

## بررسی رفتار گرمایی، مکانیکی و کربونیزه شدن رزین فنولیک دما بالا

حمید رضا صالحی\* و سید محمد رضا خلیلی\*\*

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۹/۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۲/۶)

چکیده -

SiC

SEM

SiC

واژگان کلیدی :

\*\* - استاد

\* - دانشجوی دکتری

# Thermal, mechanical and carbonization behavior of high temperature phenolic polymer

H.R. Salehi and S.M.R. Khalili

Faculty of Mechanical Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** *In the present work, thermal and mechanical behaviors of phenolic resin are investigated. This polymer can be used as a matrix for carbon-carbon composites. To find out the best heating process, five different cycles are used for curing the polymer and flexural strength of the specimens are obtained. The cycle with maximum strength is used for the next steps. Then, the oxidation behavior of specimens is studied at different temperatures. The results show that the polymer can withstand temperature about 350°C without significant weight changes. Carbonization of phenolic resin is studied by four different cycles at 1100°C. Oxidation of carbon obtained from carbonization cycle is analyzed extensively and shows no weight change until 550°C. The microstructure of specimens is also investigated by SEM. By adding SiC micro particles to phenolic polymer, the strength change is achieved.*

**Keywords:** *phenolic resin, high temperature composite, oxidation test, polymer pyrolysis, C/C composite.*

## ۱- مقدمه

با توجه به اینکه اغلب فرایندهای صنعتی در دماهای بالا صورت می‌گیرد، ساخت و استفاده از مواد دمابالا بسیار ضروری است. مواد دمابالایی سنتی اغلب شامل فلزات دیرگداز و سرامیکها هستند [۱]. هر کدام از این مواد معایبی داشته که استفاده از آنها را محدود می‌سازد. فلزات دیرگداز اغلب گران بوده و تحمل دمایی محدودی دارند. از سوی دیگر، خزش، خستگی، چگالی بالا و اکسید شدن نیز از دیگر معایب این دسته از مواد است. سرامیکها نیز با وجود استحکام مناسب در دمای بالا و پایداری حرارتی مناسب، چقرمگی شکست پایین و روشهای ساخت پیچیده‌ای دارند که استفاده از آنها را محدود می‌سازد. سرامیکها از روشهای مانند زیتترکردن معمولی، واکنشی و تحت فشار ساخته می‌شوند که این روشها نیازمند دمای بیش از ۱۰۰۰°C همراه با فشار نسبتاً بالایی می‌باشند [۲]. اهمیت و کاربردهای متنوع سرامیکهای اکسیدی یا غیراکسیدی مانند TiN، TiC، AlN، BN، B<sub>4</sub>C، Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، SiC در کنار محدودیتهای ساخت آنها، توجهات زیادی را به روشهای نوین ساخت سرامیکها و کامپوزیتهای سرامیکی مانند پیرولیز رزینهای سرامیک‌ساز، جلب کرده است [۳]. استفاده از کامپوزیتهای سرامیکی، با توجه به تنوع زمینه و تقویت‌کننده‌های مختلف، قابلیت گسترده‌ای را در طراحی و

انتخاب مواد در کاربردهای مناسب در اختیار طراحان قرار می‌دهد. این دسته از مواد چقرمگی شکست بالایی داشته و اغلب در مقایسه با سرامیکهای تقویت نشده خواص مکانیکی و گرمایی مناسبتری دارند. مشکل اصلی در استفاده از کامپوزیتهای سرامیکی، روشهای ساخت پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر در مقایسه با سرامیکهای معمول است. استفاده از روشهای ساخت نوین مانند روش پیرولیز رزین، سل-ژل، رسوب شیمیایی بخار و ...، امیدهای تازه‌ای را در زمینه استفاده از کامپوزیتهای سرامیکی ایجاد کرده است [۴-۶].

روش پیرولیز (گرماکافت) رزین، یکی از کاربردی‌ترین روشهایی است که در حال ورود به فاز تولید صنعتی در کشورهای مختلف بوده و قطعات سرامیکی متنوعی با استفاده از این روش با استحکام و خواص مناسب، ساخته شده است [۱]. در این روش با استفاده از یک رزین سرامیک‌ساز مناسب مانند پلی‌سیلان، پلی‌سیلوکسان، پلی‌کربوسیلان و گرمادهی طبق یک سیکل مناسب تا دمای حدود ۱۰۰۰°C، زمینه پلیمری کامپوزیت به زمینه سرامیکی تبدیل شده و کامپوزیت سرامیکی به‌وجود می‌آید [۷].

این روش در مقایسه با سایر روشهای تولید سرامیک و کامپوزیت سرامیکی مانند زیتترکردن، پرس داغ و استفاده از کوره با فشار ایزواستاتیک داغ، در دمای پایبتری قابل استفاده

است. از طرف دیگر، امکان استفاده آسانتر از الیاف را به دلیل دمای پایتتر، عدم استفاده از فشار، قابلیت ترکیب آسان و بهره‌گیری از روشهای ساخت کامپوزیتهای پلیمری، امکانپذیر می‌سازد. با این وجود، ایجاد تخلخل و ترک در زمینه حین فرایند گرمادهی رزین، از جمله معایبی است که نیاز به تحقیق بیشتر در استفاده از این روش را ضروری می‌سازد.

به علت کاربردهای گسترده رزین فنولیک در صنایع مختلف به‌خصوص در صنایع گرمایی و سایشی، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه بررسی خواص مختلف این نوع رزینها انجام شده است. این پلیمر اشتعال ناپذیر بوده و مقاومت گرمایی مناسبی دارد. گرمادهی این رزین در محیط اکسیدی باعث تجزیه، اکسید شدن و ایجاد ترک در این ماده می‌شود. جانسون و همکارانش [۱] به بررسی تجزیه‌پذیری رزین فنولیک در برابر گرما در دماهای مختلف پرداختند. آنها گازهای فرار حاصل از پخت و کربونیزه شدن رزین فنولیک را در دماهای مختلف اندازه‌گیری و بررسی کردند که نتایج از سمی بودن رزین و گازهای فرار آن حکایت دارد.

بررسی اثر گرمای بالا و آتش بر روی کامپوزیتهای زمینه فنولیک توسط موریتز [۲] انجام شده است. نتایج تحقیق وی نشان می‌دهد که با وجود تحمل دمایی بالا و مقاومت در برابر اشتعال رزین فنولیک، افت شدید استحکام در نمونه‌های کامپوزیت زمینه فنولیک، به دلیل تجزیه گرمایی و ایجاد ترک در زمینه به‌وجود می‌آید.

