

سازوکار فداشوندگی سپرهای گرمایی نانوکامپوزیتی برپایه پلیمر گرماسخت و خاک رس

Ablation Mechanism of Nanocomposite Heat Shields Based on Thermoset Polymer and Clay

احمد رضا بهرامیان

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۰

بازگشت موفقیت‌آمیز دستگاه‌های پرنده هوافضایی به جو زمین بستگی زیادی به حفاظت گرمایی سازه آنها در برابر گرمایش آیرودینامیکی دارد. در شرایط شوک‌های گرمایی ناگهانی، استفاده از عایق‌های گرمایی غیرفعال، به‌ویژه کامپوزیت‌های فداشونده زغال‌گذار نسبت به سایر روش‌ها موثرتر و به‌صرفه‌تر است. مهم‌ترین محدودیت‌های این کامپوزیت‌ها، سرعت نسبتاً زیاد خوردگی ناشی از جریان گاز داغ و کم بودن مقاومت مکانیکی زغال تشکیل شده ناشی از فداشدن است. در این پژوهش، برای رفع این مشکلات از نانوفناوری استفاده شده است. نتایج آزمون‌های شعله اکسی استیلن نشان می‌دهد، در شرایط شار گرمایی و زمان یکسان، کارایی فداشدن عایق نانوکامپوزیتی، از راه کاهش دمای پشت عایق ۳۰ تا ۴۰ درصد افزایش می‌یابد. تشکیل لایه سرامیکی روی زغال ناشی از تجزیه گرمایی در نانوکامپوزیت‌های فداشونده در دمای بالا، افزون بر افزایش مقاومت مکانیکی زغال و کاهش خوردگی سطح، به‌عنوان سپر گرمایی ثانویه عمل کرده و از باقی‌مانده عایق زیرین محافظت می‌کند. این پدیده با اعمال شار گرمایی خارجی تابشی معادل $8 \times 10^4 \text{ Wm}^{-2}$ روی سطح نمونه در آزمون گرماسنج مخروطی تایید می‌شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال دوم، شماره ۳،
صفحه ۹-۴، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

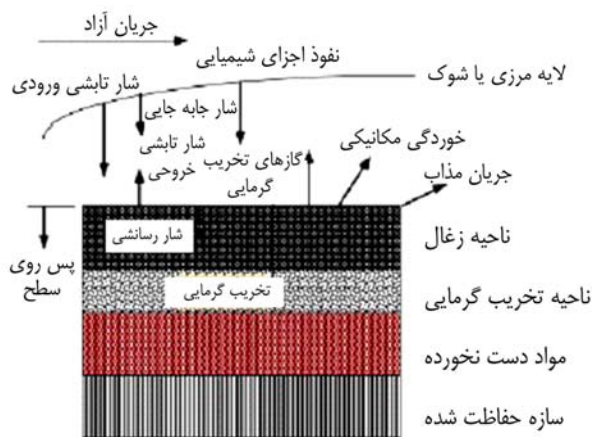
چکیده



احمد رضا بهرامیان

واژگان کلیدی

فداشوندگی گرمایی،
سپر گرمایی،
تجزیه گرمایی،
نانوکامپوزیت،
پلیمر گرماسخت



شکل ۱- فرایندهای حفاظت گرمایی عایق فداشونده [۴].

۸- امکان انجام واکنش‌های پیش‌بینی نشده.

هر یک از فرایندهای جذب انرژی یاد شده، دمای سطح عایق فداشونده را کنترل کرده، از انتقال شوک گرمایی به سازه عایق‌کاری شده جلوگیری می‌کند. در شکل ۱، نمایی از فرایندهای حفاظت گرمایی عایق فداشونده نشان داده شده است.

