



Termoochronne zabezpieczenia infrastruktury polimerowymi kompozytami proszkowymi o właściwościach ablacyjnych

WOJCIECH KUCHARCZYK*, TADEUSZ OPARA**,
PRZEMYSŁAW KULA

* Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny, Instytut Budowy Maszyn,

** Instytut Mechaniki Stosowanej, 26-600 Radom, ul. Młaczewskiego 29

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Polimerowe kompozyty ablacyjne można wykorzystać w projektowaniu pasywnych zabezpieczeń ogniotrwałych konstrukcji nośnych budowli wielkokubaturowych, tuneli komunikacyjnych oraz pomieszczeń dla ludzi. Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych polega na poszukiwaniu komponentów o dużym cieple właściwym $c_p(t)$ i dużej gęstości ρ , oraz o niskim współczynniku przewodzenia ciepła $\lambda(t)$ (czyli małej dyfuzyjności cieplnej $a(t)$). Takie właściwości mogą mieć proszkowe kompozyty polimerowe z wysokotopliwymi napełniaczami ceramicznymi, np. z węglikiem krzemu SiC, tlenkiem aluminium Al_2O_3 , roztworem stałym węgla wolframu z węglikiem tytanu WCTiC lub proszkiem wolframu W. Omówiono założenia do konstituowania ablacyjnych właściwości termoochronnych osłon autonomicznych o osnowie fenolowo-formaldehydowej F-F oraz powłok wytworzonych na bazie żywicy epoksydowej E, modyfikowanych wysokotopliwymi napełniaczami proszkowymi. Przeprowadzone badania ukazały wpływ poszczególnych komponentów na właściwości ablacyjne: średnią szybkość ablacji v_a [$\mu\text{m/s}$], względny ablacyjny ubytek masy U_a [%], temperaturę tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej t_s [$^{\circ}\text{C}$] wykonanej z badanego kompozytu. Przedstawiono także wyniki badań ciepła właściwego $c_p(t)$ oraz prób TG i DTA przeprowadzonych dla wybranych kompozytów. Kompozyty fenolowo-formaldehydowe wykazują niższe, niż kompozyty epoksydowe, ablacyjne właściwości termoochronne (v_a , t_s , $c_p(t)$), są jednak bardziej stabilne termicznie (TG, DTA), charakteryzują się niższym ubytkiem masy U_a oraz wyższą wytrzymałością doraźną R_m — czyli cechy istotne w przypadku osłon autonomicznych. Jednoczesne zwiększenie zawartości karborundu SiC i proszku wolframu W poprawia wszystkie właściwości ablacyjne kompozytów.

Słowa kluczowe: budowa i eksploatacja maszyn, kompozyty polimerowe, osłony i powłoki ablacyjne, napełniacze wysokotopliwe, materiały termoochronne

Symbole UKD: 699.81

1. Wstęp

Zastosowanie modyfikowanych tworzyw polimerowych z kompozytów ablacyjnych, jako materiałów chroniących przed nadmiernym wzrostem temperatury, wiązało się od połowy XX wieku bezpośrednio z przemysłem zbrojeniowym oraz z techniką lotniczą, raketową i kosmiczną [1, 2].

Opracowanie składów, technologii wytwarzania i zbadanie właściwości termochronnych materiałów ablacyjnych nabrało znaczenia w związku z istniejącym zagrożeniem terrorystycznym [3, 4], co zostało uwzględnione w ramach programu NATO-DAT (*Defence Against Terrorism*). Po analizie przyczyn i skutków katastrof w Oklahoma City, World Trade Center itp. [5, 6], szczególnie w USA, prowadzone są liczne prace badawcze, w trakcie których testowane jest zachowanie się tego typu materiałów. Zaczynają one być stosowane do ochrony obiektów użyteczności publicznej, do zabezpieczania konstrukcji nośnych obiektów architektonicznych [3, 4, 7], tuneli komunikacyjnych [8-10] oraz urządzeń funkcjonujących w warunkach zagrożenia pożarowego lub krótkotrwałego intensywnego oddziaływania strumienia ciepłego.

Oslony autonomiczne oraz powłoki ablacyjne pozwalają chronić elementy konstrukcji budowlanych oraz ludzi podczas incydentalnych obciążeń cieplnych znacznie wyższych od dopuszczalnych. Klasyczne materiały ogniotrwale nie zabezpieczają przed wzrostem temperatury na tylnych powierzchniach warstw osłonowych tak skutecznie jak materiały ablacyjne, których wysoki zastępczy opór cieplny r_{kp} [$m^2 \times K/W$] pozwala zredukować temperaturę w zakresie od kilkudziesięciu stopni do $\sim 2000^\circ C$, z zastosowaniem ścianek termoizolacyjnych o niewielkiej grubości.

