامانه تا حد ممکن کمتر از ۴۰°C نگه داشته شود. در مرحله بعد، رزین فنولی افزوده شد و مخلوط حاصل به‌مدت ۱ h تحت همزن مغناطیسی قرارگرفت. سپس، برای حذف حلال اضافی، مخلوط رزین فنولی و نانوسیلیکا درون گرم‌خانه با دمای ۷۰°C قرارداده شدند. برای اطمینان از پراکنش یکنواخت نانوذرات نمونه‌هایی تهیه شد و با SEM نحوه پراکنش آن‌ها بررسی شد.

مرحله دوم فرایند آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها، آغشته‌سازی الیاف شیشه خرد شده با مخلوط حاصل از مرحله اول بود که دستی انجام شد. برای بررسی اثرنانوساختار، در تمام موارد مقدار الیاف شیشه ثابت (۵۰٪wt) درنظرگرفته شد. این نسبت، به‌طور گسترده در صنعت تولید قطعات کامپوزیتی استفاده می‌شود. مقدار نانوذرات اضافه شده به رزین نیز از ۲٪ تا ۶٪ وزنی متغیر بود. نمونه صفر درصد وزنی نانوسیلیکا نیز به‌عنوان نمونه مرجع ساخته شد. در جدول ۱، فرمول‌بندی نظری نمونه‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی آمده است. برای تهیه نمونه‌ها، ابتدا مقدار نظری از الیاف خرد شده وزن شد. سپس، این الیاف با رزین یا نانوکامپوزیت‌های آماده شده در مرحله اول مخلوط و آغشته‌سازی شدند. آغشته‌سازی الیاف کاملاً دستی انجام شد تا الیاف خرد شده به‌خوبی و کامل از یکدیگر جدا شوند و آغشته‌سازی کاملی انجام شود. این مرحله نقش حیاتی در خواص نهایی محصولات تولیدی دارد، به همین دلیل وقت زیادی برای آغشته‌سازی الیاف خرد شده سپری شد تا اطمینان حاصل شود که تمام الیاف به‌خوبی با رزین آغشته شدند. برای راحتی کار، الیاف آغشته‌سازی شده داخل گرم‌خانه ۵۰°C به‌مدت ۱۵ min قرار گرفتند تا با کاهش گرانروی رزین، عمل آغشته‌سازی به‌طور کامل انجام شود.

جدول ۱- فرمول‌بندی نمونه‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی.

کد نمونه ساخته‌شده	رزین فنولی (٪wt)	الیاف شیشه (٪wt)	نانوذرات سیلیکا (٪wt)
S-0	۵۰	۵۰	۰
S-2	۴۸	۵۰	۲
S-4	۴۶	۵۰	۴
S-6	۴۴	۵۰	۶

الیاف آغشته شده که به حالت خمیر در آمده بودند، داخل قالب استوانه‌ای با قطر ۲۰ mm و طول ۴۴ mm ریخته شدند. در این پژوهش، از قالب گیری فشاری گرم برای ساخت قطعات مورد نیاز استفاده شد. سرعت گرمادهی به قالب حدود ۱۰°C/min، فشار اعمال شده ۱۰ MPa و دمای پخت ۱۷۰°C بود. نمونه‌ای از نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

مقدار حباب کامپوزیت‌های ساخته‌شده با استفاده از استاندارد ASTM D2734 محاسبه شد. آزمون تعیین چگالی به روش ارشمیدس طبق استاندارد ASTM D792 انجام شد. خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده با دستگاه اکسی‌استیلن مطابق

شکل ۱- نمونه کامپوزیت ساخته‌شده.

شکل ۲- مجموعه دستگاه آزمون اکسی‌استیلن.

استاندارد ASTM E285 بررسی شد. تصویر مجموعه دستگاه آزمون اکسی‌استیلن در شکل ۲ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

بررسی نحوه توزیع نانوذرات سیلیکا در رزین فنولی

در شکل‌های ۳ تا ۵ تصاویر SEM سطح شکست نمونه کامپوزیتی بدون نانوسیلیکا و نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصدهای مختلف نانوذرات نشان داده شده است. شکل ۳ تصاویر مربوط به نمونه‌های S-0 را به‌خوبی نشان می‌دهد، نمونه ساخته‌شده بدون نانوسیلیکاست و الیاف خرد شده جهت‌گیری مناسبی دارند. شکل‌های ۴ و ۵ تصاویر مربوط به نانوکامپوزیت‌های S-2 و S-6 را نشان می‌دهد، توزیع نانوذرات درون ماتریس فنولی بسیار یکنواخت است و هیچ تجمعی، به‌ویژه در S-2، دیده نمی‌شود. با وجود این، در تصویر مربوط به نمونه S-6، تجمع‌یافتگی بسیار ناچیزی مشاهده می‌شود. به‌وجودآمدن چنین تجمع‌هایی با افزایش مقدار نانوذرات، می‌تواند ناشی از کاهش توان و کارآمدی فراصوت‌دهی در بازکردن کلوخه‌های نانوسیلیکا باشد. بزرگ‌نمایی تصاویر به‌تدریج افزایش می‌یابد تا نحوه آرایش و پراکندگی الیاف و ذرات نانوسیلیکا به‌خوبی قابل مشاهده باشد.

خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها

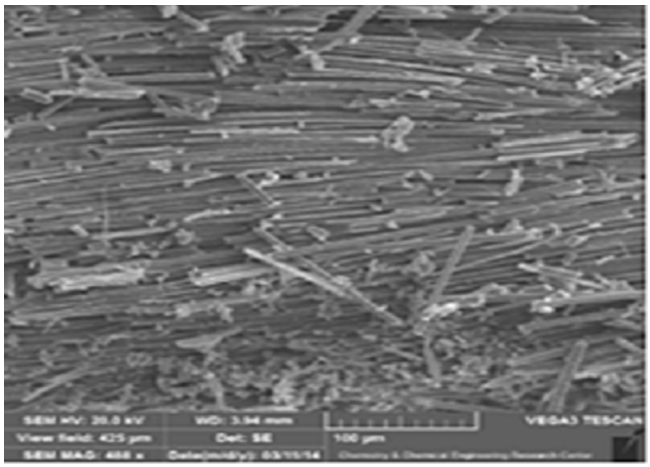
پس از دست‌یابی به پراکندگی مطلوب نانوذرات درون رزین فنولی، اطلاع از خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها و چگونگی اثر نانوذرات سیلیکا بر ساختار کامپوزیت اجتناب‌ناپذیر است. بدین منظور، برخی از مهم‌ترین خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها مانند چگالی، تخلخل و سختی سطحی بررسی و مقایسه شده است.