ظهور برخی محدودیت‌ها و مشکلات در عملکرد این کامپوزیت‌های فداشونده موجب گرایش پژوهشگران به سامانه‌های جدید حفاظت گرمایی شده است [۶،۷]. از جمله این محدودیت‌ها می‌توان به ضعیف بودن ساختار زغال ایجاد شده اشاره کرد [۶،۸]. بنابراین، زغال به‌راحتی دچار خوردگی مکانیکی می‌شود و پس‌روی سطح عایق سریع‌تر انجام می‌گیرد [۹،۱۰]. به عبارت دیگر با کاهش ضخامت عایق، زمان عملکرد عایق کاهش می‌یابد. اخیراً مشاهده شده است، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات‌های لایه‌ای به‌طور قابل توجهی در برابر شعله مقاومت نشان می‌دهند. از این رو، می‌توان آنها را به‌عنوان سپر گرمایی فداشونده به‌کاربرد [۶-۱]. نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت‌های متشکل از پرکننده‌های میکرونی یا بزرگتر، دارای پرکننده‌های با ابعاد حداقل در یک بعد کوچکتر از ۱۰۰nm هستند. این پرکننده‌های نانو موجب بروز خواص قابل توجهی در مقایسه با کامپوزیت می‌شوند [۸].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات لایه‌ای به عنوان عایق فداشونده زغال‌گذار معرفی شده و کارایی و حفاظت گرمایی آن بررسی می‌شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش از رزین فنولی، نوع رزول با کد Resitan IL800/2

مقدمه

فداشدن عایق گرمایی، روشی موثر و مطمئن با کاربرد گسترده در حفاظت از سازه‌های هوافضایی در برابر آثار مخرب گرمایش با دمای زیاد محسوب می‌شود [۱،۲]. در فرایند فداشدن، شار گرمایی خارجی با مجموعه‌ای از فرایندهای گرماگیر تلف شده و در نهایت موجب ازبین رفتن ماده می‌شود. مواد فداشونده دمای سطح را در محدوده مشخصی نگه می‌دارند و سرعت پس‌روی سطح عایق را افزایش می‌دهند. بنابراین، دمای فداشدن یا آغاز تجزیه گرمایی [۳] و چگالی از جمله مشخصه‌های مهم در انتخاب این مواد به‌شمار می‌روند [۳،۴].

فداشونده‌های زغال‌گذار بخشی از سپرهای گرمایی پرمصرف امروزی را تشکیل می‌دهند. در این مواد، زغال ناشی از تجزیه گرمایی فداشونده‌ها به عنوان لایه عایق عمل کرده و در خلال واکنش‌های فرایند از کاهش قابل توجه حجم عایق جلوگیری می‌کند [۱]. با گرم کردن فداشونده‌های زغال‌گذار، دمای سطح تا شروع تجزیه گرمایی افزایش می‌یابد و در نتیجه گازهای ناشی از تجزیه گرمایی آزاد می‌شوند و زغال کربنی بر سطح باقی می‌ماند [۱،۲]. درحقیقت حفاظت گرمایی از راه فداشدن، از ترکیب فرایندهای انتقال جرم و گرمای خودتنظیم تشکیل می‌شود که با ایجاد عایقی از ناحیه تجزیه گرمایی و زغال با رسانش گرمایی کم همراه است. ناحیه تجزیه گرمایی به تشکیل گازهای ناشی از واکنش‌های تجزیه منجر شده و در دماهای بالاتر به زغال تبدیل می‌شود. به‌علاوه، کاهش جرم عایق در ناحیه تجزیه گرمایی بیشینه، وجود ناحیه زغال و دمش گازهای خروجی موجب کنترل نفوذ گرما از سطح و افزایش دمای لایه‌های داخلی عایق می‌شود [۱،۴].