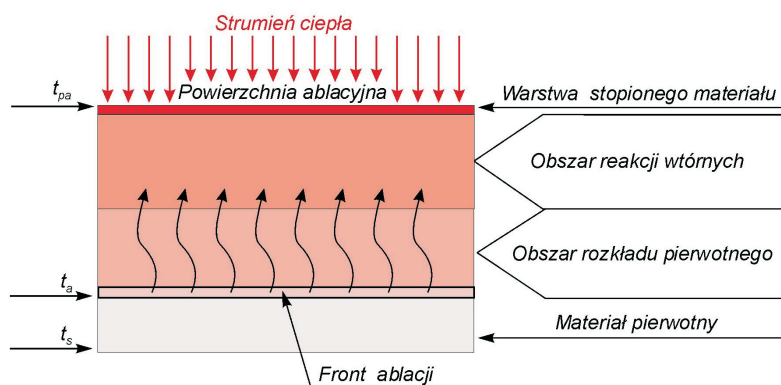
Według zaleceń ITA (*International Tunneling Association*) osłony ognioodporne tuneli komunikacyjnych, powinny ograniczyć wzrost temperatury betonu do $350^\circ C$ (powyżej której następuje spadek jego sztywności do 50% wartości nominalnej [11]) oraz uchronić go przed łuszczeniem i odłupywaniem się, a zastosowane w konstrukcjach elementy stalowe nie mogą przekroczyć (temperatury) $300^\circ C$ [8-10], powyżej której zaczyna się drastyczny spadek wytrzymałości stali [12].

Wzrost temperatury stalowych elementów nośnych konstrukcji budowli wielkokubaturowych powyżej $800^\circ C$ może spowodować nawet o sześciokrotny spadek wytrzymałości na rozciąganie stali i prawie o dwa razy zmniejszenie jej sztywności [12]. Tymczasem w początkowej fazie rozwoju typowego pożaru temperatura już po dwóch minutach przekracza wartość $350^\circ C$, a po około dziesięciu minutach osiąga zwykle wartość $\sim 800^\circ C$ [3].

2. Ablacja kompozytów polimerowych

Modele fizyczne ablacji są tworzone dla ściśle zdefiniowanych przypadków. Można wyodrębnić pewne elementy wspólne, które pozwolą na stworzenie ogólnego

modelu ablacji. Wyróżnia się w nim (rys. 1): *powierzchnię ablacyjną*, powierzchnię rozkładu zwaną *frontem ablacji* oraz *warstwę ablacyjną*, znajdującą się między powierzchnią ablacyjną i frontem ablacji.



Rys. 1. Schemat modelu ablacji: t_{pa} — temperatura powierzchni ablacyjnej; t_a — temperatura frontu ablacji; t_s — temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej [2]

Ablacja jest samoregulującym się procesem wymiany ciepła i masy, w wyniku którego na skutek przemian fizycznych oraz reakcji chemicznych dochodzi do nieodwracalnych zmian strukturalnych i chemicznych materiału z równoczesnym pochłanianiem ciepła. Proces ten jest inicjowany i podtrzymywany z zewnętrznych źródeł energii cieplnej. W procesie ablacji strumień energii zużywany jest na:

- depolimeryzację organicznych składników kompozytu;
- topnienie, parowanie i sublimację łatwotopliwych napełniaczy kompozytu i produktów depolimeryzacji;
- endotermiczne reakcje między składnikami kompozytu i produktami depolimeryzacji;
- nagrzewanie produktów odprowadzanych do otoczenia;
- nagrzewanie warstwy wierzchniej obiektu i obszarów pod nim leżących;
- konwekcyjną wymianę ciepła z otoczeniem;
- wymianę ciepła przez promieniowanie.

Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych polega na poszukiwaniu materiałów o dużym cieple właściwym $c_p(t)$ i dużej gęstości ρ , oraz o niskim współczynniku przewodzenia ciepła $\lambda(t)$ (czyli małej dyfuzyjności cieplnej $a(t)$) [13]. W kompozytach polimerowych, po przekroczeniu temperatury ablacji t_a (rys. 1), zachodzą reakcje endotermiczne związane z rozkładem termicznym materiału osnowy, które powodują, że efektywne ciepło właściwe c_p żywicy osiąga wysokie wartości.

W czystej postaci żywice te są dobrym materiałem ablacyjnym [2, 14-17]. Jednak ze względu na ich mięknięcie oraz porowatość i kruchość tworzącej się warstwy ablacyjnej, wymagają dodatku wysokotopliwych napełniaczy sypkich lub włóknistych [1, 2, 18-20], szczególnie zaś tych o dużej gęstości, np. proszku wolframu lub jego węglika [21].

3. Badania ablacyjnych właściwości termoochronnych

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie i zweryfikowanie założeń do konstituowania zarówno polimerowych powłok, jak i osłon autonomicznych modyfikowanych napełniaczami proszkowymi, służących do ochrony przed krótkotrwałym oddziaływaniem wysokotemperaturowego strumienia cieplnego.