تعیین چگالی

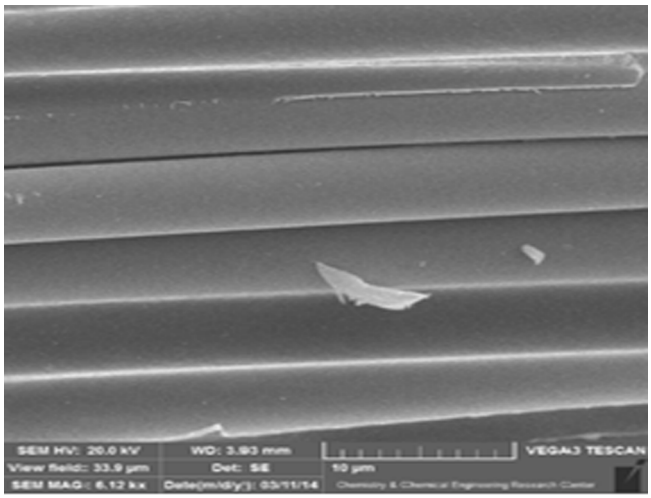
چگالی قطعات کامپوزیتی ساخته‌شده با درصدهای مختلف نانوسیلیکا در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات، چگالی کامپوزیت‌ها به مقدار ناچیزی افزایش می‌یابد. از آنجا که مقدار چگالی نانوسیلیکا نسبت به رزین بیشتر است، این افزایش قابل پیش‌بینی است، اما چون مقدار نانوسیلیکای استفاده شده کم است، افزایش چگالی نیز چندان درخور توجه نیست. این مقدار تغییرات بسیار نامحسوس بوده و می‌توان نتیجه گرفت وجود نانوذرات اثر چندانی در چگالی کامپوزیت نداشته است.

تخلخل سنجی

مقدار تخلخل قطعات نانوکامپوزیتی ساخته‌شده با درصدهای مختلف

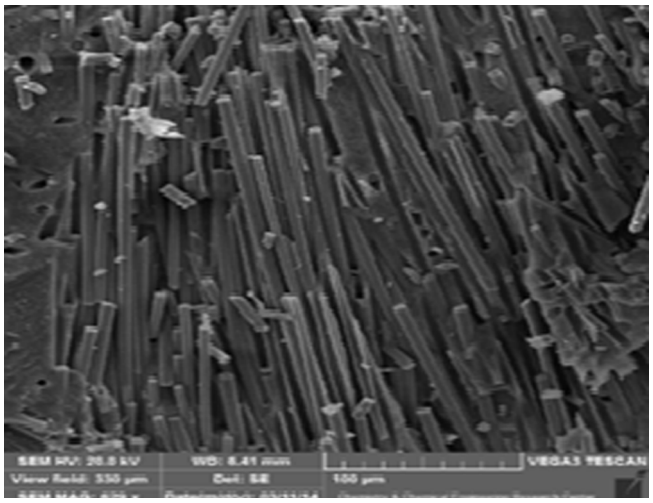


(الف)

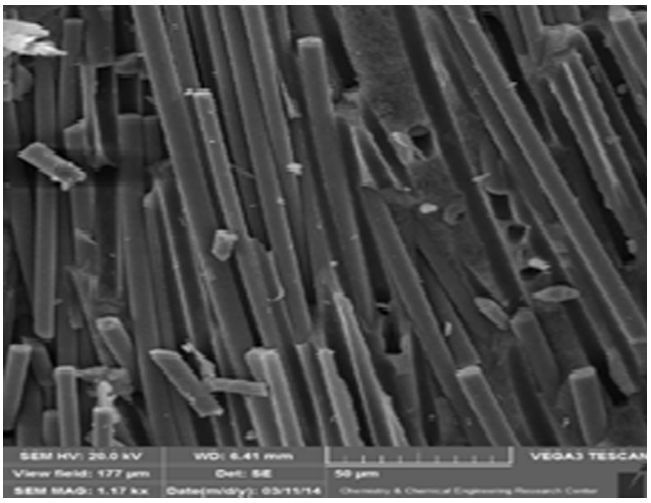


(ب)

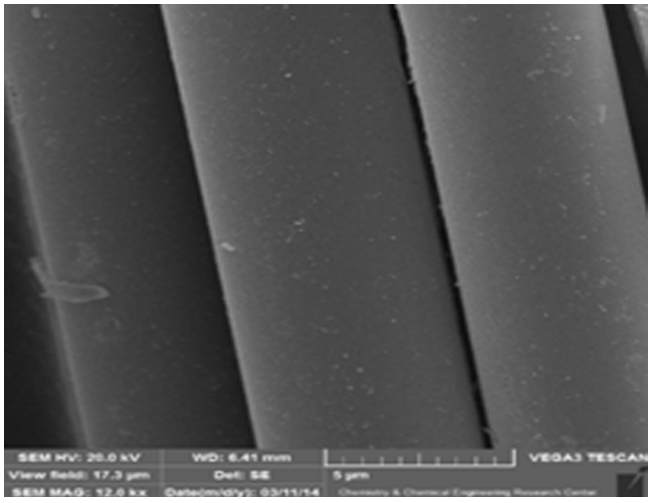
شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های S-0 در دو بزرگ‌نمایی: (الف) ۴۴۸ x و (ب) ۶۱۲۰ x.



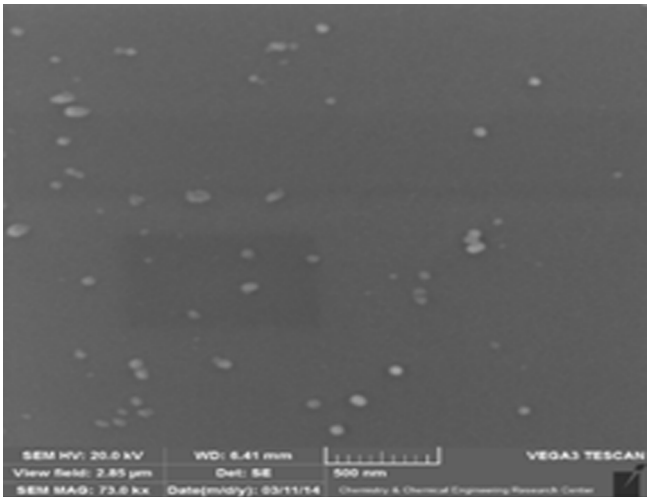
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۴- تصاویر SEM نمونه S-2 (نقاط سفیدرنگ نشانگر نانوذرات هستند)، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) x ۶۲۹، (ب) x ۱۱۷۰، (ج) x ۱۲۰۰ و (د) kx ۷۳.

