



PRZEGLĄD DOMIESZEK DO ŻYWICY FENOLOWEJ POD WZGLĘDEM UŻYCIA ABLACYJNEGO

REVIEW OF ADDITIVES FOR PHENOLIC RESIN IN TERMS OF ABLATIVE USE

Łukasz RYBAKIEWICZ, rybakiewicz1@witu.mil.pl, ORCID: 0000-0001-6777-7306
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland

DOI 10.5604/01.3001.0054.1488

Streszczenie: W artykule zebrano przebadane domieszki do żywicy fenolowej i kompozytów węglowo-fenolowych w celu zwiększenia ich stabilności termicznej, które były badane w kompozytach pod względem właściwości termicznych, z możliwością użycia materiału do celów ablacyjnych. Opisano zjawisko ablacji, procesy zachodzące w żywicy fenolowej podczas oddziaływania temperatury, produkcję włókien oraz ich wpływ zawartości na ablację. Przystawiono, jak domieszki wpływają na stabilność termiczną oraz proces utwardzania żywicy.

Słowa kluczowe: ablacja, żywica fenolowa, domieszki, stabilność termiczna

1. Wstęp

Żywice fenolowe są najczęściej używane do produkcji części narażonych na oddziaływanie wysokich temperatur w różnych sektorach przemysłu. Posiadają znaczące zastosowanie w przemyśle zbrojeniowym i kosmicznym. Żywice fenolowe są znane z ich bardzo dobrych właściwości termicznych oraz stabilności chemicznej, są niepalne, a więc mogą być narażane na oddziaływanie płomienia. Charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami ablacyjnymi. Pozwoliło to na użycie ich do rozwoju raket (dysz, komór spalania, po-

Abstract: The article collects tested additives for phenolic resin and carbon-phenolic composites in order to increase their thermal stability. The article presents additives that were tested in composites in terms of thermal properties, with the possibility of using the material for ablative purposes. The phenomenon of ablation, the processes occurring in the phenolic resin under the influence of temperature, the production of fibers and the effect of their content on ablation, how additives affect the thermal stability and the process of resin curing are described.

Keywords: ablation, phenolic resin, additives, thermal stability

1. Introduction

Phenolic resins are most often used in various sectors of industry to manufacture parts exposed to action of high temperatures. They are widely used in armament and space industries. It is well known that phenolic resins represent very good thermal characteristics and chemical stability, and can be exposed to the flames as they are non-flammable. They represent very good ablative characteristics. It allowed their use for development of rockets (nozzles, combustion chambers, surfaces of ob-

wierzchni obiektu narażonych na wysokie temperatury podczas ponownego wchodzenia w atmosferę). Zadaniem kompozytów fenolowych jest ochrona konstrukcji przed zniszczeniem, zapobieganie przenikaniu ciepła do struktury. Mają zastosowanie w produkcji m. in. turbin gazowych, silników spalinowych, silników turboodrzutowych, reaktorów jądrowych. Żywica fenolowa wzmocniona włóknem węglowym wykazuje wysoką wytrzymałość i bardzo dobre właściwości termiczne. Jest to zapewnione dzięki wysokiej wytrzymałości włókien węglowych, a także wysokiemu przewodnictwu cieplnemu wzdłuż włókien, które zapewnia rozpraszanie ciepła. Chociaż kompozyt fenolowo-węglowy ma bardzo dobre właściwości termiczne to postęp w lotnictwie wymaga podniesienia ich wydajności. Jest ona uzyskiwana poprzez dodanie do żywicy dodatków, m. in. takich jak azotki, borki, węgliki. Dzięki dodatkom zostaje zwiększona stabilność termiczna, która jest osiągana również przez zwiększenie warstwy zwęglenia. Szczególną uwagę warto zwrócić na dodatki ceramiczne, które pod wpływem wysokiej temperatury przekształcają się w gęstą warstwę izolacyjną. Przykładowo, wpływ dodatku dwutlenku krzemu SiO_2 na kompozyt ablacyjny został wykazany między innymi w publikacji, która potwierdza zwiększenia stabilności termicznej przy równomiernym rozproszeniu dodatku. Bardzo dobrym dodatkiem, który obniża ablację o około 80% jest węgiel cyrkonu ZrC . Wielkość cząstek dodatków ceramicznych ma wpływ na ablację [2]. W przypadku dodatku dwutlenku krzemu SiO_2 nanocząsteczki mają większy potencjał na zmniejszenie ablacji w porównaniu z mikrocząsteczkami.

Ze względu na zróżnicowane metodyki badań, nie można wszystkich badań jednoznacznie ze sobą porównać. Dobór materiału ablacyjnego jest zależny od zastosowania, tzn. przy jakich parametrach fizycznych musi pracować.

jects exposed to high temperatures at re-entering the atmosphere). The phenolic composites are designed to protect the structures against damage and migration of heat into them. They can be used for instance in production of gaseous turbines, combustion engines, turbojet engines, and nuclear reactors. The phenolic resin strengthened with carbon fibres shows high resistance and very good thermal properties. It is secured both by a high resistance of carbon fibres and thermal conductivity along the fibres what provides dissipation of heat. Even if the thermal properties of phenolic-carbon composite are very good they have to be still improved before their application in development of aviation. It is achieved by a dosage of additives such as nitrides, borides and carbides to the resin. The additives increase the thermal stability which is also improved by an enlargement of carbonisation layer. A special stress has to be put into the ceramic additives which are converted at high temperatures into a dense isolating layer. Influence of silicon dioxide SiO_2 into the ablative composite was shown for instance in a publication confirming the increase of thermal stability at the homogeneous dispersion of the additive. Carbide zirconium ZrC is a very efficient additive as it reduces the ablation by ca. 80%. The size of particles of ceramic additives affects the ablation[2]. In the case of additive of silicon dioxide SiO_2 the nanoparticles have a greater potential in reduction of ablation than the microparticles.

Different tests cannot be directly compared due to differentiated testing methodologies. Selection of the ablative depends on its application, i.e. the physical parameters of its operation.

2. Polimerowe kompozyty ablacyjne

2.1. Rozkład kompozytu fenolowo-węglowego

Rozkład kompozytu fenolowo-węglowego występuje w kilku fazach. Pierwotna utrata masy, która zaczyna się w temperaturze około 400 °C, spowodowana jest degradacją i utlenieniem żywicy w wyniku oddziaływania strumienia ciepła. Wartość temperatury może zostać zmieniona przez zastosowanie domieszek do żywicy. W ten sposób temperatura początkowa rozkładu żywicy zostaje zwiększona. Żywica ulega zeszkleniu, a podczas dalszego ogrzewania zaczyna się proces degradacji, w wyniku którego na powierzchni kompozytu tworzona jest zwęglona porowata warstwa. Jest to tak zwany proces ablacji, w którym zachodzi wymiana ciepła i masy. Dochodzi w nim do nieodwracalnych zmian strukturalnych i chemicznych, co ogranicza nagrzewanie się materiału bardziej oddalonego od wpływu ciepła. Dodatkowo występuje chłodzenie przez przepływające lotne związki, będące wynikiem rozkładu polimeru. Rozkład polimeru również pochłania ciepło, dzięki czemu ablacja zwiększa swoją efektywność. Ponadto znaczna ilość ciepła jest wydatkowana w wyniku utraty materiału. Te właściwości żywicy fenolowej umożliwiają wytworzenie samoregulującej się ablacji.

Tworząca się warstwa zwęglenia promieniuje ciepłem i tworzy warstwę ochronną dla ablacji. Następnie ta warstwa jest zużyta w wyniku zachodzących reakcji lub zostaje usunięta przez erozję, tworzy się kolejna warstwa, która ochrania materiał pierwotny ablacji. Żywice bez dodatków włókien czy dodatków chemicznych są dobrym materiałem termoochronnym, ale ze względu na ich mięknięcie oraz kruchość i porowatość wytworzonej warstwy ablacyjnej są nietrwałe pod względem erozji i wymagają dodatków proszkowych lub dodatku włókien, które ma-

2. Polymer Ablative Composites

2.1. Decomposition of Phenolic-carbon Composite

Decomposition of phenolic-carbon composite runs in a few phases. The initial loss of mass starts at temperature of ca. 400 °C and is caused by degradation and oxidation of the resin by a stream of heat. Value of the temperature can be changed by using the additives to the resin. In this way the initial temperature of resin decomposition can be increased. The resin becomes glassy and after a further increase of temperature the process of degradation begins and in effect the surface of composite is covered by a porous carbonized layer. It is a so called process of ablation where the transfer of heat and mass takes place. Irreversible structural and chemical changes are occurring there what reduces the building up of the heat in parts of material placed at greater distance from the heating source. Additionally, there is a cooling caused by flowing gaseous compositions produced by decomposition of polymer. Decomposition of the polymer also absorbs the heat what increases the efficiency of ablation. Moreover, a significant amount of heat is spent by the loss of material. These properties of the phenolic resin are responsible for a self-controllable ablation.

The created layer of carbonisation radiates the heat and is a protective layer for the ablation. Next, this layer is lost in effect of running reactions, or is removed by erosion and a consecutive layer is created to protect the original ablative material. The resins without additives of fibres or chemicals can be a good thermo-isolating composite but due to its softening, and the brittleness and porosity of created ablative layer they are unstable regarding the erosion and they need

ją wysoką temperaturę topnienia. Kolejna utrata masy w temperaturze powyżej 650 °C jest spowodowana głównie utlenianiem włókien węglowych w kompozycie. Po zdegradowaniu żywicy włókna zostają odsłonięte i narażone na oddziaływanie gazów je otaczających, w których często zawarty jest tlen. Reaguje on z włóknami stopniowo zmniejszając ich masę. Jednym ze sposobów zmniejszenia degradacji materiału jest dodanie domieszki do kompozytu, która zmniejszy liniową ablację i utratę masy oraz przyczyni się do opóźnienia odsłonięcia włókien narażonych na działanie środowiska utleniającego. Jeżeli kompozyt jest zdegradowany łatwo może ulec erozji i pozostała część kompozytu niezdegradowanego jest narażona na działanie środowiska niszczącego. Poniższa tabela przedstawia utratę masy kompozytu wraz ze wzrostem temperatury. S500, S1000, S1500 i S2000 oznacza odpowiednio temperaturę, do której próbki były wygrzewane. Utrata masy spada wraz ze wzrostem temperatury, co wynika ze zwiększonej utraty żywicy na początku próby.

powder or fibre additives with high melting temperature. A consecutive loss of mass at temperatures above 650°C is mainly caused by the oxidation of carbon fibres in the composite. The fibres become unscreened after degradation of resin and exposed to surrounding gases which often contain the oxygen. It reacts with the fibres and gradually reduces their mass. One of the ways reducing degradation of material can be a dosage of a dope into the composite which can diminish the linear ablation and the loss of mass, and can delay the exposition of fibres to action of oxidising environment. A degraded composite can be easily eroded and the remaining part of undegraded composite is exposed to action of destructive environment. The below table shows the loss of mass of composite with the increase of temperature. S500, S1000, S1500 and S2000 mark respectively the temperatures to which the samples were heated up. The loss of mass is diminished with the increase of temperature what is caused by a greater loss of resin at the beginning of testing.

Tabela 1. Utrata masy kompozytu fenolowo-węglowego podczas oddziaływania ciepła [mod. 8]
 Table 1. The loss of mass of phenolic-carbon composite exposed to heat [mod. 8]

Próbki <i>Samples</i>	Waga przed testem [g] <i>Weight before test</i>	Waga po teście [g] <i>Weight after test</i>	Utrata masy [%] <i>Loss of mass</i>
S500	9.30 ± 0.10	7.64 ± 0.32	8.21 ± 0.28
S1000	9.20 ± 0.30	7.14 ± 0.16	7.76 ± 0.24
S1500	9.10 ± 0.05	6.88 ± 0.02	7.56 ± 0.03
S2000	9.22 ± 0.18	6.84 ± 0.16	7.41 ± 0.16

2.2. Kompozyt fenolowo-węglowy

Połączenie właściwości ablacyjnych żywicy fenolowej z włóknami węglowymi stanowi bardzo dobry materiał odporny na działanie wysokich temperatur. Włókna węglowe

2.2. Phenolic-carbon Composite

Combination of ablative properties of the phenolic resin with carbon fibres provides very good material resistant to high temperatures. The carbon fibres with their proper-

dzięki swoim właściwościom (wysokiej wytrzymałości, bardzo wysokiej temperaturze topnienia, wysokiemu współczynnikowi przewodzenia ciepła oraz bardzo niskiej gęstości względem wytrzymałości) dobrze spełniają funkcję zbrojenia żywicy fenolowej.