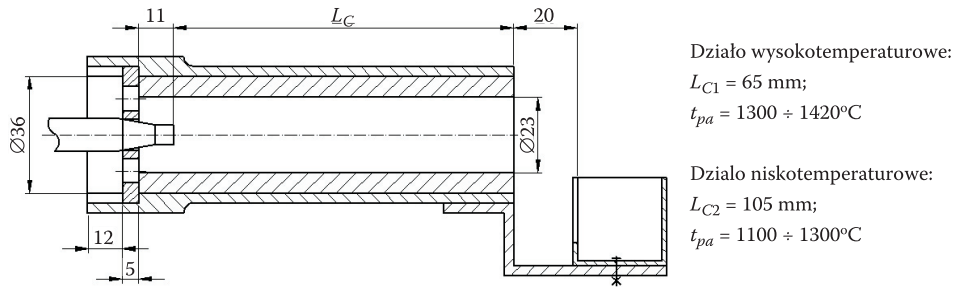
Badania procesów ablacyjnych prowadzono zakładając, że: charakterystyki termofizyczne komponentów ($\lambda(t)$, $a(t)$, $c_p(t)$) są wyłączną funkcją temperatury; strumień ciepła doprowadzanego podczas próby ablacyjnej ma stałą wartość; powierzchnia ablacyjna jest izotermiczną powierzchnią frontu ablacji; pominięta została wymiana ciepła z otoczeniem na powierzchni zewnętrznej.

Osnową kompozytowych próbek powłokowych była żywica epoksydowa *Epidian 112* (oznaczenie *E*) sieciowana beziśnieniowo w temperaturze pokojowej utwardzaczem poliamidowym *Saduramid 10/50* (czas utwardzania wynosił 7 dni). Na osnowę osłon autonomicznych wybrano żywice fenolowo-formaldehydowe (oznaczenie *F-F*): *Modofen 54S* oraz *Nowolak MR* (użyte w stosunku masowym 1:1). Próbki fenolowo-formaldehydowe *F-F* formowano pod naciskiem 0,4 MPa i utwardzono beziśnieniowo w 150°C w czasie 1 h. Materiały użyte na osnowy są produkowane przez *ZCh Organika-Sarżyna*. Właściwości ablacyjne żywic modyfikowano dodając wysokotopliwe napełniacze sypkie (Al_2O_3 , SiC), w tym o dużej gęstości (50WC50TiC, W).

Udziały masowe zastosowanych napełniaczy proszkowych ($x_1 = \text{SiC}/(\text{SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3)$; $x_2 = W/(W + \text{WCTiC})$) i udział masowy osnowy (x_3) stanowiły zmienne niezależne planu badań I rzędu typu 2^3 z powtórzeniami (tab. 2), reprezentowanego ortogonalną macierzą pełnoczynnikową [22]. Składowymi funkcji obiektu badań były: średnia szybkość ablacji \bar{v}_a [$\mu\text{m/s}$], względny ablacyjny ubytek masy \bar{U}_a [%] oraz temperatura tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej \bar{t}_s [°C]. Zaprezentowano także wyniki badań ciepła właściwego $c_p(t)$ oraz prób termograwimetrycznych *TG* i termicznej analizy różnicowej *DTA* kompozytów o składach fazowych *E8* i *F-F8*.

W oparciu o koncepcję przedstawioną w pracy [23] opracowano projekt, wykonano i przetestowano układ stanowiący źródło wymuszenia cieplnego (tzw. działło ablacyjne). Stabilizację strumienia cieplnego uzyskiwano stosując palnik acetylenowo-tlenowy, wytwarzający płomień normalny, którego dyszę wprowadzono do wnętrza rury osłonowej (rys. 2). Dobrano dwie długości czynne „działa” L_C

(rys. 2) oraz czas badań ablacyjnych $\tau = 40$ s. Temperatura powierzchni ablacyjnej t_{pa} , w zależności od długości czynnej działa oraz składu fazowego próbki, przyjmowała wartości z przedziału (1 100 ÷ 1 420)°C. Grubość ścianki próbki izolującej wynosiła 10 mm.



Rys. 2. Działo ablacyjne stabilizujące temperaturę płomienia gazów palnych [13]

Składy fazowe kompozytów przedstawiono w tabeli 1, wyniki badań ich ablacyjnych właściwości termoochronnych — w tabeli 2, graficzną prezentację wyników — z uwzględnieniem wytrzymałości na rozciąganie materiału pierwotnego — na rysunkach 3 i 4; na rysunku 5 — temperaturową charakterystykę ciepła właściwego $c_p(t)$, a na rysunkach 6 i 7 wyniki badań termogravimetrycznych TG i termicznej analizy termicznej DTA dla składów fazowych E8 i F-F8 [13]. Wyniki badań zostały zaczerpnięte z opracowania [13].

TABELA 1

Składy badanych kompozytów (udziały masowe) — E i F-F

Nr	SiC [%]		Al ₂ O ₃ [%]		W [%]		WCTiC [%]		Osnowa [%]	
	E	F-F	E	F-F	E	F-F	F	F-F	E	F-F
1	7	8	28	32	7	8	28	32	30	20
2	28	32	7	8	7	8	28	32	30	20
3	7	8	28	32	28	32	7	8	30	20
4	28	32	7	8	28	32	7	8	30	20
5	5	7	20	28	5	7	20	28	50	30
6	20	28	5	7	5	7	20	28	50	30
7	5	7	20	28	20	28	5	7	50	30
8	20	28	5	7	20	28	5	7	50	30

