

ABLACYJNE WŁAŚCIWOŚCI TERMOOCHRONNE POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW PROSZKOWYCH

Zaprezentowano założenia do konstytuowania ablacyjnych właściwości termoochronnych kompozytowych powłok wytworzonych na bazie żywicy epoksydowej (E) oraz osłon autonomicznych o osnowie fenolowo-formaldehydowej (F-F), modyfikowanych wysokotepłiwymi napełniaczami proszkowymi (węglikiem krzemu SiC, tlenkiem aluminium Al_2O_3 , roztworem stałym WCTiC, proszkiem wolframu W). Przedstawiono metodykę badań ablacyjnych, dobór komponentów i składy kompozytów proszkowych, wyniki badań ablacyjnych oraz wytrzymałości na rozciąganie materiału pierwotnego, wnioski.

1. Wprowadzenie

Zagadnienie opracowania składów i przebadania pod kątem właściwości termoochronnych materiałów ablacyjnych nabiera coraz większego znaczenia w związku z istniejącym zagrożeniem terrorystycznym, co zostało uwzględnione w ramach programu NATO – DAT (*Defence Against Terrorism*). Na podstawie analizy skutków ataków terrorystycznych w Oklahoma City, na World Trade Center, itp., szczególnie w USA, testuje się zachowanie się tego typu materiałów oraz analizuje je za pomocą programów komputerowych. Materiały te zaczynają być stosowane do ochrony nielicznych, ale ważnych obiektów użyteczności publicznej oraz danych przechowywanych na nośnikach elektronicznych, optycznych, itp. Jak dotąd brak jest zainteresowania w kraju termoochronnymi tworzywami konstrukcyjnymi ablacyjnymi do takich zastosowań.

Polimerowe kompozyty ablacyjne są badane pod kątem ich użycia do zabezpieczania stalowych konstrukcji nośnych obiektów architektonicznych, przed nadmiernym wzrostem temperatury, występującym w sytuacjach awaryjnych: zagrożenia pożarowego lub krótkotrwałego intensywnego oddziaływania strumienia cieplnego. Wzrost temperatury stali węglowej powyżej $800\text{ }^\circ\text{C}$ może spowodować nawet o 6 ÷ 8 razy spadek jej wytrzymałości na rozciąganie i prawie o dwa razy zmniejszenie jej sztywności.

Oslony autonomiczne oraz powłoki ablacyjne – zarówno malarskie, jaki i nanoszone metodą natryskową, pozwalają chronić elementy konstrukcji budowlanych, jak i zgromadzone w pomieszczeniach magazynowych dane przechowywane na nośnikach elektronicznych podczas obciążeń cieplnych zbliżonych do ekstremalnych. Klasyczne materiały i systemy przeciwpożarowe nie dają takiej możliwości – gdyż w sytuacjach awaryjnych nawet szybkie stłumienie ognia nie zmniejsza przewodzenia ciepła przez ściankę osłony w stopniu uniemożliwiającym przekroczenie dopuszczalnej temperatury pracy nośnika danych elektronicznych, czy też temperatury krytycznej konstrukcji stalowej.

Wymiana ciepła w ciałach stałych jest opisana przez równanie różniczkowe nieustalonego przewodzenia ciepła *Fouriera-Kirchhoffa* (1). W przypadku wymiany ciepła pomiędzy gazem i ciałem stałym potrzebna jest jeszcze znajomość współczynnika

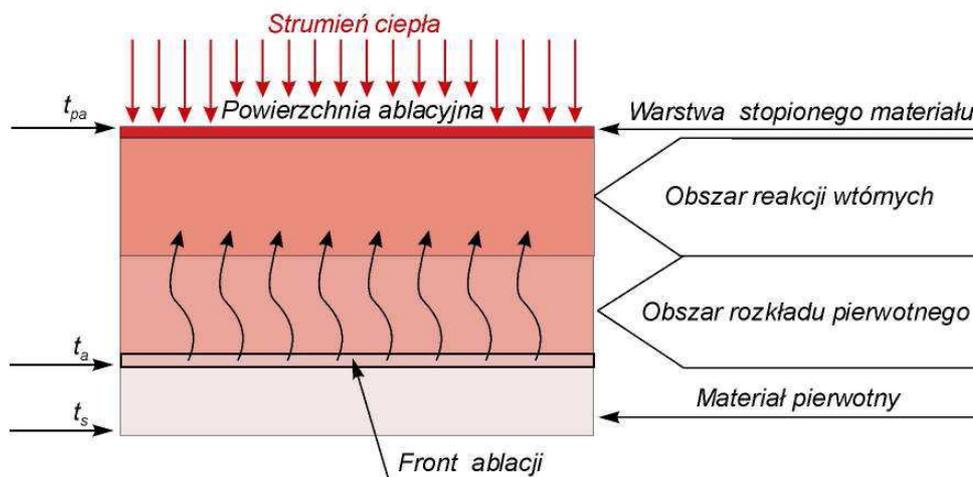
przejmowania ciepła $\alpha(t)$ na granicy ośrodków oraz rozkład temperatury gazu przy powierzchni ciała stałego.

