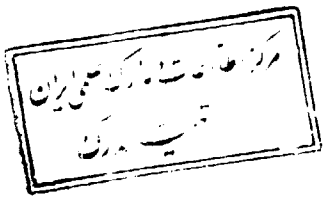
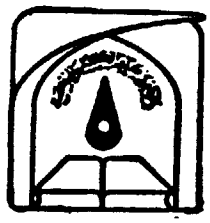
٢٨٤٦١

۱۳۸۰ /۳/ ۲۰





دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

مطالعه رفتار حرارتی وسینتیک تخریب کامپوزیت بازالت - فنلیک

نگارش :

رسول محسنی لاوی

012151

استاد راهنما :

دکتر مهرداد کوکبی

۳۵۶۴۱

استاد مشاور :

دکتر محمد حسین بهشتی

اسفند ماه ۱۳۷۹

دانشگاه تربیت مدرس

تاییدیه هیات داوران

آقای رسول محسنی لاوی پایان‌نامه ۶ واحدی خود را با عنوان مطالعه رفتار حرارتی و سینتیک تخریب کامپوزیت بازالت ـ فنلیک در تاریخ ۷۹/۱۲/۲۲ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان‌نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی با گرایش پلیمر پیشنهاد می‌کنند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	امضاء
۱ـ استاد راهنما :	آقای دکتر کوکبی	
۲ـ استاد مشاور :	آقای دکتر بهشتی	
۳ـ استادان ممتحن :	آقای دکتر حق‌طلب	
	خانم دکتر عاصم‌پور	
۴ـ مدیر گروه :	آقای دکتر زرین‌قلم	
(یا نمایندهٔ گروه تخصصی)		

بسمه تعالی

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادّهٔ ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

مادّهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد/رسالهٔ دکتری نگارنده در رشتهٔ مهندسی پلیمر است که در سال ۱۳۷۹ در دانشکدهٔ فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر مهردار کوکبی ، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر محمد حسین بهشتی و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ——— از آن دفاع شده است.»

مادّهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادّهٔ ۴ در صورت عدم رعایت مادّهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأدیه کند.

مادّهٔ ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادّهٔ ۴ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادّهٔ ۶ اینجانب رسول حسینی لاوی دانشجوی رشته مهندسی پلیمر مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: رسول حسینی لاوی

تاریخ و امضا:

۸۰/۱/۲۵

تقدیم به

همسر مهربانم که به من ساختن پرشکوه زندگی فردا را آموخته است.

و تقدیم به

پدر و مادر گرامیم که با گرمای دستهایشان و برق نگاهشان به من دوست داشتن آموخته اند.

تقدیر و تشکر

اینک که این پایان نامه به کمک و لطف خالق متعال به پایان رسیده است به تاسی از آیه شریفه :

من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق

لازم میدانم از:

- اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر مهرداد کوکبی و دکتر محمد حسین بهشتی که زحمت هدایت و راهنمایی اینجانب را به عهده داشتند ، صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم.
- همکار گرامی جناب آقای مهندس محمد ناصری بخاطر راهنماییهای ارزنده ای که ارائه نمودند ، امتنان فراوان نمایم.
- کلیه عزیزانی که در گروه صنایع شهید همت و پژوهشگاه پلیمر ایران در انجام این تحقیق اینجانب را یاری نمودند ، تشکر و قدردانی کنم.

رسول محسنی لاوی – اسفند ماه ۱۳۸۹

چکیده

کامپوزیت بازالت - فنلیک در صنایع مختلف ، به ویژه در سیستمهای محافظ حرارتی و فداشونده که در آنها خواص عالی حرارتی و فداشوندگی مورد نیاز است، کاربرد وسیعی دارد. به همین دلیل شناخت رفتار حرارتی و اسلوب فداشوندگی آن بسیار حائز اهمیت است.در این تحقیق رفتار حرارتی و سینتیک تخریب این کامپوزیت با استفاده از دستگاه تحلیل حرارتی گرماوزن سنجی مورد بررسی قرارگرفته است.