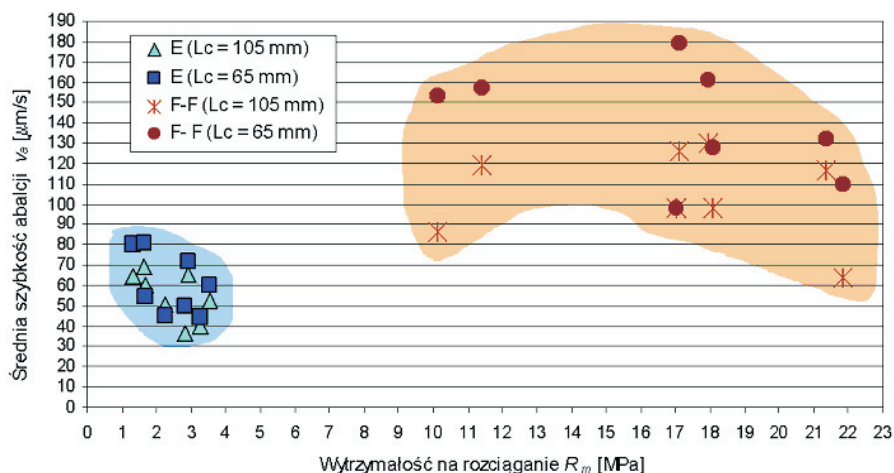
TABELA 2

Wyniki badań ablacyjnych kompozytów E i F-F

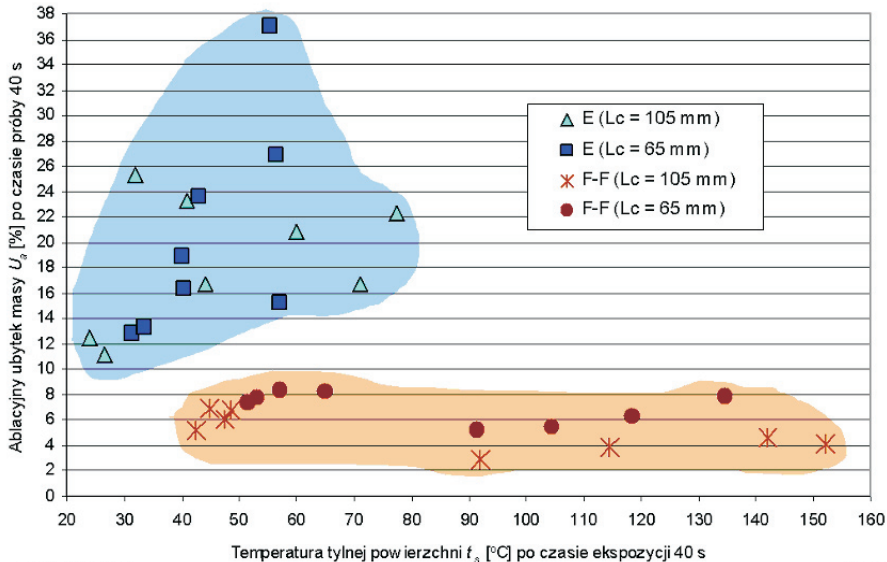
Nr	\bar{v}_a [$\mu\text{m/s}$] dla $L_{C1} = 65 \text{ mm} /$ $L_{C2} = 105 \text{ mm}$		\bar{U}_a [%] dla $L_{C1} = 65 \text{ mm} /$ $L_{C2} = 105 \text{ mm}$		\bar{t}_s [$^{\circ}\text{C}$] dla $L_{C1} = 65 \text{ mm} /$ $L_{C2} = 105 \text{ mm}$	
	E	F-F	E	F-F	E	F-F
1	44/40	153/87	19/17	5,2/2,9	40/44	92/92
2	71/66	179/126	15/17	6,3/4,1	57/71	119/152
3	60/53	158/119	24/20	5,5/3,9	43/60	105/115
4	50/36	161/130	27/22	7,9/4,6	57/78	135/142
5	45/51	110/64	13/11	7,4/5,2	32/27	52/43
6	80/65	128/98	13/12	8,3/6,8	34/24	65/49
7	55/60	132/117	37/23	8,4/6,1	56/41	57/48
8	81/69	98/98	16/25	7,7/6,9	41/32	53/45

Przyjęto, że najlepsze ablacyjne właściwości termoochronne mają te spośród zbadanych kompozytów, które zachowując wysoką wytrzymałość na rozciąganie R_m cechują się najmniejszą średnią szybkością ablacji v_a , najmniejszym ablacyjnym ubytkiem masy U_a oraz najniższą temperaturą tylnej powierzchni ścianki próbki t_s .

Na rysunku 3 przedstawiono obie grupy kompozytów w układzie współrzędnych $R_m - v_a$ (wytrzymałość na rozciąganie — szybkość ablacji), zaś na rysunku 4 w ukła-

Rys. 3. Szybkość ablacji v_a i wytrzymałość na rozciąganie R_m kompozytów

dzie U_a-t_s (ablacyjny ubytek masy — temperatura tylnej powierzchni próbki po czasie ekspozycji $\tau = 40$ s).



Rys. 4. Temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej t_s i ablacyjny ubytek masy U_a

Spośród wszystkich badanych składów materiałowych najmniejszą szybkość ablacji v_a ma próbka nr 4 — zawierająca 30% żywicy epoksydowej oraz większy udział proszku wolframu W niż roztworu stałego WCTiC oraz węgliku krzemu SiC od tlenku Al_2O_3 .

