

ساخت و بررسی خواص نانوکامپوزیت کربن/فنولیک با استفاده از روش پیرولیز پلیمر و تقویت آن با نانوذرات اکسید فلزی

حمید رضا صالحی*، ستار سلامی، مرتضی عطاریان و امید اوژدل نیا
۱. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دماوند، شهرستان دماوند

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۰۸/۲۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۰۸/۲)

چکیده -

°C T700
°C / /
ZrO₂ TiO₂
ZrO₂ SEM TiO₂
واژگان کلیدی:

Fabrication and Characterization of Pyrolyzed Phenolic/Carbon Nanocomposite Reinforced by Metal Oxide Nanoparticles

H.R. Salehi, S. Salami, M. Atarian and O. Ozhdelnia

1. Islamic Azad University, Damavand Branch, Damavand, Iran

Abstract: Carbon fiber composite is one of the most important materials in aerospace engineering applications. For fabrication of this composite, optimum polymerization and carbonization cycles of phenolic resin were obtained [1]. Then,

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.r.salehi@gmail.com

carbon/phenolic composite was fabricated by mixing different weight percentages of T700 carbon fiber with phenolic resin, and the flexural strength of specimens was examined. The samples were pyrolyzed at 1100°C to form high temperature phenolic matrix. Because of high porosity of samples, the composite was impregnated to increase the density and reduce porosity. The maximum flexural strength of samples was obtained with 40 wt. % of fiber. With addition of TiO₂ and ZrO₂ nanoparticles to carbon/phenolic composite, thermal and mechanical improvement was measured. The samples were examined by ablation test and microstructures of composites were analyzed by SEM.

Keywords: Phenolic resin, Polymer pyrolysis, Metal oxide nanoparticles, Ablation test, Carbon/phenolic composite

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های کربن/کربن یکی از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در صنایع هوافضا، دفاعی، اتومبیل‌سازی، شیمیایی و غیره هستند. این کاربردهای متنوع و راهبردی به دلیل استحکام ویژه بالا و قابلیت تحمل دمای بالاست. این مواد به طور گسترده در نازل و دماغه فضاپیما، قطعات جت‌های جنگنده، دیسک ترمزهای ماشین‌های مسابقه، مواد عایق حرارتی، اجزای موتور پیشرفته توربینی و قطعات در معرض دمای بالا و محیط خورنده، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲ و ۳]. از کامپوزیت‌های کربن/کربن با هدایت گرمایی بالا می‌توان در راکتورهای هسته‌ای پیشرفته استفاده کرد [۴].

هر چند در دمای بالا و محیط خنثی (غیراکسنده) این کامپوزیت‌ها خواص خود را حفظ می‌کنند ولی در محیط اکسنده، با اکسیژن واکنش داده و خواص مکانیکی و گرمایی آن‌ها به شدت کاهش می‌یابد. این مواد بدون لایه محافظ گرمایی، قابلیت تحمل گرمایی از چند ساعت (دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) تا چند هزار ساعت (دمای زیر ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) را دارا هستند [۵].

برای بهبود مقاومت در برابر اکسید شدن، راهکارهای مختلفی پیشنهاد شده است. استفاده از پوشش محافظ اکسیدی، پوشش‌دهی الیاف و استفاده از فیلرهای فعال و نافعال در زمینه، از راهکارهای کاهش اکسید شدن این کامپوزیت‌هاست. از مواد مختلفی مانند SiC، Si₃N₄، TiB₂، ZrB₂ و HfB₂ برای پوشش‌دهی استفاده شده است ولی موضوع اصلی در انتخاب نوع پوشش، نزدیکی ضریب انبساط گرمایی پوشش و زمینه در محدوده‌ی دمایی مورد استفاده است [۶].

اگر چه با استفاده از پوشش محافظ می‌توان تا حدودی مقاومت گرمایی کامپوزیت‌ها را افزایش داد ولی مشکل اصلی در این مسئله، عدم تطابق گرمایی پوشش و زمینه است که در دمای بالا باعث ایجاد ترک در لایه پوشش شده و در نتیجه منجر به نفوذ اکسیژن در لایه زیرین و جدایش پوشش می‌شود. البته در تحقیقات اخیر با استفاده از پوشش‌های هدفمند (FGM) اثربخشی پوشش بهبود یافته است [۷].

کو و همکارانش [۸] به بررسی تخلخل ایجاد شده در الیاف کامپوزیت کربن/کربن تولید شده توسط رزین فنولیک و الیاف کربن PAN در دماهای مختلف ۱۰۰۰°C، ۱۸۰۰°C و ۲۴۰۰°C پرداختند. بررسی میکروساختار این مواد نشان می‌دهد که اکثر این خلل و فرج‌ها با اندازه‌های مختلف در فاصله‌ی دو میکرومتری سطح الیاف ایجاد شده‌اند. علت ایجاد این حفره‌ها این است که هنگام گرمادهی الیاف، بعضی از نواحی با وزن مولکولی کم، به گاز تبدیل شده و به دلیل عدم توانایی ساختار سطح الیاف در خروج گازها، نواحی کوچکی درون الیاف به‌وجود می‌آید.

زینگ و چر [۹] به بررسی ریزساختار و خواص نمونه‌های کامپوزیتی بر پایه رزین فنولیک، در فرایند کربنی شدن و پیرولیز کردن نمونه‌ها پرداختند. آن‌ها ریزساختار و خواص نمونه‌ها را تا دمای ۲۵۰۰°C مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از کاهش وزن، تخلخل و ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که ایجاد تخلخل زیاد در نمونه‌ها در دمای پایین‌تر از ۶۰۰°C به دلیل تجزیه رزین فنولیک است. در حالی که ترک در زمینه در دمای بالاتر از ۶۰۰°C به‌وجود می‌آید. تحلیل XRD زمینه کربنی شده نشان داد که کربن تولید شده در دمای بالاتر از ۶۰۰°C به‌صورت کربن شیشه‌ای است. کربن شیشه‌ای، ماده آمورف

است که از پیرولیز پلیمرها تولید شده و شکل ظاهری مانند شیشه با رنگ سیاه دارد.

کامورا و جنکینز [۱۰] خواص مکانیکی کربن شیشه‌ای به دست آمده از فرایند کربنی دهی رزین فنولیک را مورد مطالعه قرار دادند. آزمایش‌های استاتیکی و سختی روی نمونه‌ها انجام شد و ریزساختار نمونه‌های کربنی شده، توسط تحلیل SEM مورد مطالعه قرار گرفت. این محققان با کمک آزمایش کشش، الیاف گرافیتی و کربنی ساخته شده از رزین فنولیک را بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که الیاف ساخته شده از این روش دارای تخلخل‌های زیادی در سطح و درون الیاف هستند. هر اندازه میزان این تخلخل‌ها بیشتر باشد، استحکام الیاف به شدت کاهش پیدا می‌کند.

کویل و دون [۱۱] در تحقیق خود به بررسی ریزساختار کامپوزیت کربن/کربن با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) پرداختند. آن‌ها به بررسی خواص الیاف در طول شعاع، فصل مشترک و ماتریس کامپوزیت پرداختند. نتایج تحقیق این دانشمندان نشان داد که فصل مشترک و خواص مکانیکی الیاف، نقش اساسی در خواص کامپوزیت حاصل دارد. از این رو استفاده از مواد شیمیایی خاص برای تقویت فصل مشترک، بسیار سودمند خواهد بود.

شوبین و همکارانش [۱۲] امکان استفاده از کامپوزیت کربن/کربن با چگالی پایین در کاربردهای عایق گرمایی دمابالا را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از کامپوزیت کربن/کربن ساخته شده از الیاف بریده کربن استفاده کردند و نشان دادند که در کاربردهای عایق گرمایی می‌توان از این نوع کامپوزیت‌ها که تنش زیادی روی آن‌ها وجود ندارد، استفاده کرد.

