تحسين المقاومة الحرارية لمادة مركبة مقواة بالألياف بإستخدام طبقة سطحية مكونة من مادة معيقة للّهَب

د.عباس عليوي الجبوري
جامعة القادسية

علي إبراهيم الموسوي
المعهد التقني - بابل

د.كريم داخل جاسم
المعهد التقني - ديوانية

الخلاصة .

تم في هذا البحث دراسة تأثير إضافة مادة معيقة للّهب وهي بورات الزنك على مقاومة اللّهب لمادة مركبة مكونة من راتنج الفينول فورمالدهيد المقوى بألياف الكاربون ثنائية الإتجاه(°90-°0) ذات كثافة سطحية ($225g/cm^3$) . حيث تم إضافة بورات الزنك على شكل طبقة سطحية واقية من حرارة اللّهب المباشرة وبسمك (4mm) على سطح المادة المركبة وقياس مدى مقاومتها الحرارية عن طريق تطبيق إختبار التعرية الحرارية والذي يتضمن تسليط لّهب الشعلة الغازية على الطبقة المعيقة للّهب وبمسافات تعرض مختلفة (25mm,20mm,15mm,10mm) ودراسة مدى تأثر المادة المركبة الواقعة تحتها وكما موضح في المخططات البيانية التي تمثل العلاقة بين درجة حرارة السطح المتعرض للّهب وزمن التعرض لحين الفشل . حيث أظهرت النتائج زيادة مقاومة المادة المركبة للحرارة العالية مع إضافة بورات الزنك و تحسن المقاومة لإنتشار اللّهب بزيادة مسافة تسليط الشعلة .

الكلمات الدالة : المقاومة الحرارية ، مادة مركبة ، مادة معيقة للّهب .

IMPROVING THERMAL RESISTANCE FOR COMPOSITE MATERIAL REINFORCED BY FIBERS BY USING FLAME RETARDANT MATERIAL LAYER

Dr. Abbas A. Al-Jeebory
Al-Qadisiya University
College of Engineering

Ali I. Al-Mosawi
Technical Institute-Babylon
Mechanical Department

Dr. Kareem D.jaseem
Technical Institute-Diwaniya
Mechanical Department

Abstract

In this research we studied the effect of flame retardant material addition which is zinc borate on the flame resistance for composite material consist of phenol formaldehyde resin reinforced by woven roving carbon fiber(0^O-90^O) with ($225g/cm^3$) density . where we added zinc borate as a protected surface layer from direct flame with (4mm) thickness on the surface of composite material and measuring the rang of its thermal resistance by applied thermal erosion test , which included exposition the flame retardant layer direct flame gas torch (butane-propane) with different exposed distances (10mm ,15mm ,20mm,25mm) and study the influence one substrate composite material as illustrated in the diagrams between surface temperature and time .

Keywords: composite material , flame retardant material , flame resistance .

I – المقدمة (Introduction) .

نتيجة للأهمية المتزايدة في البحث عن مواد لها القابلية على الحد من الأخطار والخسائر البشرية والمادية التي تسببها الحرائق وكذلك البحث عن مواد لها القدرة على مقاومة اللهب المتولد من الحرائق وفي نفس الوقت تعمل كمادة عازلة ، لذلك بدأت المؤسسات الصناعية بإستخدام مواد كيميائية تجمع بين العزل الحراري ومقاومة االلّهب تُعرف بالمواد المعيقة اللّهب (Flame Retardant Materials) والتي تضاف أثناء أو بعد تصنيع المواد المراد حمايتها من الإحتراق . يمكن تعريف معيقات اللّهب على إنها مواد كيميائية لها القدرة على تحمل اللّهب المباشر حيث تعمل على منع نفاذه داخل المادة ومنع إنتشاره وحتى إخماده بشكل نهائي ، وتضاف المعيقة للّهَبْ إلى مواد ليس لها القدرة على مقاومة اللّهب لتحسين خواصها الحرارية[علي إبراهيم ،٢٠٠٣] .
هنالك إسلوبان معروفان لإعاقة اللّهب ويعتمد الأسلوب الأول على منع وصول الأوكسجين إلى منطقة اللهب عن طريق توليد غازات غير قابلة للإحتراق حيث تسبب هذه الغازات في تسمم االلّهب بالجذور الحرة وإخماده . أما الإسلوب الثاني فإنه يعتمد على نظرية الإلتهاب الحرارية والتي تنص على إن معيقات اللّهب تحتاج إلى طاقة حرارية كي تتفكك مما يؤدي إلى خفض حرارة سطح المادة إلى درجة حرارة أقل من درجة إتقادها وبالتالي يتوقف الإحتراق [اكرم عزيز ،١٩٩٣] .
إن عملية إعاقة اللّهب أو حتى إيقافه تعتمد على طبيعة المادة المعيقة للّهب ، حيث يمكن أن تعمل معيقات اللّهب كيميائياً أو فيزيائياً في الحالة الصلبة والسائلة والغازية ، إذ تتداخل المادة المعيقة للّهب مع عملية الإحتراق خلال مراحل مختلفة من هذه العملية وبكلام آخر أثناء التسخين والتفكك أو التحلل والإشتعال أو إنتشار اللّهب [Troitzsch,1998] . إن تطور معيقات اللّهب سمح بالإستعمال الآمن للمواد التي لها القابلية للإشتعال عن طريق خفض قابليتها للإشتعال وخفض معدل إحتراقها . تحتوي معظم معيقات اللّهب على عناصر الفسفور والأنتيمون و الكلور و البروم و البورون والنتروجين من أكثر المواد التي تُضاف إليها معيقات اللّهب هي اللدائن ، الأنسجة ، والدوائر الإلكترونية ومواد أخرى[علي إبراهيم ،٢٠٠٣] .