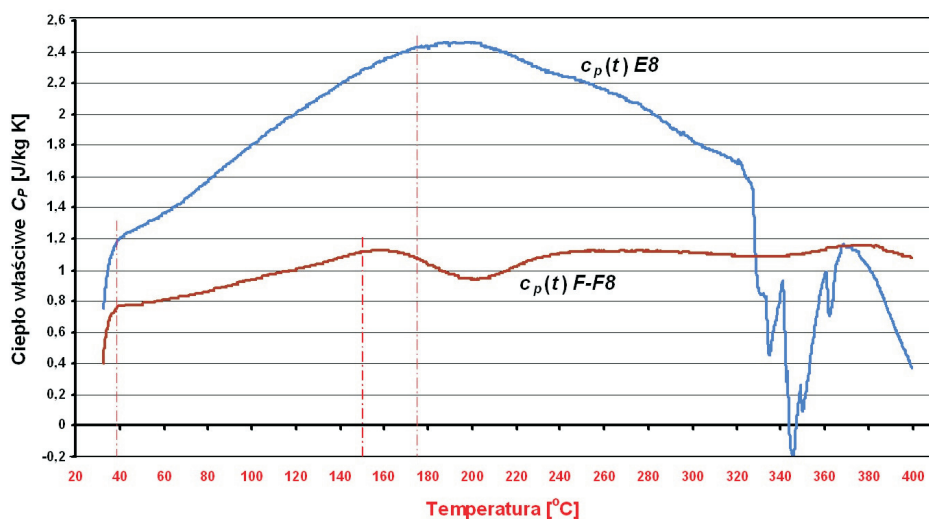
Najwyższą wytrzymałość doraźną R_m można natomiast uzyskać dla 30% udziału osnów, tak w przypadku kompozytów typu E, jak i F-F. Większe zawartości zarówno tlenku Al_2O_3 , jak i WCTiC, bardziej niż węglik krzemu SiC i proszek wolframu W wpływają na zwiększenie wytrzymałości R_m .

Najmniejszym ablacyjnym ubytkiem masy U_a charakteryzuje się próbka nr 1 z 20% udziałem żywicy F-F i większym udziałem: WCTiC niż proszku W oraz tlenku Al_2O_3 nad węglikiem SiC.

Temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej t_s jest najniższa dla kompozytów typu E oznaczonych numerami 5 i 6, zawierających 50% żywicy oraz większe udziały roztworu stałego WCTiC niż ciężkiego napełniacza wolframowego W.

4. Badania ciepła właściwego oraz wyniki prób TG i DTA

Dla obu rodzajów materiałów zależności ciepła właściwego $c_p(t)$ mają quasi-liniowy charakter w przedziałach: od $40 \div 160^\circ\text{C}$ dla kompozytów typu *F-F* i od $40 \div 180^\circ\text{C}$ dla kompozytów typu *E* (rys. 5). Powyżej tych temperatur zaczyna się rozkład materiału oraz zmiany strukturalno-fazowe kompozytów. Bez dokładnej analizy występujących reakcji chemicznych i procesów fizycznych, dalsze wartości z temperaturowej zależności ciepła właściwego $c_p(t)$ nie mogą być traktowane jako powtarzalne właściwości materiałowe.



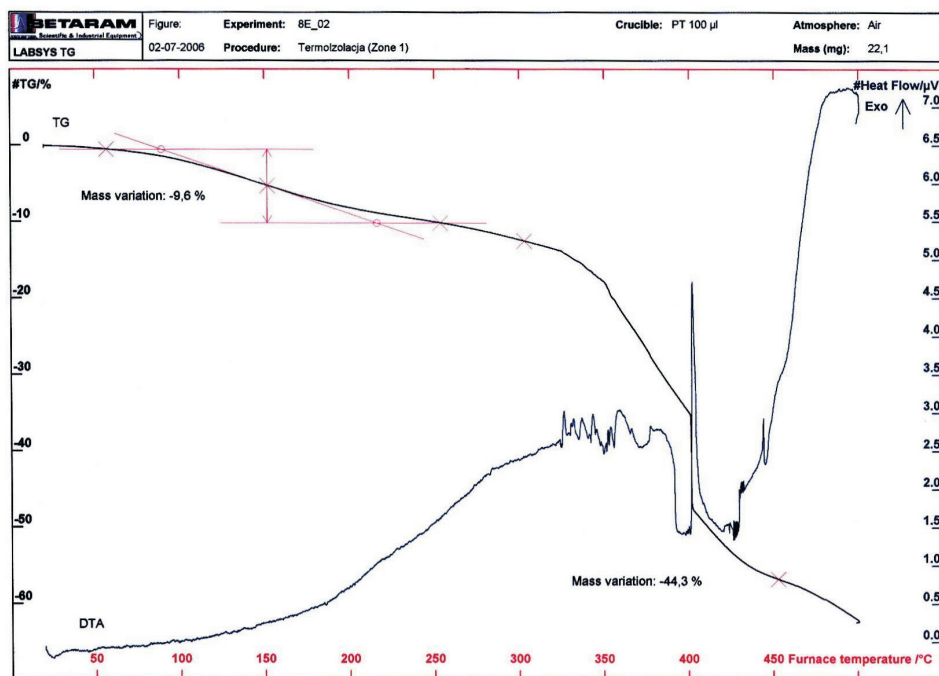
Rys. 5. Temperatura zależności c_p dla próbek: E8 (20SiC + 5Al₂O₃ + 20W + 5WCTiC + 50E) i F-F8 (28SiC + 7Al₂O₃ + 28W + 7WCTiC + 30F-F), uzyskana za pomocą mikrokalorymetru skaningowego SETARAM 141