از نقطه نظر گرمایی-فیزیکی، فداشدن شامل فرایندهای انتقال جرم و انرژی است که منجر به کاهش حجم عایق در زمان مشخص می‌شود [۱،۵]. به‌طورکلی، گرمای ورودی از محیط با فرایندهای زیر جذب، ذخیره و پخش می‌شود:

- ۱- رسانش گرما به درون مواد و جذب آن در اثر ظرفیت گرمایی ویژه،
- ۲- تغییر فاز مواد شامل ذوب، تبخیر و تصعید،
- ۳- جذب گرما به‌وسیله گازهای دمیده شده به سطح،
- ۴- جابه‌جایی گرما در لایه مذاب،
- ۵- پس‌زدن لایه مرزی گرمایی با دمش گازهای ناشی از تجزیه گرمایی،
- ۶- تابش از سطح و توده عایق،
- ۷- واکنش‌های شیمیایی گرماگیر و

جدول ۱ - فرمول‌بندی نمونه‌های آزمون.

کد نمونه	جزء وزنی		
	رزین	الیاف	خاک رس
کامپوزیت	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۰۰
NMA1	۰/۴۷	۰/۵۰	۰/۰۳
NMA2	۰/۴۴	۰/۵۲	۰/۰۴
NMA3	۰/۴۲	۰/۵۲	۰/۰۶

ه- خشک کردن پارچه آغشته مرحله د به مدت ۶ ساعت در آون 50°C

و- پخت پیش‌آغشته مرحله ه در اتوکلاو 160°C به مدت ۱/۵ ساعت زیر فشار ۳ bar.

در شکل ۲، سازوکارهای تشکیل نانوکامپوزیت فنولی-خاک رس ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، محلول رزول در الکل اتیلیک به تعلیق خاک رس اصلاح شده در الکل اتیلیک اضافه می‌شود.

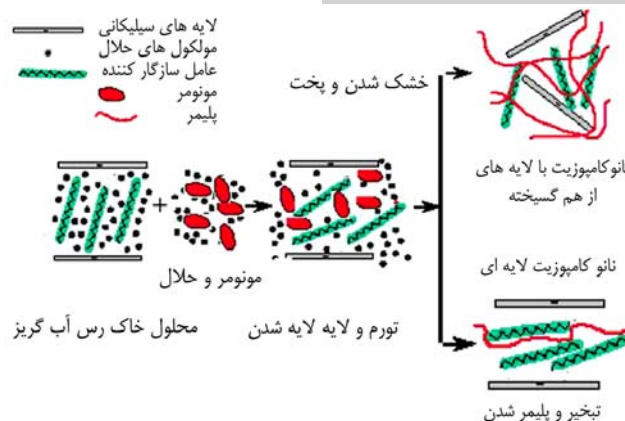
پس از نفوذ رزول در فواصل بین لایه‌ای بلور خاک رس، حلال سامانه حذف شده و رزین پخت می‌شود. با تشکیل زنجیرهای پلیمری، نانوکامپوزیت فنولی-خاک رس ساخته می‌شود. سازوکار ارائه شده در بالا، ترکیب دو روش متداول ساخت نانوکامپوزیت‌ها، یعنی روش محلول و پلیمر شدن درجاست. در شکل ۳، چرخه پخت نمونه‌های آزمایش در اتوکلاو ارائه شده است.

فرمول‌بندی نمونه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت در جدول ۱ درج شده است.

آزمون‌ها

برای مطالعه ساختار بلورهای لایه‌ای از آزمون XRD با استفاده از دستگاه Miniflex diffractometer دانشگاه تربیت مدرس در محدوده زاویه 0° تا 90° درجه و زمان اقامت $1^{\circ}/\text{min}$ استفاده شده است. به منظور بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ Can Scan FE دانشگاه تربیت مدرس تهیه شده است.

