

## Effect of Nanosilica on Bending Strength and Thermal Stability of Glass Fiber/Phenolic Nanocomposite

Aidin Mirzapour<sup>1\*</sup>, Bahram Pourhasan<sup>2</sup>, and Zahra Eslami<sup>1</sup>

1. Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center Institute,  
P.O. Box: 13445-754, Tehran, Iran

2. Islamic Azad University, Dezfoul Branch, P.O. Box: 313, Dezfoul, Iran

Received: 30 October 2015, accepted: 26 July 2016

### ABSTRACT

Glass fiber/phenolic composites are effectively used as heat shields for fabrication of cooled combustion chambers. To improve the performance of these composites as well as to lower their costs, the use of nanosized silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) particles has been adopted. In this work, we investigated the effect of nanosilica on properties, heat stability and ablation properties of glass fiber/phenolic composites. Glass fiber/phenolic/nanosilica composites were made of 1, 2 and 3 wt% of well-dispersed silica nanoparticles in a phenolic resin. The average size of silica nanoparticles was 45 nm. These nanocomposites were prepared by hot-press process. Ablation properties of the composites were studied by oxy-acetylene torch environment and their mass and linear erosion rates were evaluated. The thermal stability of the produced composite structures was examined by means of thermal gravimetric analysis in air with dynamic scans at a heating rate of 10°C/min from room temperature to 800°C. Bulk samples, of about 20 ± 1 mg each, were tested. The results indicated that nano-SiO<sub>2</sub> increased the thermal stability of nanocomposites so that their linear and mass erosion rates after modifying with 3 wt% nanosilica dropped by 58% and 53%, respectively. The 3-point bending test results showed that bending strength and modulus of the as-received composites increased with percentage nanosilica added up to 2 wt%, beyond which they decreased. For the glass fiber/phenolic composites with 2 wt% nanosilica particles, embedded in the matrix, strength and modulus increased about 40% and 19%, respectively, in comparison to those for neat glass/phenolic composite.

#### Keywords:

nanosilica,  
glass fiber composite,  
bending strength,  
thermal stability,  
erosion rate

(\*To whom correspondence should be addressed.

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

#### Please cite this article using:

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.

# اثر نانوسیلیکا بر خواص استحکام خمشی و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های الیاف شیشه-رزین فنولی

آیدین میرزاپور<sup>۱\*</sup>، بهرام پورحسن<sup>۲</sup>، زهرا اسلامی<sup>۱</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه فضایی ایران، پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، صندوق پستی ۱۳۴۴۵-۷۵۴

۲- دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دزفول، صندوق پستی ۳۱۳

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۸، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و نهم، شماره ۴،  
صفحه ۳۸۶-۳۷۷، ۱۳۹۵  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

کامپوزیت‌های ساخته شده از الیاف شیشه-رزین فنولی به‌طور مؤثر در ساخت سپرهای گرمایی به‌کار رفته در محفظه سوختن استفاده می‌شوند. برای بهبود عملکرد این نوع از سازه‌های کامپوزیتی، استفاده از نانوذرات سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) از محتمل‌ترین نوع نانوذرات است. در پژوهش حاضر، اثر افزودن نانوسیلیکا بر خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های فنولی-الیاف شیشه بررسی شد. کامپوزیت‌های فداشونده الیاف شیشه-رزین فنولی با افزودن مقادیر متفاوت از ۱٪ تا ۳٪ وزنی پرکننده نانوسیلیکا، که اندازه ذرات آن‌ها حدود ۴۵ nm بود، با استفاده از پرس گرم ساخته شدند. خواص مکانیکی، گرمایی و فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده بررسی شد. خواص فداشوندگی کامپوزیت‌ها با آزمون اکسی استیلن بررسی و سرعت فرسایش سطح خطی و وزنی آن‌ها محاسبه شد. آزمون پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها با گرماوزن‌سنجی در جو هوای خشک، از دمای محیط تا دمای  $800^\circ\text{C}$  انجام شد. سرعت گرمادهی آزمون  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و وزن نمونه‌ها حدود ۲۰ mg بود. نتایج نشان داد، با افزودن نانوسیلیکا پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که سرعت فرسایش خطی و وزنی نانوکامپوزیت دارای ۳٪ وزنی نانوسیلیکا نسبت به نمونه بدون نانوسیلیکا به ترتیب ۵۲٪ و ۴۸٪ کاهش یافت. بررسی استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای این کامپوزیت‌ها نشان داد، استحکام خمشی این سازه‌های کامپوزیتی وقتی به حداکثر مقدار می‌رسد که مقدار نانوسیلیکای به‌کار رفته در آن‌ها ۲٪ وزنی باشد. مدول خمشی و استحکام نمونه‌های دارای ۲٪ نانوسیلیکا به ترتیب حدود ۱۹٪ و ۴۰٪ نسبت به کامپوزیت خالص افزایش یافته است. با وجود این، افزایش ۳٪ وزنی نانوذرات موجب کاهش جزئی استحکام و مدول خمشی نسبت به نمونه دارای ۲٪ وزنی نانوسیلیکا شده است.