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \left[\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{q_v}{\rho c_p} \quad (1) \quad a(t) = \frac{\lambda(t)}{\rho c_p(t)} \quad (2)$$

gdzie:

t – temperatura, τ – czas, a – dyfuzyjność cieplna, ρ – gęstość, c_p – ciepło właściwe, λ – współczynnik przewodzenia ciepła, q_v – wydajność wewnętrznych źródeł ciepła.

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 $\alpha(t)$ (2)). W kompozytach polimerowych po przekroczeniu temperatury ablacji t_a (rys. 1) występują 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. Jednak, ze względu na ich mięknienie oraz porowatość i kruchość tworzącej się warstwy ablacyjnej, wymagają „zbrojenia” wysokotopliwymi napełniaczami sypkimi lub włóknistymi, szczególnie zaś tymi o dużej gęstości, np. proszkiem wolframu lub jego węglikiem.



Rys. 1. Schemat warstwy ablacyjnej: t_{pa} – temperatura powierzchni ablacyjnej, t_a – temperatura frontu ablacji, t_s – temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej [3]

Temperatura ablacji zależy od rodzaju i składu chemicznego tworzywa wielkocząsteczkowego. Dla większości materiałów organicznych mieści się w zakresie od 150 do 300 °C.

2. Badania ablacyjnych właściwości termoochronnych

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

Badania procesów ablacyjnych realizowano zakładając, że: charakterystyki termofizyczne

komponentów ($\lambda(t)$, $\alpha(t)$, $c_p(t)$) są wyłączną funkcją temperatury; strumień doprowadzanego podczas próby ablacyjnej ciepła ma stałą wartość; powierzchnia ablacyjna jest izotermiczną powierzchnią frontu ablacji; pominięta jest wymiana ciepła z otoczeniem na powierzchni zewnętrznej. [5]

Osnową kompozytowych próbek powłokowych była żywica epoksydowa *Epidian 112* sieciowana utwardzaczem poliamidowym *Saduramid 10/50*. Na osnowę osłon autonomicznych wybrano żywice fenolowo-formaldehadowe: *Modofen 54S* oraz *Nowolak MR* (użyte w stosunku masowym 1:1). Materiały te są produkowane przez *ZCh Organika-Sarzyna*. Właściwości ablacyjne żywic modyfikowano dodając wysokotopliwe napełniacze sypkie o dużej gęstości (tabl. 1).

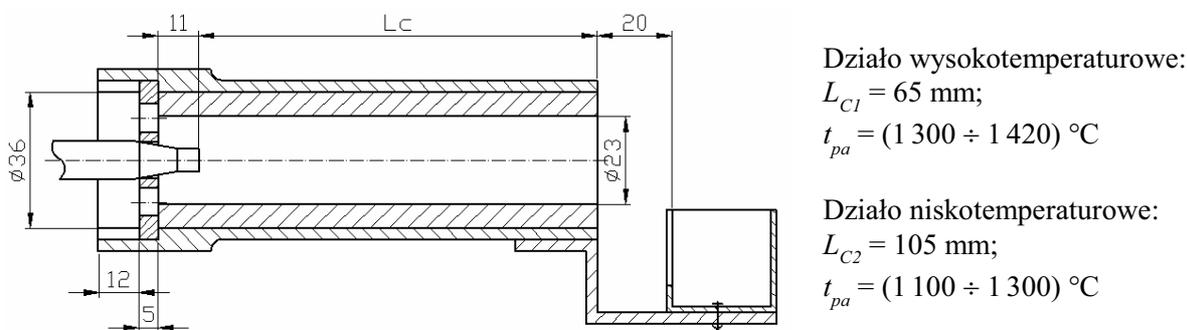
Tabela 1

Komponenty polimerowych kompozytów ablacyjnych (dla temperatury 20 °C) [5, 10]