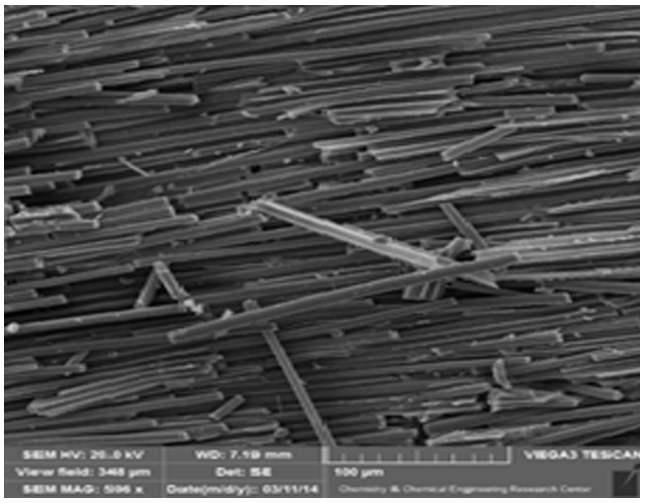
نانوسیلیکا در جدول ۲ آمده است. به‌طور کلی می‌توان گفت، افزودن نانوذرات به‌خودی خود تغییر چندانی در تخلخل نانوکامپوزیت‌ها ایجاد نکرده و می‌توان با اطمینان از حفظ ساختار نامتخلخل ماده از سایر مزایای نانوسیلیکا در آن‌ها استفاده کرد.

سختی

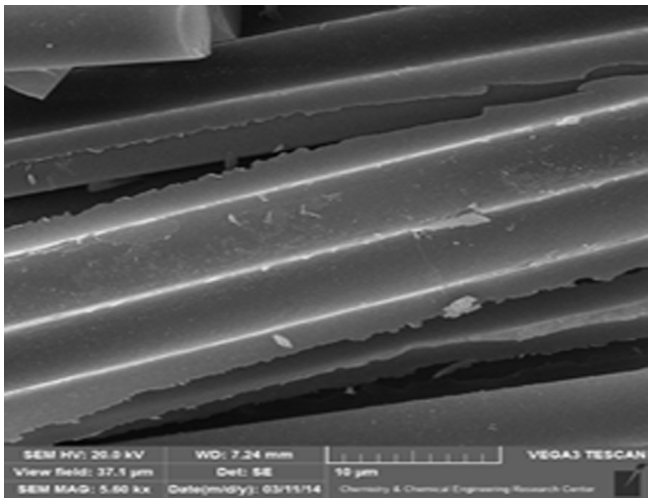
سختی را می‌توان به‌عنوان معیاری از مدول کشسانی در تغییرشکل‌های کوچک دانست. در آزمون سختی، مقدار عمق فرورفتگی سوزنی تحت نیرویی مشخص اندازه‌گیری می‌شود. در آزمون سختی، سختی ۱۰۰ نشانگر بی‌نهایت‌بودن مدول است [۲۳]. در جدول ۲، نتایج تعیین سختی نمونه‌های S-0، S-2، S-4 و S-6 آمده است. این آزمون برای هر نمونه پنج مرتبه تکرار شد و میانگین اعداد حاصل در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، تفاوت چندانی بین مقدار سختی سطحی کامپوزیت‌ها وجود نداشته و به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت، وجود نانوذرات اثری بر مقدار سختی کامپوزیت نداشته است.

آزمون فداشوندگی

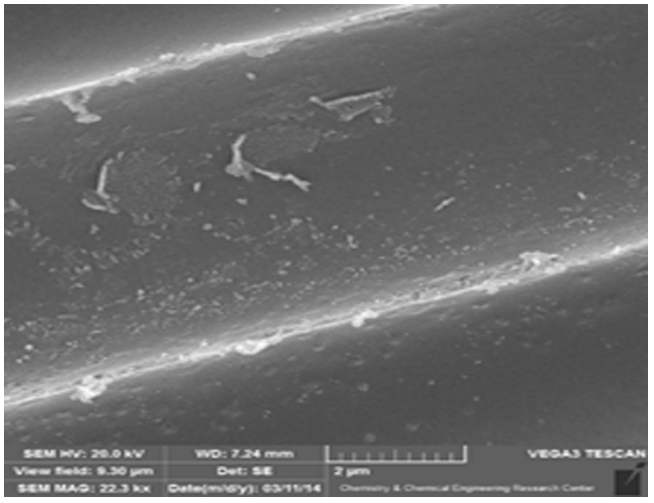
نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده، مطابق استاندارد ASTM E285 در آزمون فداشوندگی قرار گرفتند. نمونه‌های کامپوزیتی دارای الیاف شیشه با ۰، ۲، ۴، ٪۶ وزنی نانوذرات در معرض شعله اکسی‌استیلن با دمای حدود K ۳۰۰۰ و شار گرمایی حدود W/cm ۲۸۳۵ به‌مدت s ۵۰ قرار گرفتند.



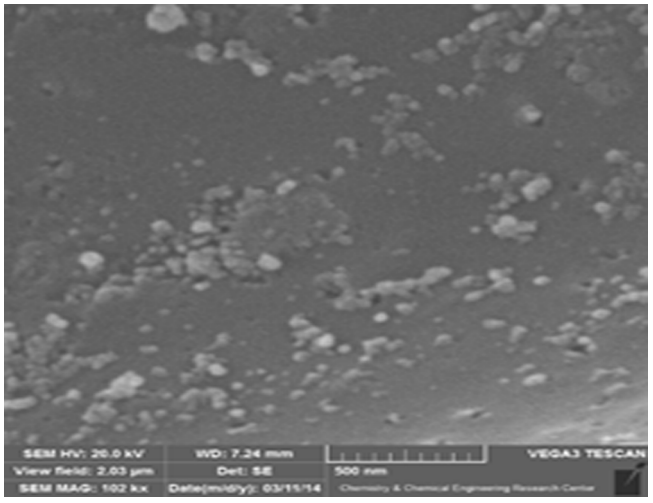
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۵- تصاویر SEM نمونه‌های S-6 (نقاط سفیدرنگ نشانگر نانوذرات هستند)، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) x ۵۹۶، (ب) kx ۵/۶، (ج) kx ۲۲/۳ و (د) kx ۱۰۲.

بررسی مقدار پس‌روی سطح

سرعت فرسایش وزنی (کاهش وزن/زمان انجام آزمون) برای نمونه‌های ساخته‌شده طی آزمون شعله محاسبه شد و نتایج در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که مشاهد می‌شود، با افزودن نانوسیلیکا مقدار پس‌روی وزنی نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد، به‌طوری که فقط با افزودن ٪۲ نانوسیلیکا مقدار پس‌روی سطح وزنی نسبت به کامپوزیت خالص (بدون نانوسیلیکا) حدود ٪۱۲ کاهش پیدا می‌کند، در حالی که این رقم برای نانوکامپوزیت دارای ٪۴ نانوسیلیکا ٪۱۹ است. با افزودن ٪۶ نانوسیلیکا مقدار پس‌روی وزنی به‌طور درخور توجهی نسبت به کامپوزیت خالص کاهش می‌یابد و ٪۳۱ کمتر می‌شود.