Wymagania stawiane kompozytom fenolowo-węglowym [8]:

- wysoka pojemność cieplna,
- umożliwia rozpraszanie ciepła,
- wysoka sztywność, w przypadku pełnienia funkcji konstrukcyjnej,
- wysoka wytrzymałość mechaniczna połączona z odpornością termiczną,
- niska masa.

ties (high strength, very high fusion temperature, high coefficient of thermal conductivity, and very low density against the resistance) are well suitable for reinforcement of the phenolic resin.

Specifications for phenolic-carbon resins [8]:

- high thermal capacity,
- dissipation of heat,
- high rigidity in structural functions,
- high mechanical resistance combined with thermal resistance,
- low mass.

Tabela 2. Wydajność ablacji wybranych kompozytów [mod. 8]

Table 2. Effectiveness of ablation for selected composites [mod. 8]

Kompozyt <i>Composite</i>	Gęstość [g/cm ³] <i>Density</i>	Wydajność ablacji [MJ/kg] <i>Ablation effectiveness</i>	Czas ¹ T [s] <i>Time</i>
Tkanina z włókna węglowego 65% masy, żywica fenolowa 35% masy <i>Fabric from carbon fibres 65% of mass, phenolic resin 35% of mass</i>	1,39	160 ²	30
Tkanina z włókna krzemionkowego 65% masy, żywica fenolowa 35% masy <i>Fabric from siliceous fibres 65% of mass, phenolic resin 35% of mass</i>	1,55	27 ²	60
Poliamid 50% masy-proszek, żywica fenolowa 25% masy, mikrobaloony fenolowe 25% masy <i>Polyamide 50% of powder-mass, phenolic resin 25% of mass, phenolic micro-ballonets 25% of mass</i>	0,59	35 ³	258

¹czas do osiągnięcia temperatury 150°C na tylnej ścianie, ²entalpia stagnacji=21,6 [MJ/kg], ³entalpia stagnacji=35 [MJ/kg]

¹time needed for reaching temperature of 150°C on the rear wall, ²enthalpy of stagnation=21.6 [MJ/kg], ³enthalpy of stagnation=35 [MJ/kg]

2.3. Procesy zachodzące w ablacji i jej rodzaje

W kompozytach polimerowych, kiedy zostanie przekroczona temperatura rozkładu polimeru, zachodzą reakcje endotermiczne, które

2.3. Processes Occurring at Ablation and Its Types

When the temperature of polymer degradation is crossed there are endothermic reactions in polymer composites which bring on

powodują rozkład termiczny osnowy [18]. Dzięki tym właściwościom materiał ablacyjny jest dobrym izolatorem termicznym.

W warstwie ablacyjnej mogą zachodzić następujące procesy:

- przemiany termochemiczne stałych i gazowych produktów rozkładu;
- reakcje i przemiany fazy ciekłej;
- reakcje pirolityczne w organicznej osnowie materiału;
- reakcje chemiczne pomiędzy gazowymi i stałymi produktami rozkładu.

Kompozyt pochłania ciepło w wyniku:

- depolimeryzacji organicznych składników;
- parowania, topnienia i sublimacji łatwo topliwych napełniaczy kompozytu i produktów depolimeryzacji;
- endotermicznych reakcji pomiędzy związkami chemicznymi kompozytu i produktami depolimeryzacji;
- przejmowanie ciepła przez otoczenie o niższej temperaturze

Na rysunku 1 przedstawiono schemat próbki po procesie ablacji oraz wzór służący do wyznaczenia ablacji liniowej.

thermal decomposition of matrix [18]. Due to these properties the ablative material is a good thermal isolator.

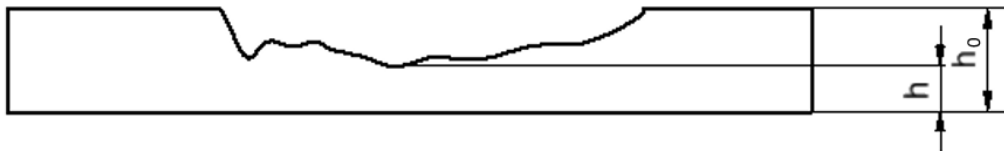
Following processes may take place within the ablative layer:

- thermochemical transitions of solid and gaseous products of degradation;
- reactions and transitions of liquid phase;
- pyrolytic reactions in the organic matrix of material;
- chemical reactions between gaseous and solid products of degradation.

Composite absorbs the heat in effect of:

- depolymerisation of organic components;
- vaporisation, fusion, and sublimation of easy fusing fillers of the composite and products of depolymerisation;
- endothermic reactions between chemical agents of the composite and products of depolymerisation;
- interception of heat by the environment with a lower temperature.

Fig. 1 shows a scheme of a sample after the ablation process and the formula used for identification of linear ablation.



Rys. 1. Przekrój próbki ze schematycznym ablacyjnym ubytkiem masy

Fig. 1. Cross section of a sample with a schematic ablative loss of mass

$$A_l = \frac{(h_0 - h)}{t}$$

A_l – ablacja liniowa $\left[\frac{mm}{s}\right]$

h_0 – grubość początkowa próbki [mm]

h – grubość minimalna próbki [mm]

t – czas [s]

A_l – linear ablation $\left[\frac{mm}{s}\right]$

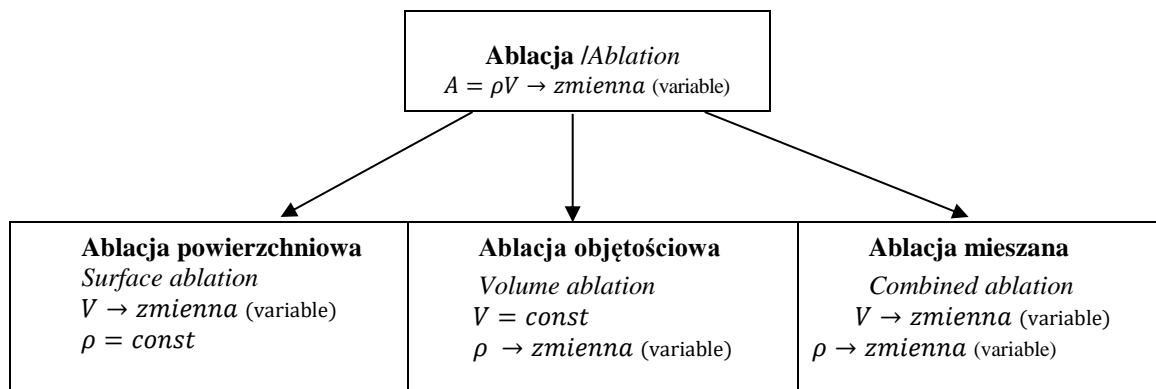
h_0 – sample initial thickness [mm]

h – sample minimal thickness [mm]

t – time [s]

W pracy [19] zaprezentowano podział rodzajów ablacji kompozytu, który jest poddany oddziaływaniu gazów palnych.

Classification of ablation types of composite exposed to flammable gases is presented in [19].



Rys. 2. Klasyfikacja głównych procesów ablacji: m – masa, ρ – gęstość, V – objętość
Fig. 2. Classification of main processes of ablation: m – mass, ρ – density, V – volume

Pod wpływem oddziaływania termicznego i mechanicznego strumienia gazów zachodzi proces utraty masy m materiału, który powoduje zmianę gęstości ρ lub objętości V materiału lub obu tych wielkości równocześnie.

Thermal and mechanical action of the gaseous stream brings on a process of material mass m losing which effects the change of material density ρ or volume V , or both these values at the same time.

$$m = \rho V$$

Ablacja objętościowa zachodzi w przypadku zmiany gęstości materiału przy równoczesnym zachowaniu stałej objętości. W tym przypadku mamy do czynienia z procesem pirolizy. Ten proces ablacyjny jest charakterystyczny dla większości ablacji polimerowych, które są ogrzewane do temperatury 500-1000 K.

The volumetric ablation takes place when the density of material is changed at simultaneous preservation of a fixed volume. In such case we have a case of pyrolysis. This ablative process is typical for most of polymer ablations heated to temperatures 500-1000 K.

W przypadku zmiany objętości materiału i stałej gęstości zachodzi ablacja powierzchniowa. Jest ona typowa dla spalania grafitu, unoszącej się warstwy stopionych materiałów.

In the case of material changed volume and fixed density there is a surface ablation. It is typical for combustion of graphite and a floating layer of fused materials.

Ablacja mieszana zachodzi w przypadku jednoczesnego utraty gęstości i objętości materiału. Jest ona charakterystyczna dla materiałów ogrzewanych do wysokich temperatur (powyżej 1000 K).

The combined ablation happens at simultaneous loss of material density and volume. It is specific for materials heated up to high temperatures (above 1000 K).

Jest bardzo ważne, aby materiał, który nie uległ jeszcze ablacji, był spójny. Ten czynnik wpływa na niezawodność ablacji. Jest to ważne ze względu na przenikanie dużej ilości ciepła, w wyniku, którego powstają naprężenia termiczne w niezdegradowanej warstwie [19].

It is important to hold the cohesion of the material which was not ablated. This factor affects the reliability of ablation. It is important because of the transfer of great amounts of heat producing thermal stresses in non-ablative layer [19].

2.4. Przewodzenie ciepła

Wymiana ciepła w ciałach stałych jest opisana przez równanie Fouriera-Kirchhoffa. Równanie przewodzenia ciepła, które uwzględnia zarówno rozkład materiału, jak i usuwanie materiału powierzchniowego prezentuje się następująco:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + (h_g - \bar{h}) \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{m}_g'' \frac{\partial h_g}{\partial x} + \dot{s} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial x} \quad [64]$$

ρ – gęstość / density

C_p – ciepło właściwe / specific heat

k – przewodność cieplna warstwy zwęglenia / thermal conductivity of carbonised layer

h_g – entalpia gazów pirolizy / enthalpy of pyrolytic gases

\bar{h} – średnia ważona entalpia / mean weighted enthalpy

\dot{m}_g'' – strumień masowy gazów pirolitycznych / mass stream of pyrolytic gases

\dot{s} – poziom recesji powierzchniowej / level of superficial recession

x – współrzędna pionowa (w głąb materiału) / vertical coordinate (in depth of material)

T – temperatura / temperature

t – czas / time

3. Włókna w kompozycie

Włókna jakie są zastosowane w kompozycie są zależne od przeznaczenia kompozytu. Spośród włókien szklanych, krzemowych, ceramicznych, włókna węglowe sprawdzają się w kompozytach przeznaczonych do celów ablacyjnych. Potwierdzają to liczne badania przeprowadzone z użyciem kompozytu fenolowo-węglowego [5][22][54][55].

Włókna węglowe charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia i to jest ich dużą zaletą w porównaniu do innych włókien. Często są używane do wzmocnienia żywic z przeznaczeniem na materiały ablacyjne. Wynika to z ich właściwości [12][43]:

- wysoka stabilność wymiarowa,
- wysoka wytrzymałość,
- niepalność,
- niska gęstość,
- stabilność termiczna,
- wysoka przewodność cieplna.

2.4. Conductivity of Heat

Transfer of heat in solid bodies is described by Fourier-Kirchhoff's equation.

The equation regarding both the degradation of material and the ablation of the superficial material has a following form:

3. Fibres in Composite

Designation of composite dictates the type of applied fibres. Among glass, siliceous and ceramic fibres the carbon fibres work well in composites designed for ablative purposes. It is confirmed by numerous tests with phenolic-carbon composite [5][22][54][55].

Carbon fibres are characterised by a high fusion temperature what is their great advantage over other fibres. They are often used for reinforcement of resins dedicated for ablative materials. It is caused by their properties [12][43]:

- high dimensional stability
- high resistance
- non-flammability
- low density
- thermal stability
- high thermal conductivity.

Tabela 3. Właściwości wybranych włókien [1]

Table 3. Properties of selected fibres [1]

Włókna <i>Fibres</i>	Gęstość [g/cm ³] <i>Density</i>	Średnica [μm] <i>Diameter</i>	Porowatość [cm ³ /g] <i>Porosity</i>	Wytrzymałość na rozciąganie R _m [Mpa] <i>Tensile strength</i>	Moduł Younga [GPa] <i>Young's modulus</i>	Temperatura topnienia [°C] <i>Fusion temperature</i>
Węglowe <i>Carbon</i>	1,6-2,0	8	0,05-0,1	2800-5000	230	3600
Szklane <i>Glass</i>	2,5-2,6	10-15	0,005-0,01	1500-2700	80-90	700-900

Włókna węglowe do kompozytów są wprowadzane głównie w postaci tkanin i rovingu. Charakteryzują się wysokim modułem sprężystości – do 950 GPa; wysoką wytrzymałością na rozciąganie – do 7000 MPa. Ich gęstość wynosi 1,75-2 g/cm³. W przypadku zastosowań do celów ablacyjnych ich zaletą jest odporność na różne substancje chemiczne, natomiast wadą jest utlenianie w otoczeniu ognia i wysokiej temperatury.