نتایج این آزمونها نشان می دهد الیاف بازالت هیچگونه کاهش وزنی نداشته ، حضور آنها در کامپوزیت باعث دو مرحله ای شدن تخریب رزین می شود.با توجه به داده های مربوط به پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب کامپوزیت یعنی انرژی فعال شدن(E)،درجه واکنش (n)و ضریب پیش نمایی (A) ، از بین شش مدل تخریب مواد،مدل ازاوا بهترین انطباق را با نتایج تجربی نشان می دهد.

با نگارش معادلات بقای جرم و انرژی حاکم بر فرایند فداشدن کامپوزیت، کلیه پارامترهای موثر در حل این دسته معادلات تعیین شده است.این پارامترها همان خواص ترمو فیزیکی کامپوزیت است که در این تحقیق با استفاده از آزمونهای حرارتی محاسبه شده است.روش معمول در حل این معادلات،حل عددی از نوع اختلاف محدود است.از آنجا که کامپوزیت بازالت - فنلیک فداشونده ای زغال گذار است،تعیین شرایط مرزی یا به عبارت دیگر نرخ پسروی سطح آن هنگام تخریب،که برای حل عددی معادلات اخیر مورد نیاز است،تنها با دستگاه قوس جت پلاسما امکان پذیر است.باتوجه به موجودنبودن این دستگاه در کشور،تعیین این شرایط ودرنتیجه حل عددی این معادلات میسر نشد.

کلید واژه : کامپوزیت بازالت - فنلیک،سینتیک تخریب،فرایند فداشدن،رفتار حرارتی

فهرست مطالب

عنوان — صفحه

فصل اوّل: نظری

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- تخریب حرارتی ۲

۱-۳- تحلیل حرارتی ۲

۱-۳-۱- تقسیم‌بندی روشهای تحلیل حرارتی ۳

۱-۳-۲- عوامل مؤثر بر نتایج تحلیل حرارتی ۴

۱-۴- نظریه سینتیک واکنشهای حالت جامد ۵

۱-۵- طبقه‌بندی مدلهای بیانکننده سرعت واکنش جامدات ۹

۱-۶- روشهای تحلیل داده‌های سینتیکی آزمایشهای دینامیک تحلیل حرارتی ۱۳

۱-۷- تخریب حرارتی مواد پلیمری ۲۶

۱-۷-۱- فرایند فداشدن ۲۶

۱-۷-۲- اسلوب تخریب پلیمرهای زغال‌شونده ۲۸

۱-۷-۳- اسلوب تخریب رزینهای فنلیک ۳۱

۱-۸- شبیه‌سازی فرایند فداشدن ۳۵

۱-۹- مدل ریاضی رفتار حرارتی مواد فداشونده ۳۷

۱-۱۰- نتایج گزارش شده در مورد پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب حرارتی کامپوزیتهای فنلیک ... ۴۲