آزمون شعله اکسی استیلن برای ارزیابی رفتار گرمایی و کارایی فداشوندگی عایق‌های فداشونده بر اساس استاندارد ASTM E285-80 انجام شده است. با استفاده از این آزمون می‌توان گاز داغ با دمای 3400K و شار گرمایی 10000 kW/m^2 ایجاد کرد. در این آزمون در سه فاصله ۲، ۴، و ۶ mm از سطح نمونه به



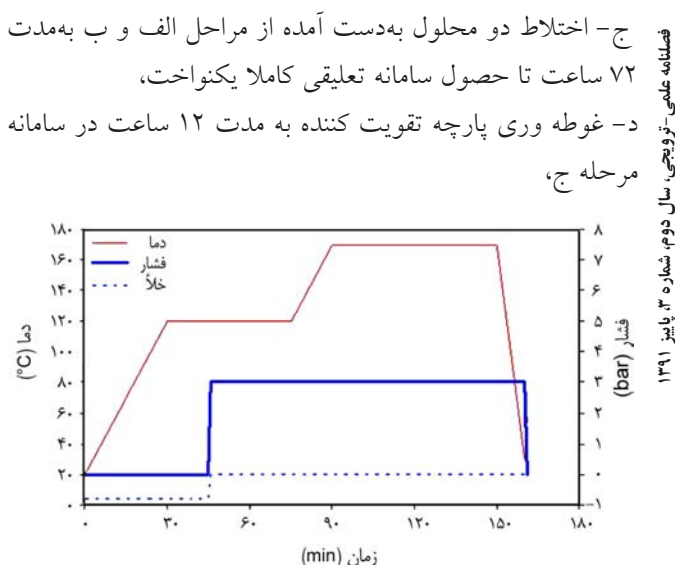
شکل ۲ - نمایی از روش تهیه نانوکامپوزیت فنولی-خاک رس.

ساخت شرکت رزیتان به‌عنوان زمینه پلیمری کامپوزیت استفاده شده است. پارچه تقویت کننده کامپوزیت نیز پارچه با بافت صفحه‌ای آزبست نوع AAA انتخاب شده است. مونت‌موریلونیت اصلاح شده Cloisite® 15 A که با ترکیب شیمیایی تالودی هیدروژن دار شده اصلاح سطحی شده، به عنوان نانوذرات در زمینه پلیمری استفاده شده است.

روش‌ها

تهیه نانو کامپوزیت رزول خاک رس

مراحل ساخت نانوکامپوزیت رزول خاک رس به شرح زیر است:
الف- تهیه محلول یکنواخت ۵۰ درصد از خاک رس اصلاح شده در الکل اتیلیک (۷۲ ساعت هم‌زدن)،
ب- اختلاط محلول رقیق (با گرانیروی حدود 600 Pa.s) از رزول در الکل،
ج- اختلاط دو محلول به‌دست آمده از مراحل الف و ب به‌مدت ۷۲ ساعت تا حصول سامانه تعلیقی کاملاً یکنواخت،
د- غوطه وری پارچه تقویت کننده به مدت ۱۲ ساعت در سامانه مرحله ج،



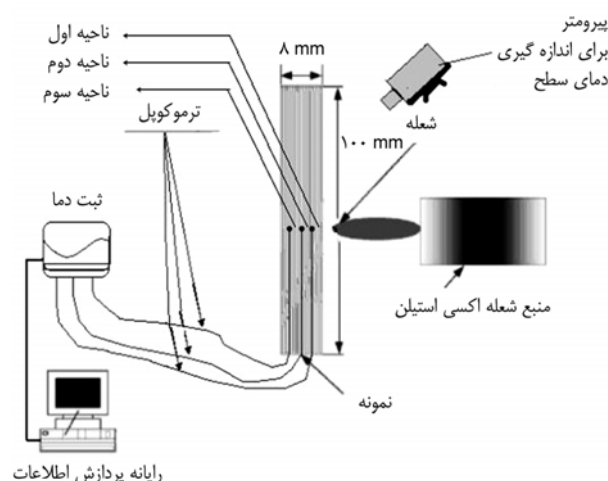
شکل ۳ - چرخه پخت نمونه‌ها در اتوکلاو.