## واژه‌های کلیدی

نانوسیلیکا،  
کامپوزیت الیاف شیشه،  
استحکام خمشی،  
پایداری گرمایی،  
سرعت فرسایش

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[aidinmirzapour@yahoo.com](mailto:aidinmirzapour@yahoo.com)

## مقدمه

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

سپرهای گرمایی فداشونده به دلیل سادگی و قابلیت اطمینان زیادی که دارند، بسیار مورد توجه بوده و پرکاربرد هستند [۴]. در پنجاه سال اخیر فداشونده‌های پلیمری تقویت شده با الیاف که قابلیت ایجاد مقدار قابل توجهی زغال را دارند، بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. افزون بر این، وقتی کامپوزیت‌هایی مثل الیاف کربن-رزین فنولی با کامپوزیت‌های الیاف شیشه یا سیلیکا-رزین فنولی مقایسه می‌شوند، نوع دارای الیاف شیشه به‌طور ذاتی خواص ضد اکسیدشدگی دارد. به همین دلیل، سپرهای گرمایی ساخته شده از الیاف شیشه یا سیلیکا بسیار پرطرفدار و پرکاربرد هستند [۴، ۵].

فداشونده‌های کامپوزیتی گرچه مزیت‌های فراوانی دارند، با وجود این یکی از مشکلات اصلی آن‌ها فرسایش سطح و از بین رفتن آن‌ها طی مدت عملکرد داخل محفظه سوختن است. یعنی سطح این سازه‌ها در مدت زمان عملکرد محفظه سوختن در اثر گرمای بسیار زیاد و برخورد ذرات دمازیاد دچار تخریب می‌شود و از بین می‌رود [۶]. در بخش گلوبی محفظه سوختن، سرعت بسیار زیاد گازهای سوختنی حتی می‌تواند باعث فرسایش فیزیکی شدید سطح کامپوزیت شود. افزون بر این، در ناحیه مزبور عملکرد و نقش گازهای پیرولیز شده که به‌عنوان سد محافظ در برابر فرسایش سطح در لایه مرزی عمل می‌کند، دچار مشکل می‌شود و عملکرد مطلوبی نخواهند داشت. بنابراین، فرایند فرسایش شیمیایی افزایش می‌یابد.

برای کاهش مقدار فرسایش سطح در سپرهای گرمایی ساخته شده از رزین فنولی دارای الیاف شیشه و سیلیکا، پژوهش‌های مختلف در حال انجام است که نحوه مختلف قرارگرفتن الیاف و جهت‌گیری آن‌ها را بررسی می‌کنند. برخی مطالعات، روی انتخاب بهترین الیاف تقویت‌کننده از نظر اثر الیاف کوتاه و بلند متمرکز شده است. طبق پژوهش‌های انجام شده، در محیط‌های بسیار دمازیاد، عملکرد عایق‌های تولید شده به‌وسیله الیاف کوتاه با عملکرد عایق‌های ساخته شده با تقویت‌کننده پارچه‌ای تولید شده از الیاف بلند گران‌قیمت، قابل مقایسه هستند [۷]. این پژوهش‌ها نشان می‌دهد، امکان ساخت

نازل‌ها و محفظه سوختن با استفاده از آمیزه‌های توده‌ای قالب‌گیری وجود دارد [۸، ۹]. انواع مختلفی از سپرهای گرمایی تجاری در حال استفاده هستند [۱۰، ۱۱].

پژوهش‌ها روی کامپوزیت‌های رزین فنولی تقویت شده با الیاف شیشه و سیلیکا نشان داده است، پرکننده‌هایی مانند سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) و آلومینیم اکسید ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) نقش حیاتی در بهبود عملکرد کامپوزیت‌های فداشونده ایفا می‌کنند [۷-۵]. به‌ویژه، وجود پرکننده‌هایی با خلوص زیاد در مقیاس میکرو خواص عملکردی کامپوزیت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.  $\text{SiO}_2$  ذوب شده گرانروی بیشتری از لایه مذاب  $\text{Al}_2\text{O}_3$  دارد، به همین دلیل  $\text{SiO}_2$  بر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ترجیح داده می‌شود، گرچه آلومینیم اکسید در دمای کمتری ذوب می‌شود [۱۲].

از مهم‌ترین محدودیت‌های مربوط به استفاده از میکروپرکننده‌ها، عدم قابلیت پودرهای معدنی در توزیع یکنواخت و پیوسته آن‌هاست [۱۳]. وقتی از میکروپرکننده‌های معدنی استفاده می‌شود، برای اینکه پس از فرایند فداشدن زغال یکنواختی روی سطح کامپوزیت‌های فداشونده ایجاد شود، باید مقدار زیادی از این پرکننده‌ها استفاده شود که به‌طور یکنواخت پراکنده شده‌اند [۱۴]. افزون بر این، استفاده از میکروپرکننده‌ها باعث ایجاد حباب‌های شایان توجه در کامپوزیت و فرسایش سطح نایکنواخت در فرایند فداشدن می‌شود، در نهایت باعث به‌وجود آمدن سطحی سفت می‌شوند که مستعد فرسایش سطح و رفتگی مکانیکی است. برای برطرف کردن این مشکلات استفاده از نانوپرکننده‌ها پیشنهاد شده است. مطالعه Vaia و همکاران روی نانوکامپوزیت‌های سیلیکا-پلی‌کاپرولاکتام نشان داد، استفاده از مقدار کمی از نانوحاک‌رس که به‌طور یکنواخت در کل ماده پخش شده است، به تشکیل لایه زغالی یکنواخت پس از تخریب نانوکامپوزیت منجر شده است [۱۵]. Koo و همکاران [۱۶] اثر چند نوع نانوذرات را بر عملکرد نانوکامپوزیت‌ها بررسی کرده‌اند. Natali و همکاران [۱۷] با افزودن نانوسیلیکا به رزین فنولی، افزایش شایان توجهی در خواص مکانیکی و گرمایی آن مشاهده کردند. میرزاپور و همکاران [۱۸] با افزودن نانوسیلیکا به کامپوزیت رزین فنولی-الیاف کربن دریافتند، افزودن نانوسیلیکا ضمن افزایش خواص خمشی نانوکامپوزیت، مقاومت گرمایی را نیز به‌طور شایان توجهی افزایش می‌دهد. آن‌ها مشاهده کردند، در فرایند فداشوندگی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده لایه نازک سرامیکی در سطح در حال تخریب تشکیل می‌شود که از فرسایش سطح الیاف و رزین لایه‌های پایین‌تر جلوگیری می‌کند. اسلامی و همکاران [۱۹] اثر نانولوله‌های کربنی را بر خواص گرمایی کامپوزیت‌های رزین فنولی دارای الیاف کربن مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند، وجود نانولوله‌های کربن بر حفظ زغال در سطح نانوکامپوزیت در حال تخریب بسیار مؤثر است. زمانی و همکاران [۲۰] مشاهده