فصل دوّم: تجربی

۲-۱- مقدمه ۵۴

۲-۲- معرفی مواد اولیه و اجزای کامپوزیت ۵۴

۲-۲-۱- رزین فنلیک ۵۴

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۲-۲- الیاف بازالت ۵۶

۲-۲-۳- پیش‌آغشته‌های بازالت - فنلیک ۵۶

۲-۳- روش تهیه نمونه‌ها ۵۸

۲-۴- آزمونهای انجام شده ۶۱

۲-۴-۱- تعیین درصد الیاف بازالت در کامپوزیت ۶۱

۲-۴-۲- آزمونهای حرارتی (TGA-DTA) ۶۱

۲-۵- دستگاههای استفاده شده ۶۲

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- مقدمه ۶۴

۳-۲- بررسی تخریب حرارتی رزین فنلیک ۶۴

۳-۲-۱- اثر نرخ حرارت‌دهی بر منحنیهای TGA رزین فنلیک ۶۷

۳-۲-۲- اثر محیط آزمایش بر تخریب حرارتی رزین فنلیک ۶۸

۳-۳- بررسی تخریب حرارتی الیاف بازالت ۶۹

۳-۴- بررسی تخریب حرارتی کامپوزیت بازالت - فنلیک ۷۰

۳-۴-۱- تعیین درصد الیاف بازالت در کامپوزیت ۷۰

۳-۴-۲- بررسی اثر الیاف و رزین در تخریب کامپوزیت ۷۱

۳-۴-۳- تعیین منحنی (آلفا-زمان) یا (آلفا-دما) ۷۳

۳-۴-۴- بررسی اثر نرخ حرارت‌دهی بر تخریب کامپوزیت ۷۴

۳-۴-۵- محاسبه گرمای تخریب ۷۷

۳-۴-۶- معرفی بهترین مدل تخریب حرارتی کامپوزیت بازالت - فنلیک ۸۰

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۳-۵- انتخاب بهترین مدل و تعیین پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب کامپوزیت..... ۸۹

۳-۶- مدل ریاضی رفتار حرارتی کامپوزیت فداشونده بازالت - فنلیک ۹۳

۳-۶-۱- تعیین K و C_p برای ماده دست‌نخورده و زغال ۹۵

فصل چهارم: نتیجه گیری

۴-۱- نتیجه گیری ۱۰۱

۴-۲- پیشنهادات برای تحقیقات آتی..... ۱۰۳

مراجع..... ۱۰۴

واژه‌نامه انگلیسی به فارسی ۱۰۸

واژه‌نامه فارسی به انگلیسی ۱۱۱

فصل اوّل

نظری

۱-۱- مقدمه

کامپوزیتهای فنلیک کاربردهای قابل‌توجهی در صنایع مختلف، به ویژه در سیستمهای محافظ حرارتی و فداشونده[1] دارند. این کامپوزیتها می‌توانند در اکثر کاربردهایی که خواص عالی حرارتی و فداشوندگی مورد نیاز است، استفاده شوند. شناخت رفتار حرارتی و سینتیک تخریب این مواد در محیطهای مختلف بسیار حائز اهمیت است. دستیابی به معادلات سینتیک تخریب این کامپوزیتها به منظور استفاده صحیح از آنها در طراحی و ساخت سپرهای حرارتی و پیشگویی رفتار حرارتی آنها در محدوده قابل‌توجهی از دما، از مسائل پژوهشی مورد علاقه است. در این تحقیق سینتیک تخریب کامپوزیت بازالت - فنلیک[2] به عنوان کامپوزیت جدیدی در سیستمهای محافظ حرارتی، مورد بررسی قرار گرفته است. در این کامپوزیت، رزین فنلیک به عنوان ماتریس و الیاف معدنی بازالت به عنوان تقویت‌کننده استفاده شده است.

استفاده از روشهای تحلیل حرارتی برای مطالعه بررسی رفتار حرارتی و سینتیک تخریب حرارتی بسیار معمول است. با استفاده از این روشها، پارامترهای سینتیکی واکنشهای انجام شده در طی فرآیند تخریب کامپوزیت قابل تعیین است. از بین این روشها، روش تحلیل گرما وزن‌سنجی[3](TGA) و روش تحلیل حرارتی دیفرانسیلی[4](DTA) برای مطالعه سینتیک واکنشهای تخریب حرارتی و انرژی حاصل از فرآیند بیشتر استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر از این روشها برای بررسی سینتیک تخریب حرارتی کامپوزیت بازالت - فنلیک استفاده شده است.