کوستیکوف و همکارانش [۱۳] به بررسی خواص اصطکاکی کامپوزیت‌های کربن/کربن پرداختند. آن‌ها در شرایط اصطکاکی با بار مشخص، این مواد را مورد آزمایش قرار داده و ساختار نمونه‌های سایشی را با میکروسکوپ الکترونی بررسی کردند. نتایج کار این محققان نشان داد که کامپوزیت‌های کربن/کربن به‌طور قابل

ملاحظه‌ای نرخ سایش پایینی داشته و می‌توان در بسیاری از کاربردهای سایشی از آن‌ها استفاده کرد.

داکاته و همکارانش [۱۴] اکسیداسیون کامپوزیت کربن/فنولیک را در دماهای مختلف بررسی کردند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان می‌دهد که این کامپوزیت در دمای 400°C شروع به اکسید شدن کرده و با شروع اکسایش، 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 [۱۵] به بررسی خواص سایشی و اصطکاکی کامپوزیت کربن/فنولیک، تولید شده به روش کربن دهی سریع، پرداخته‌اند. به علاوه، اثر سرعت کربنی شدن رزین فنولیک را در سه حالت سرعت کم ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، سرعت متوسط ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و سرعت بالا ($1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$) بررسی کردند.

باکس [۱۶] به بررسی مقاومت گرمایی کامپوزیت کربن/کربن پرداخت. او در این تحقیق اکسید شدن کامپوزیت کربن/کربن را مورد مطالعه قرار داد و محدودیت‌های ذاتی زمینه را با توجه به استفاده از پوشش محافظ بررسی کرد. او نشان داد که با کمک دمش لایه گاز خنثی در نزدیکی سطح کامپوزیت، می‌توان از نمونه‌ها محافظت کرد.

یوان و همکارانش [۱۷] با کمک روش رسوب شیمیایی بخار، دیسک ترمزهای کربن/کربن ساختند. دمای این فرایند بین 830°C تا 930°C بوده و از ترکیب گاز نیتروژن و پروپیلن استفاده شد. آن‌ها اثر پارامترهای فرایندی را بر روی نرخ رسوب دهی گاز، خواص فیزیکی-گرمایی و مکانیکی دیسک ترمز کربن/کربن مورد مطالعه قرار دادند.

لی و همکارانش [۱۸]، اثر افزودن نانولوله‌های کربنی در زمینه کامپوزیت کربن/کربن را بررسی کردند. آن‌ها در حین فرایند ساخت کامپوزیت کربن/کربن، این نانومواد را اضافه کرده و افزایش استحکام را گزارش کردند.

لیم و همکارانش [۱۹] به بررسی اثر پوشش نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی بر خواص سایشی کامپوزیت

کربن/کربن پرداختند. آن‌ها با نفوذ مخلوط فنولیک و نانولوله در سطح کامپوزیت، و پخت آن در اتمسفر نیتروژن، بهبود خواص سایشی نانوکامپوزیت را بررسی کردند. نتایج تحقیق نشان داد که نانولوله‌های کربنی، خواص سایشی کامپوزیت‌های کربن/کربن را بهبود بخشیده اما این بهبود خواص در مقدار بهینه ای از افزودنی اتفاق می‌افتد.

هاتا و همکارانش [۲۰] رفتار شکست کششی نمونه‌های ناچ‌دار کامپوزیت کربن/کربن چند لایه با چینش لایه‌های عمود بر هم را بررسی کردند. در کامپوزیت مورد بررسی، از چینش متقارن استفاده شد تا تغییر رفتار شکست بر حسب استحکام برشی به دست آید.

مکانیزم‌های تخریب و انواع حالت‌های خرابی کامپوزیت کربن/کربن توسط کاپ و همکارانش [۲۱] مورد تحلیل قرار گرفت. آن‌ها آزمایش خمش سه نقطه را برای این بررسی استفاده کردند و شروع تخریب و مکانیزم خرابی در یک کامپوزیت با الیاف بافته شده را به دقت بررسی کردند و اثر ابعاد را در مکانیزم تخریب مشخص کردند.

براسل و همکارانش [۲۲] استحکام کششی عرضی کامپوزیت کربن/کربن ساخته شده از روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار را با تغییر تخلخل در کامپوزیت بررسی کردند. تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزایش تخلخل، استحکام عرضی شدیداً کاهش یافته اما توزیع اندازه، جهت و هندسه خلل‌و فرج‌ها نیز در استحکام موثر است.

تانگ و همکارانش [۲۳] رفتار اکسید شدن و سوزشی کامپوزیت کربن/کربن و اثر افزودن ذرات ZrB_2 به آن را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، اثر افزودنی‌های دمابالا، شار گرمایی و زمان سوزش در شعله اکسی استیلن، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تحقیق آن‌ها نشان می‌دهد که ذرات دی‌برید زیرکونیوم طی فرایند سوزش با اکسیژن واکنش داده و اکسید بور به همراه اکسید زیرکونیوم در فرایند، تشکیل می‌شود. با انجام این واکنش، علاوه بر تأخیر در نفوذ شعله در لایه‌های زیرین، با ذوب شدن اکسید زیرکونیوم و نفوذ آن در خلل و فرج‌های ماده، لایه محافظتی روی سطح درگیر تشکیل می‌شود.

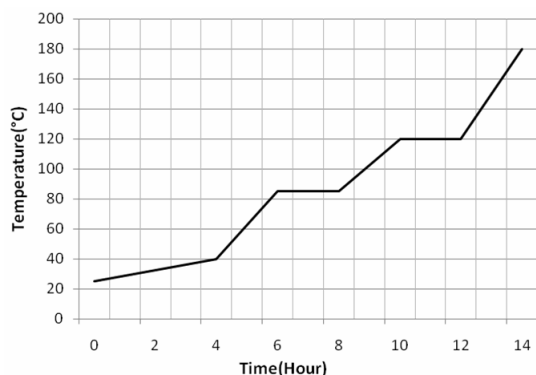
عطاریان و صالحی [۲۴]، خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده از رزین فنولیک و چند افزودنی نانو را مورد مطالعه قرار دادند. این افزودنی‌ها شامل نانو اکسید تیتانیوم، نانو اکسید زیرکونیوم، نانو کاربید سیلیکون و نانو کاربید تیتانیوم بود. نمونه‌ها توسط روش قالب‌گیری تحت فشار ساخته شده و استحکام خمشی و مقاومت در برابر سایش نمونه‌ها مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که این افزودنی‌ها، تاثیر مثبتی در بهبود خواص مختلف مکانیکی، گرمایی و سایشی پلیمر فنولیک دارد.

نادری و همکارانش [۲۵] در تحقیق خود به بررسی ترکیب و نوع رزین فنولیک در خواص مکانیکی و ساختار نانوکامپوزیت‌های تشکیل شده از آن‌ها پرداختند. آن‌ها نشان دادند که نوع رزین و افزودنی‌های متفاوت، ریزساختار و خواص کامپوزیت نهایی را به‌طور چشمگیری بهبود می‌دهد.

بهرامیان و همکارانش [۲۶] به بررسی تجزیه گرمایی رزین فنولیک پایه رزول تقویت شده با سیلیکای لایه‌ای، پرداختند. در این تحقیق، اثر درصد افزودنی در خواص حرارتی و مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و تجزیه گرمایی نمونه‌های کامپوزیتی حاصل، مورد مطالعه قرار گرفت.