Włókna węglowe umożliwiają tworzenie części konstrukcyjnych, zastępujących ciężkie elementy w stosunku do kompozytu. Jest to ważne szczególnie w przemyśle lotniczym. Do głównych producentów włókien węglowych należą: Tenax, Toray, Mitsubishi Chemical Carbon Fibre and Composites, Hexcel, SGL Carbon, Zoltek. Około 96% włókien węglowych jest produkowanych z prekursora włókna poliakrylonitrylowego (PAN). Są to włókna polimerowe syntetyzowane z akrylonitrylu. Włókna węglowe również mogą być uzyskiwane z paku mezofazowego, który jest wieloskładnikową substancją bitumiczną zawierającą w większości węglowodory aromatyczne. Pak uzyskuje się z procesów przeróbki ropy naftowej i węgla. Otrzymywanie włókien węglowych z paku z ropy naftowej jest bardziej korzystne, w porównaniu do włókien z paku węglowego, ponieważ pak węglowy jest trudny do oczyszczenia z naturalnych wtrąceń. W przypadku zastosowania włókien węglowych

Carbon fibres are used in composites mainly in form of fabrics and roving. They are characterised by a high modulus of elasticity – up to 950 GPa; high resistance against tension – up to 7000 MPa. Their density is 1.75-2.0 g/cm³. Resistance against different chemical agents is their advantage at applications for ablatives, and oxidation in conditions of flames and high temperature is a drawback.

Carbon fibres can be used for fabrication of structural parts replacing heavier components than the composite. It is especially important in aviation industry. Carbon fibres are mainly manufactured by: Tenax, Toray, Mitsubishi Chemical Carbon Fibre and Composites, Hexcel, SGL Carbon, Zoltek. Near 96% of carbon fibres is manufactured from a precursor of polyacrylonitrile fibre (PAN). These are the polymer fibres synthesised from acrylonitrile. Carbon fibres can be also received from mesophase pitch which is a multicomponent bitumen substance containing mostly the aromatic hydrocarbons. The pitch is received at processing operations of petroleum and carbon. Production of carbon fibres from the petroleum pitch is more preferable than from the carbon pitch because it is more difficult to refine the carbon pitch from natural contaminations. It is preferable to use fibres made from the mesophase

do celów ablacyjnych korzystniejsze jest zastosowanie włókien z paku mezofazowego. W tym przypadku zaletą tych włókien jest wyższy współczynnik przewodzenia ciepła oraz mniejszy opór elektryczny w porównaniu do włókien węglowych otrzymywanych z poliakrylonitrylu. Dzięki podwyższonemu współczynnikowi przewodzenia ciepła, kompozyt z tymi włóknami ma większe możliwości rozpraszania ciepła, co też zmniejsza lokalne naprężenia termiczne. Ponadto włókna te charakteryzują się niższą wytrzymałością na rozciąganie przy wysokim module sprężystości. Możliwe jest uzyskanie dla nich modułu sprężystości na poziomie zbliżonym do wartości teoretycznej dla grafitu. Podwyższenie modułu sprężystości wiąże się z obniżeniem wytrzymałości na rozciąganie. Natomiast włókna PAN charakteryzują się bardzo wysoką wytrzymałością z obniżonym modulem sprężystości. Są dobrym wzmocnieniem kompozytów na części konstrukcyjne.

Produkcja włókien węglowych z prekursorów składa się z kilku etapów. Pierwszym etapem jest utlenianie w powietrzu w temperaturze 200-400 °C. Drugi etap to karbonizowanie. Proces ten jest przeprowadzany w temperaturze do 1600 °C. Ma na celu karbonizowanie utlenionego prekursora, aby usunąć azot, wodór, tlen oraz inne niewęglowe pierwiastki, jednocześnie struktura ulega zmianie. Dzięki przeprowadzeniu tych procesów uzyskuje się włókna zawierające wagowo 90-98% węgla. Po przeprowadzeniu trzeciego procesu – grafityzacji, uzyskuje się włókna z zawartością węgla do 99,9%. Przeprowadza się go w temperaturze do 3000 °C. Dzięki zastosowaniu wysokiej temperatury z jednoczesnym rozciąganiem włókien uzyskuje się wzrost zorientowania struktury w kierunku jakim są włókna rozciągane. Ten proces przyczynia się również do znaczącego wzrostu modułu sprężystości oraz przewodności cieplnej i elektrycznej.

pitch for ablative purposes. In this case these fibres are better than carbon fibres received from polyacrylonitrile as they have a higher coefficient of heat conductivity and lower electric resistance. Due to the higher coefficient of heat conductivity the composite with these fibres has better capacities for dissipation of heat what reduces the local thermal stresses. Moreover, these fibres are characterised by a lower tensile resistance at the high module of elasticity. Their module of elasticity can be represented on the level similar to a theoretical value for graphite. The increase of the elasticity module is connected with a lower resistance against tension. On the other side, the PAN fibres have a very high resistance at diminished module of elasticity. They are a good reinforcement of composites for structural parts.

The manufacture of carbon fibres from precursors consists of a few stages. The first stage includes oxidation in the air at temperatures 200-400 °C. The second step includes carbonisation. The process is carried out at temperatures to 1600 °C. It is aimed to carbonise the oxidized precursor in order to remove nitrogen, hydrogen, and oxygen and other non-carbon elements and at the same time to change the structure. After termination of these processes the fibres are received with 90-98% weight content of carbon. When the third process of graphitization is ended the fibres are received with content of carbon up to 99.9%. It is carried out at temperatures to 3000 °C. The applied high temperature with a simultaneous stretching of the fibres brings about a greater orientation of the structure along the direction of stretching. This process contributes also significantly to the increase of the elasticity module and to the heat and electric conductivities. The fibres received in

Włókna uzyskiwane w tym procesie nazywane są włóknami grafitowymi. Wadami tego procesu jest tworzenie się dużych ziaren krystalicznych oraz zwiększona ilość nanopustek, czego efektem jest spadek wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie. Włókna grafityzowane PAN uzyskują współczynnik przewodzenia ciepła z zakresu 5-156 [W/m/K]. Dla wzmocnienia połączenia pomiędzy żywicą a włóknem istotne jest jego właściwe przygotowanie. Jest to konieczne dla efektywnego przenoszenia obciążenia w kompozytach. Połączenie to polega na modyfikacji powierzchni włókien. Można zastosować metody fizyczne, którymi można zwiększyć powierzchnię właściwą włókien, ich chropowatość oraz liczbę mikroporów. Innym sposobem modyfikacji powierzchni włókien są reakcje chemiczne, którymi można uaktywnić reaktywne grupy funkcyjne, które zwiększają wiązania chemiczne z osnową polimerową. Do metod zwiększających adhezję między włóknami a osnową zalicza się: wprowadzenie metali ziem rzadkich, związków aromatycznych i alifatycznych, sulfonywanie, utlenianie, trawienie kwasem, obróbka plazmą.

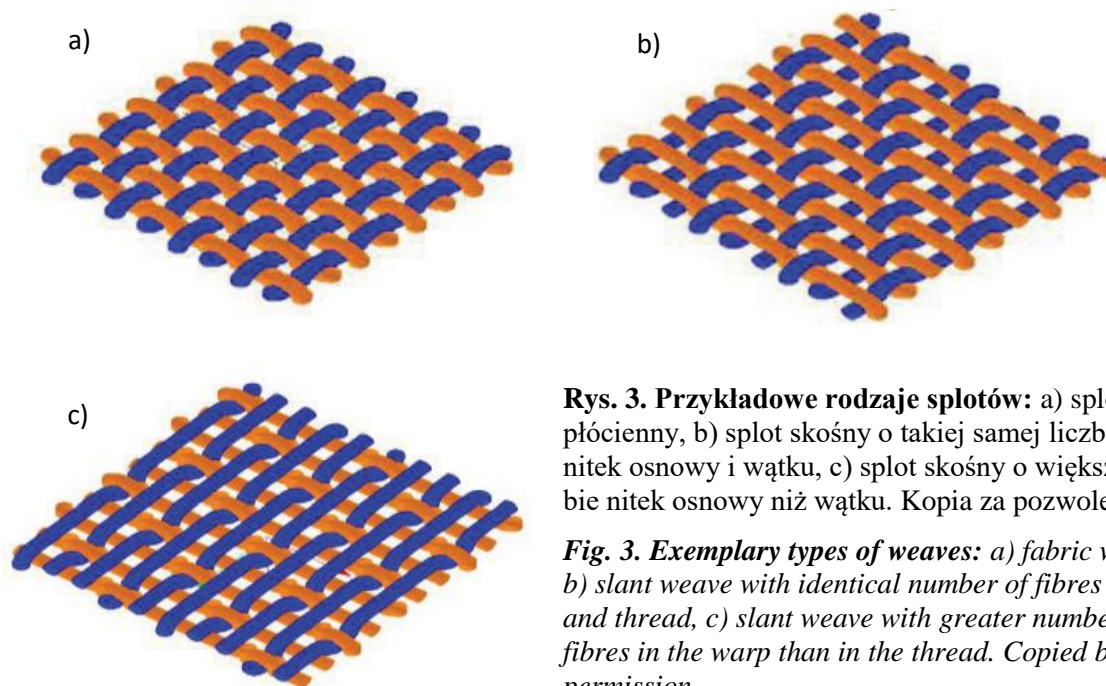
3.1. Przykładowe rodzaje splotów włókien

Istnieje wiele tkanin, które można zastosować do kompozytu. Mogą to być popularne tkaniny o splotie płóciennym albo skośnym, ale również tkaniny o różnej zawartości nitek wątku i osnowy oraz indywidualnych układach włókien (rys. b3). Każda tkanina charakteryzuje się parametrami: waga na m², ilość włókien w pojedynczej wiązce oraz waga jednego metra pojedynczej nitki (TEX).

this process are named as the graphite fibres. Creation of great crystal grains and an increased number of nano-voids, effecting in reduction of tensile and compression resistances, are the drawbacks of this process. The graphitized fibres of PAN can get the coefficient of heat conductivity on the range 5-156 [W/m/K]. The strengthening of binding between the resin and fibre requires its suitable preparation. It is needed for effective transfer of loads in composites. The binding is based on modification of fibres surface. There are physical methods which can be used to increase the specific surface of fibres and their coarseness and number of micropores. Chemical reactions are another ways of modification of the surfaces of fibres as they can activate the reactive functional groups which increase number of chemical bonds with the polymer matrix. Following methods can be enlisted for increasing the adhesion between the fibres and the matrix: adding the rare earth metals, aromatic and aliphatic agents, sulphonation, oxidation, etching by acid, and treatment by plasma.

3.1. Exemplary Types of Fibres Weaves

There is a lot of webs which can be used for composites. There are popular webs with fabric or slant weaves, but also the webs with different content of fibres in the thread and warp, and with an individual pattern of fibres (Fig.b3). Each web can be characterised by: weight by m², number of fibres in individual beam, and weight for one meter of individual thread (TEX).



Rys. 3. Przykładowe rodzaje splotów: a) splot płócienny, b) splot skośny o takiej samej liczbie nitki osnowy i wątku, c) splot skośny o większej liczbie nitki osnowy niż wątku. Kopia za pozwoleniem

Fig. 3. Exemplary types of weaves: a) fabric weave, b) slant weave with identical number of fibres in warp and thread, c) slant weave with greater number of fibres in the warp than in the thread. Copied by permission.

3.2. Wpływ zawartości włókien na erozję

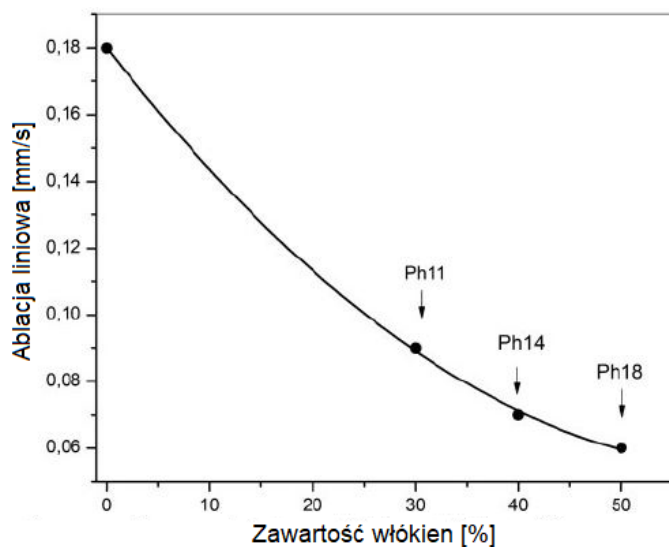
W artykule [5] przedstawiono wyniki badań wpływu zawartości włókien węglowych w żywicy fenolowej na ablację. Zbadane próbki posiadały różną ilość warstw włókien, ale taką samą grubość niezależnie od ilości warstw. Na rysunku 4 przedstawiono wykres prezentujący wyniki badań. Wraz ze wzrostem zawartości procentowej włókien prędkość liniowa ablacji znacząco spada. Włókna węglowe są odporne na oddziaływanie wysokiej temperatury oraz wzmacniają mechanicznie żywice, dodatkowo włókna ciągle rozpraszają ciepło.