برای پخش نانوسیلیکا درون رزین استفاده شد. توان و بسامد استفاده شده به ترتیب  $80\text{ W}$  و  $24\text{ kHz}$  بود و زمان پالس-پالس آن  $0/6\text{ s}$  در نظر گرفته شد. آزمون خمش با دستگاه H&P مدل  $50$  ساخت آلمان انجام شد. پایداری گرمایی کامپوزیت‌های فداشونده با دستگاه Lin Feif مدل STA-PT 1600 ساخت آلمان انجام شد. خواص فداشوندگی کامپوزیت‌های ساخته شده با دستگاه اکسی استیلن ساخته شده در دانشگاه مالک اشتر بررسی شد.

### روش‌ها

هدف از این پژوهش، بررسی اثر وجود نانوسیلیکا روی ریزساختار کامپوزیت، خواص گرمایی، مکانیکی و فداشوندگی است. ابتدا درصدهای مختلف نانوذرات سیلیکا در حلال اتانول به کمک همزن مکانیکی چهار پره‌ای با سرعت  $600\text{ rpm}$  به مدت  $30\text{ min}$  پخش شد. سپس، به‌طور هم‌زمان در معرض فراصوت و همزن مغناطیسی به مدت  $1\text{ h}$  قرار گرفت. طی این فرایند، از حمام آب برای جلوگیری از افزایش دمای ناگهانی ناشی از روش فراصوت استفاده شد، به‌طوری که دمای سامانه تا حد ممکن کمتر از  $40^\circ\text{C}$  نگه‌داشته شود. در مرحله بعد، رزین فنولی افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت  $1\text{ h}$  تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس، برای حذف حلال اضافی، مخلوط رزین فنولی و نانوسیلیکا درون گرم‌خانه با دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار داده شد. برای اطمینان از پراکنده شدن یکنواخت نانوذرات نمونه‌هایی تهیه شد و با آزمون SEM نحوه پراکندگی ذرات بررسی شد.

مرحله دوم فرایند آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها، آغشته‌سازی پارچه‌های الیاف شیشه با مخلوط حاصل از مرحله اول است که به روش لایه‌گذاری دستی انجام شد. برای بررسی اثر نانو ساختار، در تمام موارد مقدار الیاف شیشه مقدار ثابتی ( $50\text{ wt}\%$ ) در نظر گرفته شد. این نسبت، به‌طور گسترده در صنعت تولید قطعه‌های کامپوزیتی استفاده می‌شود. مقدار نانوذرات اضافه شده به رزین نیز از  $1\%$  تا  $3\%$  وزنی متغیر است. همچنین، نمونه صفر درصد وزنی نانوسیلیکا نیز به‌عنوان نمونه مرجع ساخته شد. در **جدول ۱**، فرمول‌بندی نظری

جدول ۱- فرمول‌بندی نظری نمونه‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده.

کد نمونه ساخته شده	رزین فنولی (%wt)	الیاف شیشه (%wt)	نانوذرات سیلیکا (%wt)
C-0	50	50	0
C-1	49	50	1
C-2	48	50	2
C-3	47	50	3

کردند، افزون بر نوع پرکننده‌ها، روش‌های ساخت کامپوزیت‌ها نیز اثر شایان توجهی بر خواص نهایی کامپوزیت‌های فنولی دارد.

Koo و همکاران [۲۱] بررسی کاملی روی پژوهش و توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌کار رفته در سامانه‌های حفاظت گرمایی برای پرتابه‌های برگشت‌پذیر، محفظه سوختن و عایق‌های داخلی پرتابه‌ها انجام داده‌اند. طاهری و همکاران [۲۲] اثر نانوسیلیکا را بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت فنولی بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، افزودن نانوسیلیکا تا  $2\%$  وزنی استحکام مکانیکی رزین فنولی را افزایش می‌دهد، ولی افزودن بیش از  $2\%$  وزنی خواص مکانیکی را کاهش می‌دهد.

پژوهش‌های اندکی روی اثر نانوذراتی مانند نانوسیلیکا بر خواص عملکردی کامپوزیت‌های الیاف کربن انجام شده است [۲۳]. اما در برخی کاربردها، به دلیل رسانایی گرمایی بسیار زیاد الیاف کربن، امکان استفاده از کامپوزیت‌های الیاف کربن وجود ندارد. در چنین مواردی استفاده از کامپوزیت‌های الیاف شیشه گزینه مناسب‌تری هستند که رسانایی گرمایی کمتری دارند. بنابراین لازم است، پژوهش‌های گسترده در زمینه بهبود عملکرد گرمایی و مکانیکی آن‌ها انجام شود. در کامپوزیت‌های الیاف شیشه-رزین فنولی، استفاده از نانوسیلیکا به‌عنوان جایگزین بالقوه میکروسیلیکا در پژوهش‌های کمی انجام شده است. در این پژوهش تلاش شد تا از نانوکامپوزیت‌های ساخته شده برای توسعه فداشونده نسل جدید استفاده شود. هدف اصلی این پژوهش بررسی نقش نانوذرات سیلیکا بر رفتار مکانیکی و مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت ساخته شده و مقایسه آن با کامپوزیت‌های بدون نانوسیلیکاست.