Nazwa i oznaczenie	Gęstość ρ [g/cm ³]	Temperatura topnienia t_{top} [°C]	Ciepło właściwe c_p [kJ/kg·K]	Współczynnik przewodzenia ciepła λ [W/m·K]
osnowa epoksydowa <i>E</i>	1,1	150 (mięknienie)	0,75 [30 °C]	0,24
osnowa <i>F-F</i>	1,3	250 (rozkład)	0,40 [30 °C]	0,262
<i>Al₂O₃</i>	3,7	2046	0,75	21,0
<i>SiC</i>	2,5	2250 (3023)	0,83	72,0
roztwór stały <i>WCTiC</i>	12,0	3250 <i>TiC</i> 2630 <i>WC</i>		33,9 [11]
proszek <i>W</i>	19,0	3410	0,10	153 [12]

Udziały masowe napełniaczy proszkowych (x_1 i x_2) i udział masowy osnowy (x_3) stanowiły zmienne niezależne planu badań I rzędu 2³ z powtórzeniami (tabl. 2), reprezentowanego ortogonalną macierzą pełnoczynnikową [9]. Składowymi funkcji obiektu badań były: średnia szybkość ablacji \bar{v}_a [μm/s], względny ablacyjny ubytek masy \bar{U}_a [%], temperatura tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej \bar{t}_s [°C].

Opracowano projekt, wykonano i przetestowano układ stanowiący źródło wymuszenia cieplnego (tzw. „działo ablacyjne”) [11]. Stabilizowany strumień cieplny uzyskiwano dzięki zastosowaniu płomienia palnika acetylenowo-tlenowego o charakterze normalnym. 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. [5]



Rys. 2. Działo ablacyjne stabilizujące temperaturę płomienia gazów palnych [5]

Dzięki stabilizacji płomienia gazów palnych na całej powierzchni próbki uzyskano niemal jednakową wartość temperatury powierzchni ablacyjnej. Prędkość gazów palnych została zredukowana, więc zmniejszeniu uległo także ich oddziaływanie erozyjne na próbkę.

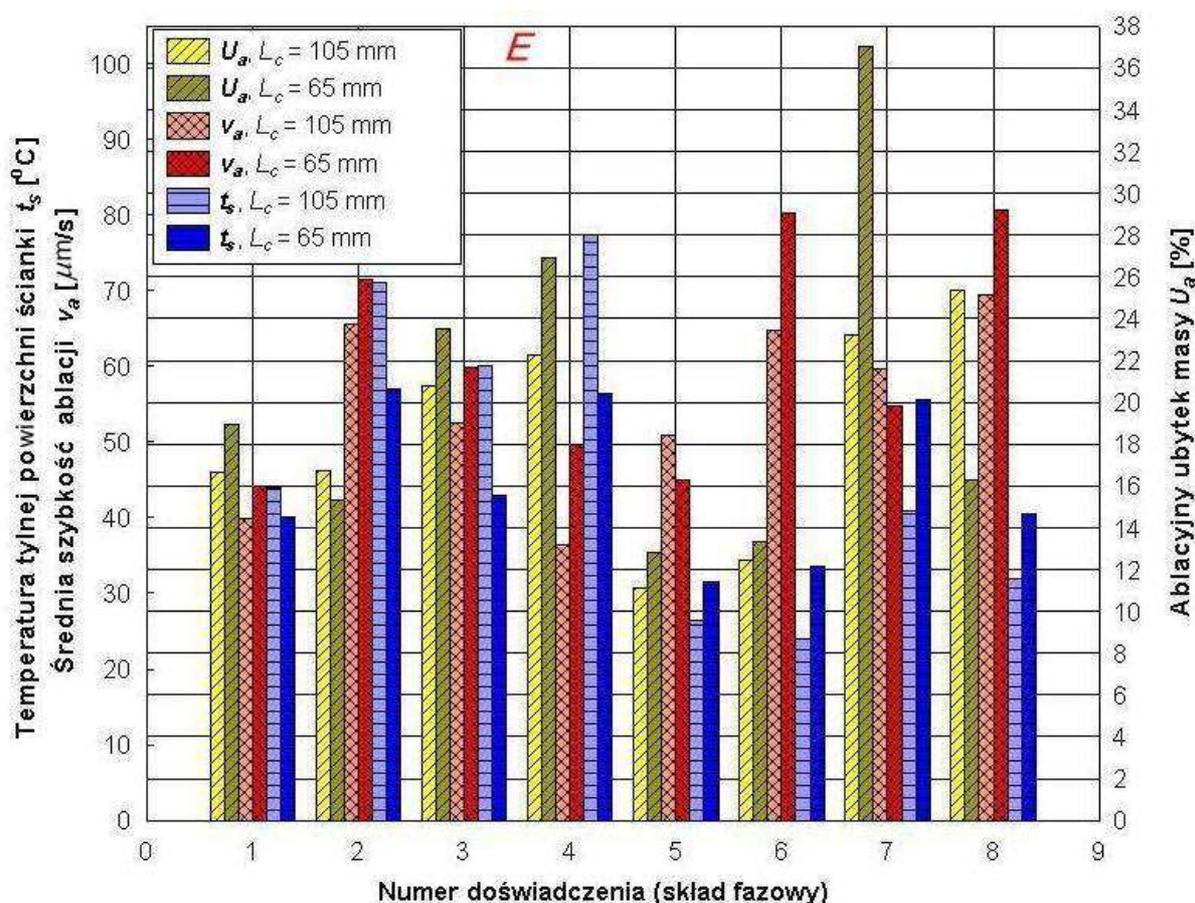
Składy fazowe kompozytów przedstawiono w tabeli 2, a wyniki badań ich ablacyjnych właściwości termoochronnych na rysunkach 3 i 4.