Na rysunku 5 przedstawiono jak wartość temperatury zmienia się wraz ze zwiększeniem zawartości włókien w kompozycie. Można zauważyć, że kompozyt z największą ilością warstw tj. największą zawartością włókien węglowych wykazał najlepsze właściwości ochrony termicznej. Potrzebował kilkakrotnie więcej czasu, aby osiągnąć tę samą wartość temperatury co kompozyt z najmniejszą ilością warstw węgla.

3.2. Influence of Number of Fibres on Erosion

Paper [5] presents results of investigations over the influence of the number of carbon fibres in a phenolic resin on the ablation. Investigated samples had different number of fibre layers but the identical thickness. Fig. 4 shows a diagram presenting the results of tests. With the increased percentage of fibres the linear velocity of ablation falls down significantly. Carbon fibres are resistant against the action of high temperature and they reinforce the resin mechanically, and the long fibres dissipate the heat.

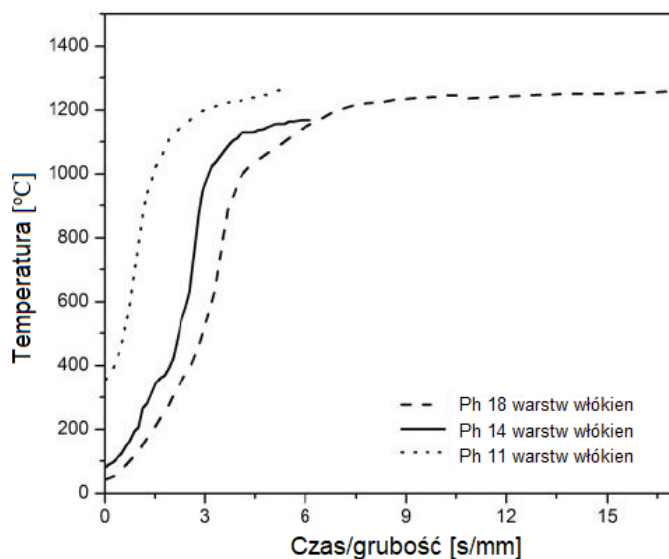
Fig. 5 shows the change of temperature along the increased number of fibres in composite. It can be noted that composite with the greatest number of layers, i.e. the highest percentage of carbon fibres, shows the best thermal protection performance. It required a few times more time to achieve the same value of temperature as the composite with the lowest number of carbon layers.



Rys. 4. Wpływ zawartości włókien na ablację liniową kompozytu fenolowo-węglowego [5]. Kopia za pozwoleniem

Fig. 4. Influence of percentage of fibres on the linear ablation of phenolic-carbon composite [5]. Copied by permission.

Ablacja liniowa – Linear ablation
Zawartość włókien – Percentage of fibres



Rys. 5. Temperatura w funkcji czas/grubość dla żywicy fenolowej (Ph) z 11, 14 i 18 warstwami włókien węglowych [5]. Kopia za pozwoleniem

Fig. 5. Temperature versus time/thickness for phenolic resin (Ph) with 11, 14 and 18 layers of carbon fibres [5]. Copied by permission.

Czas/grubość – Time/thickness
18 warstw włókien – 18 layers of fibres

4. Żywica

4.1. Żywice fenolowo-formaldehadowe

Żywice fenolowe są najstarszymi syntetycznymi polimerami organicznymi. Należą one do tworzyw utwardzalnych, które pod wpływem ciepła i działania czynników chemicznych lub pod wpływem ciepła i działania czynników fizycznych albo pod wpływem działania tylko czynników chemicznych przekształcają się nieodwracalnie w nietopliwy materiał usieciowany. Wynika to z reakcji chemicznych. Sieciowanie jest procesem tworzenia wielu międzycząsteczkowych wiązań kowalencyjnych pomiędzy ma-

4. Resin

4.1. Phenol-formaldehyde Resin

Phenolic resins are the oldest synthetic organic polymers. They belong to cured plastics which are irreversibly converted into an infusible networked substance under the influence of heat and action of chemical agents, or under the heat and action of physical factors, or under the exclusive action of chemical agents. It is an outcome of chemical reactions. The networking is a process of creation of many covalent links between macroparticles of the polymer [28].

kroczaściskami polimeru [28].

Do tworzyw utwardzalnych zalicza się:

- tworzywa fenolowe: fenolowo-formaldehydowe, rezycynowo-formaldehydowe, krezolowo-formaldehydowe, fenolowo-krezolowo-formaldehydowe i inne,
- tworzywa imidowe,
- tworzywa aminowe,
- tworzywa epoksydowe,
- tworzywa uretanowe,
- tworzywa estrowe (poliarylany, żywice alkidowe, żywice poliestrowe, gumy: izoprenowe, butadienowe, butadienowo-styrenowe, chloroprenowe i inne,
- silikon [28].

Warstwa zwęglenia na żywicy fenolowej bez włókien, która jest tworzona w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury jest zwykle słaba i krucha, przez co jest podatna na szybkie oderwanie w wyniku przepływających gazów oraz wypychanie, co jest rezultatem naprężeń termicznych oraz ciśnień powstających wewnątrz materiału. Wpływa na zmniejszenie właściwości izolacyjnych ablacji i odsłania wewnętrzny materiał, który jest chłodniejszy. Aby zwiększyć wytrzymałość warstwy zwęglonej dodawane są włókna. Ponadto, fundamentalną rolą warstwy zwęglenia jest ochrona materiału, który nie został jeszcze naruszony, przed dyfuzją tlenu, która wnika z warstwy przyściennej. Pożądana degradacja egzotermiczna zachodzi bez udziału tlenu. Szybkie usunięcie warstwy zwęglenia może powodować niepożądany egzotermiczny proces utleniania [33][57]. Oddziaływanie tlenu na warstwę zwęgloną osłabia ją przez co zaczyna się usuwanie warstwy przez przepływające gazy [27]. Jak zauważono w badaniu [29], największy wpływ na ablacyjne właściwości termoizolacyjne kompozytów fenolowo-formaldehydowych ma zawartość żywicy. W artykule [45] wykazano, że zawartość dihydroksydifenylometanu (DHDM) obniża stabilność termiczną, jak również znacznie redukuje lepkość żywicy. Zawartość

Curable plastics include:

- phenol plastics: phenol-formaldehyde, resorcinol formaldehyde, creosol-formaldehyde, phenol-creosol-formaldehyde and other resins,
- imide products,
- amine products,
- epoxy products,
- urea products,
- ester products (poly-aryls, alkyd resins, polyester resins, rubbers: isoprene, butadiene, butadiene-styrene, chloroprene and other,
- silicones [28].

The carbonisation layer created on the phenolic resin without fibres in effect of exposition to high temperature is usually weak and fragile and due to it, it is susceptible to be rapidly pulled out by the flowing gases and pushed out in effect of thermal stresses and pressures produced inside the material. It reduces the isolating properties and uncovers the cooler inner material. The fibres are added to increase the resistance of the carbonised layer. Moreover, a fundamental function of the carbonised layer is to protect the material, which has not been affected yet, against diffusion of oxygen which penetrates from a near-wall layer. The expected exothermal degradation runs without the oxygen. Rapid removal of the carbonised layer can bring about the unwanted exothermal process of oxidation [33][57]. Interaction between oxygen and the carbonised layer weakens the last one and its removal by flowing gases begins. [27] As it was noted at testing [29] the percentage of the resin has the greatest impact into thermo-isolating properties of phenol-formaldehyde composites. In paper [45] it was proved that the content of dihydroxydiphenylmethane (DHDM) reduces the thermal stability and significantly reduces the viscosity of resin. The content of DHDM in the resin diminishes

DHDM w żywicy obniża temperaturę żelowania oraz zmniejsza gęstość usieciowania utwardzonej żywicy. Stosując domieszki zwiększające stabilność żywicy warto zwrócić uwagę na zawartość DHDM. Poniżej przedstawiono parametry żywicy fenolowej.

the temperature of gelation and the density of network in the cured resin. Using the additives which improve the stability of resin it is worth to pay attention to the content of DHDM. Parameters of phenolic resin are presented below.

Tabela 4. Właściwości żywicy fenolowej [32]

Table 4. Properties of phenolic resin [32]

L.p. #	Właściwość Description	Wartość Value
1	Ciężar właściwy przy 30°C Specific weight at 30°C	1,2
2	Zawartość ciał stałych Content of solid bodies	63,5 %
3	Lepkość przy 30°C Viscosity at 30°C	250-300 cps
4	Zawartość wolnego fenolu Content of free phenol	5 %
5	Zawartość wolnej formaliny Content of free formalin	2 %

4.2. Domieszki do kompozytu

Domieszkami do żywic fenolowych i kompozytów fenolowo-węglowych mogą być:

- *wielościenne nanorurki węglowe* [4][22][38][49][73]

Dodatek nanorurek poprawia właściwości ablacyjne kompozytu. Przy dodatku masowym 1% nanorurek, utrata masy kompozytu spada w przybliżeniu o połowę w porównaniu do kompozytu bez nanorurek, przy dłuższym czasie narażenia na oddziaływanie wysokiej temperatury. Problem stanowi rozproszenie nanorurek w kompozycie, kiedy ich zawartość zbliża się do 2% zawartości masowej, ich rozproszenie jest słabe [22]. Wyniki dotyczą żywicy rezonowej IL800/2, Resitan, włókien węglowych o długości 5 mm i średnicy 7 μm, nanorurki o wymiarach: średnica 10-15 nm, długość 10-20 μm.

4.2. Dopes to Composite

Phenolic and phenolic-carbon resins can be doped by:

- *Multi-wall carbon nanotubes* [4][22][38][49][73]

Addition of nanotubes improves the ablative properties of composite. The addition of nanotubes in amount of 1% of mass diminishes approximately two times the loss of composite mass comparing to composite without the nanotubes at long time high temperature expositions. A problem appears with diffusion of nanotubes in composite when their content approaches 2% of mass content and then their diffusion is poor. [22] The results concern IL800/2 resorcin resin, Resitan, and carbon fibres with length 5 mm and diameter 7 μm, nanotubes with dimensions: diameter 10-15 nm, length 10-20 μm.

Tabela 5. Wybrane właściwości mechaniczne tworzyw fenolowych w zestawieniu z niektórymi tworzywami [28]

Table 5. Selected mechanical properties of phenolic products compared with other products [28]

Tworzywo <i>Product</i>	Wytrzymałość na zginanie [MPa] <i>Resistance against bending</i>	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa] <i>Tensile resistance</i>	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] <i>Resistance to compression</i>	Udarność bez karbu [kJ/m ²] <i>Impact resistance without a notch</i>	Udarność z karbem [kJ/m ²] <i>Impact resistance with a notch</i>	Współczynnik sprężystości wzdłużnej [MPa] <i>Coefficient of longitudinal elasticity</i>	Twardość [MPa] <i>Hardness</i>
Żywica fenolowa <i>Phenolic resin</i>	75-95	55	300	5-10	1,2-1,5	3,2	190
Żywica fenolowa z mączką mineralną <i>Phenolic resin with mineral flour</i>	50	15	120	3,5	1	6-15	180
Żywica fenolowa z włóknem azbestowym <i>Phenolic resin with asbestos fibres</i>	50	20	120	3,5	2	9-15	150
Żywica fenolowa z mączką drzewną <i>Phenolic resin with wood flour</i>	70	25	200	6	1,5	5,5-8	130
Żywica fenolowa z celulozą <i>Phenolic resin with cellulose</i>	60	25	140	5	3,5	4-8	130
Żywica fenolowa z bawełną w postaci włókien <i>Phenolic resin with cotton fibres</i>	60	25	140	6	6	5-9	130
Żywica fenolowa z bawełną w postaci skrawków <i>Phenolic resin with cotton cuts</i>	60	25	140	12	12	7-10	130
Tłoczywo mocznikowe z celulozą <i>Urea resin pressed with cellulose</i>	80	30	200	6,5	1,5	5-10	140
Tłoczywo melaminowe z celulozą <i>Melamine resin pressed with cellulose</i>	80	30	200	7	1,5	8-10	180

Polietylen <i>Polyethylene</i>	30	17-28	-	-	10-20	0,6	25
Polipropylen <i>Polypropylene</i>	43	30	110	-	10-15	1,5	63
Polistyren <i>Polystyrene</i>	90-100	45-55	100	17-22	2-2,5	3-3,4	150
Poli (chlorek winyłu) <i>Poly (vinyl chloride)</i>	100	>50	75	>100	3	3	130

Kompozyt nanorurki węglowe/żywica fenolowa wykazał większą dyfuzyjność cieplną i wyższą erozję. W porównaniu do nanowypełniacza węglowego, sfera która uległa przemianom pirolitycznym była gruba i szeroka [38].