### تجربی

#### مواد

از رزین فنولی مایع برپایه رزول 2/800IL شرکت رزیتان، با چگالی  $1/2\text{ g/cm}^3$  و گرانیروی  $600\text{--}800\text{ mPa.s}$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  و درصد جامد  $81\pm 3$  برای آغشته‌سازی پارچه‌های الیاف شیشه نوع E، بافت ساده (plain) و  $200$  گرمی از شرکت Lintex استفاده شد. از پرکننده پودری نانوسیلیکا محصول شرکت Gotani Ger آلمانی، با متوسط اندازه  $45\text{ nm}$  و توزیع اندازه ذره متغیر بین  $36\text{ nm}$  تا  $53\text{ nm}$  برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد.

#### دستگاه‌ها

از دستگاه فراصوت کاونده‌ای مدل UPS200S Ultrasonic processor

نانوسیلیکا (C-0) و نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصدهای مختلف نانوذرات نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد، توزیع نانوذرات درون ماتریس فنولی یکنواخت بوده است. همان‌طور که در شکل ۱-د مشاهده می‌شود، در نمونه C-3 در برخی نقاط پراکندگی نانوسیلیکا خیلی خوب نیست و با وجود اینکه کلوخه‌شدن چندانی دیده نمی‌شود، ولی تجمع نانوذرات وجود دارد. همان‌طور که Kang و همکاران [۲۵] نشان داده‌اند، افزایش مقدار نانوپرکننده باعث کلوخه‌شدن نانوذرات طی مرحله اختلاط و فراصوت‌دهی می‌شود. این تجمع ذرات احتمالاً باعث تمرکز تنش می‌شود و برخی خواص از جمله خواص مکانیکی را کاهش می‌دهد.

### پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی

#### آزمون گرماوزن‌سنجی

نمونه‌های کامپوزیتی با درصدهای مختلف از نانوذرات از دمای محیط تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در محیط هوا تحت آزمون TGA قرار گرفتند. شکل‌های ۲ و ۳، به ترتیب دمانگاشت‌های TGA و DTG نمونه‌های کامپوزیتی با درصدهای مختلف نانوسیلیکا را در محیط هوا نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تخریب نمونه‌ها از حدود  $200^{\circ}\text{C}$  با شدت بیشتری شروع می‌شود. با توجه به شکل ۳، برای کامپوزیت فاقد نانوسیلیکا حداکثر تخریب در دمای حدود  $461^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد، در حالی که با افزودن نانوسیلیکا این دما به سمت دماهای بیشتر جابه‌جا می‌شود، به طوری که در نانوکامپوزیت C-3 این دما به حدود  $490^{\circ}\text{C}$  افزایش پیدا می‌کند. در آزمون TGA در محدوده دمایی کم حدود  $450^{\circ}\text{C}$  -  $400^{\circ}\text{C}$  سرعت تخریب گرمایی به وسیله واکنش‌پذیری شیمیایی مواد کنترل می‌شود، در حالی که در دماهای بیشتر سرعت تخریب به وسیله سرعت نفوذ اکسیژن از سطح خارجی مواد به محل واکنش که در خلل و فرج‌های بخش‌های داخلی مواد قرار دارند، کنترل می‌شود [۲۴]. بنابراین، احتمالاً ذرات نانوسیلیکا به دلیل اندازه بسیار ریز، سطح مقطع بزرگ‌تر و تعداد بسیار زیاد در داخل خلل و فرج رزین، که مکان‌های فعال برای واکنش با گاز داغ اکسیژن

نمونه‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی آمده است. در این پژوهش، از قالب‌گیری فشاری گرم برای ساخت قطعات مورد نیاز استفاده شده است. سرعت گرمادهی به قالب حدود  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، فشار اعمال شده حدود  $10\text{ MPa}$  و دمای پخت  $160^{\circ}\text{C}$  بود.

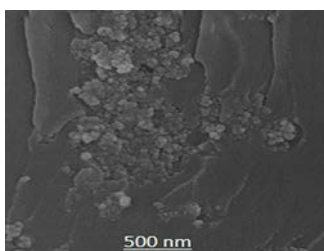
مقدار حباب کامپوزیت‌های ساخته شده طبق استاندارد ASTM D-2734 محاسبه شد. آزمون تعیین چگالی به روش ارشمیدس طبق استاندارد ASTM D792 انجام شد. از نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده نمونه‌هایی با ابعاد  $115 \times 20 \times 4\text{ mm}$  (ضخامت  $\times$  عرض  $\times$  طول) بریده شد و مطابق استاندارد ASTM D790 در آزمون خمش سه نقطه‌ای قرار گرفت. مقدار استحکام و مدول نمونه‌ها با استفاده از معادله‌های این استاندارد محاسبه شد. فاصله تکیه‌گاه و سرعت آزمون به ترتیب روی  $80\text{ mm}$  و  $1\text{ mm}/\text{min}$  تنظیم شد.