اساس روش گرما وزن‌سنجی، تغییر وزن نمونه با افزایش دما یا زمان است که با توجه به تغییرات وزنی، واکنش تخریب حرارتی نمونه مطالعه و بررسی می‌شود. پارامترهایی همچون نرخ حرارت‌دهی، اندازه نمونه، محیط آزمایش و نوع بوته بر واکنش تخریب نمونه و نتایج آزمایشهای تحلیل حرارتی، تأثیر زیادی دارد. اثر تعدادی از این پارامترها برنتایج تحلیل حرارتی کامپوزیت بررسی شده است. با توجه به اینکه گرمای تولید شده از فرآیند فدا شدن کامپوزیت، یا به عبارت دیگر گرمای حاصل از تخریب کامپوزیت، پارامتر مهمی در طراحی سیستم فداشونده است، این

1- Ablative

2- Basalt-Phenolic Composite

3- Thermogravimetric Analysis

4- Differential Thermal Analysis

پارامتر نیز با استفاده از آزمونهای حرارتی همزمان[1] محاسبه شده است. با استفاده از روشهای تحلیل حرارتی و مدلهای عمومی سینتیک تخریب حرارتی، پارامترهای سینتیکی واکنش تخریب کامپوزیت، مانند انرژی فعال شدن (E)، ضریب پیش‌نمایی (A) و درجه واکنش (n) محاسبه و نتایج آن با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شده است. از بین مدلهای عمومی سینتیک تخریب، مدلی که بیشترین تطبیق را با نتایج آزمایشگاهی دارد انتخاب و پارامترهای سینتیکی محاسبه شده براساس آن مدل به عنوان پارامترهای سینتیکی تخریب کامپوزیت درنظر گرفته شده است.

۱-۲- تخریب حرارتی

فرایند تخریب، پدیده‌ای است که در نهایت منجر به ساقط شدگی قطعه خواهد شد، لذا از آن اجتناب می‌شود. تخریب حرارتی[2] فرایندی است که در طی آن ساقط شدگی یک یا چند جزء از مواد اولیه به مولکولهای کوچکتر به وسیلهٔ حرارت دادن، رخ می‌دهد. خود این فرایند ممکن است شامل چندین واکنش شیمیایی باشد. در این فرایند در دماهای پایینتر، محصولات گازی و احتمالاً مقداری باقیمانده زغالی حاصل می‌شود. با افزایش دما زغال اولیه نیز تخریب شده به زغال و مواد فرّار ثانویّه تجزیه می‌شود[۱].

نتایج حاصل از تخریب حرارتی، به منظور تعیین پارامترهای فرایندی و شرایط کاری که در کاربردهای صنعتی باید از تخریب ماده جلوگیری شود، استفاده می‌شود. به عبارت دیگر توانایی در مقابل تخریب حرارتی دلیلی بر بازدهی خوب ماده است[۲].

روشهای تحلیل حرارتی به عنوان مهمترین روشها برای بررسی فرایند تخریب حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاریخچه توسعه روشهای تحلیل حرارتی اولین بار توسط مکنزی[3] مورد بررسی و مطالعه قرارگرفت. با توسعه و پیشرفت دستگاههای علمی در سالهای آغازین قرن بیستم، مبانی و مفاهیم اندازه‌گیری‌های حرارتی[4] بنیان نهاده شد.

1- Simultanous Thermal Analysis
2- Thermal Degradation
3- Machenzie
4- Thermal Measurments

طراحی ترازوی حرارتی توسط هُندا[1] باعث تمایل دیگران به سمت ساخت سیستمهای مدرن گرماوزن‌سنجی گردید. دقت، حساسیت و قابلیت تکرارپذیری داده‌ها، در دستگاههای جدید بسیار بالا و از طرف دیگر محدوده دمایی عملکرد آنها بسیار وسیع و به طور مناسب قابل کنترل است.