بورات الزنك (Zinc Borate) .

تنتمي بورات الزنك إلى مجموعة معيقات اللّهب غير العضوية(Inorganic Flame Retardant Materials) والتي تستخدم لحماية المواد اللدائنية من اللّهب . يمكن لبورات الزنك أن تحل محل أكاسيد الأنتيمون كمعيق لّهب محفز في اللدائن والمطاط حيث تعمل على زيادة فعالية إعاقة اللّهب الأولية بواسطة طرح الجذور الحرة. عند تعرض هذا النوع من معيقات اللّهب إلى الحرارة فإنه لا يتبخر وإنما يتحلل ويحرر غازات غير قابلة للاشتعال مثل بخار الماء وثاني أوكسيد الكاربون وثاني أوكسيد الكبريت وكلوريد الهيدروجين وغيرها من الغازات [Troitzsch,1998] . تكون بورات الزنك على شكل مسحوق أبيض متبلور ومستقرة في الظروف الإعتيادية ، وتمتلك بورات الزنك درجة إنصهار تبلغ (980° C) وكثافة تبلغ($3.64\ g/cm^3$)[٤].
ينتج أكثر هذه المركبات تفاعلات ماصة للحرارة(Endothermic Reactions) . تعتمد آلية عملها على تفككها في درجات الحرارة العالية مما يؤدي إلى تحريرها لغازات غير قابلة للإشتعال تعمل على تخفيف مزيج الغازات القابلة للإشتعال ومن ثم عزل سطح المادة اللدائنية عن الإتصال بالأوكسجين كذلك تكون طبقة زجاجية حامية على الطبقة السفلية للمادة تمنع تأثيرات الأوكسجين والحرارة [Troitzsch,1998] . **الجدول رقم (١)** يوضح بعض خواص بورات الزنك .

المادة المركبة (Composite Material).

يعود تأريخ تصنيع المواد المركبة إلى العصور القديمة ففي حوالي (٥٠٠٠ ق.م) إستخدم البابليون مادة التبن في تقوية الطين الذي يستخدم لبناء المنازل وكذلك إستخدم الرومان الورق والخرسانة وكلاهما من المواد المركبة [علي

هوبي ،١٩٩٩] . يمكن تعريف المادة المركبة على إنها مادة تتكون من دمج مادتين أو أكثر تختلف في خواصها الميكانيكية والفيزيائية ، والغرض من هذا الجمع هو إستنباط خواص جديدة لم تكن متوفرة في المواد الأصلية [علي إبراهيم ،٢٠٠٣] . تتكون المادة المركبة من عنصرين أساسيين هما :