پایداری گرمایی کامپوزیت‌های فداشونده با آزمون گرماوزن‌سنجی بررسی شد. آزمون در جو هوای خشک تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  انجام شد و وزن نمونه‌ها حدود  $20\text{ mg}$  بود. همچنین، سرعت گرمادهی آزمون  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بود. این آزمون براساس استاندارد ASTM E1131 روی نمونه‌های کامپوزیتی انجام شد. از مهم‌ترین آزمون‌های گرمایی که درباره عایق‌های فداشونده بررسی و ارزیابی می‌شود، آزمون مقاومت شعله اکسی‌استیلن (oxyacetylene test) است. می‌توان گفت، عملکرد نهایی عایق فداشونده به‌کمک این آزمون و با استفاده از داده‌های خروجی آن مشخص و نهایی می‌شود. هدف از انجام این آزمون، تعیین زمان سوراخ‌شدن و پیرو آن سرعت فرسایش نمونه در برابر شار استاندارد شعله است. با استفاده از این آزمون، شعله‌ای با دمای حدود  $3000\text{ K}$  و شار گرمایی حدود  $8500\text{ W}/\text{cm}^2$  می‌توان ایجاد کرد.

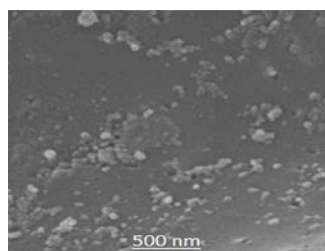
### نتایج و بحث

#### بررسی نحوه توزیع نانوذرات سیلیکا در رزین فنولی

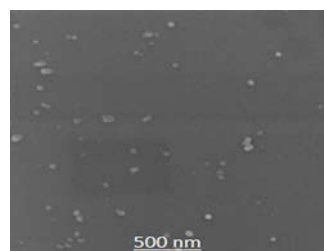
در شکل ۱ تصویر SEM سطح شکست نمونه کامپوزیتی بدون



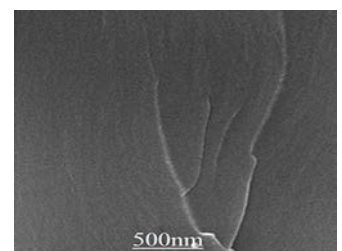
(د)



(ج)



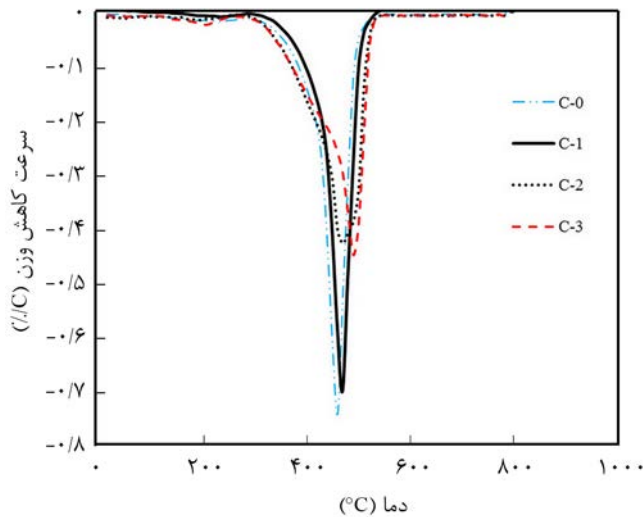
(ب)



(الف)

شکل ۱- تصاویر SEM نمونه‌ها: (الف) C-0، (ب) C-1، (ج) C-2 و (د) C-3.





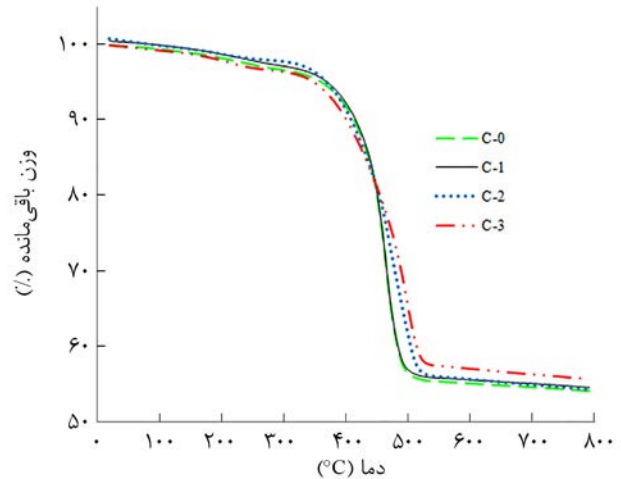
شکل ۳- دمانگاشت DTG نمونه‌های کامپوزیتی در محیط هوا.

مطلوب است. یادآور می‌شود، وجود مقدار ناچیزی حباب مفید است، چون انتقال گرمای فداشونده را کاهش می‌دهد [۲].

#### خواص خمشی

برای بررسی استحکام خمشی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با درصد‌های متفاوت نانوسیلیکا، از آزمون خمش سه نقطه‌ای استفاده شد. برای هر نانوکامپوزیت با درصد معین نانوسیلیکا پنج نمونه تهیه شد. در شکل ۴ نمودار تنش-کرنش مربوط به نانوکامپوزیت‌های C-2 نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، تکرارپذیری خوبی بین نتایج وجود دارد و نمونه‌ها الگوی شکست مشابهی دارند. نتایج میانگین خواص خمشی در جدول ۳ آمده است همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام و مدول خمشی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده تا ۲٪ وزنی سیر صعودی دارد، ولی وقتی این مقدار به ۳٪ وزنی می‌رسد، این خواص تا حدودی کاهش می‌یابد. در واقع مدول خمشی و استحکام نمونه‌های دارای ۲٪ وزنی نانوسیلیکا به ترتیب حدود ۴۰٪ و ۱۹٪ نسبت به کامپوزیت خالص افزایش یافته است. با وجود این، افزایش ۳٪ وزنی نانوذرات موجب کاهش جزئی استحکام و مدول خمشی نسبت به نمونه دارای ۲٪ وزنی نانوسیلیکا شده است. افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانوذرات می‌تواند به دلیل جلوگیری از عدم تمرکز نیرو (تنش) و پخش آن در کل نمونه به وسیله نانوسیلیکا باشد. همچنین، کاهش آن پس از ۲٪ وزنی می‌تواند به دلیل تجمع نانوذرات و تمرکز نیرو در این نقاط باشد که موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود [۲۲، ۲۵].