مطالعه پیک‌های جذبی نانوکامپوزیت رزول و مونت‌موریلونیت (به نسبت ۱۴:۱۰۰) نشان می‌دهد، فواصل لایه‌های بلورهای لایه‌ای در این نانوکامپوزیت در زاویه 2θ معادل 0.615° به $143/52 \text{ \AA}$ می‌رسد. همچنین، برای بررسی نحوه توزیع ذرات خاک رس در رزین فنولی، از نانوکامپوزیت فنولی با ۱۰ phr مونت‌موریلونیت تصویر میکروسکوپ الکترونی با ردیابی اتم‌های Si به عنوان نشانه وجود مونت‌موریلونیت در سطح نانوکامپوزیت، تهیه شد (شکل ۵). همان‌طور که دیده می‌شود، توزیع نسبتاً یکنواختی از اتم یادشده در سطح نانوکامپوزیت وجود دارد.

به‌منظور مطالعه سازوکار فداشوندگی نانوکامپوزیت‌ها و بررسی اختلاف فرایند فداشدن سامانه‌های یادشده در شرایط یکسان، آزمون شعله اکسی‌استیلن روی نمونه‌های کامپوزیت آزبست فنولی و نانوکامپوزیت NMA3 انجام شد. در شکل ۶، نتایج این آزمون به شکل منحنی توزیع دما در سطح و ضخامت‌های ۲، ۴ و ۶ mm از سطح نمونه‌های کامپوزیت آزبست-فنولی و نانوکامپوزیت NMA3 آورده شده است. از بررسی این منحنی‌ها می‌توان به نتایج زیر دست یافت:

الف- دمای سطح نمونه کامپوزیت و نانوکامپوزیت به ترتیب برابر 1500°C و 2100°C است. این موضوع نشان دهنده اختلاف در جنس زغال تشکیل شده در دو سامانه مزبور است. واضح است که در شرایط شار گرمایی یکسان، بیشتر بودن دمای سطح به معنی افت شار گرمایی خالص و افزایش کارایی عایق‌کاری است.

ب- هر چه به عمق نمونه‌ها، یعنی نواحی که دچار تجزیه گرمایی نشده‌اند، نزدیکتر شویم، اختلاف دمای ثبت شده در کامپوزیت و نانوکامپوزیت کمتر است. این موضوع اثر ناحیه زغال



شکل ۴- نمایی از آزمون اندازه‌گیری دما در ضخامت عایق.

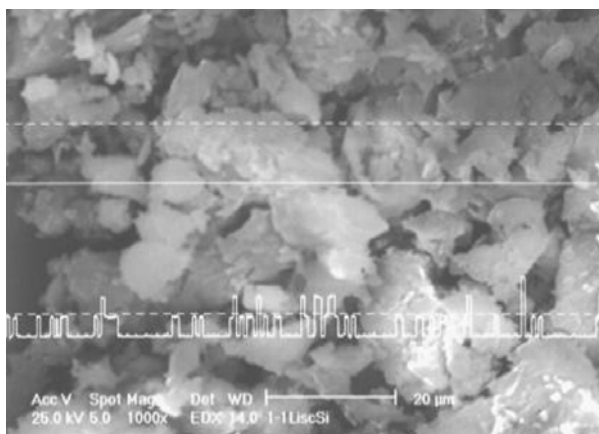
ضخامت ۸ mm ترموکوپل قرار داده شده است. در خلال آزمون، پرومتر دمای سطح نمونه‌های آزمون را ثبت می‌کند (شکل ۴). بنابراین، پس از انجام این آزمون، ۴ منحنی توزیع دما در سطح و فواصل ۲، ۴ و ۶ mm از سطح به دست می‌آید.

آزمون گرماسنج مخروطی بر اساس استاندارد ASTM E 1354 با استفاده از دستگاه گرماسنج مخروطی CONE 2 Atlas انجام شد.