جدول ۲- مقادیر چگالی، تخلخل و سختی اندازه‌گیری‌شده در نمونه‌های S-0، S-2، S-4 و S-6 (اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیار هستند).

نمونه	S-0	S-2	S-4	S-6
چگالی (g/cm^3)	۱/۳۱ (۰/۰۲)	۰/۰۱)۱/۳۲)	۱/۳۴ (۰/۰۱)	۱/۳۵ (۰/۰۲)
تخلخل (٪)	۸/۳۵ (۰/۰۵)	۷/۶۲ (۰/۰۳)	۷/۵۱ (۰/۰۲)	۶/۹۴ (۰/۰۴)
سختی (Shore D)	۸۸ (۲)	۸۷ (۲)	۸۸ (۱)	۸۹ (۲)

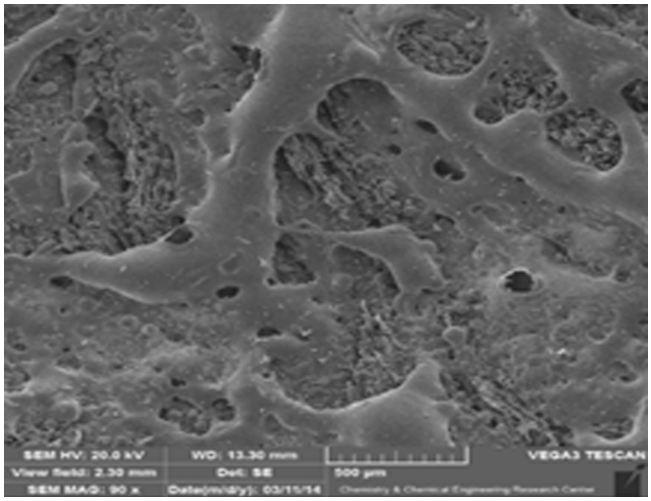
بررسی سطح کامپوزیت‌ها پس از آزمون اکسی‌استیلن

عناصر تشکیل‌دهنده الیاف شیشه ترکیبات معدنی مثل SiO_2 و CaO است که در دماهای زیاد ذوب شده و به مواد مذاب سرامیکی با گرانروی زیاد تبدیل می‌شوند [۶،۱۳]. تفاوت در عملکرد فداشوندگی کامپوزیت و نانوکامپوزیت می‌تواند به دلیل تفاوت در لایه‌های سرامیکی تشکیل شده در آزمون اکسی‌استیلن باشد. برای تحلیل نتایج این آزمون، سطح نمونه‌ها با استفاده از تصاویر SEM بررسی شد.

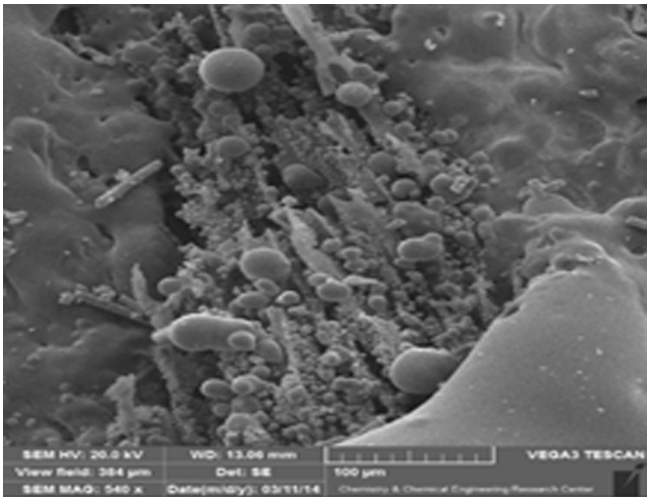
در شکل ۶ سطح سوخته کامپوزیت S-0 پس از آزمون اکسی‌استیلن مشاهده می‌شود. در شکل ۶(الف) سطح تخریب با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ µm مشاهده می‌شود. این تصاویر نشان می‌دهد، در نبود نانوسیلیکا و در معرض شعله، الیاف شیشه به‌راحتی به شکل ذرات کروی با گرانروی کم و جدا از هم تبدیل می‌شوند، که سریعاً از مرکز نمونه که در معرض شعله قرار دارد، به سمت کناره‌های نمونه حرکت می‌کنند. این پدیده باعث تخریب و فرسایش شدید کامپوزیت می‌شود. به‌طوری که در محیطی با دمای بسیار زیاد و نیروی برشی کوچک، مانند آزمون اکسی‌استیلن، این ذرات کروی حرکت کرده سطح در حال سوختن

جدول ۳- نتایج آزمون فداشوندگی نمونه‌ها.

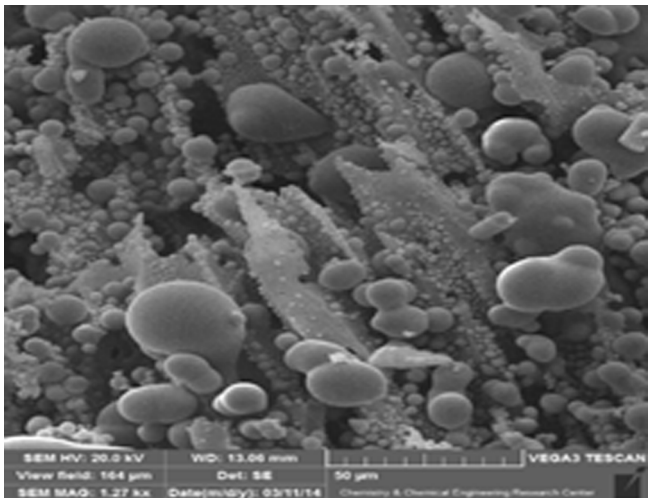
نمونه	مدت سوختن (s)	سرعت فرسایش وزنی (g/s)
S-0	۵۰	۰/۱۱
S-2	۵۰	۰/۰۹۷
S-4	۵۰	۰/۰۸۹
S-6	۵۰	۰/۰۷۶