Tabela 2

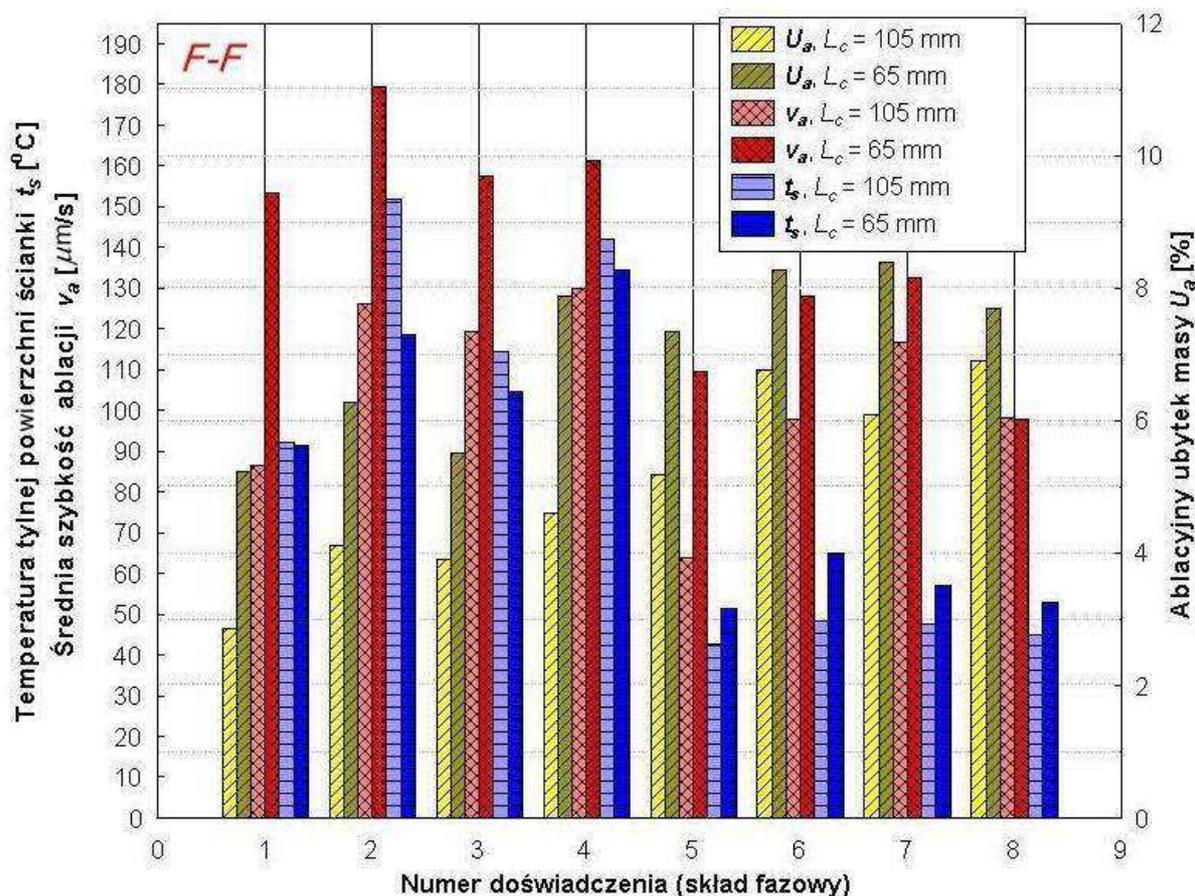
Składy kodowe* i rzeczywiste badanych kompozytów – E i F-F [5]