کرمی و همکارانش [۲۷] اثر پخت رزین فنولیک در دمای اتاق و کامپوزیت‌های تقویت شده با سیلیکا را بررسی کردند. خواص مختلف پلیمر فنولیک و کامپوزیت حاصل از آن، در حالت پخت در دمای اتاق، در زمان‌های متفاوت بررسی شد. جعفری و همکارانش [۲۸] اثر عملیات حرارتی بعد از پخت را در رفتار سایشی کامپوزیت‌های فنولیک بررسی کردند. با توجه به استفاده گسترده از کامپوزیت‌های پایه فنولیک در ساخت لنت ترمز و صفحات کلاچ، عملیات پخت برای بهینه سازی خواص مورد بررسی قرار گرفت.

در این تحقیق با توجه به اهمیت دست‌یابی به دانش ساخت کامپوزیت‌های دمابالای کربن/فنولیک، ابتدا با کمک روش پیرولیز رزین فنولیک دمابالا، (با توجه به امکانات موجود در کشور قابل انجام است) کامپوزیت‌های کربن/فنولیک با خواص



شکل ۱ - سیکل پخت بهینه پلیمریزاسیون [۱]

جدول ۱ - خواص نمونه فنولیک بهینه پخت شده [۱].

Phenolic sample properties		
Flexural Strength	Flexural modulus	Density
۷۴/۷۲MPa	۶-۷ GPa	۱/۲۹ g/cm ³

جدول ۲ - مشخصات نانوذرات مورد استفاده در تحقیق.

Nano particle	particle size	Purity (%)	Specific surface area (m ² /gr)	Supplier
TiO ₂	۲۰nm	> ۹۹/۵	۱۲۰	Nabond Nanotechnology
ZrO ₂	۲۰nm	> ۹۹/۹	۲۵	Nabond Nanotechnology

استفاده قرار گیرند. از این رو در این تحقیق از یک رزین خاص [۱]. با چهار جزء نووالاک، هگزامین، فرفورال و فرفوریل الکل، استفاده شده است. با ترکیب این چهار جزء با درصدهای خاص و با ترتیب مشخص، رزین فنولیک دمابالا به دست می‌آید.

این رزین برای جامدسازی، نیازمند یک سیکل پخت مشخص بوده که قوی‌ترین زنجیره‌های پلیمری و خواص مکانیکی را در ماده ایجاد کند. این سیکل پخت بهینه از نتایج مرجع [۱] استخراج شده است که در شکل (۱) نشان داده شده است. مشخصات کلی فنولیک حاصل از پخت رزین در جدول (۱) نشان داده شده است.

۲-۲- نانو ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم

نانوذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم ساخت شرکت Nabond Technology چین با اندازه ۲۰ نانومتر و به ترتیب سطح ویژه ۱۲۰ m²/gr و ۲۵ m²/gr، برای ساخت زمینه نانوکامپوزیت کربن/فنولیک، مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصات این نانوذرات در جدول (۲) مشخص شده است.

۲-۳- الیاف کربن

الیاف مورد استفاده در این تحقیق، ساخت شرکت TohoTenax ژاپن می‌باشد. الیاف کربن به صورت دوکی تهیه شده و برای ترکیب با رزین فنولیک، به صورت ریزشده مورد استفاده قرار گرفته که در اندازه‌های کمتر از ۱cm برش خورده است. قطر الیاف مورد استفاده در حدود ۱۰ تا ۱۵ میکرومتر بوده است. مشخصات الیاف در جدول (۳) نشان داده شده است.

۳- تهیه کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌ها

۳-۱- تهیه کامپوزیت کربن/فنولیک

برای ساخت کامپوزیت، ابتدا رزین فنولیک دمابالا تهیه شده و سپس الیاف ریزشده با آن ترکیب شده است. با توجه به ویسکوزیته بالای رزین فنولیک، برای ترکیب آسان تر الیاف با

مناسب ساخته شده و در مرحله بعد با توجه به ضعف ذاتی این دسته از مواد در برابر محیط‌های اکسیدی، با کمک نانوذرات TiO₂ و ZrO₂ خواص مکانیکی و گرمایی آن‌ها، تقویت شده است. افزودن نانوذرات اکسید فلزی در زمینه کامپوزیت کربن/فنولیک و بررسی اثرات این نانوذرات در خواص گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل، از نوآوری‌های این تحقیق بوده که روش نوینی برای تقویت کامپوزیت‌های کربن/فنولیک در برابر اکسیداسیون است.

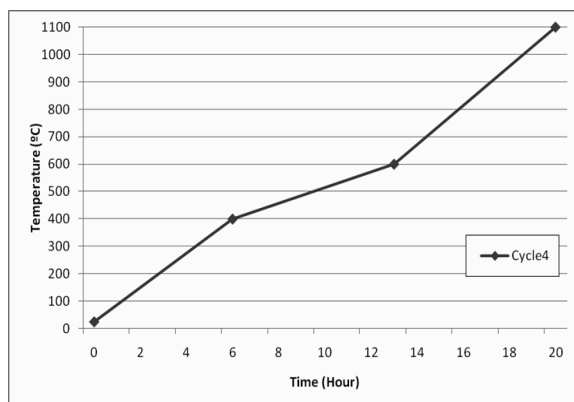
۲- مواد اولیه

۲-۱- رزین فنولیک

اغلب رزین‌های فنولیک تجاری موجود در بازار به علت درصد جامد کم، نمی‌توانند در ساخت زمینه‌ی کربنی مورد

جدول ۳ - مشخصات الیاف کربن مورد استفاده

Carbon Fiber properties				
Fiber Grade	Manufacturer	Tensile Strength	Tensile modulus	Density
HTS40	Toho Tenax	۴۲ GPa	۲۳۷MPa	۱/۷۹ g/cm ³



شکل ۲ - سیکل کربن دهی بهینه رزین فنولیک [۱]

۲-۳- انجام پیرولیز رزین و ساخت نمونه دمای بالای کربن/فنولیک

برای تبدیل زمینه کربنی به فنولیک، انجام عملیات پیرولیز بر روی نمونه‌های کامپوزیتی ضروری است. سیکل کربن دهی مناسب برای این منظور از نتایج مرجع [۱] به دست آمده که در آن بعد از حرارت دهی زمینه فنولیک مطابق سیکل شکل (۲)، هیدروژن درون ساختارهای زمینه فنولیک، به صورت بخار آب خارج شده و کربن شیشه‌ای به دست می‌آید [۲۹]. برای جلوگیری از اکسیداسیون نمونه‌ها، در زمان پخت از اتمسفر خنثای نیتروژن در کوره استفاده شده است. در طی فرایند کربنی شدن، زمینه پلیمری، ساختار جدیدی می‌یابد و دچار جمع شدگی^۱ می‌شود. میزان این جمع شدگی در زمینه‌ی فنولیک در محدوده‌ی دمایی از ۴۰۰°C تا ۶۵۰°C به حداکثر خود می‌رسد. لذا سرعت حرارت دهی در این محدوده کندتر در نظر گرفته شده است. این جمع شدگی تا دمای ۱۱۰۰°C ادامه می‌یابد. نمونه‌ها بعد از رسیدن به دمای ۱۱۰۰°C در کوره باقی مانده و

از حلال الکل ایزوپروپانول ساخت شرکت مرک استفاده شده است. بدین ترتیب که ابتدا حدود ۲۰ درصد وزنی رزین با الکل رقیق شده و سپس الیاف به محلول رقیق شده، افزوده شده است. مخلوط با همزن مکانیکی با دور پایین حدود ۵۰۰ دور بر دقیقه (دور پایین همزن به دلیل ویسکوزیته بسیار بالای رزین است) هم زده شده است. پس از مخلوط سازی ترکیب فوق و رزین اصلی و هم زدن آن، ترکیب در یک قالب به اندازه ۱۲cm×۱۲cm با کمک پرس داغ تحت سیکل شکل (۱) حرارت دهی شده تا نمونه اولیه کامپوزیت کربن/فنولیک با ضخامت ۱cm به دست آید.