داکاته و همکارانش [۳] اکسید شوندهی کامپوزیت کربن/ فنولیک را در دماهای مختلف بررسی کردند. نتایج تحقیق آنها نشان می‌دهد که این کامپوزیت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  شروع به اکسید شدن کرده و در این حال، خواص مکانیکی کامپوزیت به شدت کاهش می‌یابد. نتایج تحقیق آنها نشان می‌دهد که با کاهش حدود ۵ درصدی وزن کامپوزیت، خواص مکانیکی نمونه‌ها در حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد افت خواهد کرد. کو و همکارانش [۴] به بررسی خلل و فرجهای ایجاد شده در الیاف کامپوزیت تولید شده توسط رزین فنولیک و الیاف کربن PAN

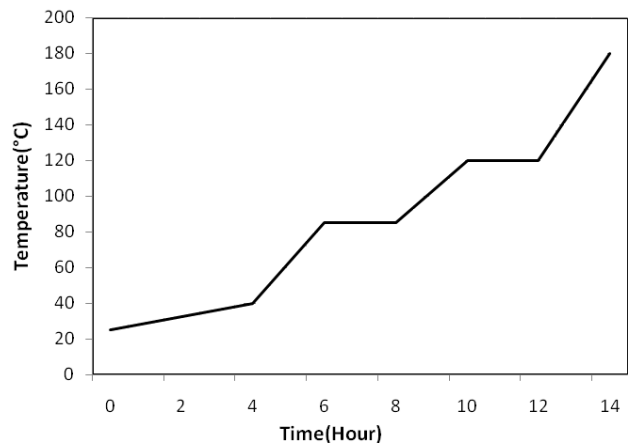
در دماهای  $1000^{\circ}\text{C}$ ،  $1800^{\circ}\text{C}$  و  $2400^{\circ}\text{C}$  پرداختند.

زینگ و چر [۵] به بررسی ریزساختار و خواص نمونه‌های کامپوزیتی بر پایه رزین فنولیک، در فرایند کربنی شدن و پیرولیز کردن پرداختند. آنها ریزساختار و خواص نمونه‌ها را تا دمای  $2500^{\circ}\text{C}$  مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از بررسی کاهش وزن، تخلخل و ریزساختار نمونه‌ها نشان می‌دهد که ایجاد تخلخل زیاد در نمونه‌ها در دمای پایتتر از  $600^{\circ}\text{C}$  به دلیل تجزیه گرمایی رزین فنولیک است. در حالی که ترک در زمینه در دمای بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  به‌وجود می‌آید. تحلیل XRD زمینه کربونیزه شده نشان داد که کربن تولید شده در دمای بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  به‌صورت کربن شیشه‌ای (آمورف) است.

کامورا و جنکینز [۶] خواص مکانیکی کربن شیشه‌ای به‌دست آمده از فرایند کربونیزه کردن رزین فنولیک را مورد مطالعه قرار دادند. آزمونهای استاتیکی و سختی روی نمونه‌ها انجام شد و ریزساختار نمونه‌های کربونیزه شده، توسط تحلیل SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در نتیجه با توجه به تحقیقات گذشته، علاوه بر استفاده از این رزین به عنوان زمینه، از کربونیزه کردن این رزین برای ساخت زمینه کربنی کامپوزیتهای کربن/کربن استفاده می‌شود [۷-۱۰].

اشپرینگر و مک مانوس [۱۱] با کمک کدنویسی رایانه‌ای، به بررسی ترمومکانیکی کامپوزیتهای کربن/فنولیک در حالتی که این مواد تحت بارهای گرمایی ناگهانی قرار می‌گیرند، پرداختند. در کد نوشته شده علاوه بر تنش و کرنش، اثر توزیع دما و فشار، بخار و گازهای فرار، و تخریب گرمایی کامپوزیت نیز مد نظر قرار گرفته است.

یکی دیگر از کاربردهای گسترده این رزین، استفاده از آن در ساخت کامپوزیتهای مقاوم در برابر سایش است. هانگ و همکارانش [۱۲] خواص سایشی نمونه‌های ساخته شده از رزین فنولیک و ترکیب شده با ذرات سیلیکونی را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، ضریب اصطکاک و نرخ سایش نمونه‌ها، در دماهای مختلف بررسی شد و دمای بحرانی و بهینه که نمونه‌ها بدترین و بهترین عملکرد سایشی را نشان می‌دهند،



شکل ۱ - سیکل پخت پلیمریزاسیون ۴

غیرنظامی مورد استفاده قرار می‌گیرد. علی‌رغم کاربردهای وسیع این رزین در ساخت مواد و کامپوزیت‌های دمابالا، تحقیق جامع و کاربردی در مورد خواص مکانیکی و گرمایی این پلیمر انجام نگرفته است. از سوی دیگر، پلیمر مورد استفاده در این تحقیق از ترکیب جدیدی بوده که نسبت به نمونه‌های متداول، خواص مناسبتری دارد. در این تحقیق ابتدا به بررسی سیکل پخت پلیمریزاسیون و خواص استحکامی نمونه‌ها پرداخته شده و در مرحله بعدی مقاومت گرمایی زمینه پلیمری مورد مطالعه قرار گرفته است. ساخت زمینه کربنی به کمک روش پیرولیز رزین انجام گرفته و مقاومت در برابر اکسید شدن زمینه کربنی، بررسی شده است. اثر تقویت‌کنندگی میکروذرات SiC نیز بر روی زمینه فنولیک توسط آزمایش خمش سه نقطه با درصد‌های مختلف اندازه‌گیری شده است.

## ۲- مواد و روشهای آزمایش

### ۲-۱- آماده سازی نمونه‌ها

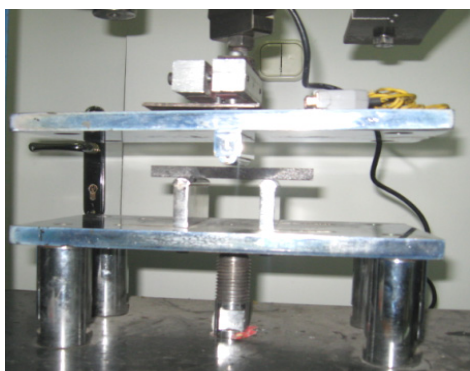
به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا چهار جزء اصلی، نووالاک، هگزامین، فرفورال و فرفوریل الکل، با درصد مناسب با یکدیگر ترکیب شده و برای جامدسازی رزین از یک سیکل پخت مناسب استفاده شد. شکل (۱) گرمادهی مناسب رزین فنولیک باعث ایجاد زنجیره‌های پلیمری در ماده شده و خواص ماده را بهبود می‌بخشد. برای بررسی نرخ پخت رزین، از مقایسه پنج سیکل پخت متفاوت استفاده شده است. دمای نهایی پخت با توجه به خواص رزین در حدود ۱۵۰ تا ۱۸۰ درجه می‌باشد. اعمال دمای بیشتر از ۱۸۰°C باعث شروع اکسید شدن در ماده شده و در دمای پایینتر از ۱۵۰°C نیز زنجیره‌های پلیمری مناسبی در ماده شکل نمی‌گیرد. جدول (۱) زمان و دمای مورد نیاز برای پخت نمونه‌ها در هر سیکل گرمایی را نشان می‌دهد. در سیکل‌های ۱ و ۲، اثر نرخ پخت بر روی کیفیت پخت مورد بررسی قرار گرفته است. در سیکل ۳ با توجه به تاثیر هوای محلول در رزین به میزان تخلخل در ماده نهایی، ماده در دمای ۴۰°C با نرخ پایینتری، پخت شده است. در سیکل ۴ و ۵ نیز

مشخص شد. محدوده دمایی مورد بررسی در این تحقیق، ۴۵۰°C در نظر گرفته شد.