W przypadku kompozytu typu *F-F* zaobserwowano lokalne minimum ciepła właściwego $c_p(t)$ dla temperatury $\sim 200^\circ\text{C}$, po którym w przedziale $240 \div 340^\circ\text{C}$ jego wartości ustabilizowały się na poziomie $\sim 1,1$ [J \times kg/K]. Jest to efekt wystąpienia reakcji chemicznej (lub przemiany fazowej) o charakterze egzotermicznym, prawdopodobnie będącej wynikiem utleniania metalicznego napełniacza wolframowego. W tym zakresie temperatur nie można mówić o zmianie pojemności cieplnej kompozytu, a tylko o pojawieniu się egzotermicznych reakcji chemicznych lub przemian fazowych.

Mikrokalorymetryczne badania temperaturowej charakterystyki ciepła właściwego $c_p(t)$ kompozytów (rys. 5), pokazały większą stabilność — wyrażoną mniejszym zakresem zmienności ciepła właściwego $c_p(t)$ — kompozytów fenolowo-formaldehydowych *F-F* niż kompozytów typu *E*. W quasi-liniowym zakresie temperaturowym

charakterystyk ciepła właściwego $c_p(t)$ ($40 \div 160^\circ\text{C}$) kompozyt epoksydowy zwiększa wartość $c_p(t)$ o $\sim 100\%$, zaś kompozyt typu *F-F* jedynie o $\sim 40\%$.

Kompozyty typu *E*, już od temperatury 60°C zaczynają ulegać rozkładowi, a jej wzrost o kolejne 200°C powoduje $\sim 10\%$ ubytek masy pierwotnej (rys. 6). W przedziale temperatury $300 \div 450^\circ\text{C}$ następuje dalsze zmniejszenie masy (44%). Kompozyty typu *F-F* nie wykazują ubytku masy aż do temperatury 300°C , dopiero po jej przekroczeniu, aż do osiągnięcia wartości 550°C tracą $12,2\%$ pierwotnej masy (rys. 7). Badania termogravimetryczne *TG* wyraźnie potwierdzają mniejszą stabilność cieplną i spójność struktury kompozytów epoksydowych *E*, niż fenolowo-formaldehydowych *F-F*.

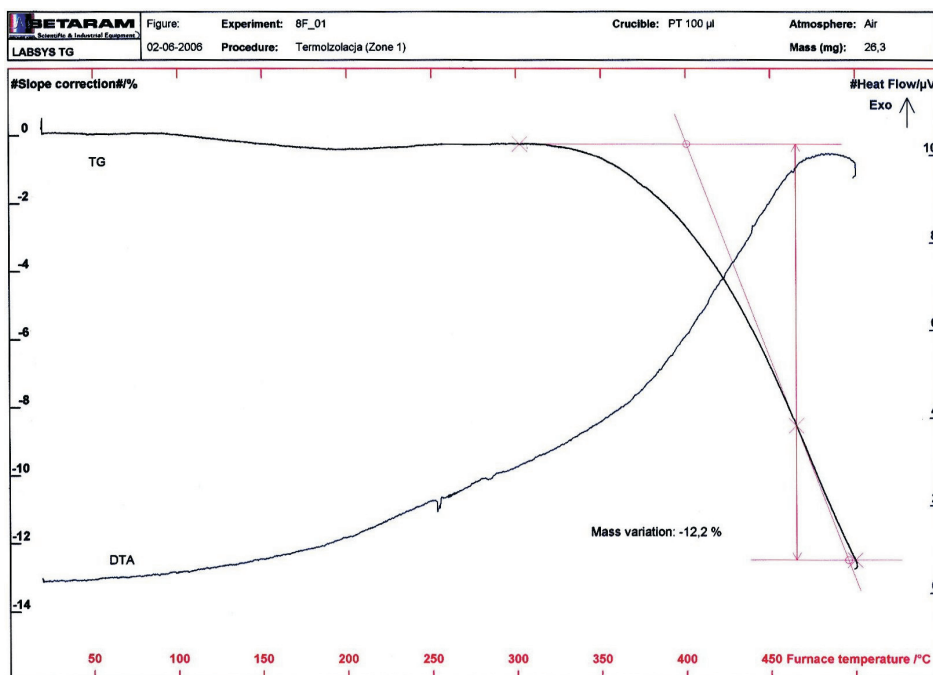


Rys. 6. Krzywe termogravimetrii *TG* i termicznej analizy różnicowej *DTA* kompozytu epoksydowego *E8*

Do temperatury 320°C na wykresie *DTA* dla próbki *E8* (rys. 6) nie obserwuje się nagłych zmian strukturalnych i chemicznych materiału pomimo prawie 10% ubytku jej masy. Procesy i reakcje egzo— i endotermiczne rozpoczynają się w temperaturze 320°C . Od temperatury 430°C jest to już egzotermiczny rozkład materiału, zachodzący z dużą intensywnością.