١- المادة الأساس (Matrix Material) .
وتمثل المادة المستمرة وتكون على أنواع عديدة هي المعدنية ، السيراميكية ، والمواد الراتنجية والتي تعتبر أفضل المواد الأساس لما تمتاز به من خواص ميكانيكية وحرارية جيدة ، كما تتميز بإمكانية تقويتها بأكبر كسر حجمي ليفي بالمقارنة مع مواد الأساس المعدنية والسيراميكية إضافة إلى إنخفاض كلفتها وسهولة تصنيعها ومن الأمثلة على المواد الراتنجية هو راتنج الفينول فورمالدهيد ، الإيبوكسي ، والبولي أستر [علي هوبي ،١٩٩٩] . يعتبر راتنج الفينول فورمالدهيد من أقدم الراتنجات المستخدمة تأريخياً ، حيث يتم تحضير هذا الراتنج من تفاعل الفينول مع الفورمالدهيد ليعطي مركبات تكثيفية والعامل المحفز المستخدم أما حامض أو قاعدة وطبيعة الراتنج الناتج تعتمد على نوع المحفز المستخدم وعلى النسب الجزيئية بين المواد المتفاعلة (الفينول والفورمالدهيد) . يستخدم راتنج الفينول فورمالدهيد في الكثير من العمليات الصناعية ومنها إنتاج الأوعية التي تمتاز بمقاومة حرارية وعزل كهربائي وكذلك يستخدم في تطبيقات الفضاء كونه يتحول في درجات الحرارة العالية إلى الكاربون ليكون طبقة متفحمة عازلة وحامية لمقدمة المكوك الفضائي وغيرها من التطبيقات الأخرى[عبد الفتاح ،٢٠٠٠] . **الشكل رقم (١)** يوضح التركيب الكيميائي لراتنج الفينول فورمالدهيد .

٢- مادة التقوية (Reinforcing Material) .
يجب توفر ميزتين أساسيتين في هذه المواد وهي المقاومة العالية والمطيلية المنخفضة حتى تستطيع تقوية المادة الأساس ، وهنالك طرق عديدة للتقوية منها التقوية بالدقائق ، التقوية بالتشتت ، والتقوية بالألياف والتي تعتبر أكثر أساليب التقوية شيوعاً نظراً لما تتميز به من قوة كبيرة مقارنة بالمواد الراتنجية . تكون الألياف بأنواع وأشكال مختلفة فمنها ما يكون بشكل مستمر أو مقطع أو بشكل ظفائر محاكة ومن الأمثلة على ألياف التقوية هي ألياف الكاربون وألياف كيفلار [dewit,2000] . تصنع ألياف الكاربون من التفحم والتحلل الحراري لراتنج البولي أكريلونتريل في درجة حرارة (2600°C) وتتصف بمقاومة عالية لتأثيرات الرطوبة ودرجات الحرارة فوق المدى الذي تعمل به معظم المواد الرابطة [Horacek,2000] .

- اختبار التعرية الحرارية (Thermal Erosion Test) .

ويسمى أيضاً إختبار الشعلة الحرارية (Torch Test) ، والموضحة آليته في **الشكل رقم (٢)** والذي يستخدم للعوازل الحرارية التي تتحمل درجات حرارية عالية تتجاوز (3000ºC) إذ يتعذر الحصول على هكذا درجات حرارية عن طريق أجهزة قياس الموصلية الحرارية الاعتيادية لذلك تستخدم أنواع مختلفة من الشعلة الحرارية لتوليد درجات حرارية مختلفة . في هذا الإختبار يكون من الصعوبة حساب معامل الموصلية الحرارية لذلك يلجأ إلى طرق أخرى لحساب مدى العزل الحراري في درجات الحرارة العالية وهناك طريقتان لحساب قدرة المادة على مقاومة حرارة اللّهب العالية ومقدار عزلها الحراري وهاتان الطريقتان هما:

١- حساب درجة حرارة السطح (Surface Temperature) .
في هذه الطريقة ،يتم وضع محرار إليكتروني على السطح الواقع خلف الشعلة لمعرفة مقدار الحرارة المنتقلة خلال المادة العازل [Horacek and Garabner,1996].

٢- حساب عمق الضرر (Depth of Damage).
بعد تسليط الشعلة الحرارية لفترة زمنية معينة يقاس عمق الضرر في المادة العازلة (مدى إختراق الشعلة للمادة) [Tran and etc 1997].

المواد المستخدمة في البحث .

تم في هذا البحث إستخدام المواد التالية:

١ـ المادة المعيقة للّهب (Flame Retardant Material).
تم إستخدام مادة بورات الزنك ٢٣٣٥ ذات الرمز ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) والمجهزة من قبل شركة (C-Tech Corporation) والتي تتمتع بقدرة جيدة على إعاقة اللّهب **والجدول رقم (٢)** يوضح التركيب الكيميائي لبورات الزنك المستخدمة في البحث.
٢ـ راتنج الفينول فورمالدهيد (Phenol Formaldehyde).
يمتلك راتنج الفينول فورمالدهيد مقاومة حرارية وكيميائية جيدة وذو قابلية إشتعال واطئة .

٣ـ ألياف الكاربون (Carbon Fibers) .