Nr próby	x_1	x_2	x_3	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

* $x_1 = SiC/(SiC+Al_2O_3)$ relacja masowa; $x_2 = W/(W+WCTiC)$ relacja masowa; x_3 – udział masowy żywicy



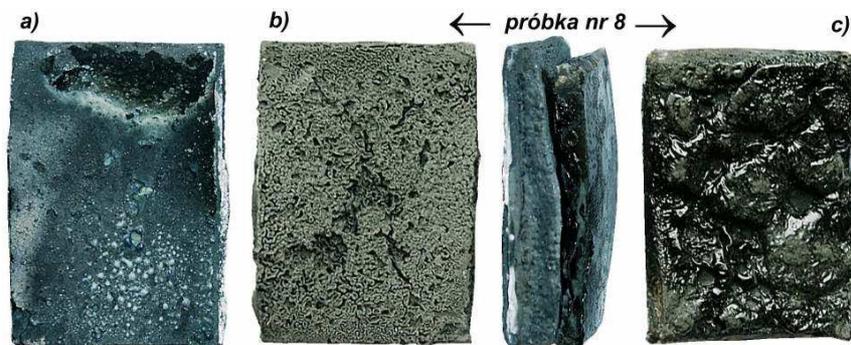
Rys. 3. Wyniki badań właściwości ablacyjnych kompozytów epoksydowych E [5]



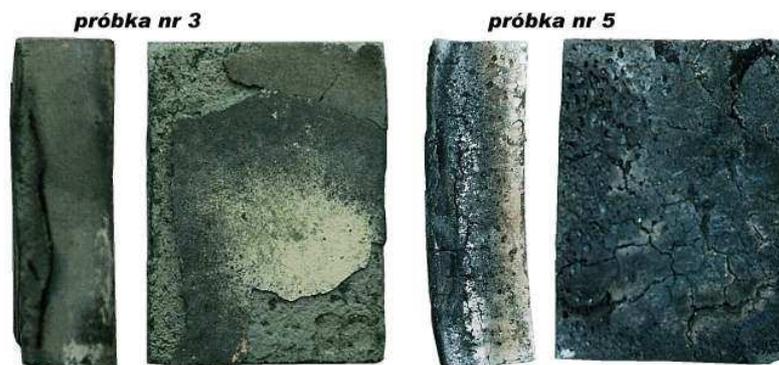
Rys. 4. Wyniki badań właściwości ablacyjnych kompozytów fenolowo-formaldehydowych F-F [5]

Temperatura tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej t_s kompozytów fenolowo-formaldehydowych jest, dla niskich zawartości żywic, prawie dwa razy wyższa niż w przypadku kompozytów epoksydowych. Dla większych zawartości osnowy temperatura w obu grupach jest porównywalna.

Kompozyty na bazie żywicy epoksydowej ulegają w procesie ablacji intensywnej pirolizie z wydzieleniem lotnych produktów rozkładu. Tworząca się warstwa ablacyjna nie jest spójna i stabilna lecz krucha, bardzo porowata i samoczynnie oddziela się od materiału rodzimego. W obszarze zatrzymania się frontu ablacji następuje zeszklenia materiału próbki i tworzy się tzw. „żużel szklisty” (rys. 5). Warstwę ablacyjną kompozytów fenolowo-formaldehydowych stanowi również materiał porowaty, ale spójny i nie wykazujący rozwarstwień (rys. 6).