یان و یی [۱۳]، خواص مکانیکی و سطحی نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده از رزین فنولیک و چند افزودنی غیرآلی را مورد مطالعه قرار دادند. این افزودنیها شامل نیتريد بور، پودر تالک و کک نفتی بود. نمونه‌ها به روش قالب‌گیری تحت فشار ساخته شده و سختی و استحکام خمشی نمونه‌ها مورد آزمایش قرار گرفت.

کو و همکارانش [۱۴] به بررسی خواص سایشی و اصطکاکی کامپوزیت کربن/فنولیک، که با کربونیزه کردن سریع به کامپوزیت کربن/کربن تبدیل شده، پرداخته‌اند. به علاوه، اثر سرعت کربونیزه کردن رزین فنولیک را در سه حالت سرعت کم (۱°C/min)، سرعت متوسط (۱۰۰°C/min) و سرعت بالا (۱۰۰۰°C/min) بررسی کردند.

در تحقیق حاضر سعی شده تا مطالعات لازم و اولیه برای ساخت کامپوزیت سرامیکی انجام گیرد. علت استفاده از رزین فنولیک، فراوانی مواد اولیه و ارزانی این رزین است. از این رزین علاوه بر استفاده در ساخت زمینه کربنی کامپوزیت کربن/کربن، می‌توان در ساخت به روش درجای زمینه‌های مختلف سرامیکی مانند SiC، TiC، B<sub>4</sub>C، ZrC و سایر ترکیبات کاربردی استفاده کرد. علاوه بر کاربردهای دمابالا، رزین فنولیک به عنوان یک پلیمر سازه‌ای و گرمایی در اغلب صنایع نظامی و



شکل ۳ - نمونه‌ها در حال آزمون خمش سه نقطه

دمای محیط ( $40^{\circ}\text{C}$ ) گرم شود تا از تولید حباب به صورت تخلخل و کاهش کیفیت پخت نمونه خام جلوگیری شود. اضافه کردن چند پله به سیکل پخت با ایجاد پایداری گرمایی و تعادل دمایی، به تشکیل بهتر زنجیره‌های پلیمری و کاهش تخلخل در ماده کمک می‌کند. به عنوان مثال، مراحل سیکل پخت ۴ در شکل (۱) نشان داده شده است که شامل سه پله است.

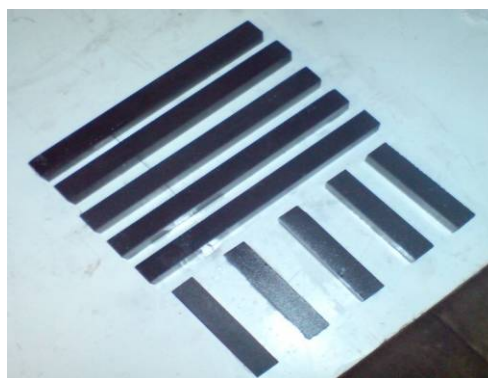
## ۲-۲- آزمایش خمشی نمونه‌های پخت شده

به منظور مقایسه کمی نمونه‌های ساخته شده از سیکلهای مختلف، از آزمایش استحکام خمشی استفاده شده است. علت استفاده از دستگاه آزمایش خمش سه نقطه به جای کشش به علت شکننده بودن نمونه‌های پلیمری و عدم امکان قالبگیری دقیق نمونه‌هاست. رزین پخت شده توسط هر یک از سیکلها، به صورت قطعاتی به اندازه  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 10\text{cm}$  تراشکاری شده و از هر حالت ۳ نمونه آزمایش شده است. شکل (۲) تعدادی از نمونه‌های آماده شده برای آزمایش خمشی را نشان می‌دهد.

آزمایش خمش طبق استاندارد ASTM-D790 انجام گرفته که بر اساس این استاندارد نرخ کرنش دستگاه  $0.5\text{ mm/min}$  در نظر گرفته شده است. شکل (۳) نحوه قرارگیری نمونه در قید آزمایش خمش سه نقطه در دستگاه آزمایش را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از استحکام خمشی نمونه‌ها حاکی از بهبود استحکام نمونه‌ها با افزایش زمان پخت بوده که به دلیل

جدول ۱ - زمان و دمای سیکل پخت‌های مختلف

Heating	Time(Hour)	Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )
سیکل ۱	0	$25^{\circ}\text{C}$
	2	$180^{\circ}\text{C}$
سیکل ۲	0	$25^{\circ}\text{C}$
	8	$180^{\circ}\text{C}$
سیکل ۳	0	$25^{\circ}\text{C}$
	4	$40^{\circ}\text{C}$
	10	$180^{\circ}\text{C}$
سیکل ۴	0	$25^{\circ}\text{C}$
	4	$40^{\circ}\text{C}$
	6	$85^{\circ}\text{C}$
	8	$85^{\circ}\text{C}$
	12	$180^{\circ}\text{C}$
سیکل ۵	0	$25^{\circ}\text{C}$
	4	$40^{\circ}\text{C}$
	6	$85^{\circ}\text{C}$
	8	$85^{\circ}\text{C}$
	10	$120^{\circ}\text{C}$
	14	$180^{\circ}\text{C}$



شکل ۲ - نمونه‌های برش کاری شده فنولیکی

اثر ایجاد تعادل گرمایی با نگه داشتن رزین در دماهای مشخص بررسی شده است.

نتایج نشان می‌دهد که با کاهش نرخ پخت، کیفیت نمونه نهایی افزایش می‌یابد. البته افزایش بی‌دلیل زمان پخت باعث افزایش هزینه ساخت و مشکلات احتمالی از جمله تغییر ساختار رزین فنولیک در نمونه خام می‌شود.

از طرف دیگر، عدم گرمادهی نمونه در نزدیکی دمای محیط برای مدت کافی، باعث ایجاد حباب در نمونه اولیه می‌شود. این موضوع به دلیل مقدار هوایی است که در رزین به صورت محلول وجود دارد. بنابراین بهتر است نمونه در نزدیکی



شکل ۵ - ریزساختار سطح شکست رزین فنولیک

جدول ۳ - خواص نمونه بهینه پخت شده

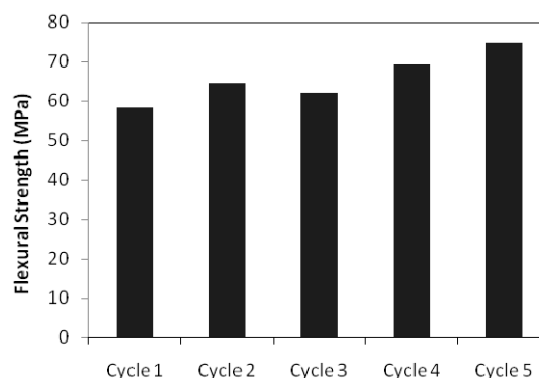
Phenolic sample properties		
Flexural Strength	Flexural modulus	Density
MPa 74.72	6-7 GPa	1.29 g/cm <sup>3</sup>

بدون کرنش قابل توجهی اتفاق می افتد.