Dodatek wagowy 0,3% nanorurek węglowych obniżył liniową ablację o 76,4% w porównaniu do czystej żywicy i wyniósł 0,13 mm/s [73].

The composite made of carbon nanotubes/phenolic resin represents the highest level of thermal diffusivity and the higher erosion. In comparison to the carbon nanofiller, the sphere subjected to a pyrolytic transition was thick and wide [38].

The weight addition of 0.3% of carbon nanotubes has reduced the linear ablation by 76.4% in comparison to the pure resin and was equal to 0.13 mm/s [73].

Tabela 6. Właściwości kompozytu węglowo-fenolowego z dodatkiem nanorurek węglowych (CNT). Wartości w nawiasach – odchylenie standardowe [22]

Table 6. Properties of carbon-phenolic composite with addition of carbon nanotubes (CNT). Values in brackets – standard deviation [22]

Próbki <i>Samples</i>	Zawartość masowa CNT [%] <i>Mass percentage of CNT</i>	Wytrzymałość na zginanie [MPa] <i>Resistance against bending</i>	Abłacja liniowa [mm/s] <i>Linear ablation</i>	Szybkość utraty masy [g/s] <i>Rate of mass loss</i>	Czas narażenia na płomień [s] <i>Time of exposition to flame</i>
C-0	0	41.3 (1.5)	0.0340 (0.005)	0.126 (0.03)	190
C-0,25	0,25	43.7 (0.7)	0.0127 (0.003)	0.080 (0.01)	300
C-0,5	0,5	49.3 (2.2)	0.0115 (0.002)	0.068 (0.04)	300
C-1	1	68.7 (3.2)	0.0071 (0.007)	0.061 (0.009)	300
C-2	2	54.9 (3.5)	0.0123 (0.006)	0.072 (0.02)	300

– *Włókna węglowe (mata) z nanorurkami*

Żywica fenolowa z włóknami węglowymi i nanorurkami wykazała najniższą wartość ablacji liniowej w porównaniu do żywicy z dodatkami posiekanych włókien węglowych przypadkowo rozłożonych oraz w porównaniu do dodatku samych włókien węglowych [44].

– *Krzemionka (proszek nanokrzemionkowy)*

Dodatek krzemionki przyczynia się do

– *Carbon fibres (mat) with nanotubes*

Phenolic resin with carbon fibres and nanotubes proved the lowest value of linear ablation comparing to the resin containing the additives of cut carbon fibres casually distributed, and comparing with the addition of alone carbon fibres [44].

– *Silica (nano-silica powder)*

Addition of silica brings on the crea-

powstania odpornego węgliku krzemu. Kompozyt z tym dodatkiem zapewnia wyższą ochronę termiczną w porównaniu do kompozytu fenolowo-węglowego bez dodatku w podobnych warunkach. Właściwości ablacyjne zwiększają się przy dodatku krzemionki do 2% [56].

W kompozycie fenolowo szklanym dzięki nanokrzemionce, również poprawione są właściwości: ochrona termiczna, zmniejszona utrata masy i zwiększone właściwości ablacji [36].

– *Krzemian warstwowy* [7]

W pracy [7] zbadano kompozyt fenolowo-azbestowy bez i z dodatkiem krzemianu warstwowego. Kompozyt z największą zawartością masową dodatku (6%) wykazał najlepsze właściwości ablacyjne.

– *SiC węglik krzemu* [43]

Dodatek SiC poprawia właściwości termomechaniczne żywicy. W porównaniu z dodatkami dwutlenku cyrkonu ZrO_2 oraz tlenku magnezu MgO wykazał największą wytrzymałość kompozytu oraz niedużo mniejszą pozostałość masy podczas badania TGA - termogravimetrycznego w porównaniu z kompozytem z dodatkiem MgO. Pozostałość masy wyniosła około 52%.

– *ZrSi₂ dwukrzemek cyrkonu* [17][19]

Dodatek dwukrzemku cyrkonu znacznie poprawia właściwości izolacyjne ablacji. W wyniku przemian tworzy się dwutlenek cyrkonu ZrO_2 oraz dwutlenek krzemu SiO_2 . Przy zawartości 5% $ZrSi_2$ w kompozycie fenolowo-węglowym ablacja liniowa zostaje zmniejszona o 80,5%, natomiast ablacja masowa o 55,2% [19]. W kompozycji bez dodatku dwukrzemku cyrkonu żywica zostaje całkowicie zniszczona. To prowadzi do powstania pustych przestrzeni między włóknami węglowymi, co odsłania dużą powierzchnię włókien na oddziaływanie czynnika utleniającego. W wyniku tego włókna są silnie utle-

tion of resistant silicon carbide. The composite with this additive provides a higher thermal protection comparing with phenolic-carbon composite without any additive in similar conditions. Ablative performance increases by addition of silica up to 2% [56].

In a phenolic glass composite the nano-silica also improves the performance: thermal protection, reduced loss of mass, and increased ablative properties [36].

– *Laminar silicate* [7]

In publication [7] a phenolic-asbestos composite was investigated with and without the laminar silicate addition. The composite with a highest mass content of the addition (6%) showed the best ablative performance.

– *SiC silicon carbide* [43]

Addition of SiC improves thermomechanical performance of resin. In comparison with the additives of zirconium dioxide ZrO_2 and magnesium oxide MgO it indicated the highest resistance of the composite, and insignificantly lower residue of the mass during thermogravimetric test TGA than the composite with addition of MgO. The residue of mass was ca. 52%.

– *ZrSi₂ zirconium di-silicide* [17][19]

Addition of zirconium di-silicide significantly improves the isolating performance of ablation. As a result of transitions there is created the zirconium dioxide ZrO_2 and silicon dioxide SiO_2 . At the content of 5% of $ZrSi_2$ in the phenolic-carbon composite the linear ablation is reduced by 80.5 %, and mass ablation by 55.2% [19]. In the composition without any addition of zirconium di-silicide the resin is completely degraded. It brings on the creation of void spaces between carbon fibres what uncovers large surfaces of fibres to the action of oxidising agent. In effect the fibres are subjected to

- niane i dochodzi do wysokiej utraty masy.
- *ZrO₂ dwutlenek cyrkonu* [35]
Charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia i niską przewodnością cieplną. Dodatek ZrO₂ przyczynia się do powstawania warstwy ceramicznej na powierzchni oddziaływania strumienia ciepła. Zmniejsza wartość liniowej ablacji oraz utraty masy. Dodatek masowy 7% zwiększa właściwości izolacyjne kompozytu w całym zakresie temperatur, zwiększa również temperaturę początkową degradacji żywicy o 25%, natomiast ablację liniową obniża o co najmniej 20% względem kompozytu bez dodatku.
 - *ZrC węgiel cyrkonu* [61]
Dodatek węgla cyrkonu znacząco obniża liniową ablację. Dodatek masowy 11% obniżył liniową ablację o około 20%. Utlenianie węgla cyrkonu przyczynia się do zwiększenia masy ablacji i powstania dwutlenku cyrkonu, który ma niską przewodność cieplną i przyczynia się do obniżenia temperatury tylnej powierzchni ablacji.
 - *ZrB₂ dwuborek cyrkonu* [3][4]
Dwuborek cyrkonu zwiększa temperaturę początkową utleniania żywicy, podczas przemian tworzą się związki ZrO₂ i B₂O₃, które ochraniają powierzchniowo materiał ablastyjny od wysokiej temperatury. Dodatek 7% wagowo do kompozytu żywicy fenolowej z tlenkiem grafenu obniża liniową ablację o 90% w porównaniu do czystej żywicy [3].
 - *ZrOCl₂* [8]
Dodatek ZrOCl₂ zwiększa warstwę zwęglenia o 8% w stosunku do żywicy fenolowej bez dodatku, przyczynia się to do zwiększenia stabilności termicznej. Dzięki dodatkowi zachodzą zmiany w strukturze żywicy. Tworzą się nowe wiązania chemiczne Zr-OH.
- strong oxidation and there is a significant loss of mass.
- *ZrO₂ zirconium dioxide* [35]
It is characterised by a high temperature of fusion and low thermal conductivity. Addition of ZrO₂ causes the creation of a ceramic layer on the surface affected by the stream of heat. It reduces the value of linear ablation and the loss of mass. Its mass addition of 7% increases the isolating properties of composite within the whole range of temperatures, and also increases the onset temperature of resin degradation by 25%, whereas the linear ablation is reduced by at least 20% against the composite without any additive.
 - *ZrC zirconium carbide* [61]
Addition of zirconium carbide significantly reduces the linear ablation. Addition of 11% of mass reduced the linear ablation by ca. 20%. Oxidation of zirconium carbide increases the mass of ablation and produces zirconium dioxide with a low thermal conductivity which reduces the temperature of rear ablation wall.
 - *ZrB₂ zirconium diboride* [3][4]
Zirconium diboride increases the onset temperature of resin oxidation, and during the transitions the compounds of ZrO₂ and B₂O₃ are created providing superficial protection for ablative material against high temperature. Addition of 7% of weight of the phenolic resin with the graphene oxide to the composite reduces the linear ablation by 90% comparing to a pure resin [3].
 - *ZrOCl₂* [8]
Addition of ZrOCl₂ increases the layer of carbonisation by 8% in regard to the phenolic resin without any additive and is preferable for increase of thermal stability. The additive brings on the changes in the structure of resin. There are created new chemical bonds Zr-OH.

- *ZrSiO₄* [24]

W pracy [24] związek został dodany do kompozytu węglowo-fenolowego przez natryśnięcie na tkaninę węglową. Poprawia adhezję pomiędzy matą węglową, a żywicą. Ablacja masowa została zmniejszona dzięki dodatkowi o 30%.
- *sadza* [5][6][38]

Kompozyt z zawartością sadzy podczas wysokich temperatur wytwarza większą ilość warstwy zwęglonej, która opóźnia degradację ablacji i przez to chroni ją przed erozją. Sadza również poprawia właściwości izolacyjne kompozytu. Najlepsze właściwości izolacyjne osiągnięto z dodatkiem masowym 30% i liniowa ablacja wyniosła 0,058 [mm/s], natomiast masowa 0,14 [g/s] [5].
- *mezoporowata krzemionka* [5][6]

Obniża przewodność cieplną kompozytu, co wynika z wewnętrznej porowatości cząstek. Zaletą tej krzemionki jest trwałość. Pozostaje na włóknach po zakończeniu degradacji żywicy. W rezultacie poprawia ochronę termiczną kompozytu [5]. Dodatek wagowy 20% mezoporowatej krzemionki zmniejszył utratę masy o około 4% względem czystej żywicy [6].
- *wielościennie oligomeryczne silseskwioxany (POSS – Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)* [58][59][67]

Jest modyfikatorem żywicy fenolowej. Zwiększa stabilność termiczną do czego przyczynia się tworzenie zwiększonej warstwy zwęglenia. Dla temperatury 800 °C, w otoczeniu powietrza warstwa zwęglenia została zwiększona o 14,73% w porównaniu do żywicy niezmodyfikowanej, w otoczeniu argonu warstwa została zwiększona o 6,95% [67].
- *GO - tlenek grafenu* [3][26][48][56]

Tworzy strukturę sieciową w warstwie
- *ZrSiO₄* [24]

In [24] the compound was added to carbon-phenolic composite by spraying over a carbon fabric. It improves the adhesion between the carbon mat and the resin. The mass ablation was reduced by the additive by 30%.
- *Carbon black* [5][6][38]

The composite with carbon black produces greater amount of carbonised layer at high temperatures which delays degradation of ablation and by the same protects it against the erosion. Carbon black also improves isolating performance of composite. The best isolating performance was achieved at 30% mass addition when the linear ablation was 0.058 [mm/s], and mass ablation 0.14 [g/s] [5].
- *Mesoporous silica* [5][6]

It reduces thermal conductivity of composite what is effected by the inner porosity of particles. Stability is an advantage of the silica. It is left on the fibres after degradation of resin. In effect it improves thermal protection of composite [5]. Addition of 20% of weight of the mesoporous silica reduced the loss of mass by ca. 4% in regard to pure resin [6].
- *POSS – Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane* [58][59][67]

It is a modifier for phenolic resin. It increases thermal stability due to increased layer of carbonisation. At temperature of 800°C in the air the carbonisation layer was increased by 14.73% comparing to not modified resin, and in the argon atmosphere the layer was increased by 6.95%. [67].
- *GO – graphene oxide* [3][26][48][56]

It creates a lattice structure in the carbonisation layer and improves the resistance of this layer against shearing by the flowing-by hot gases. It signif-

zwęglenia i poprawia odporność warstwy zwęglonej na ścinanie przez przepływające gorące gazy. W znaczący sposób obniża ablację liniową kompozytu. Dodatek 1% wagowo tlenku grafenu do żywicy fenolowej obniża ablację o 61% [3], natomiast dodatek 0,5% w największym stopniu zwiększa warstwę zwęglenia, dalsze zwiększanie zawartości zmniejszało warstwę zwęglenia i obniżało odporność termiczną [26].