برای بررسی اثر درصد الیاف کربن در کامپوزیت، ۴ حالت مختلف ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درصد وزنی الیاف با توجه به پیشنهادات مراجع، مورد استفاده قرار گرفته است. درصد بهینه به فاکتورهای مختلفی چون نوع زمینه کامپوزیت، ویسکوزیته و کربن دهی آن و نوع الیاف، قطر و نحوه قرارگیری آن در زمینه و همین طور چسبندگی بین الیاف و زمینه بستگی دارد.

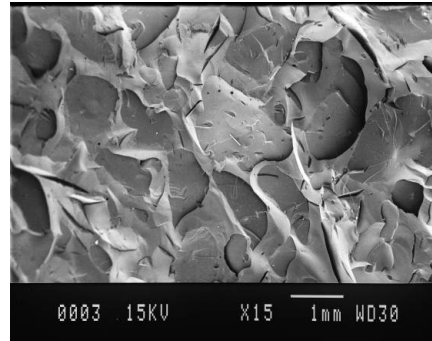
گرفته تا فشار ۱۰ MPa درون رزین ایجاد شود. هر چه درصد کربن باقی مانده از رزین بیشتر باشد، تخلخل زمینه کمتر و استحکام آن بیشتر خواهد بود و در نتیجه خواص کامپوزیت نهایی ساخته شده، بهبود خواهد یافت.

۳-۳ ساخت نانو کامپوزیت کربن/فنولیک

در این تحقیق برای تقویت کامپوزیت کربن/فنولیک از نانوذرات TiO_2 و ZrO_2 استفاده شده است. در ابتدا برای ساخت از کامپوزیت کربن/فنولیک با مقدار بهینه ۴۰ درصد استفاده شده و نانوذرات TiO_2 و ZrO_2 با سه درصد حجمی ۱٪، ۲٪ و ۵٪ به زمینه این کامپوزیت اضافه شد. در جدول (۲) مشخصات نانوذرات مورد استفاده نشان داده شده است. برای ترکیب نانوذرات و ساخت نانو کامپوزیت کربن/فنولیک، ابتدا نانوذرات با زمینه فنولیک ترکیب شده و سپس زمینه فنولیک حاوی نانوذرات، با الیاف کربن مخلوط شده است.

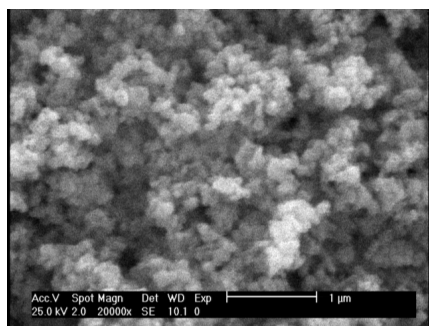
برای ترکیب یکنواخت نانوذرات و زمینه از همزن آلتراسونیک به مدت نیم ساعت استفاده شده زیرا در مورد رزین فنولیک با توجه به ویسکوزیته بالا، امکان استفاده از همزن در مراحل بعد از ساخت رزین وجود ندارد. از این رو ابتدا نانوذرات با دو جزء مایع رزین فنولیک یعنی فرفورال و فرفوریل الکل ترکیب شده و نانو سیال به دست آمده در مراحل بعد با اجزای جامد رزین ترکیب شده است. برای ترکیب اجزای جامد از همزن مکانیکی با دور حدود ۲ هزار دور بر دقیقه و مدت نیم ساعت استفاده شده است. در نتیجه رزین فنولیک با ترکیب یکنواخت نانوذرات به دست آمده است. این توزیع یکنواخت از بررسی ریزساختار نانو کامپوزیت نهایی، مشخص می شود.

در شکل های (۴) و (۵) عکس SEM که توسط دستگاه دانشگاه امیر کبیر تهیه شده و در شکل های (۶) و (۷) نیز عکس TEM نانوذرات TiO_2 و ZrO_2 است که توسط دستگاه دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی تصویربرداری شده است. فرایند کلی ساخت کامپوزیت های کربن/گرافیت حاوی نانوذرات در شکل (۸) نشان داده شده است.

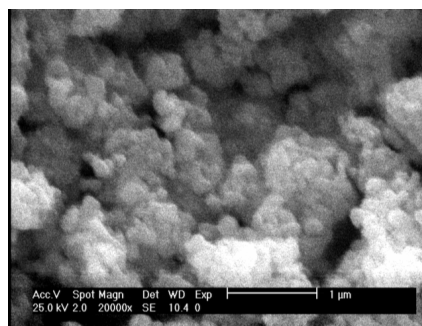


شکل ۳ - ریزساختار نمونه کربنی شده تا دمای ۱۱۰۰°C

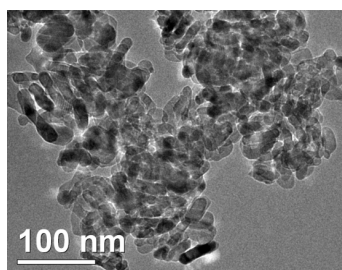
کوره با المنت های خاموش به صورت طبیعی در اثر دمای محیط سرد گردیده اند. شکل (۳) ریزساختار کربن پخت شده بعد از کربنی شدن را نشان می دهد. اندازه گیری چگالی نمونه فنولیک کربنی شده، افزایش چگالی نمونه را در این مرحله نشان می دهد. چگالی نمونه کربنی بدون تقویت کننده و ذرات در این مرحله 1.35 g/cm^3 بوده که این افزایش چگالی به دلیل کاهش حجم و جمع شدگی بیشتر نمونه در مقایسه با کاهش جرم نمونه بوده است. طی این فرایند حفره ها و ترک هایی در قطعه ایجاد می شود که با تلقیح مجدد رزین تحت فشار پر می شود. ویسکوزیته رزین مورد استفاده در انجام عملیات تزریق، کمتر از رزین اولیه است که این عمل با افزودن حلال ایزوپروپانل به رزین و ترکیب آن ها با یکدیگر صورت می گیرد. در مرحله بعد، رزین با فشار حدود ۳۰ MPa به درون آن تزریق می شود. برای انجام این فرایند، یک استوانه و پیستون استیل با قطر ۲۰ سانتی متر استفاده شده که شامل دو ورودی و خروجی برای ورود رزین و خروج هوا با کمک پمپ خلاء است. نحوه کار نیز بدین صورت بوده که ابتدا با شیر ورودی بسته و پیستون ثابت شده، هوای درون سیلندر با کمک پمپ خلاء، خارج شد. بعد از این مرحله، شیر خروجی بسته شده و شیر ورودی متصل به مخزن رزین باز شد. با توجه به خلاء ایجاد شده، رزین به درون سیلندر کشیده شده و بعد از پر شدن سیلندر، شیر ورودی بسته می شود. مجموعه شامل سیلندر و پیستون در مرحله بعد با کمک پرس مناسب تحت فشار قرار



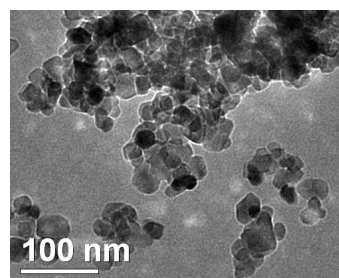
شکل ۵ - عکس SEM نمونه نانو اکسید تیتانیوم (TiO_2)



شکل ۴ - عکس SEM نمونه نانو اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)