اندازه گیری چگالی این نمونه ها، به روش ارشمیدس [۱۵]، مقدار  $1/29 \text{ g/cm}^3$  را نشان می دهد. برای اندازه گیری چگالی، ابتدا جرم دقیق نمونه اندازه گیری شده و سپس نمونه درون یک ظرف آب با یک نخ به صورت مستغرق قرار می گیرد. با اندازه گیری افزایش وزن ظاهری ظرف که روی ترازو قرار گرفته، مقدار حجم نمونه به دست می آید. در جدول (۳) نتایج استحکام خمشی به دست آمده از آزمایش خمش سه نقطه و همینطور مقدار مدول الاستیسیته به دست آمده

جدول ۲ - نتایج آزمایش استحکام خمشی (MPa)

Specimens	Average	Test 1	Test 2	Test 3
Cycle 1	58.20	54.32	59.74	60.54
Cycle 2	64.61	61.75	65.91	66.18
Cycle 3	62.11	64.79	62.12	59.42
Cycle 4	69.26	64.32	70.83	72.63
Cycle 5	74.72	79.21	74.02	70.93



شکل ۴ - استحکام خمشی نمونه ها بعد از پخت

شکل گیری بهتر زنجیره های پلیمری در نمونه هاست. به علاوه با افزایش زمان پخت، تخلخل درون نمونه ها کمتر شده و چگالی آنها تا حدودی افزایش پیدا می کند. نتایج حاصل از این آزمایش در قالب استحکام خمشی در جدول (۲) و شکل (۴) نشان داده شده است. با افزایش زمان پخت استحکام خمشی نمونه های تولید شده افزایش پیدا کرده و مقدار این افزایش به ۳۰ درصد استحکام اولیه پلیمر، می رسد. البته در استفاده از رزینهای خاص، باید به اطلاعات کارخانه سازنده رزین در مورد پخت آن دقت شود اما در این تحقیق به علت دست ساز بودن رزین، سیکل پخت مناسب به دست آمده است.

نتایج نمونه هایی که به علت وجود ترکها و تخلخلهای عمده در نیروی بسیار کم و مانده شده اند، در جدول (۲) آورده نشده است. بررسی ریزساختار سطح شکست ماده نشان دهنده شروع ترکهای شکست از تخلخل و عیوب نمونه، شکل (۵-الف) بوده و گسترش و توزیع سریع آن به صورت رگبرگ مانند شکل (۵-ب) است. نتایج آزمایش، مدول الاستیک 6-7GPa را برای این پلیمر نشان می دهد. شکست نمونه ها اغلب ترد بوده و

جدول ۴ - زمان و دمای سیکل پخت‌های مختلف

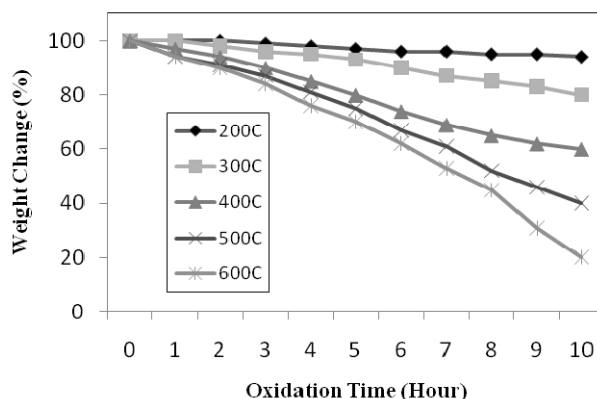
Heating	Time(Hour)	Temperature(°C)
Cycle 1	0	25°C
	5	1100°C
Cycle 2	0	25°C
	10	1100°C
Cycle 3	0	25°C
	15	1100°C
Cycle 4	0	25°C
	6	400°C
	13	600°C
	20	1100°C

را در بازه ۳۰۰ تا ۴۰۰°C تخمین زد. البته این آزمایش در محیط اکسیدی آرام صورت گرفته که در صورت وجود شار گرمایی، نرخ اکسید شونده‌گی افزایش می‌یابد. البته فاکتور دیگر تاثیرگذار در کاربردهای گرمایی، بررسی افت استحکام ماده به دلیل فرایند اکسید شدن است. با کاهش حدود ۵ درصدی وزن کامپوزیت، استحکام نمونه‌ها در حدود ۵۰ درصد افت خواهد کرد [۳].

### ۳-۲- بررسی نتایج سیکل کربن‌دهی رزین فنولیک

بعد از بررسی سیکل پخت اولیه رزین، که منجر به ایجاد زنجیره‌های پلیمری و جامد شده رزین فنولیک می‌شود، پلیمر به منظور ایجاد زمینه کربنی تا دمای بالاتر پخت داده شده است. برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه خام در زمان پخت از اتمسفر نیتروژن در کوره استفاده شده است. رسیدن به یک سیکل پخت بهینه نیازمند بررسی چند سیکل پخت بر روی نمونه خام است تا بهترین سیکل با بیشترین مقدار کربن‌دهی به دست آید. از این رو چهار سیکل پخت با زمانهای مختلف طراحی شده و در محیط اتمسفر خنثی بر روی نمونه‌ها، اعمال شده است. جدول (۴) زمان و دمای هر یک از سیکلها را نشان داده است.

شکل (۷) تغییرات دما نسبت به زمان را برای سیکل شماره ۴ نشان داده است. بررسی رزین در دماهای مختلف تا حدود ۱۳۰۰°C نشان می‌دهد که در دمای حدود ۱۱۰۰°C بهترین شرایط کربن‌دهی حاصل می‌شود. نمونه‌ها طبق چهار سیکل نشان



شکل ۶ - تغییرات وزن نمونه‌های پلیمری فنولیک در دماهای مختلف بر حسب زمان

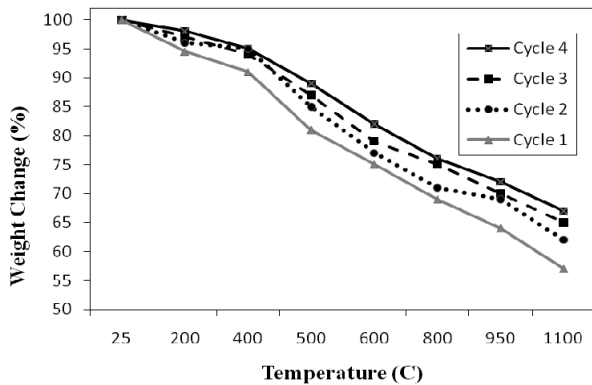
از نمودارهای تنش - کرنش، نشان داده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