به نظر می‌رسد، افزودن نانوذرات به مقدار بیش از اندازه بهینه، به دلیل ایجاد نانوذرات کلوخه شده موجب تضعیف چسبندگی بین لایه‌های



شکل ۲- دمانگاشت TGA نمونه‌های کامپوزیتی در محیط هوا.

هستند، قرار می‌گیرند. این ذرات به عنوان محافظ عمل کرده، از رسیدن مستقیم و سریع اکسیژن و دما به زنجیرهای پلیمری جلوگیری می‌کند. بدین ترتیب، برای شکستن پیوندهای بین اتمی مولکول‌های پلیمری به انرژی گرمایی بیشتری نیاز است.

با فرار دادن وزن مشخصی از هر یک از کامپوزیت‌های ساخته شده در کوره با دمای ۸۰۰°C به مدت ۲ h مقدار واقعی رزین تشکیل دهنده نانوکامپوزیت‌های ساخته شده به دست آمد تا کسر حجمی الیاف (V<sub>f</sub>) (جدول ۲) محاسبه شود. همان‌طور که مطالعه تصاویر SEM نشان داد، رزین پر شده با نانوسیلیکا لایه نازک و یکنواختی روی سطح الیاف تشکیل داده است. ذرات نانوسیلیکا به دلیل داشتن سطح مقطع بزرگتر قابلیت پوشاندن کل سطح الیاف شیشه را دارند. وقتی مقدار نانوسیلیکا افزایش می‌یابد، تراکم‌پذیری لایه‌های الیاف شیشه طی فرایند پخت کاهش می‌یابد. این موضوع باعث کاهش کسر حجمی الیاف می‌شود. مقدار حباب موجود در هر یک از کامپوزیت‌های ساخته شده نیز اندازه‌گیری شد. برای هر کدام از نمونه‌ها، اندازه‌گیری چگالی شش مرتبه تکرار شد که مقدار میانگین در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار حباب کامپوزیت‌ها

جدول ۲- درصد حباب، چگالی و کسر حجمی الیاف نانوکامپوزیتی ساخته شده (اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیارند).

نمونه	در صد حباب	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	کسر حجمی الیاف، V <sub>f</sub>
C-0	۶/۳ ± ۰/۳	۱/۸۵ ± ۰/۰۶	۴۵
C-1	۶/۷ ± ۰/۴	۱/۸۲ ± ۰/۰۴	۴۲
C-2	۷/۴ ± ۰/۳	۱/۸۴ ± ۰/۰۲	۴۰
C-3	۶/۹ ± ۰/۵	۱/۷۹ ± ۰/۰۵	۴۱

جدول ۴- خواص فداشوندگی نمونه‌های ساخته شده.

نمونه	ضخامت نمونه (mm)	زمان سوختن (s)	سرعت فرسایش سطح خطی (mm/s)	سرعت فرسایش سطح وزنی (g/s)
C-0	4/1 ± 0/2	13	0/34	0/13
C-1	4/2 ± 0/2	17	0/25	0/08
C-2	4/0 ± 0/2	23	0/17	0/068
C-3	4/1 ± 0/2	29	0/14	0/062

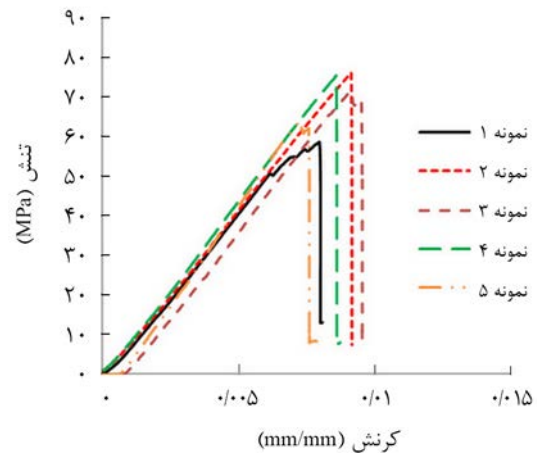
#### بررسی مقدار فرسایش سطح

سرعت فرسایش خطی (مقدار فرسایش (mm)/زمان انجام آزمون (s)) و وزنی (کاهش وزن (g)/ زمان انجام آزمون (s)) و نیز مدت زمان انجام آزمون، برای نمونه‌های ساخته شده طی آزمون شعله محاسبه شد که در **جدول ۴** آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن نانوسیلیکا مقدار فرسایش سطح وزنی و خطی هر دو کاهش می‌یابد، به طوری که فقط با افزودن ۱٪ وزنی نانوسیلیکا مقدار فرسایش سطح خطی و وزنی نسبت به کامپوزیت خالص (بدون نانوسیلیکا) به ترتیب حدود ۲۲٪ و ۳۹٪ کاهش پیدا می‌کند، در حالی که این مقادیر برای نانوکامپوزیت دارای ۲٪ وزنی نانوسیلیکا ۳۷٪ و ۴۸٪ است. با افزودن ۳٪ وزنی نانوسیلیکا مقدار فرسایش سطح وزنی و خطی به طور قابل توجهی نسبت به کامپوزیت خالص کاهش می‌یابد و به ترتیب حدود ۴۸٪ و ۵۲٪ کمتر می‌شود.