شکل ۷ - عکس TEM نمونه نانو اکسید زیرکونیوم (TiO_2)



شکل ۶ - عکس TEM نمونه نانو اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)

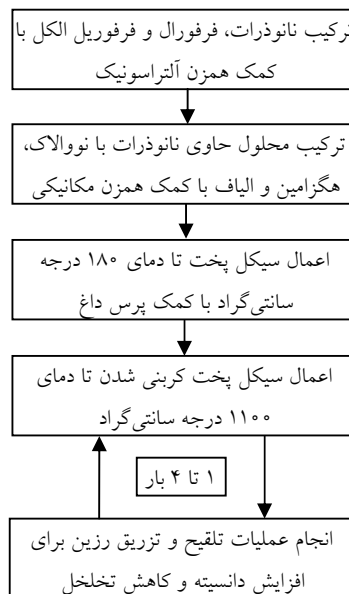
۳- آزمون‌ها و نحوه انجام آن‌ها

۳-۱- آزمایش استحکام خمشی نمونه‌ها

نمونه‌ها بعد از قالب‌گیری طبق استاندارد ASTM-DV90 به اندازه‌های $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ برش خورده و آزمایش استحکام خمشی ۳ نقطه با نرخ کرنش دستگاه 1 mm/min روی نمونه‌ها انجام گرفته است. آزمون برای هر نمونه، ۳ بار تکرار شد. البته نتایج نمونه‌هایی که استحکام بسیار پایین‌تر از حد انتظار را ارائه کردند، در نظر گرفته نشده و برای این نتایج آزمایش تکرار شده است. علت این استحکام پایین، کیفیت پایین برش نمونه یا وجود عیب در ساخت نمونه بوده است. دستگاه مورد استفاده در آزمایش، دستگاه یونیورسال STM-400 ساخت شرکت ستام بوده است.

۳-۳- آزمایش استحکام نمونه‌های نانوکامپوزیتی

رزین فنولیک شامل درصد‌های مختلف نانوذرات در مرحله بعد با ۴۰ درصد وزنی الیاف ترکیب شده و مخلوط به‌دست



شکل ۸ - فرایند کلی ساخت کامپوزیت دمای بالای کربن/فنولیک

که به مقایسه مواد مختلف در این آزمایش، می‌انجامد. محاسبه پارامتر سوزش با کمک رابطه‌ی زیر انجام می‌گیرد. در این رابطه، M_0 جرم قبل از انجام آزمون و M_1 جرم بعد از انجام آزمون است.

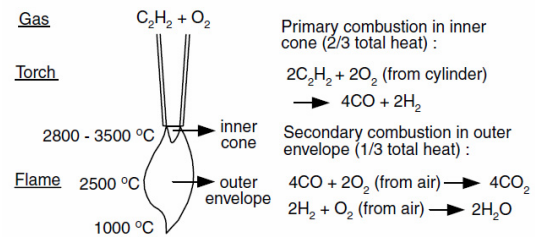
$$\text{Ablation Rate} = (M_0 - M_1) / M_0$$

بدیهی است که انتخاب دقیق شار و زمان آزمایش، موجب نتیجه‌گیری بهتر در زمینه مقایسه خواص سوزشی ماده می‌شود. برای بررسی مقاومت در برابر سوزش نمونه‌ها، از آزمایش اکسی استیلن با شار 850 MW/m^2 بر اساس استاندارد ASTM-E285 استفاده شده است. نمونه‌های آزمایشی، استوانه‌هایی با اندازه $25\text{mm} \times 10\text{mm}$ هستند که در فیکسچر دستگاه در برابر شعله قرار می‌گیرند. به منظور ایجاد شرایط سخت آزمایشی نمونه‌ها به مدت ۲۰ ثانیه در مقابل شعله قرار گرفتند. معادلات سوختن در شعله اکسی استیلن در شکل (۹) نشان داده شده است. دستگاه مورد استفاده در این قسمت، ساخت داخل بوده که از دو مخزن اکسیژن و استیلن با قابلیت تنظیم دبی، برخوردار است.

با روشن شدن دستگاه دمای نمونه‌ها به سرعت بالا می‌رود و رنگ آن‌ها از مشکی به سرخ و نهایتاً سفید میل می‌کند. دمای سطح نمونه‌ها را نیز با کمک پیرومتر گرمایی و به صورت دیجیتالی مشاهده و ثبت شده است. با اتمام آزمایش، نمونه‌ها وزن شده و از روی میزان کاهش وزن آن‌ها، نرخ سوزش محاسبه می‌شود. در پایان آزمون مشاهده می‌شود که نمونه‌ها هم کاهش قطر و هم کاهش ارتفاع داشته‌اند. شکل (۱۰) نمونه‌های استوانه‌های آزمایش شعله را قبل و بعد از آزمایش نشان می‌دهد. فیکسچر دستگاه مطابق شکل دارای سیستم خنک کن بوده تا در زمان آزمایش و تحت شعله دما بالا ذوب نشود.

۳-۵- تصویر برداری الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)

نمونه‌ی نانوذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم قبل از استفاده، برای اطمینان از اندازه نانومتری ذرات، توسط عکس



شکل ۹ - فرایند و معادلات سوختن شعله در آزمایش اکسی استیلن [۲۴]



شکل ۱۰ - نمونه‌های کامپوزیتی قبل و بعد از انجام آزمایش سوزش نمونه‌ها

آمده همانند قسمت قبل با کمک پرس داغ و سیکل شکل (۱) پخت شده است. نمونه‌های کامپوزیت کربن/فنولیک شامل نانوذرات TiO_2 و ZrO_2 بعد از پخت به اندازه‌های $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ برش خورده و آزمایش استحکام خمشی ۳ نقطه با نرخ کرنش 1 mm/min بر روی نمونه‌ها انجام گرفته است.

۳-۴- آزمایش سوزش نمونه‌ها

برای بررسی مقاومت گرمایی، نمونه‌های مختلف ساخته شده در فرایندهای قبلی از آزمایش سوزش استفاده شده است. آزمایش سوزش یکی از پرکاربردترین معیارهای بررسی مقاومت یک ماده در برابر شرایط دما بالا اکسیدی به همراه جریان گاز است. این آزمایش، شبیه‌سازی فرایند قرار گرفتن مواد در برابر شعله خروجی یک موتور جت یا دماغه شاتل است. مقدار جرم از بین رفته ماده در این آزمایش، معیاری است

جدول ۴ - نتایج آزمایش استحکام خمشی (MPa)

Specimens	Average	Test ۱	Test ۲	Test ۳
Pure resin	۷۴/۷۲	۷۹/۲۱	۷۴/۰۲	۷۰/۹۳
۳۰ Wt. % Fiber	۹۹/۵۴	۹۴/۵۸	۱۰۷/۱۳	۹۶/۹۱
۳۵ Wt. % Fiber	۱۰۵/۹۴	۱۱۵/۲۳	۱۰۴/۴۴	۹۸/۱۴
۴۰ Wt. % Fiber	۱۳۶/۲۸	۱۳۵/۴۹	۱۴۲/۱۳	۱۳۱/۲۳
۴۵ Wt. % Fiber	۱۱۲/۱۹	۱۲۰/۸۳	۱۱۳/۶۲	۱۰۲/۱۳