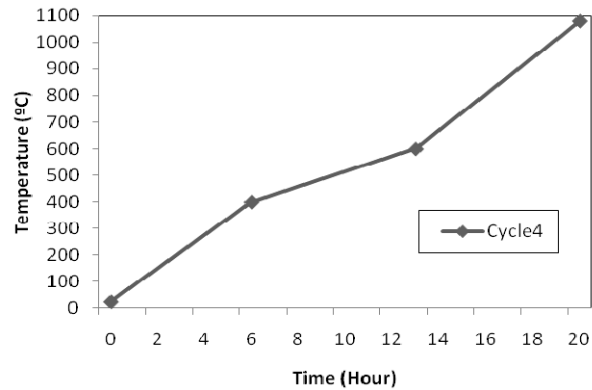
#### ۳-۱- بررسی نتایج نرخ اکسیداسیون رزین فنولیک

با توجه به اینکه در اغلب کاربردها، ماده دامبالا در محیط اکسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بررسی خاصیت اکسید شونده‌گی نمونه‌ها، یکی از مهمترین فاکتورهای تاثیرگذار در درک رفتار گرمایی یک ماده است. از این رو در این تحقیق بعد از بررسی استحکام رزین فنولیک و طراحی سیکل پخت بهینه آن، به بررسی مقاومت در برابر اکسید شدن رزین فنولیک پرداخته شده است. برای انجام آزمایش، ۱۰ نمونه با وزنه‌های تقریباً برابر، درون کوره با دماهای ۲۰۰°C، ۳۰۰°C، ۴۰۰°C، ۵۰۰°C و ۶۰۰°C قرار گرفت. نمونه‌ها در بازه‌های یک ساعته از درون کوره بیرون آورده شده و کاهش وزن آنها اندازه‌گیری شد. نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان در دماهای مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است.

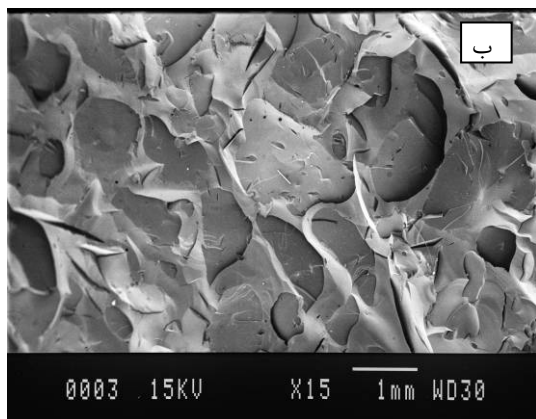
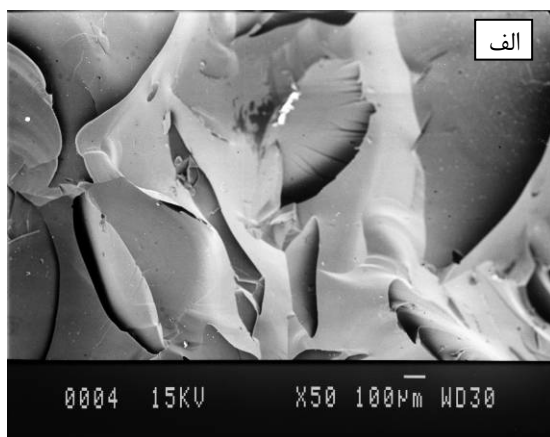
با توجه به نمودارهای شکل (۶)، با افزایش دما نرخ اکسید شدن ماده فنولیک افزایش می‌یابد. این افزایش به صورت توانی بوده و با افزایش دما از ۳۰۰°C به ۴۰۰°C، نرخ اکسید شونده‌گی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. از این رو با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان محدوده دمای قابل استفاده از این پلیمر



شکل ۸ - کاهش وزن نمونه‌ها طی سیکل‌های مختلف



شکل ۷ - سیکل کربونیزه شدن شماره ۴



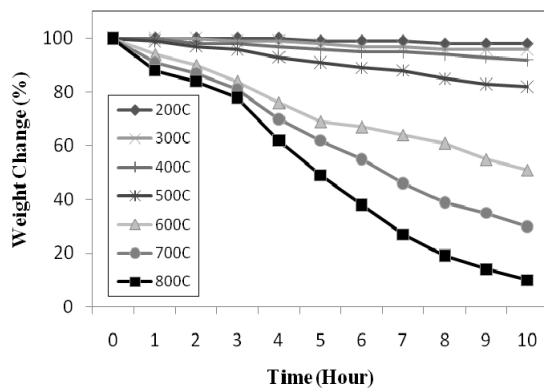
شکل ۹ - ریزساختار نمونه کربونیزه شده تا دمای ۱۱۰۰°C

داده شده در جدول (۴)، ابتدا تا دمای ۱۱۰۰°C کربونیزه شده‌اند. کاهش وزن نمونه‌ها تحت سیکل‌های گرمایی تعریف شده در جدول (۴)، در شکل (۸) نشان داده شده است. فرایند کربونیزه شدن، فرایند آهسته‌ای است که طی آن زمینه پلیمری، عناصر غیر کربنی خود را از دست می‌دهد. این فرایند با سرعت  $5-20^{\circ}\text{C/hr}$  انجام می‌گیرد و ۵۰ تا ۹۰ ساعت به طول می‌انجامد. سرعت افزایش دما به ضخامت کامپوزیت بستگی دارد. در طی فرایند کربونیزه شدن، زمینه پلیمری، ساختار جدیدی می‌یابد و دچار جمع‌شدگی<sup>۱</sup> می‌شود. میزان این جمع‌شدگی در زمینه فنولیک در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰°C به حداکثر خود می‌رسد. لذا سرعت گرمادهی در این مرحله کندتر در نظر گرفته شده است. این جمع‌شدگی تا دمای ۱۱۰۰°C ادامه می‌یابد. طی این فرایند حفره‌ها و ترک‌هایی در قطعه ایجاد می‌شود که با تلقیح مجدد رزین تحت فشار از بین می‌روند. ویسکوزیته رزین مورد استفاده در انجام عملیات تزریق، کمتر از رزین اولیه است که این عمل با افزودن حلال ایزوپروپانل به رزین و ترکیب آنها با یکدیگر صورت می‌گیرد. در مرحله بعد، ابتدا قطعه در محفظه خلأ قرار می‌گیرد تا هوای موجود در ماده تخلیه شده و بعد رزین با فشار حدود  $30\text{MPa}$  به درون آن تزریق می‌شود. هر چه درصد کربن باقی مانده از رزین بیشتر باشد، تخلخل زمینه کمتر و استحکام زمینه کربن حاصل از آن بیشتر شده و در نتیجه خواص کامپوزیت کربن/کربن حاصل از آن نیز بالاتر خواهد بود. زمینه

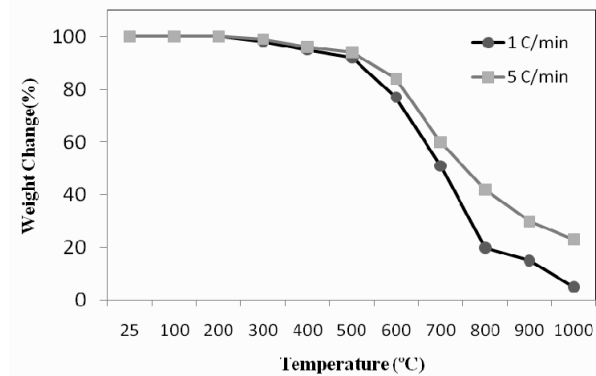
پلیمری در دمای ۸۰۰ تا ۱۱۰۰°C به طور کامل کربونیزه شده و در نهایت ماده کربنی به دست آمده، در دمای ۲۰۰۰ تا ۲۷۰۰°C گرافیت می‌شود.