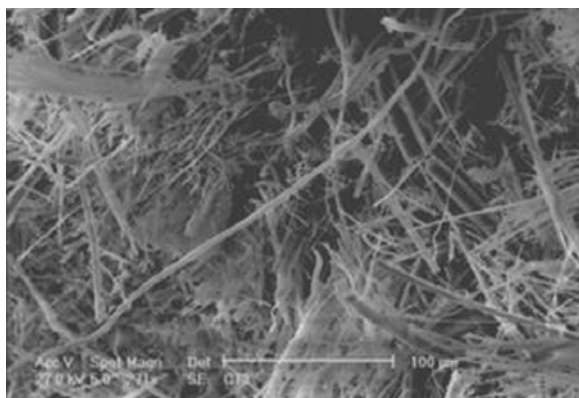
نتایج و بحث

نتایج آزمون XRD نشان می‌دهد، مونت‌موریلونیت استفاده شده دارای ساختار بلوری ($2\theta = 2.7^\circ$, $d = 31/5 \text{ \AA}$) است. بنابراین، مونت‌موریلونیت مزبور قابلیت ایجاد محلول امولسیون یکنواخت را در محیط حلال با رزین رزول دارد.

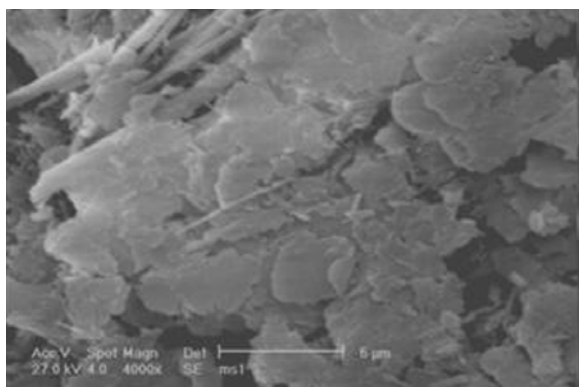
آزمون XRD روشی مناسب، کم‌هزینه و سریع برای ارزیابی و مطالعه ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکات‌های لایه‌ای است. البته برای تکمیل این ارزیابی می‌توان از آزمون TEM استفاده کرد. ولی از آنجا که در این پژوهش، نمونه‌های تهیه شده دارای الیاف آزبست و کاملاً کدر هستند، این آزمون نمی‌تواند تصاویر واضحی از توزیع لایه‌های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت به دست دهد. تحلیل نتایج آزمون XRD نشان می‌دهد، پیک مونت‌موریلونیت در زاویه 2θ معادل 2.7° در نانوکامپوزیت (NMA3) به زاویه $1/16^\circ$ متمایل می‌شود. فواصل لایه‌های بلورهای لایه‌ای از $31/5 \text{ \AA}$ در مونت‌موریلونیت اصلاح شده به $38/76 \text{ \AA}$ در نانوکامپوزیت NMA3 می‌رسد.



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نانوکامپوزیت فنولی-مونت‌موریلونیت. منحنی سفید رنگ نحوه توزیع اتم Si را روی خط ممتد سفید نشان می‌دهد.



(الف)



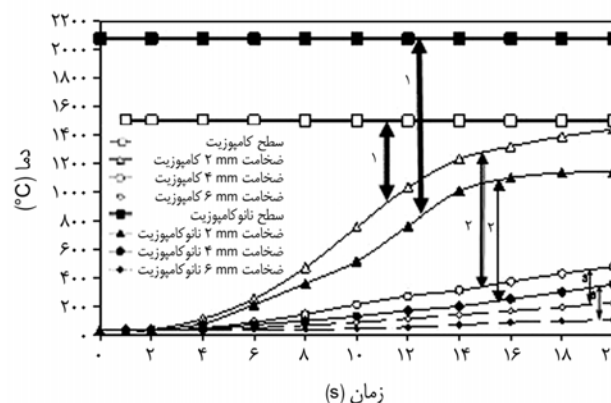
(ب)

شکل ۸ - تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح در معرض شار گرمایی: (الف) کامپوزیت و (ب) نانوکامپوزیت NMA3.