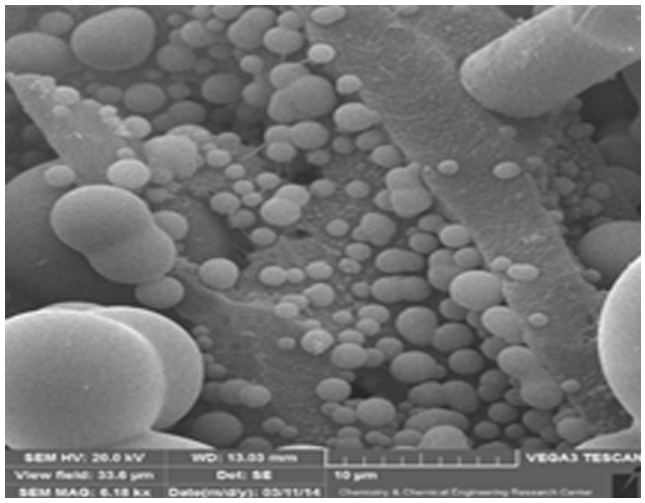
(الف)



(ب)

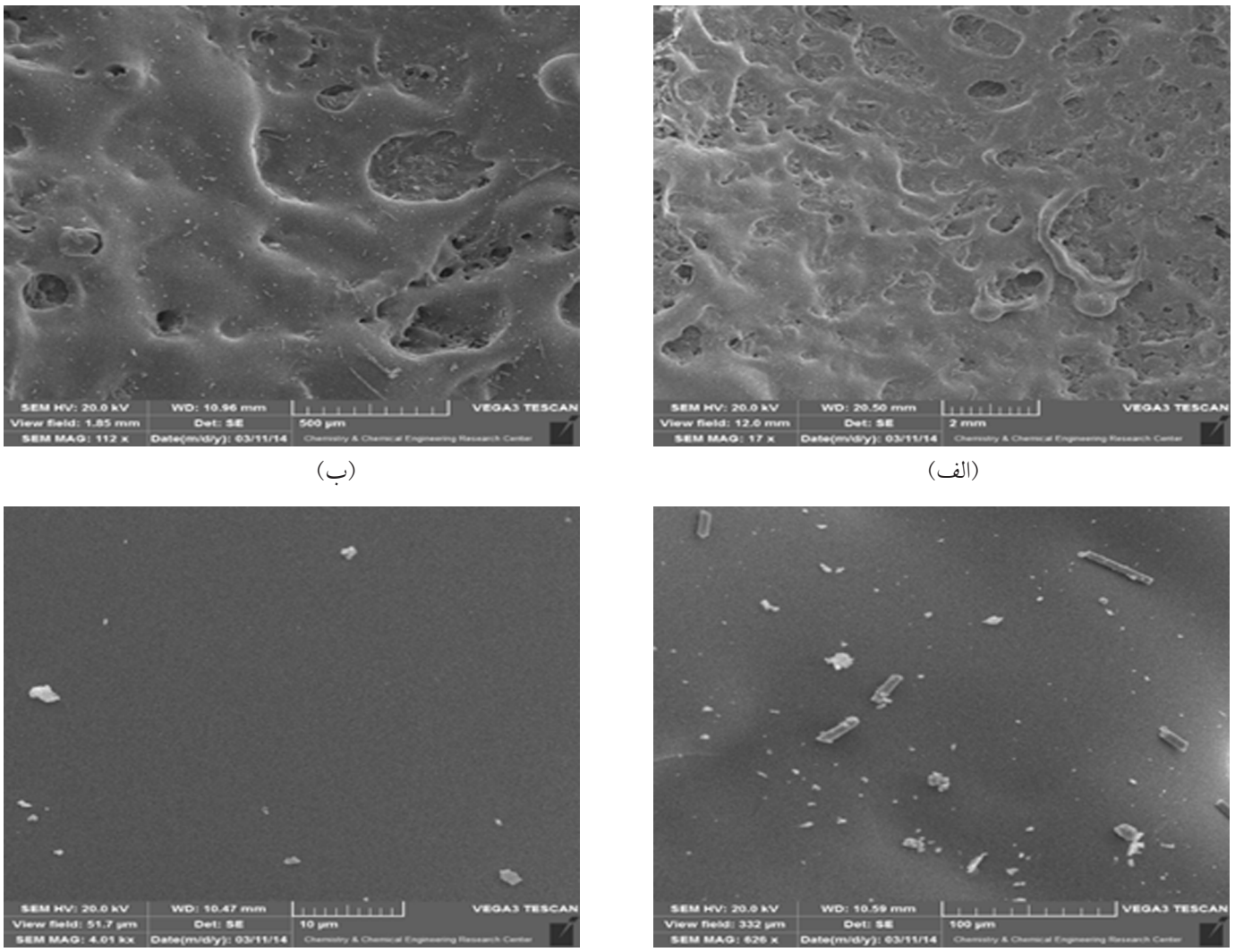


(ج)



(د)

شکل ۶- تصاویر سطح نمونه‌های نانوکامپوزیتی S-2 پس از آزمون اکسی‌استیلن، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۹۰ x، ۵۴۰ kx، (ب) ۱/۲۷ kx و (ج) ۶/۱۸ kx.

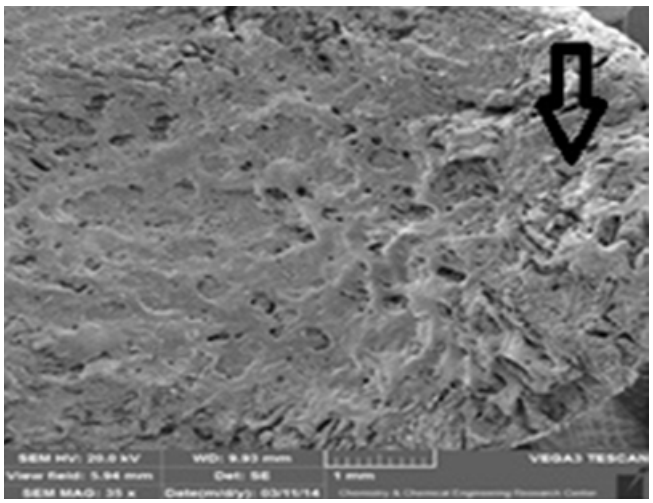


شکل ۷- تصاویر سطح نمونه‌های نانوکامپوزیتی S-2 پس از آزمون اکسی‌استیلن، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۱۷ x، (ب) ۱۱۲ kx، (ج) ۶۲۶ kx و (د) ۴/۰۱ kx.