Na wykresie *DTA* (rys. 7) w zakresie temperatury $170 \div 240^\circ\text{C}$ dla próbki *F-F8* ogrzewanej w atmosferze powietrza nie pojawia się żaden egzotermiczny pik, ale dla doświadczenia prowadzonego w atmosferze azotu (N_2), pojawia się on na wy-

kresach ciepła właściwego kompozytu. Poza tym przypadkiem, proces rozkładu kompozytu *F-F8* zachodził równomiernie, bez pików na wykresie *DTA* właściwych dla reakcji egzo- i endotermicznych.



Rys. 7. Krzywe termogravimetrii *TG* i termicznej analizy różnicowej *DTA* kompozytu fenolowo-formaldehydowego *F-F8*

5. Wnioski

1. Proszkowe kompozyty typu *F-F* mają niższe, niż kompozyty epoksydowe *E*, ablastyczne właściwości termoochronne: ponad dwa razy większą szybkość v_a , ponad 80% wyższą temperaturę t_s oraz ciepło właściwe $c_p(t)$ niższe o 36 ÷ 52% w zależności od temperatury.
2. Kompozyty fenolowo-formaldehydowe *F-F* cechują się większą stabilnością termiczną (wyrażoną trzy razy węższym zakresem zmian wartości ciepła właściwego $c_p(t)$) oraz trzy razy wyższą temperaturą początku rozkładu niż kompozyty epoksydowe (*E*) i spójnością materiału w warunkach eksploatacyjnych (ponad trzy razy mniejszy względny ablacyjny ubytek masy U_a) oraz siedem razy wyższą wytrzymałością doraźną R_m . Są to cechy istotne w przypadku osłon autonomicznych.

3. Trzy razy większy ubytek masy w procesie pirolizy kompozytów typu *E* niż *F-F* nie dyskwalifikuje osnów epoksydowych do zastosowań na powłoki ablacyjne. Niższe wartości szybkości ablacji v_a i niższe temperatury t_s kompozytów epoksydowych *E* mają większe znaczenie niż spójność między warstwą ablacyjną i materiałem o niezdegradowanej strukturze oraz jego mała stabilność termiczna (wyrażona szerokim zakresem zmian ciepła właściwego $c_p(t)$).
4. Wartości szybkości ablacji v_a zależą głównie od rodzaju żywicy użytej na osnowę. Dla kompozytów epoksydowych *E* szybkości te mogą być nawet dwa razy mniejsze dla niższej temperatury powierzchni ablacyjnej ($t_{pa} = 1\ 100 \div 1\ 300^\circ\text{C}$) oraz ponad dwa razy mniejsze dla wyższej temperatury powierzchni ablacyjnej ($t_{pa} = 1\ 300 \div 1\ 420^\circ\text{C}$) — niż średnie szybkości v_a kompozytów typu *F-F*.
5. Zwiększenie do 50% zawartości żywicy epoksydowej powoduje wzrost do 90% średniej szybkości ablacji v_a oraz zmniejszenie o 50% wytrzymałości R_m , (z jednoczesnym obniżeniem o 2/3 temperatury t_s).
6. Największy wpływ na ablacyjne właściwości termoochronne kompozytów typu *F-F* ma udział osnowy. Zwiększanie zawartości żywicy z 20 do 30% może spowodować: spadek średniej szybkości ablacji v_a o 40%; maksymalnie o 50%, wzrost ubytku U_a ; spadek temperatury t_s o 70%; zwiększenie o 120% wytrzymałości R_m .
7. W obu grupach kompozytów większy masowy udział wysokotopliwego napełniacza ciężkiego — proszku wolframu W — nie wywiera spodziewanego, korzystnego wpływu na wartości zmiennych wyjściowych. Zwiększenie jego zawartości — związane z równoczesnym zmniejszeniem udziału WCTiC — w prawie wszystkich statystycznie istotnych oddziaływaniach, powoduje obniżenie właściwości ablacyjnych (głównie U_a oraz t_s).

Autorzy składają podziękowanie Panu prof. dr. hab. inż. Krzysztofowi Czupryńskiemu z Instytutu Chemii WNTiC WAT za pomoc w realizacji pomiarów mikrokalometrycznych.

Artykuł wpłynął do redakcji 19.05.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2008 r.

LITERATURA

- [1] A. JACKOWSKI, *Ablacja ścianki płaskiej w warunkach erozyjnego unoszenia warstwy ablacyjnej*, Biul. WAT, 6 (460), Warszawa, 1986, 23-33.
- [2] A. JACKOWSKI, *Model fizyczny ablacji* (opracowanie niepublikowane), WAT, Warszawa, 1990.
- [3] Federal Emergency Management Agency, *World Trade Center Building Performance Study: Data Collection, Preliminary Observation, and Recommendation*, FEMA 403, New York, 2002.
- [4] NIST NCSTAR 1, *Federal Building and Fire Safety Investigation of The World Trade Center Disaster: Final report on the Collapse of the World Trade Center*, US Government Printing Office, Washington, September 2005.