Rys. 5. Próbkę kompozytu epoksydowego po badaniach ablacyjnych: a) powierzchnia ablacyjna, b) widok warstwy ablacyjnej od strony frontu ablacji, c) powierzchnia zeszkłona „żużel szklisty” [5]



Rys. 6. Próbki kompozytu fenolowo-formaldehydowego po badaniach ablacyjnych [5]

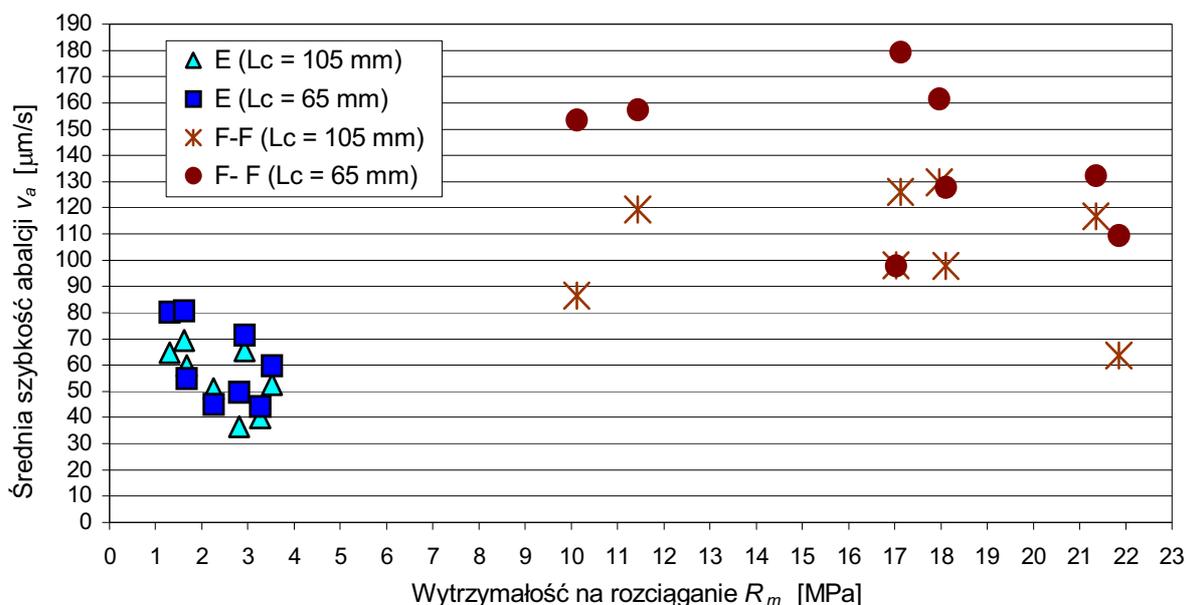
Przyjęto, że najlepsze ablacyjne właściwości termoochronne mają te spośród zbadanych kompozytów, które zachowując wysoką wytrzymałość na rozciąganie R_m cechują się najmniejszą średnią szybkością ablacji v_a , najmniejszym ablacyjnym ubytkiem masy U_a oraz najniższą temperaturą tylnej powierzchni ścianki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

Spośród wszystkich badanych składów materiałowych najmniejszą szybkość ablacji v_a ma próbka nr 4 – zawierająca 30% żywicy epoksydowej oraz większe udziały proszku wolframu W nad roztworem stałym $WCTiC$ oraz węgla krzemu SiC nad tlenkiem glinu Al_2O_3 . [5]

Najmniejszym ablacyjnym ubytkiem masy U_a charakteryzuje się próbka nr 1 z 20% udziałem żywicy fenolowo-formaldehydowej i przewagą: roztworu stałego $WCTiC$ nad proszkiem W oraz tlenku glinu Al_2O_3 nad karborundem SiC . [5]