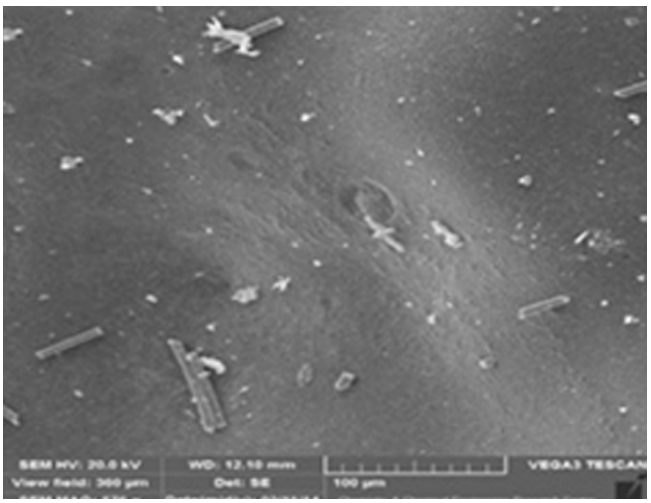
را ترک می‌کنند و لایه‌های زیری را بدون محافظ در معرض شعله و فرسایش هر چه بیشتر قرار می‌دهند. افزون بر این، این تصاویر از نظر زاویه تماس به‌طور واضح نشان می‌دهند که ذرات سرامیکی تشکیل شده سازگاری چندانی با سطح ندارند.

در شکل ۷ تصاویر سطح نمونه‌های نانوکامپوزیتی S-2 آمده است. این تصاویر آشکارا نشان می‌دهند، وقتی نانوکامپوزیت‌ها در معرض شعله قرار می‌گیرند، الیاف شیشه و نانوسیلیکا با یکدیگر ذوب می‌شوند تا ماده‌ای مذاب تشکیل دهند. حتی این مقدار ناچیز نانوسیلیکا قابلیت افزایش گرانروی لایه مذاب را به‌طور شایان توجهی افزایش داده، باعث می‌شود قطره‌های لایه مذاب تشکیل شده از الیاف شیشه چسبندگی بهتری به سطح پیدا کنند. اما این مقدار نانوسیلیکا نتوانسته است، به‌طور کامل باعث انجماد و عدم حرکت ذرات لایه مذاب در ناحیه در معرض شعله شود. در واقع، نیروی برشی تولید شده به‌وسیله گازهای سوختنی به حد کافی قوی هستند تا مقداری از ماده مذاب را از مرکز نمونه که در معرض شعله قرار دارد، به اطراف نمونه جابه‌جا کند. با وجود این، همان‌طور که تصاویر با بزرگ‌نمایی بیشتر (۷-ب، ج و د) نشان می‌دهند، در بخش‌هایی که لایه مذاب سطح را پوشانده و باعث کاهش فرسایش شده، پیوستگی بسیار خوبی وجود دارد و خبری از خلل‌وفرج در لایه مذاب نیست. توجه به زاویه تماس ذرات (بصورت چشمی) تشکیل شده نیز نشان می‌دهد، در نمونه S-2 ذرات کروی سازگاری بهتری با سطح زغالی تشکیل شده دارند.

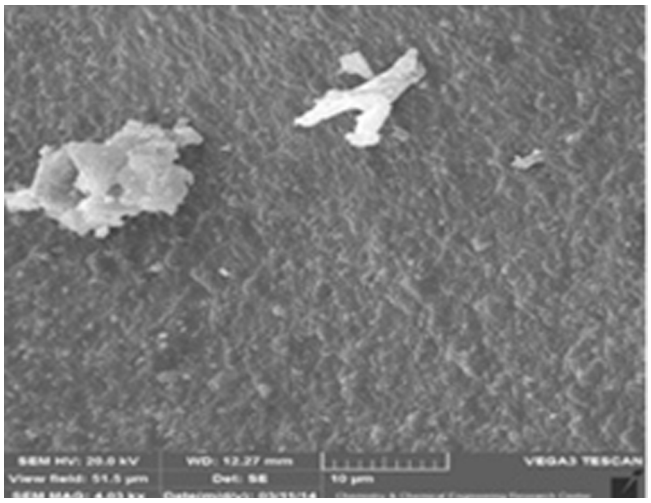
جالب‌ترین نتیجه در نانوکامپوزیت S-6 اتفاق افتاده است (شکل ۸).



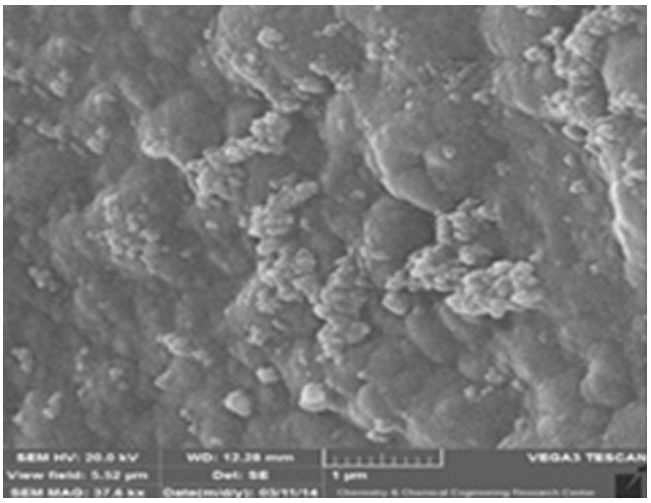
(الف)



(ب)



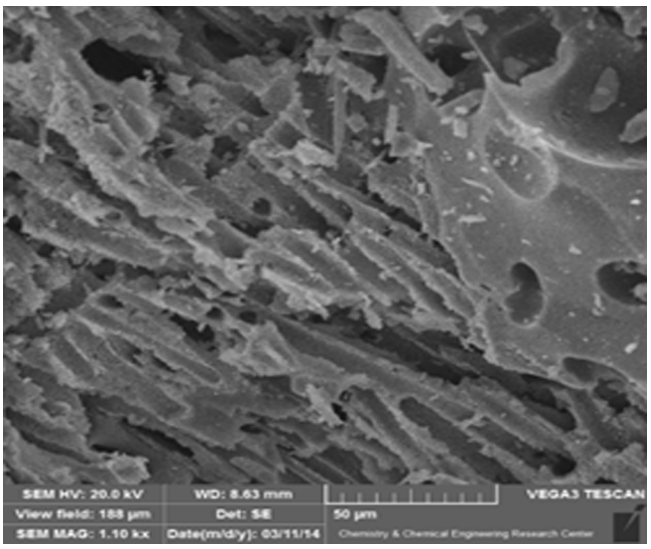
(ج)