الکترونی گرفته شد.

در شکل های ۸ الف و ب، عکس های میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه های به ترتیب کامپوزیت و نانوکامپوزیت نشان داده شده است. از بررسی این تصاویر نتایج زیر قابل حصول است: الف- با مقایسه تصاویر نمونه های کامپوزیت و نانوکامپوزیت، لایه زغال سرامیکی روی سطح نمونه های نانوکامپوزیت به خوبی قابل تشخیص است. این در حالی است که نمونه کامپوزیت کاملاً تخریب شده و فقط الیاف درهم پیچیده بدون زمینه پلیمری باقی مانده است.

ب- به طور کلی می توان نتیجه گیری کرد، پس از شروع تجزیه گرمایی در نانوکامپوزیت ها، مقدار زمینه پلیمری روی سطح کاهش یافته، کسر حجمی نانوبلورهای لایه ای به طور موضعی افزایش می یابد. بنابراین، با افزایش کسر حجمی نانوبلورهای لایه ای و افزایش دما، عمل خودتفجوشی سیلیکات های لایه ای اتفاق می افتد و سپر گرمایی ثانویه ای روی عایق اولیه تشکیل می شود. این سپر از لحظه تشکیل باعث افزایش مقاومت گرمایی و در نهایت باعث افزایش کارایی فداشوندگی می شود. زیرا، دارای استحکام

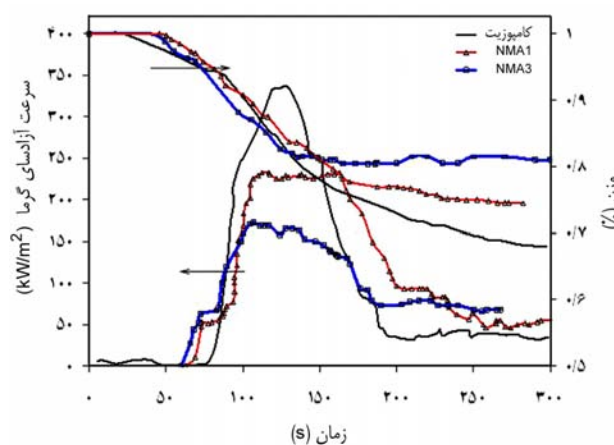


شکل ۶ - توزیع دما در سطح و ضخامت های ۲، ۴ و ۶ mm از سطح نمونه کامپوزیت و نانوکامپوزیت NMA3.

نانوکامپوزیت را بر کارایی فداشدن تأیید می کند.

با تحلیل هایی که در بخش های گذشته انجام شد، بهبود کارایی فداشدن نانوکامپوزیت های رزول- خاک رس- آزیست نسبت به کامپوزیت رزول- آزیست محرز شد. حال برای مطالعه دلایل افزایش کارایی فداشدن نانوکامپوزیت ها، آزمون گرماسنج مخروطی با شار گرمایی 80 kW/m^2 روی نمونه های کامپوزیت آزیست فنولی و نانوکامپوزیت های آن انجام گرفت. نتایج این آزمون در شکل ۷ آمده است.

همان طور که مشاهده می شود، از زمان حدود 100 s به بعد رفتار نانوکامپوزیت ها تغییر می کند، مقاومت اشتعال پذیری آنها افزایش و سرعت کاهش جرم آنها کاهش می یابد. به نظر می رسد، از زمان 100 s به بعد در ساختار نانوکامپوزیت ها تغییراتی ایجاد شده است. برای بررسی این موضوع، از نمونه های کامپوزیت و نانوکامپوزیت NMA3 پس از آزمون گرماسنج مخروطی عکس میکروسکوپ



شکل ۷- نتایج آزمون گرماسنج مخروطی با شار گرمایی 80 kW/m^2 [۶].