-
- [5] NIST Buildings Fire and Structural Failure Investigation, http://www.nist.gov/public_affairs/fact-sheet/bfrlinvestigations.htm
- [6] T. WILKINSON, *World Trade Center — Some Engineering Aspects*. The University of Sydney, 2001, <http://www.civil.usyd.edu.au/wtc.shtml>
- [7] T. WILKINSON, *The World Trade Center and 9/11: The discussion of some engineering design issues*, National Conference “Safe Buildings for This Century”, Australian Institute of Building Surveyors, Sydney, 2002.
- [8] A. HAACK, *Latest achievements and perspectives in tunnel safety*, 30nd ITA — World Tunnel Congress, Singapore, 22-27 May 2004.
- [9] A. HAACK, *Technical options for fireproof tunnel linings — limits, advantages and disadvantages of the various solutions*, 1^o Congresso Brasileiro De Túneis e Estruturas Subterrâneas, Seminário internacional South American Tunnelling, Sao Paulo, March 2004.
- [10] K. ONO, T. OTSUKA, *Fire design requirement for various tunnel*, 32nd ITA — World Tunnel Congress, Seoul, 25 April 2006.
- [11] K. WILLAM, I. RHEE, B. SHING, *Interface damage model for thermomechanical degradation of heterogeneous materials*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 193, 2004, 3327-3350.
- [12] N. M. BIELAJEW, *Wytrzymałość materiałów*, Wyd. MON, Warszawa, 1954.
- [13] W. KUCHARCZYK, *Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych kompozytów polimerowych napełniaczami proszkowymi*, rozprawa doktorska, Politechnika Radomska, Radom, 2007.
- [14] C. Z. CARROLL-PORCZYŃSKI, *Materiały przyszłości*, Wyd. Bellona, Warszawa, 1964.
- [15] YU FENG-ER, *Study on the ablation materials of modified polyurethane/polysiloxane*, Doctoral dissertation, National Sun Yat-sen University, Materials Science and Engineering Department, 2004.
- [16] C. P. REGHUNADHAN NAIR, R. L. BINDU, K. N. NINAN, *Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins*, Polymer Degradation and Stability, 73, 2001, 251-257.
- [17] F. WOJTKUN, JU. P. SOŁNCEW, *Materiały specjalnego przeznaczenia*, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom, 2001.
- [18] Y-J. LEE, H. J. JOO, *Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating*, Surface & Coating Technologies, 180-181, 2004, 286-289.
- [19] R. D. PATTON, C. U. PITTMAN JR., L. WANG, J. R. HILL, A. DAY, *Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapour grown carbon fiber-phenolic matrix composites*, Composites: Part A, 33, 2002, 243-251.
- [20] R. RAMESH KUMAR, G. VINOD, S. RENJITH, G. RAJEEV, M. K. JANA, R. HARIKRISHNAN, *Thermo-structural analysis of composite structures*, Materials Science & Engineering A. 412, 2005, 66-70.
- [21] G. M. SONG, Y. ZHOU, Y-J. WANG, *Thermomechanical properties of TiC particle reinforced tungsten composites for high temperature applications*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 21, 2003, 1-12.
- [22] Z. POLAŃSKI, *Planowanie doświadczeń w technice*, PWN, Warszawa, 1984.
- [23] G. M. SONG, Y. ZHOU, Y-J. WANG, *Effect of carbide particles on the ablation properties of tungsten composites*, Materials Characterization, 50, 2003, 293-303.

W. KUCHARCZYK, T. OPARA, P. KULA

Thermo-protective infrastructure protection by polymer pulveraceous composites about ablation properties

Abstract. Ablation materials are useful in all kinds of thermo-protective systems to design shields and coats — not only in space shuttles and missile constructions, but in civil applications too. The results of research should be used for fire protection of modern building constructions and in tunnels designing and it can be used also to protect people. The ablative composites have better thermo-protective properties when the components have the high density ρ , the high heat capacity $c_p(t)$, and the small thermal conductivity $\lambda(t)$, so the small thermal diffusivity $\alpha(t)$, too. These conditions could be kept by polymer resins with ceramic high-fusible fillers. For example: SiC, Al₂O₃, WCTiC or tungsten powder W. The ways of modification of thermo-protective ablative properties of polymer autonomic shields (with phenolic-of formaldehyde matrix *F-F*) and paint coats with the epoxy matrix E by high-fusible fillers were presented. The research carried out on this project is an attempt to explain the effect of ablation material components on the average linear rate of the ablation v_a , the mass waste U_a , and back side temperature of the specimen t_s . One represented also the research results of the heat capacity $c_p(t)$ and the tests *TG* and *DTA* of chosen specimens. Phenolic-of formaldehyde composites have worse thermo-protective ablation proprieties [v_a , t_s , $c_p(t)$] than epoxy. However, *F-F* composites have better thermal stability (*TG*, *DTA*) and they have the lower U_a and the higher R_m than epoxy have, and these are essential guilds in the case of autonomous shields. Simultaneous use of the higher contents of SiC and tungsten powder W improves all ablation proprieties of composites.

Keywords: machine building and exploitation, polymer composites, ablative shields and coats, high-fusible fillers, thermo-protective materials

Universal Decimal Classification: 699.81