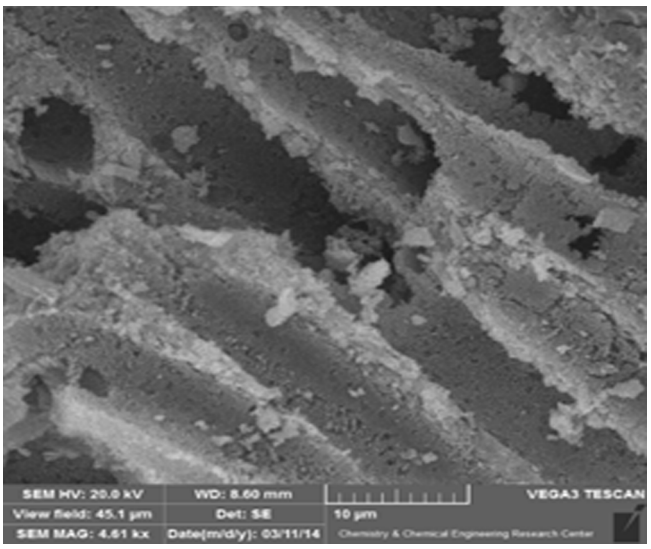
(د)

شکل ۸- تصاویر سطح نمونه‌های نانوکامپوزیتی S-6 پس از آزمون اکسی‌استیلن، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) x ۳۶، (ب) x ۵۷۶، (ج) kx ۴/۳ و (د) kx ۳۷/۶.

مقدار زیاد نانوسیلیکا قابلیت لازم برای انجماد و عدم حرکت لایه مذاب قطره‌های شیشه با گرانروی زیاد و غنی از نانوسیلیکا را داشته است. این شرایط حفاظت از لایه زغالی را بهبود می‌بخشد و حفاظت از سطح باعث کاهش درخور توجه فرسایش می‌شود. از سوی دیگر، همان‌طور که تصویر ۸(الف) با بزرگ‌نمایی ۱ mm نشان می‌دهد، لایه مذاب‌شده تماس کاملی با سطح زغال‌شده دارد که حاکی از سازگاری زیاد لایه سرامیکی با سطح زغالی است. این لایه سرامیکی میتواند دلیل بهبود چشمگیر خواص فداشوندگی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت ساخته شده باشد. در واقع، این لایه از نفوذ بیشتر گرما به داخل نمونه ممانعت کرده و از تخریب بیشتر آن جلوگیری می‌کند و همانند سدی محافظ، سرعت پس‌روی وزنی را کاهش می‌دهد. همچنین، لایه مزبور چسبندگی خوبی با نانوکامپوزیت دارد و از آن در برابر اکسایش بیشتر محافظت می‌کند، این پدیده احتماً تخریب ترمودینامیک و گرماگیر رزین کامپوزیت را افزایش می‌دهد [۲۴،۲۵]. میرزاپور و همکاران [۱۸] در کار پیشین نتیجه گرفتند، وجود نانوسیلیکا در کامپوزیت‌های الیاف کربن باعث می‌شود، طی آزمون اکسی‌استیلن کامپوزیت‌های فداشونده متحمل واکنش‌های پیچیده و انتقال‌های فازی شده که از این راه باعث اتلاف مقدار زیادی از انرژی شعله می‌شوند. آن‌ها همچنین نشان دادند، در شعله خنثی (بدون اکسیژن) سطح زغال‌شده در برابر اکسایش محافظت می‌شود و سیلیکای ذوب‌شده در دمای زیاد شعله می‌تواند با کربن تولید شده واکنش دهد و فاز SiC تولید کند.



(الف)



(ب)

شکل ۹- سطح نمونه‌های S-6 پس از آزمون اکسی‌استیلن، در دو بزرگ‌نمایی مختلف: (الف) x ۱۱۰۰ و (ب) kx ۴/۶۱.

همچنین پژوهش‌ها روی کامپوزیت‌های فداشونده الیاف سیلیکا یا شیشه-رزین فنولی نشان می‌دهد، پرکننده‌های اصلی پودری مانند سیلیکا، زیرکونیا یا آلومینیم اکسید، نقش حیاتی در بهبود عملکرد فداشوندگی عایق کامپوزیتی داشته‌اند [۹،۱۸]. به‌طور ویژه، وجود ذرات سیلیکا و زیرکونیا در مقیاس میکرو به‌طور مؤثری خواص پایداری گرمایی و فداشوندگی عایق کامپوزیتی را افزایش می‌دهد. در واقع، در معرض دماهای بسیار زیاد، ذرات سیلیکا و زیرکونیا، لایه مذاب با گرانروی زیاد تشکیل می‌دهند که سطح در حال سوختن را پوشش می‌دهد. این لایه مذاب به‌عنوان سد محافظ ضداکسایش عمل می‌کند، بدون اینکه مانع سردشدن از راه تابش شود [۱۷]. همچنین، این لایه مذاب حجم قابل ملاحظه‌ای از گرما را از راه فرایندهای گرماگیر و انتقال‌های فازی پرکننده‌های پودری جذب می‌کند.

در این فداشونده‌های نانوکامپوزیتی ساخته‌شده وجود نانوسیلیکا، که نسبت به سیلیکا ساختار بسیار ریزتر و بنابراین عملکرد بسیار بهتری دارد، عمل خنک‌کاری سطح از راه بازتابش را مطمئن‌تر می‌کند. زیرا، سطح زغال شده به‌مدت طولانی‌تری می‌تواند روی سطح در حال تخریب و در معرض شعله قرار گرفته از رسیدن اکسیژن و گرمای مستقیم به لایه‌های زیری جلوگیری کند و مقدار تخریب و فرسایش سطح را به‌طور شایان توجهی کاهش دهد [۲۶]. همان‌طور که شکل ۹ نشان می‌دهد، در نانوکامپوزیت‌های S-6 حتی در جاهای از سطح در حال تخریب مشخص شده در شکل ۹ (الف) که با لایه مذاب به‌طور کامل پوشش داده نشده بود، تصاویر SEM نشان داد، ذرات کروی مجزا، مانند آن‌هایی که در نمونه بدون نانوسیلیکا S-0 به‌وجود آمده بود، مشاهده نمی‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص فداشوندگی کامپوزیت الیاف شیشه-رزین فنولی با نمونه مشابه آغشته‌سازی‌شده با نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه نانوسیلیکا مقایسه و بررسی شده است. نمونه‌های ساخته‌شده با استفاده از آزمون اکسی‌استیلن بررسی شدند. نتایج نشان داد، در نمونه‌های بدون نانوسیلیکا، وقتی ماتریس پلیمری به زغال تبدیل می‌شود، لایه زیری دست نخورده، قابلیت حفظ و نگه‌داری لایه زغال‌شده را ندارد. به همین دلیل مقدار فرسایش وزنی نمونه بسیار زیاد است. در حالی که در نمونه‌های دارای نانوسیلیکا، ذرات نانوسلیکا در دمای شعله ذوب می‌شوند، بنابراین لایه مذاب با گرانروی زیاد تولید می‌کنند که چسبندگی خوبی به لایه‌های زیری دست نخورده دارند. این لایه مذاب به‌عنوان لایه محافظ دما زیاد، عمل می‌کند و باعث حفظ و نگه‌داری لایه زغال تشکیل‌شده روی سطح در معرض شعله می‌شود. یکپارچگی و سازگاری سطح زغالی با لایه مذاب در نانوکامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت بیشتر می‌شود، به‌طوری که پراکنش ذرات کروی ذوب شده بسیار کمتر شده و امکان سردشدن سطح از راه تابش زیاد می‌شود. ضمن اینکه احتمال تخریب گرماگیر کامل رزین و انتقال‌های فاز پرکننده‌های معدنی افزایش می‌یابد، در نتیجه عملکرد فداشوندگی نمونه‌ها بیشتر می‌شود.