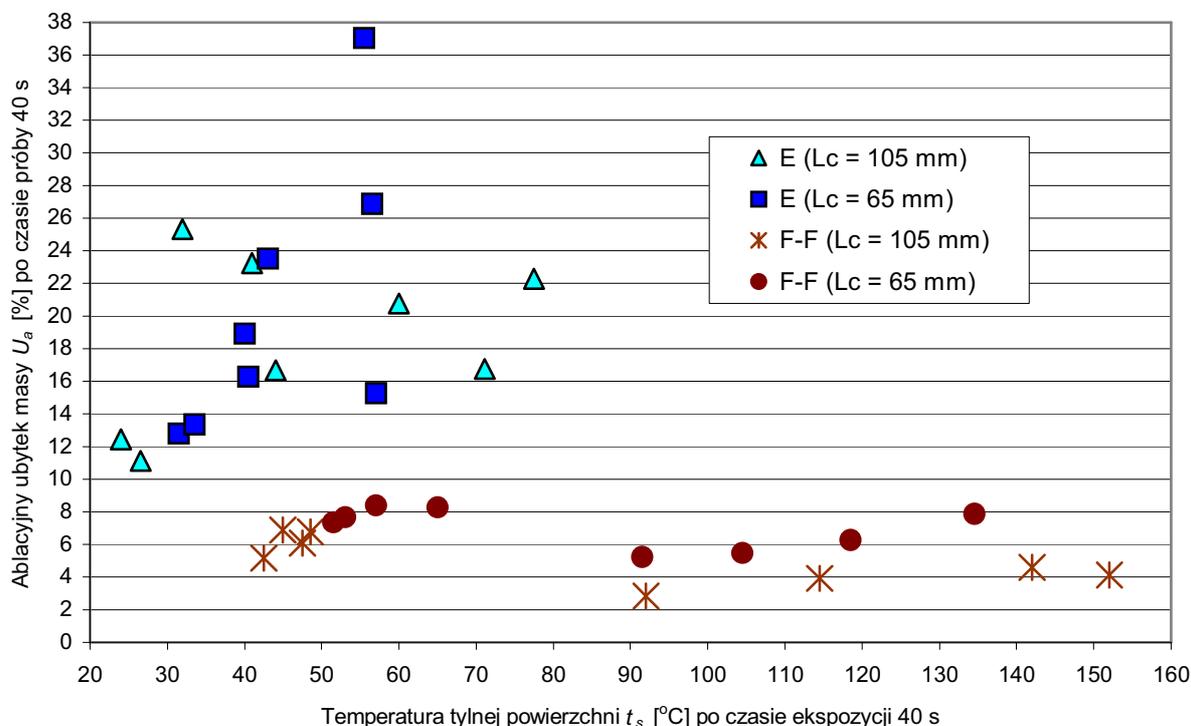
Temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej t_s jest najniższa dla kompozytów epoksydowych oznaczonych numerami 5 i 6, zawierających 50% żywicy oraz większe udziały roztworu stałego $WCTiC$ niż ciężkiego napelnacza wolfradowego W . [5]

Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie R_m można natomiast uzyskać dla 30% udziału osnów – zarówno w przypadku kompozytów epoksydowych jak i fenolowo-formaldehydowych. Większe zawartości zarówno korundu Al_2O_3 , jak i roztworu stałego $WCTiC$, bardziej niż karborund SiC i proszek wolframu W wpływają na poprawę wytrzymałości R_m .



Rys. 7. Szybkość ablacji v_a i wytrzymałość na rozciąganie R_m kompozytów [5]

Na rysunku 7 przedstawiono obie grupy kompozytów w układzie współrzędnych $R_m - v_a$ (wytrzymałość na rozciąganie – szybkość ablacji), zaś na rysunku 8 w układzie $U_a - t_s$ (ablacyjny ubytek masy – temperatura tylnej powierzchni próbki po czasie ekspozycji $\tau = 40$ s). Punktom na tych wykresach odpowiadają składy fazowe kompozytów w kolejnych próbach doświadczalnych. Zależności te są ilustracją wniosków, które dotyczą porównania ablacyjnych właściwości termoochronnych i wytrzymałości na rozciąganie obu grup kompozytów, a także wpływu temperatury powierzchni ablacyjnej t_{pa} na wartości składowych funkcji odpowiedzi.



Rys. 8. Temperatura tylnej powierzchni ścianki izolującej t_s i ablacyjny ubytek masy U_a [5]

3. Wnioski [5]

1. Proszkowe kompozyty fenolowo-formaldehydowe mają niższe, niż kompozyty epoksydowe, ablacyjne właściwości termoochronne: ponad 2 razy większą średnią szybkość ablacji v_a oraz ponad 80% wyższą średnią temperaturę tylnej powierzchni ścianki t_s .
2. Kompozyty fenolowo-formaldehydowe cechują się większą stabilnością i spójnością materiału w warunkach eksploatacyjnych (ponad 3 razy mniejszy ablacyjny ubytek masy U_a) oraz 7 razy wyższą średnią wytrzymałością na rozciąganie R_m . Są to cechy istotne w przypadku osłon autonomicznych.
3. Trzy razy większy ubytek masy w procesie pirolizy kompozytów epoksydowych niż fenolowo-formaldehydowych nie dyskwalifikuje osnów epoksydowych do zastosowań na powłoki ablacyjne. Niższe wartości średniej szybkości ablacji v_a i niższe temperatury tylnej powierzchni ścianki t_s kompozytów epoksydowych mają większe znaczenie niż spójność między warstwą ablacyjną i materiałem o niezdegradowanej strukturze oraz jego mała stabilność.
4. Wartości średniej szybkości ablacji v_a zależą głównie od rodzaju żywicy użytej na osnowę. Dla kompozytów epoksydowych szybkości te są do 2 razy mniejsze w przypadku niższej