– *Bor – dodatek do żywicy* [14][53][62][66]

Dodatek boru do żywicy zmienia pod względem chemicznym sposób powstawania warstwy zwęglonej. Podczas utwardzania żywicy fenolowej z borem powstają grupy metylenowe i karbonylowe. Zwiększa to temperaturę rozkładu termicznego jak i zwiększa warstwę zwęglenia. Wiązania O-C boranów fenylu pękają w temperaturze 400 °C z czego powstają cząstki B₂O₃. Cząstki te pochłaniają tlen, który mógłby uczestniczyć w powstawaniu lotnych tlenków węgla i powodować przez to utratę węgla. Stopień grafityzacji i wielkość kryształitów grafitu produktów pirolizy poprawia się przez wprowadzenie boru [62]. Dzięki powstaniu wiązań B – O ma wyższą energię wiązania C – O, dzięki temu żywica fenolowa z dodatkiem boru wykazuje lepszą stabilność termiczną [14][66].

– *B i Si – bor i krzem* [70]

Dodatek boru i krzemu znacznie zmniejsza ablację. Zwiększa warstwę zwęglenia. Dla badania w otoczeniu powietrza i temperaturze 800 °C pozostała masa to 37,9% masy początkowej, w przypadku żywicy bez dodatków to około 15% .

– *B₄C (borokarbid), talk* [60]

Dodatek borokarbidu i talku w kompozycie krzemionka/bor-fenol przyczynia się do zmniejszenia utraty masy. Przy temperaturze 1000 °C (w otoczeniu powietrza) różnica z dodatkiem i bez wy-

icantly reduces the composite linear ablation. Addition of 1% of weight of graphene oxide to phenolic resin reduces the ablation by 61% [3], whereas the addition of 0.5% of weight increases the carbonisation layer in the greatest degree, and the further increase of its content reduced the carbonisation layer and thermal resistance [26].

– *Boron – additive to resin* [14][53][62][66]

Addition of boron to the resin changes chemical character of production of carbonised layer. Curing of phenolic resin with boron produces methylene and carbonyl groups. It increases the temperature of thermal decomposition and the layer of carbonisation. The bonds O-C of phenyl boron family break at temperature 400°C to produce particles of B₂O₃. These particles absorb oxygen which could participate in creation of gaseous oxides of carbon and in consequence in the loss of carbon. The level of graphitization and the size of graphite crystallites, the products of pyrolyze, can be improved by incorporation of boron. [62] Creation of B – O bonds in the phenolic resin with addition of boron provides a greater energy of bonding C – O and it shows better thermal stability [14][66].

– *B and Si – boron and silicon* [70]

Addition of boron and silicon significantly reduces the ablation. It enlarges the carbonised layer. At testing in the air and temperature of 800°C the residual mass is 37.9% of onset mass, and for the resin without additives it is ca. 15% .

– *B₄C (boron-carbide), tale* [60]

Addition of boron-carbide and tale to composite silica/boron-phenol is beneficial for reduction of the lost mass. At temperature 1000°C (in the air) the difference between the case with ad-

- nosi co najmniej 14% .
- *BN azotek boru* [15]

W badaniu [15] wykazano, że dodatek wagowy 5% azotku boru jest optymalną wartością dla zwiększenia stabilności kompozytu fenolowo-węglowego. Dla temperatury 1200 °C optymalny dodatek BN zwiększył pozostałą masę o 10% w otoczeniu powietrza. Utrata masy wyniosła w przybliżeniu 0,0344 [g/s].
 - *TiB₂ Dwuborek tytanu* [18]

Dodatek TiB₂ polepsza właściwości termiczne i mechaniczne kompozytu węglowo-fenolowego. Do 1000 °C kompozyt wykazał około 17% mniejszą utratę masy w otoczeniu azotu. Cząsteczki TiB₂ reagują z tlenem i tworzą B₂O₃ dzięki czemu pochłaniają tlen, który utleniałby włókna węglowe oraz ograniczają kurczenie materiału i pękanie. Dwuborek tytanu TiB₂ ma wysoki wartość temperatury topnienia (3225 °C) oraz dobrą odporność na ścieranie.
 - *Ti₃AlC₂ i Ti₃SiC₂* [9]

Związki Ti₃AlC₂ i Ti₃SiC₂ znacząco zmniejszają ablację liniową oraz zmniejszają utratę masy. Dla kompozytu borowo-fenolowo-węglowego ablacja liniowa wyniosła: 0,0214 [mm/s] - kompozyt bez dodatków, 0,00924 [mm/s] – z dodatkiem Ti₃SiC₂, 0,00124 [mm/s] – z dodatkiem Ti₃AlC₂. Ich zaletami są: niska gęstość, niska rozszerzalność cieplna, odporność na szok termiczny. Ze związków tych mogą powstać dwutlenki tytanu, które zużywają tlen, który mógłby być zużyty na utlenienie włókien.
 - *TaSi₂ dwukrzemek tantalu* [23]

Dodatek TaSi₂ w wysokości masowej 50% do kompozytu węglowo-fenolowego przyczynił się do redukcji utraczonej masy o 30% w porównaniu do kompozytu bez dodatku. Powstające związki: Ta₂O₅ i TaC, przyczyniają się do
- *BN boron nitride* [15]

Testing in [15] proved that weight addition of 5% of boron nitride is optimal for increasing the stability of phenolic-carbon composite. For temperature of 1200°C the optimal addition of BN increased the residual mass by 10% in the air environment. The loss of mass was approximately 0.0344 [g/s].
 - *TiB₂ Titanium di-boron* [18]

Addition of TiB₂ improves thermal and mechanical performance of carbon-phenolic composite. The composite showed ca. 17% lower loss of mass in nitrogen environment up to 1000 °C. Particles of TiB₂ react with oxygen and produce B₂O₃, at absorption of oxygen which would oxidise the carbon fibres, and limit the contraction of material and cracking. Titanium di-boron TiB₂ has a high temperature of fusion (3225 °C) and good resistance to abrasion.
 - *Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂* [9]

Compounds Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂ seriously diminish the linear ablation and the loss of mass. For the boron-phenol-carbon composite the linear ablation was: 0.0214 [mm/s] – composite without additives, 0.00924 [mm/s] – with addition of Ti₃SiC₂, and 0.00124 [mm/s] – with addition of Ti₃AlC₂. They have following advantages: low density, low thermal dilatation, resistance against thermal shocks. These compounds can produce dioxides of titanium which use the oxygen and prevent the oxidation of fibres.
 - *TaSi₂ tantalum di-silicide* [23]

Addition of TaSi₂ at 50% mass content to phenolic-carbon composite reduced the loss of mass by 30% comparing to composite without the additive. Produced compounds, Ta₂O₅ and TaC,

- powstawania warstwy ceramicznej, która dodatkowo, oprócz warstwy zwęglenia, chroni ablację przed wpływem ciepła.
- *Al₂O₃ – trójtlenek aluminium* [42]

Dodatek masowy 2% Al₂O₃ zmniejszył ablację liniową żywicy fenolowej z wzmocnieniem węglowym o około 30%. Wyniosła ona 0,029 [mm/s]. Obniża on temperaturę maksymalną i podwyższa temperaturę początkową rozkładu termicznego.
 - *MgO tlenek magnezu* [43]

Kompozyt z dodatkiem MgO wykazał obniżoną wartość temperatury po stronie przeciwnej niż oddziaływanie strumienia cieplnego. Skracza czas żelowania żywicy fenolowej z glikolem etylenowym. Analiza FTIR wykazała, że cząstki MgO są w stanie wpływać na tworzenie sieci podczas polimeryzacji żywicy. Dodatek tlenku magnezu do żywicy fenolowej przyczynił się do 53,1% pozostałości masy początkowej, a w przypadku żywicy fenolowej bez dodatku pozostałość wyniosła 40,7%.
 - *ag-C₃N₄ - zakwaszony grafitowy azotek węgla* [68]

Ablacja kompozytu fenolowo-węglowego została zmniejszona przez dodatek wagowy 0,2% ag-C₃N₄ o 69,23% i wyniosła 0,008 [mm/s]. Przyczynia się on do tworzenia gęstej warstwy węgla na włóknach, zwiększonej ilości grafenu i gazów pirolitycznych. Domieszka przyczynia się do zmiany struktury polimeru co zwiększa odporność na ablację.
 - *boran dihydroksybifenylu* [52]

Dodatek boranu dihydroksybifenylu zwiększa siłę łączenia między żywicą, a włóknami. Zwiększa również usieciowanie w żywicy tworząc wiązania B-O-C. Obniża o kilkadziesiąt stopni Celsjusza temperaturę początkową rozkładu polimeru. Przyczynił się do zwiększenia
- bring on the creation of a ceramic layer providing not only the carbonised layer but protecting the ablation against the influence of heat, as well.
- *Al₂O₃ –aluminium trioxide* [42]

Addition of 2% of mass of Al₂O₃ reduced the linear ablation of phenolic resin with carbon reinforcement by ca. 30%. It was 0.029 [mm/s]. It reduces the maximal temperature and increases the onset temperature of thermal degradation.
 - *MgO magnesium oxide* [43]

Composite with addition of MgO indicated the reduced value of temperature on the opposite side to the action of the heat stream. It shortens the time of gelation of phenolic resin with ethylene glycol. Analysis FTIR proved that particles MgO can affect the creation of a lattice during polymerisation of resin. Addition of magnesium oxide to phenolic resin caused the residual initial mass was up to 53.1%, and in the case of phenolic resin without additives the residue was 40.7%.
 - *ag-C₃N₄ – acidified graphite carbon nitride* [68]

Ablation of phenolic-carbon composite was reduced by 69.23% and was equal to 0.008 [mm/s] after addition of 0.2% of weight of ag-C₃N₄. It brings on the creation of a dense layer of carbon on the fibres and an increased number of graphene and pyrolytic gases. The dope causes the change of polymer structure what increases the resistance to ablation.
 - *dihydroxy-biphenyl borate* [52]

addition of dihydroxy-biphenyl borate increases the force of bonding between the resin and fibres. It also increases the resin's network creating the bonds B-O-C. It reduces by a few dozen Celsius degrees the onset temperature of polymer degradation. It contributed to an

pozostałości masy początkowej żywicy w otoczeniu powietrza o niecałe 30% dla temperatury 800 °C.

– *proszek SiBCN* [63]

Dodatek proszku SiBCN zredukował liniową ablację z 0,052 mm/s do 0,038 mm/s. Po godzinie oddziaływania temperatury 1000 °C pozostała masa została zwiększona o 9,25% dzięki zastosowaniu dodatku. Jego zastosowanie przyczynia się do powstawania skorupy ochronnej, która ochrania nie naruszony jeszcze materiał.

– *Polikarbosilan* [21]

W kompozycie węglowo-fenolowym został naniesiony na włókna, tworząc warstwę między żywicą, a włóknami. Wytrzymałość mechaniczna została w ten sposób zmniejszona w temperaturze pokojowej, natomiast po utlenianiu w temperaturze 800 °C przez 30 min pozostała wytrzymałość była wyższa o 60% w porównaniu do kompozytu bez polikarbosilanu. Tworząc warstwę między fazową zwiększa odporność kompozytu na pęknięcie. Podczas utleniania przyczynia się do powstawania związków krzemu: węgliku krzemu SiC i dwutlenku krzemu SiO₂. Pozostała masa kompozytu po narażeniu termicznym z dodatkiem i bez po utlenianiu była porównywalna, różnica wyniosła 0,8%.

– *SiC-ZrO₂-MoSi₂/Ni* [25]

W pracy [25] włókna węglowe zostały pokryte nanocząsteczkami mającymi bardzo dobre właściwości antyutleniające w wysokich temperaturach: węglik krzemu SiC, dwutlenek cyrkonu ZrO₂, dwukrzemek molibdenu MoSi₂ zostały przebadane na odporność termiczną w osnowie żywicy fenolowej wzbogaconej borem. Dla temperatury 1400 °C pozostała masa kompozytu była ponad 67% większa w porównaniu z kompozytem bez pokrycia włókien.