مراجع

1. Torre L., Kenny J.M., and Maffezzoli A.M., Degradation Behaviour of a Composite Material for Thermal Protection Systems Part I–Experimental Characterization, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3137-3143, 1998.
2. Park J.K. and Kang T.J., Thermal and Ablative Properties of Low Temperature Carbonfibre-Phenol Formaldehyde Resin Composites, *Carbon*, **40**, 2125-2134, 2002.
3. Xuetao S., Kezhi L., Hejun L., Hongying D., Weifeng C., and Fengtao L., Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites, *Carbon*, **48**, 344-351, 2010.
4. Natali M., Monti M., Puglia D., Kenny J.M., and Torre L., Ablative Properties of Carbon Black and MWNT/Phenolic Composites: A Comparative Study, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact*., **43**, 174-182, 2012.
5. Lu X.F., Xiao P., Chen J., and Long Y., Oxidation Behavior of C/C Composites with the Fibre/Matrix Interface Modified by Carbon Nanotubes Grown In Situ at Low Temperature, *Corros Sci*., **55**, 20-25, 2012.
6. Lee Y.J. and Joo H.J., Investigation on Ablation Behavior of CFRC Composites Preparedat Different Pressure, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact*., **35**, 1285-1290, 2004.
7. Cho D. and Yoon B.I., Microstructural Interpretation of the Effect of Various Matriceson the Ablation Properties of Carbon-Fibre-Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol*., **61**, 271-280, 2001.
8. Cho D., Ha H.S., Lim Y.S., Yoon B.I., and Kim K.S., Microstructural Evidence for the Thermal Oxidation Protection of Carbon/Phenolic Towpregs and Composites, *Carbon*, **34**, 861-868, 1996.
9. Mirzapour M., Haghighat H., and Eslami Z., Effect of Zirconia on Ablation Mechanism of Asbestos Fibre/Phenolic Composites in Oxyacetylene Torch Environment, *Ceram. Int.*, **39**, 9263-9272, 2013.
10. Henderson J.B. and Tant M.R., A Study of the Kinetics of High-Temperature Carbon-Silica Reactions in an Ablative Polymer Composites, *J. Polym. Compos*., **4**, 233-237, 1983.
11. Chen Y., Chen P., Hong C., Zhang B., and Hui D., Improved Ablation Resistance of Carbon–Phenolic Composites by Introducing Zirconium Diboride Particles, *Compos. Part B: Eng*., **47**, 320-325, 2013.
12. Mirzapour A., Pourhasan B., and Eslami Z., Effect of Nanosilica on Bending Strength and Thermal Stability of Glass Fiber/Phenolic Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 377-386, 2016.
13. Zamani J. and Moosabeiki V., Manufacturing Method of Carbon/PhenolicComposites and Its Implication on Ablative Characteristics, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 243-256, 2013.
14. Mirzapour M.A., Haghighat H.R., and Eslami Z., Study on Ablation Behavior of Phenolic Pomposites Prepared with Different Amounts of Zirconia and Asbestos Fiber, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 181-191, 2012.
15. Kucuk A., Lima R.S., and Berndt C.C., Hybrid Carbon-Carbon Ablative Composite for Termal Protection in Aerospace, *J. Am. Ceram. Soc*., **84**, 693-700, 2001.
16. Sanoj P. and Kandasubramanian B.J., Influence of Plasma Spray Parameters on Formation and Morphology of ZrO_2-8wt.% Y_2O_3 Deposites, *Composites*, 2014, DOI: 10.1155/2014/825607.
17. Natali M., Monti M., Kenny J.M., and Torre L., A nanostructured Ablative Bulk Moulding Compound: Development and Characterization, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact*., **42**, 1197-1204, 2011.
18. Mirzapour A., Asadollahi M.H., Baghshaei S., and Akbari M., Effect of Nanosilica on the Microstructure, Thermal Properties and Bending Strength of Nanosilica Modified Carbon Fiber/Phenolic Nanocomposite, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact*., **63**, 159-167, 2014.
19. Asaro A., Manfredi L.B., and Rodriguez E.S., Study of the Ablative Properties of Phenolic/Carbon Composites Modified with Mesoporous Silica Particles, *J. Compos. Mater*., DOI: 10.1177/2018.
20. Yin R., Cheng H., Hong C., and Zhang X., Synthesis and Characterization of Novel Phenolic Resin/Silicone Hybrid Aerogel Composites with Enhanced Thermal, Mechanical and Ablative Properties, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact*., **101**, 500-510, 2017.
21. Wang C., Cheng H., Hong C., and Zhang X., Lightweight Chopped Carbon Fibre Reinforced Silane Modified Phenolic Resin Aerogel Nanocomposite: Facile Preparation, Properties

and Application to Thermal Protection, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact*., **112**, 81-90,2018.

22. Chen J., Zhang W., and Liu L., Improve Thermal Stability of Phenolic Resin by Graphene-Encapsulated Nano-SiO_2 Hybrid, *J. Therm. Analy.*, DOI: 10.1007/10973/2018.
23. Campbell F.C., Chapter 2- Fibers and Reinforcements: The String that Provides the Strength, in Manufacturing Processes for Advanced Compositesm, Elsevier Science, Amsterdam. 2003.
24. Rahatekar S.S., Zammarano M., Matko S., Koziol K.K., Windle A.H., Nyden M., Kashiwagi T., and Gilman J.W., Effect of Carbon Nanotubes and Montmorillonite on the Flammability of Epoxy Nanocomposites, *J. Polym. Degrad. Stabil*., **95**, 870-879, 2010.
25. Srikanth I., Daniel A., Kumar S., Padmavathi N., Singh V., and Ghosal P., Nanosilica Modified Carbon-Phenolic Composites for Enhanced Ablation Resistance, *Scr. Mater*., **63**, 200-203, 2010.
26. Tran H.K., Development of Lightweight Ceramic Ablators and Arc-Jet Test Result, NASA Technical Memorandum, 108798, 1994.