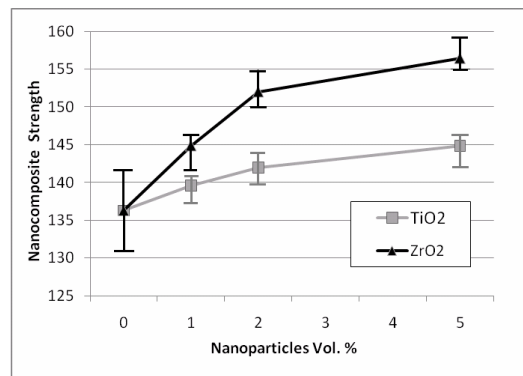
۴- نتایج و بحث

۴-۱- نتایج آزمایش استحکام خمشی نمونه‌ها

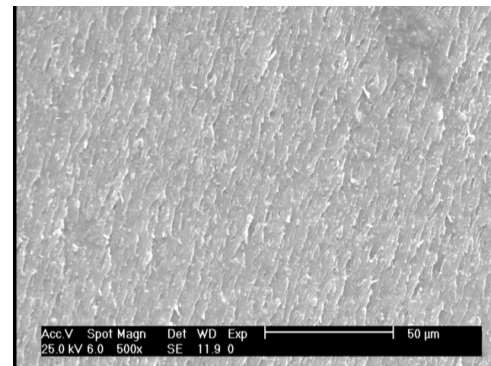
نتایج آزمایش استحکام خمشی نمونه‌ها جدول (۴) نشان می‌دهد که با افزودن الیاف به صورت خرد شده، استحکام افزایش یافته و این مقدار در حالت ۴۰ درصد وزنی الیاف به بیشینه خود می‌رسد. البته باید توجه داشت که در صورت استفاده از الیاف به صورت پارچه یا بافته شده سه بعدی به جای خرد شده در ساخت کامپوزیت، امکان افزایش بیشتر استحکام وجود دارد.

در مورد علت افزایش استحکام در کامپوزیت تا ۴۰ درصد و بعد کاهش آن باید گفت که علت افزایش استحکام تا ۴۰ درصد به دلیل وجود الیاف استحکام بالایی کربنی در زمینه غیرمستحکم است که باعث افزایش استحکام ماده کامپوزیتی می‌گردد اما علت کاهش استحکام را نیز می‌توان به پیچیدگی الیاف در یکدیگر به دلیل درصد بالا و ایجاد مناطق حفره‌ای در زمینه نسبت داد که باعث کاهش استحکام کلی کامپوزیت حاصل می‌شود. این موضوع در صورت استفاده از الیاف منظم و بافته شده دوبعدی یا سه بعدی کاهش می‌یابد که البته در این تحقیق به دلیل محدودیت امکانات، امکانپذیر نبود. نتایج آزمایش برای نانوکامپوزیتهای حاوی TiO_2 و ZrO_2 به صورت جداگانه در شکل (۱۱) داده شده است. نمودار استحکام نانوکامپوزیت‌ها در شکل (۱۱) نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات به کامپوزیت کربن/فنولیک، استحکام خمشی افزایش می‌یابد و هر چه درصد حجمی نانوذرات بیشتر باشد، افزایش استحکام بیشتر خواهد بود.

با افزودن ۱، ۲ و ۵ درصد حجمی نانوذرات TiO_2 و ZrO_2 به کامپوزیت با ۴۰ درصد وزنی الیاف، استحکام کامپوزیت نهایی به ترتیب به اندازه ۲/۵، ۴، و ۶/۵ درصد برای TiO_2 و ۶/۵، ۱۲ و ۱۵ درصد برای ZrO_2 افزایش می‌یابد و نانوذرات ZrO_2 اثر بیشتری در بهبود استحکام نسبت به نانوذرات TiO_2 دارند. شکل‌های (۱۲) و (۱۳) توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه فنولیک و وجود نانوذرات را در زمینه نشان می‌دهند.

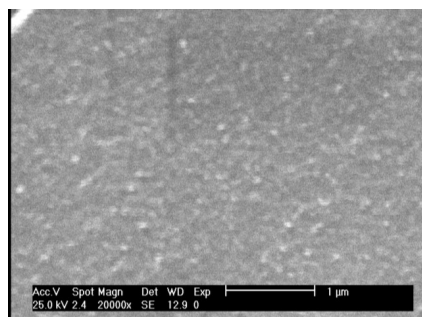


شکل ۱۱- مقایسه افزایش استحکام کامپوزیت کربن/فنولیک در اثر افزودن نانوذرات TiO_2 و ZrO_2

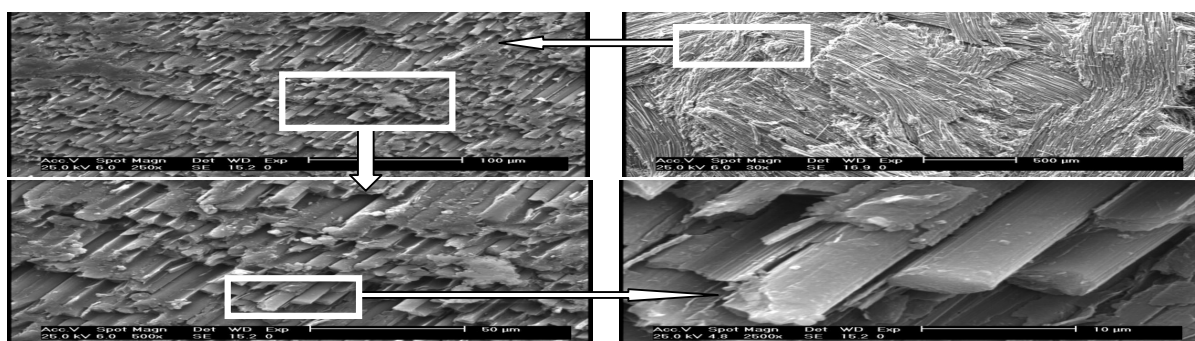


شکل ۱۲- ریزساختار رزین فنولیک حاوی نانوذرات TiO_2 که نشان‌دهنده پخش یکنواخت نانوذرات می‌باشد.

برداری TEM و SEM مورد بررسی قرار گرفت. برای تصویر برداری TEM، دستگاه دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی استفاده شد و برای تصویربرداری SEM دستگاه SERON مدل AIS-2100 دانشگاه امیر کبیر مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱۳- ریزساختار رزین فنولیک حاوی نانوذرات ZrO_2 که نشان‌دهنده وجود نانوذرات با توزیع یکنواخت در زمینه



شکل ۱۴ - ریزساختار کامپوزیت کربن/کربن حاوی نانوذرات ZrO_2 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

۲-۴- بررسی ریزساختار کامپوزیت کربن/فنولیک

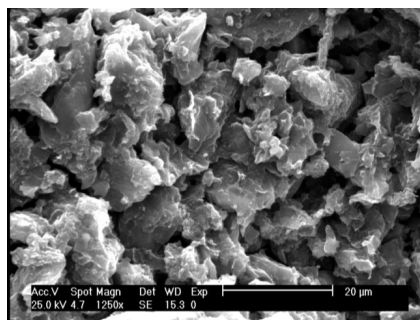
برای بررسی کیفیت ساخت نمونه‌های کربن/فنولیک ساخته شده، مطالعه ریزساختار آن‌ها مفید خواهد بود. از این رو با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ریزساختار نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های مختلف بررسی شده است. نتایج این بررسی در شکل (۱۴) نشان داده شده است. شکل ریزساختار نشان می‌دهد که الیاف با زمینه پیوند مناسبی برقرار کرده و تخلخل کامپوزیت نیز چندان زیاد نیست. با توجه به استفاده الیاف به صورت ریز شده، توزیع نایکنواخت دیده می‌شود و با توجه به نتایج آزمایش‌های خمشی می‌توان گفت که کامپوزیت کربن/فنولیک ساخته شده به صورت همسانگرد صفحه‌ای است. البته در ریزساختار نمونه‌ها ترک‌های کوچکی دیده می‌شود که با توجه به عملیات کربن‌دهی رزین عادی است.