بررسی ریزساختار نمونه‌های کربونیزه شده، در شکل (۹) (دو بزرگنمایی مختلف) نشان می‌دهد که زمینه کربنی بسیار





شکل ۱۱ - نمودار اکسیداسیون ماده کربنی در دماهای مختلف بر حسب زمان



شکل ۱۰ - نتایج حاصل از آزمایش اکسید شدن زمینه کربنی با دو نرخ مختلف ۱°C/min و ۵°C/min

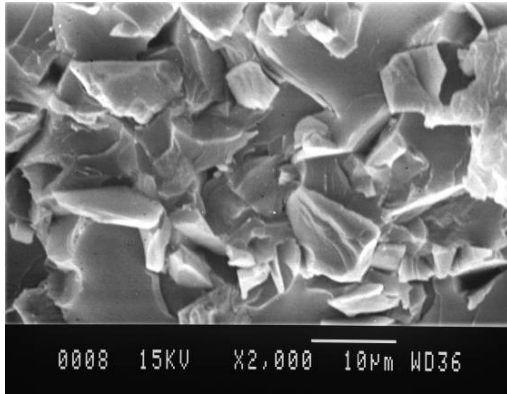
با توجه به نتایج حاصل از آزمایش اکسید شدن نمونه‌ها معلوم می‌شود که با افزایش نرخ گرمادهی از ۱°C/min به ۵°C/min، نرخ اکسید شدن نمونه‌ها کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل زمان کوتاهی است که زمینه کربنی در محیط اکسیدی حضور دارد. زمینه کربنی تا دمای ۴۰۰°C، کاهش وزن محسوسی را از خود نشان نمی‌دهد. در محدوده بین ۴۰۰°C تا ۵۵۰°C نیز کاهش وزن محدود بوده ولی در دمای بالاتر از ۵۵۰°C نرخ اکسید شدن به شدت افزایش می‌یابد. شکل (۱۱) تغییرات وزن ماده کربنی در دماهای مختلف بر حسب زمان را نشان می‌دهد. محدوده دمایی این تقسیمات به ترتیب ۲۰۰°C، ۳۰۰°C، ... و ۸۰۰°C است. در نتیجه منحنی اکسیداسیون زمینه کربنی را می‌توان به ۳ قسمت اکسید شدن ضعیف، پایدار و ناپایدار تقسیم‌بندی کرد. ماده کربنی در دماهای کمتر از ۳۵۰°C دارای نرخ اکسید شونده ضعیف است. این محدوده، برای کاربردهای مهندسی این ماده قابل استفاده است. در این محدوده، افزایش زمان گرمادهی ماده، تاثیر مهمی بر کاهش وزن نمونه‌ها ندارد.

اکسید شونده پایدار در محدوده بین ۳۵۰°C تا ۴۵۰°C صورت می‌پذیرد. این محدوده‌ای است که می‌توان زمینه کربنی را در کاربردهای فداشوندگی با محدودیت زمانی استفاده کرد. زمینه کربنی در دمای بالاتر از ۴۵۰°C به شدت اکسید شده و این دمایی است که اکسیداسیون ناپایدار ماده شروع می‌شود. استفاده

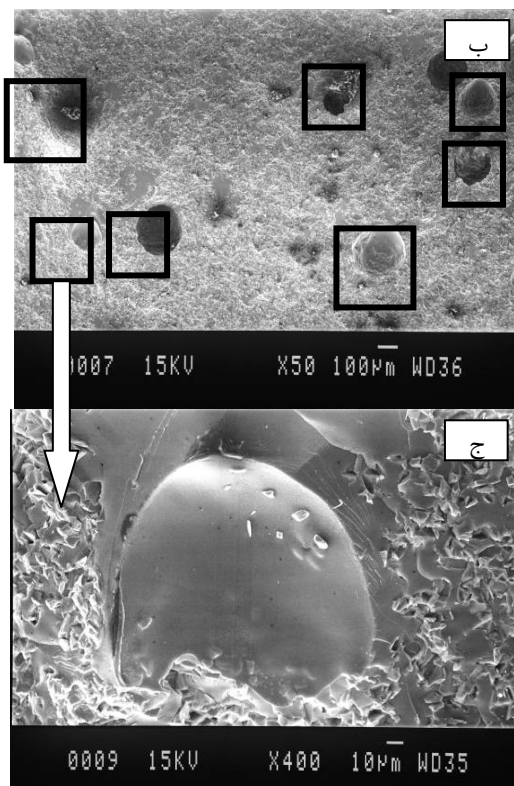
متخلخل بوده و اندازه این تخلخلها در حدود ۱mm است. چگالی زمینه کربنی بیشتر از پلیمر سازنده آن بوده و در حدود ۱/۳۲ g/cm<sup>3</sup> است. این افزایش چگالی نشان‌دهنده کاهش حجم بیشتر از کاهش جرم زمینه کربنی است. یکی از راههای افزایش چگالی نمونه و کاهش تخلخل، اعمال فشار در حین فرایند گرمادهی نمونه است. برای این منظور می‌توان از دستگاه پرس داغ یا کوره HIP، استفاده کرد. در میان مواد مختلف با ساختار هیدروکربنی، قیرهای مزوفاز بهترین مقدار کربن‌دهی را داشته و در برخی موارد، مقدار کربن‌دهی آنها از حدود ۸۰ درصد نیز تجاوز می‌کند [۱۹].

### ۳-۳- نتایج مقاومت در برابر اکسید شدن زمینه کربنی

زمینه کربنی ساخته شده باید از مقاومت مناسبی در برابر اکسید شدن، برخوردار باشد. به منظور بررسی مقاومت در برابر اکسیداسیون زمینه کربنی، نمونه حاصل از سیکل ۴ موجود در جدول (۴)، در دو نرخ گرمادهی متفاوت، مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا نمونه به ۱۰ تکه تقسیم شده و داخل کوره قرار گرفت. بر خلاف شرایط قسمت ۶، در این حالت به کوره، اتمسفر خنثی اعمال نشده است. نمونه‌ها در دماهای مختلف ۲۰۰°C تا ۱۰۰۰°C در هر ۱۰۰°C از کوره بیرون آورده شده و کاهش وزن آنها اندازه‌گیری گردید. این عمل با دو نرخ مختلف ۱°C/min و ۵°C/min انجام شد. نتایج کاهش وزن در شکل (۱۰) رسم شده است.