– *Tetraetoksylan (TEOS)* [10]

increase of the residual initial mass of the resin in the air by almost 30% at temperature 800 °C.

– *powder SiBCN* [63]

addition of SiBCN powder reduces the linear ablation from 0.052 mm/s to 0.038 mm/s. After one hour exposition to temperature of 1000°C the residual mass increased by 9.25% due to the applied additive. Its application brings on the creation of a protective crust which screens over the untouched material.

– *Polycarbosilane* [21]

It was applied over the fibres in carbon-phenolic composite to create a layer between the resin and the fibres. The mechanical resistance at room temperature was diminished in such way but it was higher by 60% than for the composite without polycarbosilane after oxidation at 800 °C within 30 min. Creation of an interphase layer increases the composite's resistance against breaking. At the oxidation it contributes to production of silicon compounds: silicon carbide SiC and silicon dioxide SiO₂. The residual mass of composite with and without the addition left after thermal treatment was comparable and the difference was 0.8%.

– *SiC-ZrO₂-MoSi₂/Ni* [25]

In publication [25] the carbon fibres were covered by nanoparticles with very good antioxidating properties at high temperatures: silicon carbide SiC, zirconium dioxide ZrO₂, molybdenum di-silicide MoSi₂ were investigated over the thermal resistance in the matrix of phenolic resin enriched by boron. For temperature 1400°C the residual mass of composite was more than 67% higher than for composite without covered fibres.

– *Tetraetoxysilane (TEOS)* [10]

Dodatek tetraetoksylanu do żywicy fenolowej zwiększa termiczną stabilność, zwiększa ochronną warstwę zwęglenia; zmniejsza egzotermię podczas reakcji pirolizy oraz zmniejsza przewodność cieplną. Wraz ze wzrostem zawartości TEOS zmniejsza się degradacja. Dla zawartości masowej 80% TEOS pozostałość procentowa masy żywicy wyniosła około 71% dla temperatury 800 °C w otoczeniu azotu przy wzroście temperatury 10 °C/min. W przypadku zawartości masowej 20% TEOS dla tych samych warunków pozostało około 47% masy.

4.3. Produkcja kompozytu

Produkcja kompozytu fenolowo-węglowego jest produkcją wieloetapową. Utwardzanie i polimeryzacja są najbardziej krytyczne podczas produkcji kompozytu. Są przeprowadzane na specjalistycznym sprzęcie, takim jak autoklaw albo hydroklaw, w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia. Po ułożeniu wkładkę ablastyjną wkłada się do worka próżniowego i utwardza się w temperaturze 150 °C i ciśnieniu 40-60 bar. Sieciowanie cząsteczek polimeru czy polimeryzację osiąga się dzięki utwardzaniu w zwiększonej temperaturze i podciśnieniu. W przypadku autoklawu ciśnienie może być osiągnięte do 10 bar, a w przypadku hydroklawu ciśnienie może osiągnąć 70 bar. [32].

Produkt przechodzi wiele etapów utwardzania i są one przeprowadzane stopniowo. Należą do nich: ogrzewanie, zwiększanie ciśnienia, moczenie, obniżanie ciśnienia i chłodzenie w hydroklawie. Żywica fenolowa ulega polimeryzacji kondensacyjnej podczas fazy grzania i moczenia, wydzielają się między innymi: alkohol, para wodna, wolny fenol. Te produkty muszą być odciążone, a jednocześnie musi być zapewnione odpowiednie ciśnienie zapewniające wytworzenie produktu

Addition of tetraetoxysilane to phenolic resin increases thermal stability, and enlarges the protective layer of carbonisation, and reduces the exothermic process during the pyrolytic reaction, and reduces thermal conductivity. Degradation is reduced with the increased percentage of TEOS. Percentage residue of resin mass for TEOS 80% mass content was ca. 71% at temperature 800 °C in the environment of nitrogen and at the rate of temperature increase 10 °C/min. In the case of TEOS 20% mass content for identical conditions it was left ca. 47% of mass.

4.3. Production of Composite

Production of phenolic-carbon composite comprises a few stages. Curing and polymerisation are the most critical at composite production. They are performed under high temperature and pressure with the use of specialised equipment such as autoclave or hydro-clave. The ablative insert after setting is put into a vacuum bag and hardened at temperature 150 °C and pressure 40-60 bar. The networking of polymer particles or the polymerisation is achieved by curing at increased temperature and under low pressure. In the case of autoclave the pressure may reach 10 bar, and in the case of hydro-clave 70 bar. [32]

Product passes many stages of curing which are performed gradually. They contain: heating, increase of pressure, wetting, reduction of pressure, and cooling in Hydro-clave. Phenolic-resin is subjected to condensing polymerisation during the phase of heating and wetting when alcohol, water steam and free phenol are produced among others. These products have to be extracted and at the same time a suitable pressure has to be secured to get a final product without any defects. Insufficient

bez wad. Niewystarczające ciśnienie i podciśnienie podczas utwardzania doprowadza do powstania wad produktów. Początkowo podczas podgrzewania żywicy jej lepkość spada, następnie wraz ze wzrostem temperatury jej lepkość wzrasta [32]. Szybkość ogrzewania, stopień zwiększania ciśnienia, jego maksymalną wartość, szybkość chłodzenia i sekwencje rozprężania trzeba odpowiednio dobrać biorąc pod uwagę gęstość produktu końcowego, rodzaj i ilość prepregu oraz wcześniejsze doświadczenie w utwardzaniu produktów podobnej jakości. Temperatura produktu jest kontrolowana przez cały czas trwania procesu utwardzania w celu uniknięcia naprężeń lokalnych [32].

5. Wnioski

W kompozycie należy ochraniać włókna, tak aby nie mogły być narażone na oddziaływanie czynnika utleniającego, w związku z tym trzeba jak najdłużej zapobiegać utracie żywicy między włóknami. Kompozyt ulega erozji w wyniku przemian chemicznych oraz w wyniku oddziaływań mechanicznych. Ablacja nie może zostać ochroniona przed strumieniem przepływających gazów, więc zostaje ochrona pod względem termicznym oraz sposobem ułożenia włókien. Praca przedstawia przegląd domieszek jakie zostały dotychczas przebadane pod względem zastosowań do żywic fenolowych. Każda domieszka wpływa na ablację w określony sposób, np. sadza przyczynia się do zwiększenia warstwy zwęglenia w kompozycie, która zwiększa ochronę termiczną; dodatki boru przyczyniają się do zmniejszenia stopnia utleniania włókien węglowych na skutek tworzenia związku trójtlenku boru B_2O_3 ; dodatek krzemionki przyczynia się do powstania węgliku krzemu, który jest odporny na oddziaływanie temperatury.

pressure and low-pressure during the curing can cause defects in the products. At the beginning of the resin heating its viscosity falls down and next with the increase of temperature the viscosity increases. [32] The rate of heating, degree of pressure building up and its maximal value, the rate of cooling, and the sequences of depressurisation have to be suitably matched with the density of the final product, type and amount of prepreg, and former experience with curing the products of similar quality. Temperature of the product is controlled all the time during the process of curing in order to eliminate local stresses. [32].

5. Conclusions

As the fibres in the composite have to be protected against exposition to oxidising agent the steps have to be undertaken to prevent the loss of resin between the fibres for possibly long time. The composite is subjected to erosion in effect of chemical transitions and mechanical impacts. The ablation cannot be protected against the stream of flowing gases, so it remains a protection in thermal domain and by a method of laying the fibres. The paper presents an overview of additives which were tested up to now for applications into the phenolic resins. Each additive influences to the ablation in a specific way, and for instance the carbon black causes the enlargement of the carbonised layer in composite which increases the thermal protection; the additives of boron reduce the degree of oxidation for carbon fibres by creation of boron trioxide B_2O_3 ; addition of silica causes the creation of silicon carbide which is resistant against temperature.

Unfortunately not all investigations

Niestety nie można ze sobą porównać wszystkich badań. Wynika to ze względu na zróżnicowane badania oraz różne metodyki ich przeprowadzenia, jak również różne układy próbek badawczych tj. dodanie domieszki do żywicy lub dodanie domieszki do żywicy z włóknami. Tylko nieliczni autorzy zastosowali określoną metodykę badań zgodną ze standardem ASTM E285-08, w którym przedstawiono metodykę badań ablacji przy użyciu palnika acetyleno-tlenowego. Ponadto część badań kończy się na badaniach laboratoryjnych.

Niniejszy artykuł umożliwia zapoznanie się z domieszkami zastosowanymi do żywicy fenolowej i wytypowanie takich domieszek, które poprawią właściwości żywicy w pożądanym zakresie.

can be compared. It is caused by differentiation of tests and by different methodologies used at experiments, and by different configurations of tested samples, i.e. adding the additive to the resin, or to the resin with fibres. There were only some authors who applied a specific testing methodology according with standard ASTM E285-08 which presents the methodology for testing the ablation with the use of acetylene-oxygen burner. Moreover, some tests are terminated on the stage of laboratory.

The paper facilitates a familiarisation with the additives used for phenolic resin and selection of such additives which can improve the properties of a resin in expected direction.

Literatura / Literature

- [1] Abdalla M. O., Ludwick A., Mitchell T., Boron-modified phenolic resins for high performance applications, *Polymer* 44 (2003) 7353–7359.
- [2] Ahmad S., Ali S., Salman M., Baluch A. H., A comparative study on the effect of carbon-based and ceramic additives on the properties of fiber reinforced polymer matrix composites for high temperature applications, *Ceramics International* 47 (2021) 33956–33971.
- [3] Amirsardari Z., Aghdam R. M., Salavati-Niasari M., Shakhesi S., Enhanced thermal resistance of GO/C/phenolic nanocomposite by introducing ZrB₂ nanoparticles, *Composites Part B* 76 (2015) 174e179.
- [4] Amirsardari Z., Mehdinavaz-Aghdam R., Salavati-Niasari M., Jahannama M. R., Influence of ZrB₂ nanoparticles on the mechanical and thermal behaviors of carbon nanotube reinforced resin composite, *Journal of Materials Science & Technology* 32 (2016) 611–616.
- [5] Asaro L., Manfredi L. B., Rodriguez E. S., Study of the ablative properties of phenolic/carbon composites modified with mesoporous silica particles, *Journal of Composite Materials* 0(0) 1–12, 2018, DOI: 10.1177/0021998318776716.
- [6] Asaro L., Manfredi L.B., Pellice S., Procaccini R., Rodriguez E.S., Innovative ablative fire resistant composites based on phenolic resins modified with mesoporous silica particles, *Polymer Degradation and Stability*, 144 (2017), 7e16.
- [7] Bahramian A. R. and Kokabi M., Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, no. 1, pp. 445–454, 2009.
- [8] Changqing L., Kezhi L., Hejun L., Shouyang Z., Yulei Z., The effect of zirconium incorporation on the thermal stability and carbonized product of phenoleformaldehyde resin, *Polymer Degradation and Stability*, 102 (2014), 180-185.
- [9] Chen M., Zhijian Ch., Shenhua M., Weiye X., Zhuang M., Lihong G., Guohua Ch., Ablation resistance of resin matrix composites modified with different MAX-phase materials, *Composites Science and Technology* 229 (2022) 109687.