در مورد نحوه‌ی تاثیر نانوذرات در زمینه‌های پلیمری تحقیقات مختلفی انجام گرفته که علت این پدیده به نوع نانوذرات و نوع پلیمر بستگی دارد. دلیل این پدیده را می‌توان به اثرات متقابل نانوذرات و زمینه پلیمری نسبت داد، به طوری که در فرایند پلیمری شدن رزین فنولیک، رشد و شکل‌گیری زنجیره‌های پلیمری از سطح نانوذرات و نوع اتصال پلیمر و ذره، خواص نهایی نانوکامپوزیت حاصل را افزایش و حتی کاهش می‌دهد.

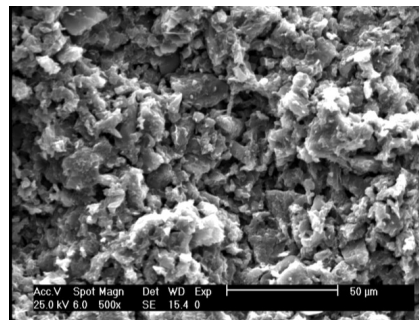
از طرفی نوع نانوذرات و خواص سطحی آن‌ها، با توجه به استحکام متفاوت ماده پایه نانوذرات و همین‌طور امکان اتصال‌های متفاوت نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری، تفاوت رفتار دو نانوذره ZrO_2 و TiO_2 را توجیه می‌کند. البته پیچیدگی تحلیل و اثرات متقابل نانوذرات و زمینه، نیازمند بررسی جداگانه‌ای است که در قالب این تحقیق نمی‌گنجد.

جدول ۵ - نتایج حاصل از آزمایش سوزش نمونه‌ها

Sample	Mass before test (g)	Mass after test (g)	Ablation Rate	Surface temperature(°F)
Pure Composite	۳/۶۱	۳/۳۴	۰/۰۷۴	۱۹۳۷
Pure Composite	۳/۶۳	۳/۳۷	۰/۰۷۱	۱۹۷۱
Pure Composite	۳/۶۷	۳/۴۱	۰/۰۶۹	۱۹۶۴
Nanocomposite(TiO ₂)	۳/۶۶	۳/۴۲	۰/۰۶۷	۲۰۷۵
Nanocomposite(TiO ₂)	۳/۶۸	۳/۴۳	۰/۰۶۸	۲۰۶۲
Nanocomposite(TiO ₂)	۳/۷۹	۳/۵۴	۰/۰۶۶	۲۰۴۸
Nanocomposite(ZrO ₂)	۴/۰۱	۳/۷۶	۰/۰۶۳	۲۰۱۴
Nanocomposite(ZrO ₂)	۴/۱۱	۳/۸۴	۰/۰۶۵	۲۰۳۵
Nanocomposite(ZrO ₂)	۴/۰۵	۳/۷۷	۰/۰۶۸	۲۰۲۴



شکل ۱۶ - ریزساختار ماتریس نانوکامپوزیت حاوی ZrO₂ قبل از آزمایش سوزش (1250X)



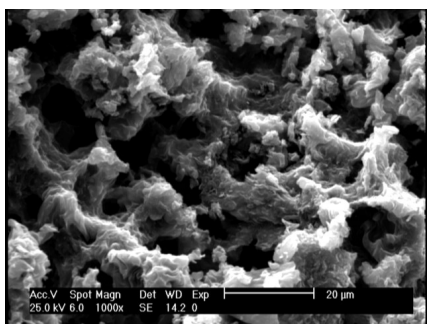
شکل ۱۵ - ریزساختار ماتریس نانوکامپوزیت حاوی ZrO₂ قبل از آزمایش سوزش (500X)

نتیجه مشابه در مورد بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها نیز صادق است. می‌توان بین استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر سوزش رابطه‌ای را برقرار دانست البته به شرطی که زمینه کامپوزیت یکسان در نظر گرفته شود.

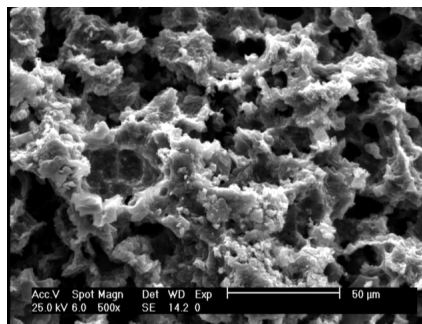
بهبود نرخ سوزشی از یک طرف مربوط به افزایش استحکام ماده بوده و از طرف دیگر با افزودن نانوذرات، این ذرات با درگیر شدن در فرایند سوزش، لایه محافظی را روی سطح درگیر با شعله تشکیل می‌دهند که باعث افزایش تحمل ماده در برابر شعله شده و از سوزش زمینه کربنی، جلوگیری می‌کند [۲۳].

۳-۴- نتایج آزمایش شعله نمونه‌ها

برای انجام آزمایش سوزش، کامپوزیت دما بالا کربن/گرافیت و نانوکامپوزیت کربن/گرافیت حاوی ۵ درصد حجمی نانوذرات TiO₂ و ZrO₂ سه بار تحت آزمایش سوزش قرار گرفتند. نتایج این آزمایش‌ها در جدول (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات به زمینه، ساختار زمینه مستحکم‌تر شده و به صورت پایدارتری در می‌آید. این بهبود خواص سوزشی در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات ZrO₂ بیشتر از نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات TiO₂ است.



شکل ۱۸ - ریزساختار ماتریس نانوکامپوزیت حاوی ZrO_2 بعد از آزمایش سوزش (1250X)



شکل ۱۷ - ریزساختار ماتریس نانوکامپوزیت حاوی ZrO_2 بعد از آزمایش سوزش (500X)

دمای $180^\circ C$ ، کربنی شدن تا دمای $1100^\circ C$ قرار گرفته تا نمونه‌های کامپوزیت دما بالای کربن/فنولیک تولید شوند. به منظور تعیین کامپوزیت کربن/فنولیک بهینه، کامپوزیت با درصدهای وزنی مختلف ساخته و مورد آزمایش قرار گرفته شده است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که نمونه ۴۰ درصد وزنی الیاف کربن دارای بیشترین استحکام خمشی بوده و از این رو برای ادامه آزمایش انتخاب شده است. در مرحله بعد با افزودن سه درصد حجمی مختلف نانوذرات TiO_2 و ZrO_2 به رزین فنولیک و ترکیب مخلوط حاصل با الیاف کربن و اعمال سیکل‌های لازم نمونه‌های نانوکامپوزیتی کربن/فنولیک به دست آمده است.

نتایج آزمایش خمش سه نقطه و سوزش نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات به زمینه کامپوزیت باعث بهبود استحکام خمشی و مقاومت در برابر سوزش ماده می‌شود. نانوذرات ZrO_2 اثر بهبود بیشتری در استحکام نمونه نانوکامپوزیت در مقایسه با نانوذرات TiO_2 ایجاد می‌کنند. بیشترین مقدار افزایش استحکام نانوکامپوزیت در ۵ درصد حجمی نانوذرات در هر دو نانوکامپوزیت TiO_2 و ZrO_2 مشاهده می‌شود.

علت بهبود مقاومت در برابر سوزش با افزودن نانوذرات، به افزایش استحکام کامپوزیت و درگیر شدن نانوذرات در فرایند سوزش مرتبط است. بررسی ریزساختار نمونه‌های

در شکل‌های (۱۵) و (۱۶) ریزساختار زمینه نانوکامپوزیت حاوی ZrO_2 قبل از آزمایش سوزش و در شکل‌های (۱۷) و (۱۸) ریزساختار بعد از آزمایش سوزش در دو بزرگنمایی 500X و 1250X نشان داده شده است. با توجه به ریزساختار قبل و بعد از آزمایش سوزش مشخص است که تخلخل بعد از آزمایش سوزش افزایش یافته که این افزایش تخلخل در اثر واکنش کامپوزیت با گازهای خورنده خروجی نازل و ترکیب کربن زمینه با اکسیژن و تشکیل گازهای مانند CO و CO_2 است. البته منظور از تخلخل، اندازه حفره‌های موجود در ماده است.