#### بررسی سطح کامپوزیت‌ها پس از آزمون اکسی استیلن

عناصر تشکیل دهنده الیاف شیشه ترکیبات معدنی مثل  $\text{CaO}$ ،  $\text{SiO}_2$  و سایر ترکیبات است که در دماهای زیاد ذوب شده و به مواد مذاب سرامیکی با گرانی زیاد تبدیل می‌شوند [۶، ۱۳]. تفاوت در عملکرد فداشوندگی کامپوزیت و نانوکامپوزیت می‌تواند به دلیل تفاوت در لایه‌های سرامیکی تشکیل شده در آزمون اکسی استیلن باشد. برای تحلیل نتایج حاصل از این آزمون، سطح نمونه‌ها با استفاده از تصاویر رقمی بررسی شد.

تصاویر رقمی نمونه‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی در **شکل ۵**



شکل ۴- نمودار تنش- کرنش نمونه C-2.

الیاف و رزین شده و از تشکیل شبکه پیوسته پلیمری در طول فرایند پخت جلوگیری می‌کند. در نتیجه در تخلخل‌ها و فاصله بین ذرات فاز زمینه حالت فوق‌اشباع به وجود می‌آید. این موضوع سبب افزایش و تمرکز تنش در این نواحی می‌شود و بدین ترتیب استحکام خمشی نمونه کاهش می‌یابد. استفاده از حداکثر خاصیت تقویت‌کنندگی نانوذرات زمانی میسر است که سطح مشترک قوی بین نانوذرات و ماتریس پلیمری وجود داشته باشد [۲۵، ۲۶]. این مسئله به ویژه زمانی حائز اهمیت است که افزون بر نانوذرات از تقویت‌کننده دیگری مانند الیاف شیشه در ساخت کامپوزیت استفاده شده باشد. البته همان‌طور که در **جدول ۲** مشاهده می‌شود، با افزودن نانوسیلیکا، کسر حجمی الیاف در نانوکامپوزیت ۳٪ کاهش یافته است که می‌تواند در کاهش خواص خمشی مؤثر باشد.

#### آزمون فداشوندگی

از نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده، قطعه‌هایی با ابعاد  $90 \times 90 \times 4$  mm (طول  $\times$  عرض  $\times$  ضخامت) بریده شده و مطابق استاندارد ASTM E285 در آزمون فداشوندگی قرار گرفتند. نمونه‌های کامپوزیتی حاوی الیاف شیشه با ۰، ۱، ۲ و ۳٪ وزنی نانوذرات در معرض شعله اکسی استیلن با دمای حدود  $3000$  K و شار گرمایی حدود  $8500$  W/cm<sup>2</sup> قرار گرفتند.

جدول ۳- مقادیر استحکام و مدول خمشی نمونه‌ها (اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیارند).

نمونه	C-0	C-1	C-2	C-3
استحکام خمشی (MPa)	50/12 (2/15)	54/86 (2/41)	69/94 (3/07)	55/71 (3/60)
مدول خمشی (GPa)	13/63 (0/48)	14/43 (0/23)	16/26 (0/19)	15/71 (0/33)



(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۵- تصاویر رقمی نمونه‌ها پس از آزمون اکسی‌استیلن: (الف) C-0، (ب) C-1، (ج) C-2 و (د) C-3.

نانوذرات موجب استحکام و پیوستگی لایه سرامیکی می‌شود. همچنین گرانیوی مواد تشکیل شده حین آزمون به حدی زیاد است که بر اثر جریان شدید، شعله کمتر حرکت کرده و این لایه حتی در بخش‌هایی مشاهده می‌شود که در معرض شعله مستقیم است. با توجه به شکل ۵، با افزایش مقدار نانوذرات پیوستگی و نیز مقدار لایه تشکیل شده افزایش می‌یابد. 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. همچنین، همانند سد محافظی سرعت فرسایش سطح وزنی و خطی را کاهش

نشان داده شده است. شکل ۵-الف مربوط به نمونه C-0 و شکل‌های ۵-ب تا ۵-د به ترتیب مربوط به نمونه‌های C-1، C-2 و C-3 پس از آزمون اکسی‌استیلن است. با توجه به شکل ۵-الف، لایه سرامیکی ایجاد شده روی نمونه بدون نانوسیلیکا به شکل قطره‌های کروی شکل است که این قطره‌ها ناپیوسته بوده و به وسیله شعله به عقب رانده شده است. در واقع، گرانیوی کم این قطره‌ها موجب حرکت سریع آن‌ها از روی نمونه طی آزمون شعله اکسی‌استیلن شده است. بنابراین، فضا برای تخریب بیشتر مهیا شده و در نهایت به افزایش سرعت فرسایش سطح نمونه منجر می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های ۵-ب تا ۵-د مشاهده می‌شود، وجود



به دمای ذوب سیلیکا می‌رسد، این ذرات ذوب می‌شوند که باعث تشکیل لایه مذاب گرانرو می‌شود. این لایه به‌عنوان پیوندده در دمای زیاد عمل می‌کند که مواد زغالی ایجاد شده حین تخریب را در سطح نگه می‌دارد. یکپارچگی و سازگاری زغال ایجاد شده با مواد مذاب تولید شده به علت وجود نانوسیلیکا افزایش می‌یابد، به طوری که مقدار فرسایش سطح خطی و وزنی نانوکامپوزیت دارای ۳٪ وزنی نانوسیلیکا نسبت به کامپوزیت خالص ۵۲ و ۴۸٪ کاهش می‌یابد. نتایج آزمون خمش سه‌نقطه‌ای نشان داد، با افزودن فقط ۲٪ وزنی نانوسیلیکا مدول خمشی و استحکام کامپوزیت، ۱۹ و ۴۰٪ افزایش می‌یابد.