- [10] Chin-Lung Chiang, Chen-Chi M. Ma, Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 207–214.
- [11] Chmielarz L., Naturalne krzemiany warstwowe jako materiały do syntezy katalizatorów dla procesu DeNO_x, *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński*.
- [12] Chunlei Y., Rongjun L., Changrui Z., Yingbin C., Ablation and mechanical properties of 3D braided C/ZrC–SiC composites with various SiC/ZrC ratios, *Ceramics International* 42 (2016) 19019–19026.
- [13] Clark G., *Composites*, 1989.
- [14] Cottrell T.L., The Strengths of Chemical Bonds, *Butterworths Scientific*, London, 1958.
- [15] Daniel A., Srikanth I., and Balasubramanian Kandasubramanian, Effect of Boron Nitride Addition on Ablation Characteristics of Carbon Fiber Reinforced Resorcinol Formaldehyde Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 19299–19311.
- [16] Dimitrienko YU. I., Thermal stresses in ablative composite thin-walled structures under intensive heat, *International Journal of Engineering Science*. Vol. 35, No. 1, pp. 15–31, 1997.
- [17] Ding J., Huang Z., Qin Y., et al. Improved ablation resistance of carbon/phenolic composites by introducing zirconium silicide particles, *Compos Part B* 2015; 82: 100–107.
- [18] Ding J., Sun J., Huang Z., Wang Y., Improved high-temperature mechanical property of carbon-phenolic composites by introducing titanium diboride particles, *Composites Part B* 157 (2019) 289–294.
- [19] Ding J., Yang T., Huang Z., Qin Y., Wang Y., Thermal stability and ablation resistance, and ablation mechanism of carbon–phenolic composites with different zirconium silicide particle loadings, *Composites Part B* 154 (2018) 313–320.
- [20] Donghwan Ch., Byung I. Y., Microstructural interpretation of the effect of various matrices on the ablation properties of carbon-fiber-reinforced composites, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 271–280.
- [21] Duan L., Zhao X., Wang Y., Effects of polycarbosilane interface on oxidation, mechanical, and ablation properties of carbon fiber-reinforced composites, *Ceramics International* 44 (2018) 22919–22926.
- [22] Eslami Z., Yazdani F., Mirzapour M. A., Thermal and mechanical properties of phenolic-based composites reinforced by carbon fibres and multiwall carbon nanotubes, *Composites: Part A* 72 (2015) 22–31.
- [23] Feng X., Shizhen Z., Yanbo L., Ma Z., Hezhang L., Ablation behavior and mechanism of TaSi₂-modified carbon fabric-reinforced phenolic composite, *Composites & nanocomposites*, *J Mater Sci* (2020) 55:8553–8563.
- [24] Feng X., Shizhen Z., Zhuang M., Yanbo L., Hezhang L., Jingdan H., Improved interfacial strength and ablation resistance of carbon fabric reinforced phenolic composites modified with functionalized ZrSiO₄ sol, *Materials and Design* 191 (2020) 108623.
- [25] Guangyuan Y., Xu W., Zhixiong H., Microstructure and antioxidation performance of SiC–ZrO–MoSi₂/Ni coated carbon fiber produced by composite electroplating, *Ceramics International* 44 (2018) 10834–10839.
- [26] Jingjing S., Jian L., Shujuan W., Yu L., Xinli J., Enhanced thermal resistance of phenolic resin composites at low loading of graphene oxide, *Composites: Part A* 54 (2013) 166–172.
- [27] Kenneth S., An experimental study of a carbon-phenolic ablation material, *NASA TN D-5930*, September 1970.
- [28] Krzyżak A., Sikora J., Plastometryczne wskaźniki przetwarzalności tworzyw fenolowo-

- formaldehydowych, *Politechnika Lubelska* 2010.
- [29] Kucharczyk W., Ablacyjne właściwości termoochronne polimerowych kompozytów proszkowych, *Politechnika Radomska*.
- [30] Kucharczyk W., Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych polimerowych kompozytów proszkowych, *Kompozyty* 8: 3 (2008) 274-279, 2008.
- [31] Kucharczyk W., Zużywanie ablacyjne i ściernie laminatów fenolowo-formaldehydowych – szklanych z napełniaczami proszkowymi, *Politechnika Radomska*.
- [32] Kumar L. M., Advanced Ablative composites for Aerospace applications, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 360 (2018) 012036, doi:10.1088/1757-899X/360/1/012036.
- [33] LEN de Almeida, FAL Cunha, NL Batista, JAFF Rocco, K Iha and EC Botelho, Processing and characterization of ablative composites used in rocket motors, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2014, Vol. 33(16) 1474–1484, DOI: 10.1177/0731684414536072.
- [34] Mayer P., Kaczmar J. W., Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych, *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2008.
- [35] Naderi A., Mazinani S., Ahmadi S. J., Sohrabian M., Arasteh R., Modified thermo-physical properties of phenolic resin/carbon fiber composite with nano zirconium dioxide, *J Therm Anal Calorim* (2014) 117:393–401.
- [36] Natali M., Monti M., Kenny J. M., and Torre L., A nanostructured ablative bulk molding compound: development and characterization, *Composites A*, vol. 42, no. 9, pp. 1197–1204, 2011.
- [37] Natali M., Monti M., Kenny J., Torre L., Synthesis and thermal characterization of phenolic resin/silica nanocomposites prepared with high shear rate-mixing technique, *Journal of Applied Polymer Science* 120(5) (2011): 2632–2640.
- [38] Natali M., Monti M., Puglia D., et al. Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: a comparative study, *Compos Part A* 2012; 43: 174–182.
- [39] Natali M., Monti M., Puglia D., Kenny J. M., Torre L., Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: A comparative study, *Composites A*, vol. 43, 174-182, 2012.
- [40] Newcomb N. A., Processing, structure and properties of carbon fibers, *Compos Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91 (1), s. 262-282.
- [41] Oleksy M., Oliwa R., Szałajko R., Markowska O., Budzik G., Sęp J., Kompozyty żywicy fenolowo-formaldehydowej napełnionej modyfikowanymi bentonitami wzmocnione siatkami z włókna szklanego stosowane jako ściernice, *Polimery* 2018, Tom LXIII, DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.2.1.
- [42] Paglia L., Genova V., Marra F., Bracciale M.P., Bartuli C., Valente T., Pulci G., Manufacturing, thermochemical characterization and ablative performance evaluation of carbon-phenolic ablative material with nano- Al_2O_3 addition, *Polymer Degradation and Stability* 169 (2019) 108979.
- [43] Paglia L., Mapelli C., Genova V., Bracciale M. P., Marra F., Bartuli C., Fratoddi I., Pulci G., Effect of ceramic nano-particles on the properties of a carbon-phenolic ablator, *Polymer Composites*, 2022, DOI: 10.1002/pc.26811.
- [44] Park J., Kwon D., Wang Z., Roh J., Lee W., Park J., Lawrence K., Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites, *Composites: Part B* 67 (2014) 22–29.
- [45] Ping Z., Shujuan W., Xiaoting Z., Xinli J., The effect of free dihydroxydiphenylmethanes on the thermal stability of novolac resin, *Polymer Degradation and Stability* 168 (2019) 108946.

- [46] Qing-Chun YU, Hong WAN, Ablation Capability of Flake Graphite Reinforced Barium-phenolic Resin Composite under Long Pulse Laser Irradiation, *Journal of Inorganic Materials*, 2012, DOI: 10.3724/SP.J.1077.2012.00157.
- [47] Romańska P., Kształtowanie właściwości kompozytów na podstawie poliamidów z surowców odnawialnych poprzez dobór rodzaju i ilości napelnaczy, *Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, Instytut Inżynierii Materialowej*.
- [48] Sabagh S., Azar A. A, Bahramian A. R., High temperature ablation and thermo-physical properties improvement of carbon fiber reinforced composite using graphene oxide nanopowder, *Composites Part A*: vol. 101, 2017, 326-333.
- [49] Saghar A., Khan M., Sadiq I., Subhani T., Effect of carbon nanotubes and silicon carbide particles on ablative properties of carbon fiber phenolic matrix composites, *Vacuum 148* (2018) 124e126.
- [50] Schmidt DL and Craig RD., Advanced carbon fabric, phenolics for thermal protection applications, *Air Force Wright Aeronautical Laboratories*, 1982.
- [51] Shanshan S., Ying W., Tao J., Xinfeng W., Bo T., Yuan G., Ning Z., Kai S., Yuantao Z., Wenge L., and Jinhong Y., Carbon Fiber/Phenolic Composites with High Thermal Conductivity Reinforced by a Three-Dimensional Carbon Fiber Felt Network Structure, *ACS Omega* 2022 7 (33), 29433-29442, DOI: 10.1021/acsomega.2c03848.
- [52] Shujuan W., Xiaolong X., Ya'nan W., Wen W., Xinli J., Influence of poly (dihydroxybiphenyl borate) on the curing behavior and thermal pyrolysis mechanism of phenolic resin, *Polymer Degradation and Stability* 144 (2017) 378e391.
- [53] Shujuan W., Xinli J., Yong W., Jingjing S., High char yield of aryl boron-containing phenolic resins: The effect of phenylboronic acid on the thermal stability and carbonization of phenolic resins, *Polymer Degradation and Stability* 99 (2014) 1-11.
- [54] Silva H. P., Pardini L. C., Bittencourt E., Shear properties of carbon fibre/phenolic resin composites heat treated at high temperatures, *J. Aerosp. Technol. Manag., São José dos Campos*, Vol.8, No 3, pp.363-372, Jul.-Sep., 2016, doi: 10.5028/jatm.v8i3.643.
- [55] Srebrenkoska V., Bogoeva-Gaceva G., Dimeski D., Composite material based on an ablative phenolic resin and carbon fibers, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (4) 441–453 (2009).
- [56] Srikanth I., Daniel A., Kumar S. et al., Nano silica modified carbon-phenolic composites for enhanced ablation resistance, *Scripta Materialia*, vol. 63, no. 2, pp. 200–203, 2010.
- [57] Tate J. S., Gaikwad S., Theodoropoulou N., Trevino E., and Koo J. H., Carbon/phenolic nanocomposites as advanced thermal protection material in aerospace applications, *Journal of Composites*, Volume 2013, 9 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/403656>.
- [58] Wang B., Shi M., Ding J., Huang Z., Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-modified phenolic resin: Synthesis and anti-oxidation properties, *e-Polymers*, <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0031>.
- [59] Wang D., Ding J., Wang B., Zhuang Y., Huang Z., Synthesis and Thermal Degradation Study of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Modified Phenolic Resin, *Polymers* 2021, 13, 1182.
- [60] Wang H., Dong C., Hu W., Dang H., Du C., Ou Y., Shi M., Zhang Ch., Time-dependent high-temperature compressive failure behavior of high-silica/boron-phenolic composites modified with boron carbide and talc, *Composites Science and Technology*, 221 (2022) 109226.
- [61] Wang S., Huang H., Tian Y., Effects of zirconium carbide content on thermal stability and ablation properties of carbon/phenolic composites, *Ceramics International* 46 (2020) 4307–4313.
- [62] Wang S., Wang Y., Bian C., Zhong Y., Jing X., The thermal stability and pyrolysis mechanism of boron-containing phenolic resins: The effect of phenyl borates on the char formation, *Applied*

- Surface Science* 331 (2015) 519–529.
- [63] Wenjie Y., Yang W., Zhenhua L., Fenghua Ch., Hao L., Tong Z., Improved Performances of SiBCN Powders Modified Phenolic Resins-Carbon Fiber Composites, *Processes* 2021, 9(6), 955; <https://doi.org/10.3390/pr9060955>.
- [64] Xiao J., Das O., Mensah R. A., Jiang L., Xu Q., Berto F., Ablation behavior studies of charring materials with different thickness and heat flux intensity, *Case Studies in Thermal Engineering* 23 (2021) 100814.
- [65] Xue-Tao S., Ke-Zhi L., He-Jun L., Qian-Gang F., Shu-Ping L., Fei D., The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame, *Corrosion Science*, vol. 53, Issue 1 (2011) 105–112.
- [66] Yilin R., Huang Z., Shi M., Deng Z., Dong C., Decomposition mechanism of boron phenolic resin composites under temperature gradient, *Plast., Rubber Compos.* 51 (2022) 163–172.
- [67] Yu L., Zushun L., Xiaodong C., Di W., Jincheng L., Lijiang H., Study on phenolic-resin/carbon-fiber ablation composites modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, pp. 605–608, January 2009.
- [68] Yuanyuan M., Yu Y., Chunxiang L., Xiaodong W., Xingchen L., Shijie W., Kuan L., Junqing Y., Enhanced thermal resistance of carbon/phenolic composites by addition of novel nano-g-C₃N₄, *Composites Science and Technology* 180 (2019) 60–70.
- [69] Yuanyuan M., Yu Y., Chunxiang L., Xiaodong W., Xingchen L., Kuan L., Shijie W., Qianxiu L., Extraordinary improvement of ablation resistance of carbon/phenolic composites reinforced with low loading of graphene oxide, *Composites Science and Technology* 167 (2018) 53–61.
- [70] Zhang L., Zhang Y., Wang L., Yao Y., Wu J., Sun Y., Tian M., Jing Liu, Phenolic resin modified by boron-silicon with high char yield, *Polymer Testing* 73 (2019) 208–213.
- [71] Zhaoqi N., Gang L., Xiaoyan M., Shuai S., Yi X., Lifeng C., Fang C., Chengshuang Z., Xiao H., Synergetic effect of O-POSS and T-POSS to enhance ablative resistant of phenolic-based silica fiber composites via strong interphase strength and ceramic formation, *Composites: Part A* 155 (2022) 106855.
- [72] Zixuan L., Xue J., You L., Jingru J., Xinli J., Yuhong L., Time-temperature-transformation diagram of modified resol phenolic resin and the thermomechanical performance of resol phenolic resin/glass fabric composite, *Polymers for Advanced Technologies* 2018.
- [73] Zuo-Jia W., Dong-Jun K., Ga-Young G., Woo-II ., Jong-Kyoo P., K. Lawrence DeVries, Joung-Man P., Ablative and mechanical evaluation of CNT/phenolic composites by thermal and microstructural analyses, *Composites: Part B* 60 (2014) 597–602.