فهم دقیق فرایند سوزش و اثر نانوذرات، بسیار پیچیده بوده و به ذوب نانوذرات روی سطح سوزشی و واکنش آن‌ها با زمینه و گازهای داغ خروجی نازل مربوط می‌شود. با توجه به نتایج جدول (۵)، علت تفاوت دمای سطح نمونه‌ها در مقایسه با یکدیگر، به ریزساختار متفاوت نانوکامپوزیت‌ها، خواص متفاوت نانوکامپوزیت‌ها در جذب گرما و همچنین اثر متفاوت نانوذرات در برابر شعله مربوط است.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق برای آماده‌سازی نمونه‌های کامپوزیت کربن/فنولیک، ترکیب رزین چهار جزئی و با درصدهای وزنی مختلف از الیاف کربن، تحت عملیات حرارتی پلیمری شدن تا

باعث بهبود بیشتری در مقاومت در برابر سوزش نسبت به نانوذرات TiO_2 می شود.

نانوکامپوزیتی قبل و بعد از آزمایش سوزش نشان دهنده افزایش تخلخل ماده بعد از انجام آزمایش سوزش است. نانوذرات ZrO_2

واژه نامه

1. shirnkage

مراجع

1. صالحی، ح. م. و خلیلی، م. ر.، بررسی رفتار مکانیکی، گرمایی و کربوریزه شدن رزین فنولیک دمابالا، مجله مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰، شماره ۲، ۶۹-۸۱، ۱۳۹۰.
2. Fitzer E. The Future of Carbon-Carbon Composites, *Carbon*, Vol. 25, No. 2, pp. 163-90, 1987.
3. Buckley J.D., Carbon-Carbon, an Overview, *CERAMIC Bulletin*, Vol. 67, No. 2, pp. 364-8, 1988.
4. Manocha L. M., Warriar A., Manocha S. and Sathiyamoorthy D., Development of High Conductivity Carbon-Carbon Composite Materials for Advanced Nuclear Reactors, *Nineteenth Annual Conference of Indian Nuclear Society*, 2005.
5. Zmii V. I. , Ruden'kii S. G. , Kartsev N. F. and Bredikhin M. Yu. , Complex Temperature-Resistant Protective Coatings for Carbon-Carbon Materials, *Glass Physics and Chemistry* Vol. 35, No.1, pp. 47-51.
6. Wang, S., Adanur, S. and Jang, B. Z., Mechanical and Thermo-Mechanical Failure Mechanism Analysis of Fiber/Filler Reinforced Phenolic Matrix Composites, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 28, No. 3, pp. 215-231, 1997.
7. SATO M. and TADANO M., Application of C/C Composite with SiC/C FGM Anti-Oxidation Coating to RCS Combustion Chamber, *Rocket Propulsion Division/Kakuda Research Center*, 2001.
8. Ko T. H., Kuo W. S., Tzeng S. S., Ch Y. H., The Microstructural Changes of Carbon Fiber Pores in Carbon-Carbon Composites During Pyrolysis, *Composites Science and Technology*, , Vol. 63, pp. 1965-1969, 2003.
9. Tzeng S. S., Chr Y. G., Evolution of Microstructure and Properties of Phenolic Resin-Based Carbon/Carbon Composites During Pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 73, pp. 162-169, 2002.
10. 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.
11. Kowbel W. and Don J. , TEM Study of the Microstructure of Carbon-Carbon Composite, *Journal of Materials Science*, Vol. 24, pp. 133-138, 2004.
12. Shubin A. A. , Prokushin V. N. , Kleimenov V. V. and Maiorova G. M., Low-Density Carbon-Carbon Composite Materials for High-Temperature Thermal Insulation, *Fiber Chemistry*, Vol. 24, No. 6, pp. 500-502.
13. Kostikov V. I. , Eremeeva Zh. V. , Slyuta D. A. , Yaitskii D. L. , Application of Powder Materials and Functional Coatings Friction Properties of Carbon-Carbon Composites, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol. 50, No. 2, pp. 189-192.
14. 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.
15. Kuo H. H., Chern Lin J. H., 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.
16. BACOS M. P., Carbon-Carbon Composites: Oxidation Behavior and Coatings Protection, *Journal De Physique IV*, Vol. 3, November 1993
17. Yuan Y. , Zhang F. and Zhou W. , Preparation and Characteristics of C/C Composite Brake Disc by Multi-Cylindrical Chemical Vapor Deposition Processes, *Journal of Central South University of Technology*, Vol. 12, pp. 400-402, 2004.
18. Li X., Li K., Li H., Wei J., Microstructures and Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Reinforced with Carbon Nanofibers/Nanotubes Produced in situ, *Carbon*, Vol. 45, No. 8, pp. 1662-1668, 2007.
19. Lim D., An J., Lee H., Effect of Carbon Nanotube Addition on the Tribological Behavior of Carbon/Carbon composites, *Wear*, Vol. 252, pp. 512-517, 2002.
20. Hatta H. , Denk L., Shiota I., Watanabe T., Aly-Hassan M. S., Fracture Behavior of Carbon-Carbon Composites with Cross-Ply Lamination, *Journal of Composite Materials*, Vol. 38, pp. 1479-1494, 2003.
21. Copp P. D., Dendis J. C., Mall S. , Failure Analysis and Damage Initiation in Carbon-Carbon Composite Materials under Three-Point Bending, *Journal of Composite Materials*, Vol. 25, No. 5, pp. 593-608,

- 1991.
22. Brassell G. W., Horak J. A., Butler B. L., Effects of Porosity on Strength of Carbon-Carbon Composites, *Journal of Composite Materials* Vol. 9, No. 3, pp. 288-296, 1975.
 23. Tang S., Deng J., Wang S., Liu W., Ablation Behaviors of Ultra-High Temperature Ceramic Composites, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 465, pp. 1-7, 2007.
 24. Atarian M., Salehi H. R., Atarian M., Shokuhfar A., Effect of Oxide and Carbide Nanoparticles on Tribological Properties of Phenolic-Based Nanocomposites, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 21, No. 5, pp. 297-305, 2012.
 25. Naderi G., Beheshty M. H., and Baba Mohammadi M., Effect of Composition and Type of Phenolic Resin on Mechanical Properties and Morphology of Phenolic Nanocomposites, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 22, No.6, pp. 421-428, 2010.
 26. Bahramian A. R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Navid Famili M.H., Thermal Degradation Process of Resol Type Phenolic Matrix/Kaolinite Layered Silicate Nanocomposite, *Iran. Polym.* Vol. 16, pp. 375-387, 2007.
 27. Karami Ghahi M., Beheshty M.H., Esfandeh M., and Rezaoust A. M., Study of Room Temperature Curing of Phenolic Resin and its Silica Reinforced Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, Vol. 21, pp. 149-155, 2008.
 28. Jafari S.H., Fallahzadeh F., and Rona S.K., Effect of Post Curing on Frictional Behaviour of Non-Newtonian Phenolic Composites in Automobile Clutch Facing, *Iran. Polym. J.*, Vol. 18, pp. 143-148, 1999.
 29. Trick K. A. and Saliba T. E., Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composite, *Carbon*, Vol. 33, No. 11, pp. 1509-1515, 1995.