نسبت به کامپوزیتی ۳۰ تا ۴۰ درصد بیشتر است. افزایش کارایی فداشوندگی نانوکامپوزیت‌ها با تشکیل لایه سرامیکی روی سطح زغال طی فرایند فداشدن موجب می‌شود تا در آزمون گرماسنج مخروطی در شرایط شار گرمایی تابشی خارجی $8 \times 10^4 \text{ kW/m}^2$ نانوکامپوزیت‌های NMA1 و NMA3 به ترتیب ۳۳ و ۵۱ درصد سرعت آزادسازی گرما و نسبت به کامپوزیت آزبست- فنولی، به ترتیب ۱۹ و ۴۰ درصد کمتر کاهش جرم داشته باشند.

مراجع

1. Bahramian A.R., Kokabi M., Famili M.H.N., and Beheshty M.H., Ablation and Thermal Degradation Behaviour of a Composite Based on Resol Type Phenolic Resin; Process Modeling and Experimental, *Polymer*, **47**, 3661-3673, 2006.
2. Torre L., Kenny J.M., and Maffezzoli A.M., Degradation Behaviour of a Composite Material for Thermal Protection systems, Part II. Process Simulation, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3145-3149, 1998.
3. Staggs J.E.J., A Simple Model of Polymer Pyrolysis Including Transport of Volatiles, *Fire Safety J.*, **34**, 69-80, 2000.
4. Dimitrienkov Y.I. and Dimitrienkov I.D., Effect of Thermo-mechanical Erosion on Heterogeneous Combustion of Composite Materials in High-Speed Flows, *Combust. Flame*, **122**, 211-226, 2000.
5. Siddiqui A.O. and Balasubrahmanyam G., Design of Ablative Liners for High Heat and Erosive Conditions, *J. Reinforced Plast. Compos.*, **24**, 993-1007, 2005.
6. Bahramian A.R. and Kokabi M., Ablation Mechanism of Polymer Layered Silicate Nanocomposite Heat Shield, *J. Hazardous Mater.*, **166**, 445-454, 2009.
7. Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Famili M.H.N., High Temperature Ablation of Kaolinite Layered Silicate Nanocomposite, *J. Hazardous Mater.*, **150**, 136-145, 2008.
8. Wanga S., Hua Y., Zhongkaic Q., Wanga Z., Chenb Z., and Fana W., Preparation and Flammability Properties of Polyethylene/clay Nanocomposites by Melt Intercalation Method from Na⁺ Montmorillonite, *Mater. Lett.*, **57**, 2675-2678, 2003.
9. Su S. and Wilkie C.A., The Thermal Degradation of Nanocomposites that Contain an Oligomeric Ammonium cation on the Clay, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 347-362, 2004.
10. Koo J.H., Stretz H., Weispfenning J.T., Luo Z., and Wootan W., Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Processing, Microstructure, and Performance, 45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, *Structural Dynamics and Materials Conference*, Palm Springs, California, 19 - 22 April 2004.
11. Bahramian A.R., Kokabi M., Beheshty M.H., and Famili M.H.N., Thermal Degradation Process of Resole Type Phenolic Resin Kaolinite Layered Silicate Nanocomposite, *Iran. Polym. J.*, **16**, 375-387, 2007.
12. Costache M.C., Wang D., Heidecker M.J., Manias E., and Wilkie C.A., The Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites with Montmorillonite, Layered Double Hydroxides and Carbon Nanotubes, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 272-280, 2006.
13. Vaia R.A., Price G., Ruth P.N., Nguyen H.T., and Lichtenhan J., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites as High Performance Ablative Materials, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 67-92, 1999.

نتیجه‌گیری

در آزمون استاندارد شعله اکسی استیلن، در شرایط شار گرمایی و زمان آزمون یکسان، کارایی عایق‌های فداشونده نانوکامپوزیتی