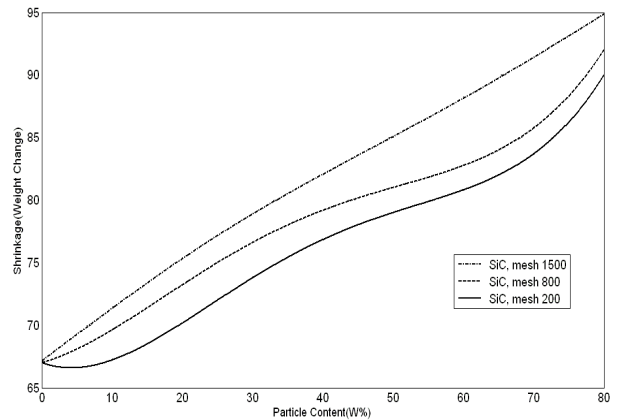
شکل ۱۳- الف - توزیع یکنواخت ذرات SiC با مش ۸۰۰ درون زمینه فنولیک



شکل‌های (۱۳- ب) و (۱۳- ج) - توزیع نامناسب ذرات SiC با مش ۸۰۰ در زمینه فنولیک به دلیل توزیع نایکنواخت

به صورت افزودنی نافع عمل می‌کند. در نتیجه قسمتی از ماده که از ذرات تشکیل شده، کاهش وزنی نداشته و تنها بخش پلیمری، کربونیزه می‌شود. با کاهش اندازه ذرات، این جمع‌شدگی کمتر شده که در بهبود کیفیت کامپوزیت نهایی بسیار موثر است. همان‌طور که از شکل (۱۳- الف) مشخص است، ذرات دارای مورفولوژی چند ضلعی نامنظم بوده و شکل

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۰ (استقلال)



شکل ۱۲ - تاثیر افزودن ذرات میکرونی بر تغییرات وزن در سه اندازه مختلف SiC

در سازه‌های مهندسی در دمای بالاتر از  $450^{\circ}\text{C}$  مناسب نبوده زیرا ماده در این دما شروع به تجزیه گرمایی و شیمیایی می‌کند.

#### ۳-۴- تقویت رزین و ماده کربنی با میکروذرات

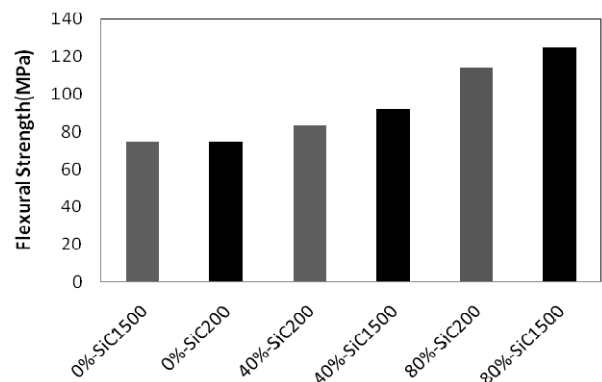
افزودن ذرات به صورت نافع، مزایای مختلفی در ساخت کامپوزیتها دارد. این ذرات باعث افزایش استحکام زمینه تا حدود زیادی می‌شوند. به علاوه از جمع‌شدگی زمینه حین فرایند کربن‌دهی جلوگیری می‌کنند. استفاده از ذرات نافع، نیاز به استفاده از فرایند تزریق رزین بعد از کربونیزه شدن را کمتر می‌کند. اندازه ذرات نقش موثری در افزایش استحکام و کاهش جمع‌شدگی زمینه دارد زیرا با کاهش اندازه ذرات سطح تماس ذرات با زمینه افزایش پیدا کرده و باعث افزایش استحکام ماده می‌شود.

در این قسمت از سه نوع ذره میکرونی SiC با مش‌های ۲۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ استفاده شده است. این ذرات با زمینه رزین ترکیب شده و طی سیکل‌های پخت بهینه تا دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و سپس  $1100^{\circ}\text{C}$  پخت شده‌اند.

شکل (۱۲) جمع‌شدگی یا کاهش وزن نمونه‌ها را بعد از پخت آنها تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱۲) مشخص است، با افزودن ذرات به زمینه فنولیک و پخت آن تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، جمع‌شدگی زمینه کربنی کاهش پیدا می‌کند. این موضوع به دلیل این است که ذرات سرامیکی SiC ترکیب شده با زمینه فنولیک، تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  واکنشی نداده و

جدول ۵ - نتایج آزمایش استحکام خمشی (MPa)

Specimens	Average	Test 1	Test 2	Test 3
0%-SiC 200	74.72	79.21	74.02	70.93
0%-SiC1500	74.72	79.21	74.02	70.93
40%-SiC 200	83.91	87.23	84.36	80.14
40%-SiC1500	93.23	96.73	93.82	89.15
80%-SiC 200	115.95	115.59	122.13	110.14
80%-SiC1500	126.25	121.03	130.32	127.4



شکل ۱۴ - نمودار تغییرات استحکام خمشی رزین با افزودن ذرات SiC با دو اندازه مختلف

تأثیرگذار است. با کاهش اندازه ذرات و توزیع یکنواخت آن در زمینه، استحکام ماده بالاتر می‌رود. در تحقیقات متعددی اثر ذرات میکرونی بر روی استحکام، سفتی، چقرمگی شکست و سختی نمونه‌ها بررسی شده است [۱۶ و ۱۷]. نتایج حاصل از این تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن ذرات باعث بهبود خواص ماده نهایی می‌شود. البته این بهبود خواص همواره به صورت چشمگیر دیده نمی‌شود [۱۸]. از طرف دیگر با افزودن ذرات مناسب، خواص گرمایی نیز بهبود پیدا کرده که از این میان می‌توان به کاهش ضریب انبساط، افزایش هدایت گرمایی و مقاومت در برابر اکسید شدن و سوزش اشاره کرد [۱۹]. در این قسمت با افزودن ذرات میکرونی با اندازه‌های مختلف  $8\mu\text{m}$  (مش ۱۵۰۰) و  $5\mu\text{m}$  (مش ۲۰۰) به زمینه و انجام آزمایش خمش در هر حالت، افزایش استحکام ماده آزمایش شده است.

از دو درصد وزنی ۴۰ و ۸۰ برای مخلوط کردن ذرات SiC استفاده شده که در هر دو حالت افزایش استحکام نسبت به حالت بدون تقویت کننده ذره‌ای مشاهده می‌شود. این افزایش استحکام با کاهش اندازه ذره، افزایش می‌یابد. البته افزایش استحکام در اثر تقویت کننده‌های ذره‌ای، به عوامل مختلفی مانند شکل ذرات، ساختار کریستالی، عملیات سطحی و نوع ذرات، بستگی دارد [۲۰]. در شکل (۱۴) این افزایش استحکام به نمایش گذاشته شده است. نتایج حاصل از آزمایش استحکام خمشی نیز در جدول (۵) مشاهده می‌شود.

نتایج آزمایش خمش نشان می‌دهد که با افزودن ذرات سرامیکی SiC، استحکام زمینه‌ی فنولیک افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند. این افزایش استحکام برای مش ۲۰۰ تا ۵۰ درصد استحکام اولیه و برای ذرات مش ۱۵۰۰ تا ۷۰ درصد استحکام اولیه می‌رسد.