- temperatury powierzchni ablacyjnej ($t_{pa} = 1\ 100 \div 1\ 300\ ^\circ\text{C}$) oraz do 2,3 razy mniejsze dla wyższej temperatury powierzchni ablacyjnej ($t_{pa} = 1\ 300 \div 1\ 420\ ^\circ\text{C}$) – niż średnie szybkości ablacji v_a kompozytów fenolowo-formaldehydowych.
5. Zwiększenie do 50% zawartości żywicy epoksydowej powoduje wzrost do 90% średniej szybkości ablacji v_a oraz 50% utratę wytrzymałości na rozciąganie R_m , ale jednocześnie wpływa na obniżenie o $\frac{2}{3}$ temperatury tylnej powierzchni ścianki t_s .
 6. Największy wpływ na ablacyjne właściwości termoochronne kompozytów fenolowo-formaldehydowych ma udział osnowy. Zwiększanie zawartości żywicy z 20 do 30% może spowodować: spadek średniej szybkości ablacji v_a o 40%; maksymalnie o 50% wzrost ablacyjnego ubytku masy U_a ; spadek temperatury tylnej powierzchni ścianki izolującej t_s o 70%; zwiększenie o 120% wytrzymałości na rozciąganie 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 roztworu stałego $WCTiC$ – w prawie wszystkich statystycznie istotnych oddziaływaniach indywidualnych, powoduje obniżenie właściwości ablacyjnych (szczególnie względnego ubytku masy U_a oraz temperatury tylnej powierzchni ścianki t_s).

Literatura

- [1] Feng-Er Yu.: *Study on the ablation materials of modified polyurethane/polysiloxane*. Doctoral dissertation. National Sun Yat-sen University, Materials Science and Engineering Dep., 2004
- [2] Jackowski A.: *Ablacja ścianki płaskiej w warunkach erozyjnego unoszenia warstwy ablacyjnej*. Biuletyn WAT. Nr 6 (460). Warszawa. 1986. (s. 23 ÷ 33).
- [3] Jackowski A.: *Model fizyczny ablacji* (opracowanie niepublikowane). WAT. Warszawa. 1990.
- [4] Dimitrienko Yu. I.: *Thermal stresses in ablative composite thin-walled structures under intensive heat flows*. International Journal of Engineering Science. Vol. 35. No 1. 1997. Elsevier. (p. 15 ÷ 31).
- [5] Kucharczyk W.: *Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych kompozytów polimerowych napełniaczami proszkowymi*. Rozprawa doktorska. Politechnika Radomska. Radom. 2007.
- [6] Lee Y-J., Joo H.J.: *Investigation on ablation behaviour of CFRC composites prepared at different pressure*. Composites: Part A. 35(2004). Elsevier. (p. 1285 ÷ 1290).
- [7] Lin W-S.: *Steady ablation on the surface of a two-layer composite*. International Journal of Heat and Mass Transfer. 48(2005). Elsevier. (p. 5504 ÷ 5519).
- [8] Patton R.D., Pittman C.U. Jr, Wang L., Hill J.R., Day A.: *Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapour grown carbon fiber-phenolic matrix composite*. Composites: Part A, 33 (2002), Elsevier, p. 243 ÷ 251
- [9] Polański Z.: *Planowanie doświadczeń w technice*. PWN. Warszawa 1984.
- [10] Poradnik Mechanika. w. 1.03.11. sofdis 2000 ÷ 2003
- [11] Song G.M., Zhou Y., Wang Y-J.: *Effect of carbide particles on the ablation properties of tungsten composites*. Materials Characterization, 50 (2003), Elsevier, p. 293 ÷ 303
- [12] Song G. M., Zhou Y., Wang Y-J.: *Thermomechanical properties of TiC particle reinforced tungsten composites for high temperature applications*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 21(2003). Elsevier. (p. 1 ÷ 12).
- [13] Staggs J.E.J.: *A discussion of modelling idealised ablative materials with particular reference to fire testing*. Fire Safety Journal. 28(1997). Elsevier. (p. 47 ÷ 66).