### قدردانی

از دانشگاه آزاد اسلامی، به دلیل حمایت مالی در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

### مراجع

- Donghwan C. and Yung B., Micro Structural 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 CFRC 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 Proce. Technol.*, **88**, 43-50, 1999.
- Schmidt D., Chemical Propulsion Exhaust. *Environmental Effects on Polymeric Materials, Environments*, Rosato D.V. and Schwartz R.T. (Eds.), Interscience, **1**, 413-486, 1968.
- D'Aelio G.F. and Parker J.A., *Ablative Plastics*, Marcel Dekker, New York, Chapt. 5, 1971.
- Sutton P. and Biblarz O., *Rocket Propulsion Elements*, Wiley-Canada, Chapt. 3, 2000.
- Stover E.R., Juneau P.W., and Brazel J.P., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York, **1**, 10-26, 1978.
- Pavli A.J., Experimental Evaluation of Several Advanced Ablative Materials as Nozzle Sections of a Storable Propellant Rocket Engine, NASA Report, TM X-1559, 1968.
- Warga J.J., Low Cost Fabrication Techniques for Solid Rocket Nuzzles, In National Aeronautics and Space Engineering and Manufacturing Meeting, Los Angeles, Calif, October 5-9, 700-796, 1979.
- <http://www.compositesworld.com/products/zone/aerospace-composites>, 2015.
- <http://www.cytec.com/engineered-materials/selectorguide.html>, 2016.
- Miller G.H. and Robinson G.C., Investigation of Fiber Systems of Ablative Materials, NASA Report, CR-54722 TEL-TP 25, 1965.
- Natali M., Monti M., Kenny J., and Torre L., A Nanostructured Ablative Bulk Molding Compound: Development and Characterization, *Composites, Part A*, **42**, 1197-1204, 2011.
- Mirzapour M.A., Haghghat H.R., and Eslami Z., Study on Ablation Behavior of Phenolic Composites Prepared with Different Amounts of Zirconia and Asbestos Fiber, *Iran. Polym. J.*, **25**, 181-191, 2012.
- Vaia R.A., Perice G., Ruth P.N., and Nguyen H.T., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites as High Performance Ablative Materials, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 67-92, 1999.
- Koo J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York, Chapt. 7, 2006.

### نتیجه‌گیری

می‌دهد. لایه مزبور نیز چسبندگی خوبی با نانوکامپوزیت داشته و از آن در برابر اکسایش بیشتر محافظت می‌کند [۲۷].

17. Natali M., Monti M., Kenny J., and Torre L. Synthesis and Thermal Characterization of Phenolic Resin/Silica Nanocomposites Prepared with High Shear Rate-Mixing Technique, *Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2632-2640, 2011.
18. Mirzapour A., Asadolahy M.H., Baghshahi S., and Akbari M., Effect of Nanosilica on the Microstructure, Thermal Properties and Bending Strength of Nanosilica Modified Carbon Fibre/Phenolic Composites, *Composites: Part A*, **63**, 159-167, 2014.
19. Eslami Z., Yazdani F., and Mirzapour A., Thermal and Mechanical Properties of Phenolic-Based Composites Reinforced by Carbon Fibres and Multiwall Carbon Nanotubes, *Composites: Part A*, **72**, 22-31, 2015.
20. Zamani J. and Moosabeiki V., Manufacturing Method of Carbon/Phenolic Composites and Its Implication on Ablative Characteristics, *Iran. Polym. J*, **26**, 243-256, 2013.
21. Koo J., Natali M., Tate J., and Allcorn E., Polymer Nanocomposites as Ablative Materials-A Comprehensive Review, *Int. J. Energ. Mater. Chem. Prop.*, **12**, 119-162, 2013.
22. Taheri-Behrooz F., Memar Maher B., and Shokrieh M.M., Mechanical Properties Modification of a Thin Film Phenolic Resin Filled with Nano Silica Particles, *Comput. Mater. Sci.*, Part B, **96**, 411-415, 2015.
23. Srikanth I., Daniel A., Kumar S., Padmavathi S., and Singh V., Nanosilica Modified Carbon-Phenolic Composites for Enhanced Ablation Resistance, *Scripta Materiali*, **63**, 200-203, 2010.
24. Kang Y., Chen X., and Song S., Friction and Wear Behavior of Nanosilica-filled Epoxy Resin Composite Coatings, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6384-6390, 2012.
25. Cairo C.A.A., Florian M., Graca M.L.A., and Bressiani J.C., Kinetic Study by TGA of the Effect of Oxidation Inhibitors for Carbon-Carbon Composites, *Mater. Sci. Eng.*, **358**, 298-303, 2003.
26. Yeh M.K., Tai N.H., and Lin Y.J., Mechanical Properties of Phenolic-based Nanocomposites Reinforced by Multi-Walled Carbon Nanotubes and Carbon Fibers, *J. Compos. Part A: Appl. Sci.*, **39**, 677-684, 2008.
27. 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.

Archive of SID