امروزه روشهای تحلیل حرارتی در محدوده وسیعی از تحقیقات علمی استفاده می‌شود. این روشها علاوه بر استفاده در شاخه‌های علم شیمی مانند پلیمرها، شیمی آلی و داروسازی، در زمینه‌های مختلفی همانند ساخت وسایل الکترونیکی، زمین‌شناسی، علم مواد و کنترل کیفیت کاربرد زیادی دارد و اغلب اطلاعاتی ارائه می‌دهند که دیگر روشهای تحلیلی قادر به ارائه آنها نیستند. آمیزهٔ پلیمری در اثر حرارت دادن آثار مشخص و معینی از خود نشان می‌دهد که به طبیعت، ترکیب و تاریخچه آن بستگی دارد. این مشاهدات حاوی اطلاعات مفید و ارزشمندی درباره خواص ماده و زمان کارکرد آن است[۳].

۱-۳- تحلیل حرارتی

تحلیل حرارتی به مجموعه‌ای از روشها گفته می‌شود که خواص و ویژگیهای فیزیکی نمونه را به طور پیوسته به عنوان تابعی از زمان یا درجه حرارت اندازه‌گیری می‌کنند، به طوری که تغییر دمای نمونه و اتمسفر محیط تحت کنترل است[۳].

دما پارامتری است که توانایی ماده را برای انتقال حرارت (شامل از دست دادن حرارت یا قبول حرارت از دیگر مواد) نشان می‌دهد. بنابراین برنامه‌ریزی روشهای تحلیل حرارتی ممکن است شامل حرارت دادن یا گرفتن با نرخ ثابت تغییرات دمایی[2] یا ثابت نگه داشتن درجه حرارت[3] یا تلفیقی از آنها باشد[۴].

1- Honda

2- Dynamic Methods

3- Isothermal Methods

۱-۳-۱- تقسیم‌بندی روشهای تحلیل حرارتی[۴]

روشهای تحلیل حرارتی به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

الف - روشهای استاتیک براساس تغییر وزن

الف -۱- تعیین تغییر وزن در فشار ثابت؛ در این روش تغییرات وزن نمونه به صورت تابعی از دما در فشار ثابت محصولات گازی ثبت می‌شود.

الف -۲- تعیین تغییر وزن در دمای ثابت؛ در این روش تغییرات وزن نمونه به صورت تابعی از زمان در دمای ثابت ثبت می‌شود.

ب - روشهای دینامیک براساس تغییر وزن

ب -۱- گرماوزن سنجی (TG): در این روش تغییر وزن نمونه به صورت تابعی از درجه حرارت یا زمان در محیطی که با نرخ کنترل شده گرم می‌شود، ثبت می‌گردد.

ب -۲- گرماوزن سنجی مشتقی (DTG): در این روش تغییرات مشتق اول منحنی گرماوزن‌سنجی (TG) نسبت به دما یا زمان ثبت می‌شود.

ج - روشهای بر پایه تغییر انرژی

ج -۱- تحلیل منحنیهای حرارت‌دهی: در این روش تغییرات دما برحسب زمان در محیطی که با نرخ کنترل شده گرم می‌شود، ثبت می‌شود.

ج -۲- تحلیل منحنیهای نرخ حرارت‌دهی: در این روش مشتق اول منحنی حرارت‌دهی نسبت به زمان (dT/dt) برحسب زمان (t) یا دما (T) ثبت می‌شود.

ج -۳- تحلیل منحنیهای نرخ حرارت‌دهی معکوس: در این روش مشتق اول منحنی حرارت‌دهی نسبت به دما (dt/dT) برحسب زمان (t) یا دما (T) ثبت می‌شود.

ج -۴- تحلیل حرارتی دیفرانسیلی (DTA): در این روش اختلاف بین دمای نمونه و مرجع بر حسب زمان یا دما ثبت می‌شود. هنگامی که دو نمونه در معرض شرایط دمایی مشخص در محیطی که با نرخ کنترل شده گرم یا سرد می‌شود، قرار می‌گیرند.

ج -۵- تحلیل پویشی تفاضلی [1](DSC): در این روش انرژی لازم برای ثابت نگه داشتن

1- Differential Scanning Calorimetry