این نتایج برای حالتی است که مقدار ۸۰ درصد وزنی، ذرات سرامیکی به زمینه افزوده شده که این موضوع بدین معنی است که پلیمر به عنوان نگهدارنده ذرات سرامیکی عمل کرده و در کاربردهای خاص، علاوه بر افزایش استحکام، خواص کامپوزیت

واحدی درون آن مشاهده نمی‌شود. اندازه متوسط ذرات بین  $10\mu\text{m}$  -  $20\mu\text{m}$  بوده و ترکیب‌هایی نیز در آنها مشاهده می‌شود. بعد از ترکیب ذرات با زمینه، در بعضی قسمت‌ها تجمع نایکنواخت ذرات مشاهده می‌شود که سبب کاهش استحکام ماده می‌شود، شکل‌های (۱۳-ب) و (۱۳-ج).

در بعضی از قسمت‌های ماده نیز به علت عدم توزیع یکنواخت، مناطقی بدون ذره درون کامپوزیت مشاهده می‌شود. بررسی دقیقتر نحوه ترکیب ذرات با زمینه، نشان دهنده فصل مشترک ضعیف در کامپوزیت است. این موضوع به دلیل ترکیب خشک ذرات با رزین است که برای حل آن، در نمونه‌های بعدی، ذرات درون حلال رزین ترکیب شده و سپس با رزین مخلوط شدند.

افزودن ذرات به رزین باعث افزایش استحکام و سفتی زمینه می‌شود. اندازه و شکل ذرات در تقویت استحکام نمونه‌ها

می‌دهد که این رزین تا دمای  $350^{\circ}\text{C}$  درجه تحمل دمایی داشته و در بالاتر از این دما به شدت اکسید می‌شود. در مرحله بعدی برای مقاوم‌سازی این رزین، عمل کربونیزه کردن بر روی آن انجام شده است. چندین سیکل مختلف کربن‌دهی انتخاب شده و کاهش وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. رفتار اکسید شونده‌گی زمینه کربنی بررسی شده که نشان‌دهنده پایداری حرارتی تا دمای  $550^{\circ}\text{C}$  است. با افزودن ذرات میکرونی SiC به فنولیک، افزایش استحکام و کاهش تخلخل و جمع‌شدگی زمینه بررسی شده است.

ساخته شده را به خواص ذرات سرامیکی مورد استفاده، مانند ضریب اصطکاک و مقاومت به سایش، نزدیک می‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی رفتار مکانیکی، گرمایی و کربن‌دهی رزین فنولیک دمابالا پرداخته شده است. ابتدا با بررسی سیکلهای مختلف پلیمری شدن و اندازه‌گیری استحکام خمشی ماده حاصله، سیکل پخت مناسب انتخاب شده و مقاومت اکسیدی پلیمر فنولیک بررسی شده است. نتایج نشان

#### واژگان‌نامه

#### 1. shrinkage

#### مراجع

- Johnston, P. K., Doyle, E., and Orzel, R. A., "Phenolics: A Literature Review of Thermal Decomposition Products and Toxicity," *International Journal of Toxicology*, Vol. 7, No. 2, pp. 201-220, 1988.
- Mouritz, A. P., "Post-Fire Flexural Properties of Fiber-Reinforced Polyester, Epoxy and Phenolic Composites," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 37, No. 7, 2002.
- Dhakate, S. R., Bahl, P., and Sahare, P. D., "Oxidation Behavior of PAN Based Carbon Fiber Reinforced Phenolic Resin Matrix Composites," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, No. 21, 2000.
- Koa, T. H., Kuob, W., Tzengc, S., and Chang, Y., "The Microstructural Changes of Carbon Fiber Pores in Carbon-Carbon Composites During Pyrolysis," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1965-1969, 2003.
- Tzeng, S., and Chr, Y., "Evolution of Microstructure and Properties of Phenolic Resin-Based Carbon/Carbon Composites During Pyrolysis," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 73, pp. 162-169, 2002.
- Kawamura, K., and Jenkins, G. M., "Mechanical Properties of Glassy Carbon Fibers Derived from Phenolic Resin," *Journal of Materials Science*, Vol. 7, No. 10, 1972.
- Akkas, H. D., "Development of Si-O-C Based Ceramic Matrix Composites Produced via Pyrolysis of a Polysiloxane," *Zmir Institute of Technology*, 2004.
- He, X., Zhang, X., and Zhang, C., "Microstructural of a Carbon-Fiber-Reinforced Silicon-Carbide Composite produced by precursor pyrolysis and hot pressing," *Composite Science and Technology*, Vol. 61, pp. 117-123, 2001.
- Koa, T. H., Kuob, W., Tzengc, S., and Chang, Y., "The Microstructural Changes of Carbon Fiber Pores in Carbon-Carbon Composites During Pyrolysis," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1965-1969, 2003.
- Soraru, G. D., Zhang, Y., Ferrari, M., and Zampedri, L., "Novel Er-Doped SiC/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites: Synthesis Via Polymer Pyrolysis and Their Optical Characterization," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 277-281, 2005.
- Mcmanus, L. N., and Springer, G. S., "High Temperature Thermomechanical Behavior of Carbon-Phenolic and Carbon-Carbon Composites," *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, No. 2, pp. 206-229, 1992.
- Hong, U. S., Junga, S. L., Cho, K. H., Cho, M. H., Kim, S. J., and Jang, H., "Wear Mechanism of Multiphase Friction Materials with Different Phenolic Resin Matrices," *Wear*, Vol. 266, pp. 739-744, 2009.
- Yi, G., and Yan, F., "Mechanical and Tribological Properties of Phenolic Resin-Based Friction Composites Filled with Several Inorganic Fillers," *Wear*, Vol. 262, pp. 121-129, 2007.
- Kuo, H. H., Lin, J. C., and Ju, C. P., "Tribological Behavior of Fast-Carbonized PAN/Phenolic-Based Carbon/Carbon Composite and Method for Improving Same," *Wear*, Vol. 258, pp. 1555-1561, 2005.

15. Song, H. J., and Zhang, Z., "Study on the Tribological Behaviors of the Phenolic Composite Coating Filled with Modified Nano-TiO<sub>2</sub>," *Tribology International*, Vol. 41, pp. 396–403, 2008.
16. Su, F. H., Zhang, Z., and Liu, W. M., "Tribological and Mechanical Properties of Nomex Fabric Composites Filled with Polyfluoro 150 Wax and Nano-SiO<sub>2</sub>," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 102–110, 2007.
17. Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., and Du, H., "Recent Advances of Superhard Nanocomposite Coatings: a Review," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, pp. 113–119, 2003.
18. Tai, N. H., Yeh, M. K., and Peng, T. H., "Experimental Study and Theoretical Analysis on the Mechanical Properties of SWNTs/Phenolic Composites," *Composites: Part B*, Vol. 39, pp. 926–932, 2008.
19. Bahramian, A. R., Kokabi, M., Navid Famili, M. H., and Beheshty, M. H., "Ablation and Thermal Degradation Behavior of a Composite Based on Resol Type Phenolic Resin: Process Modeling and Experimental," *Polymer*, Vol. 47, pp. 3661-3673, 2006.
20. Mazumdar, S. K., *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, CRC Press LLC, 2000.