أستخدم في هذا البحث ألياف الكاربون بشكل حصيرة محاكة (Wove Roving) ثنائية الإتجاه (٩٠°-٠°) ذات كثافة سطحية($225g\cm^2$).

تحضير نماذج الإختبار (Specimens Preparation Test).

تم في هذا البحث صنع عينات مربعة الشكل (100mm×100mm) والتي تتكون من طبقتين والموضحة في **الشكل رقم (٣)** وهذه الطبقات هي :-

١ـ طبقة المادة المعيقة للّهب ويبلغ سمكها (4mm).

٢ـ طبقة المادة المركبة والمتكونة من راتنج الفينول فورمالدهيد المقوى بألياف الكاربون ثنائية الإتجاه وبنسبة ٤٠% راتنج ٦٠% ألياف (نسبة وزنية) وسمكها (6mm). يتم وضع كمية من الراتنج على سطح القالب المخصص للكبس ثم توضع الطبقة الأولى من الألياف بعدها تكرر العملية لحين الوصول إلى السمك المطلوب ، ثم ترش المادة المعيقة للّهب فوق المادة المركبة وتكبسان سوية لتكوين النموذج الموضح في **الشكل رقم (٣)** .

إختبار التعرية الحرارية (Thermal Erosion Test) .

تم في هذا البحث إستخدام الشعلة الغازية (Butane-Propane Flame) والتي تبلغ درجة حرارتها (٢٠٠٠ ºC) لتوليد اللّهب المسلط على العينة وتم قياس مقدار درجة الحرارة المنتقلة من المادة المعيقة للّهب إلى المادة المركبة وقياس زمن فشل المادة المعيقة للّهب وبمسـافات تعرض مختلفة للشعلة الغازية (15mm,10mm , 20mm, 25mm).

النتائج والمناقشة (Results and Discussion) .

يعتبر راتنج الفينول فورمالدهيد المقوى بألياف الكاربون من المواد التي تستخدم في التطبيقات التي تتعرض لدرجات حرارية عالية مثل تطبيقات الفضاء حيث عند تعرضه للحرارة العالية يتحلل إلى الكاربون وتعمل هذه الطبقة المتحللة والمحترقة كعازل للحرارة فيحمي المادة التي تحته ، ولكن سلوك المادة عند تعرضها للّهب المباشر يختلف تماماً حيث هنا درجة الحرارة عالية ولّهب ينتشر ومعدل إختراق عالي فلا تستطيع المادة المقاومة لذلك تم إضافة المادة المعيقة للّهب لتقلل من إنتشار اللّهب وإتاحة الوقت الكافي للطبقة التحتية للمادة المركبة بأن ترتفع درجة حرارتها وتتحول إلى الكاربون (طبقة متفحمة) لتحمي نفسها . لذلك يعتبر إختبار الشعلة الحرارية مقياساً لمدى مقاومة المادة لإنتشار اللّهب وكذلك تحديد صلاحيتها كمادة عازلة في درجات الحرارة العالية .

في **الشكل رقم(٤)** الذي يمثل إختبار التعرية الحرارية على المادة العازلة والمعيقة للّهب وهي بورات الزنك وبمسافة تسليط قدرها (10mm) ، حيث تبدأ درجة حرارة السطح المقابل للشعلة الحرارية بالإرتفاع مع زيادة الفترة الزمنية لتسليط الشعلة ، حيث خلال هذه الفترة تبدأ مادة بورات الزنك بطرح الماء الذي يحتويه تركيبها الداخلي إلى الخارج مما يسبب تبريد السطح المتعرض للّهب ، كذلك تعمل بورات الزنك على تكوين طبقة زجاجية تحمي طبقة المادة المركبة الواقعة تحتها ، إضافة إلى ذلك تعمل على إمتصاص الحرارة المتولدة من اللّهب حيث إنها من المركبات التي تنتج تفاعلات ماصة للحرارة لكي تتفكك مما يؤدي إلى زيادة مقاومة المادة للّهب و تحمي طبقة المادة المركبة الواقعة تحتها.

الشكل رقم(٥) يوضح سلوك المادة المعيقة للّهب بزيادة مسافة تسليط الشعلة إلى (15mm) حيث تتضاعف الفترة الزمنية لإنهيار المادة المعيقة للّهب ، حيث بزيادة المسافة تقل كمية الحرارة الواصلة إلى المادة المعيقة للّهب مما يتيح الفرصة أمامها لكي تطرح كمية أكبر من الماء وتكوين طبقة زجاجية أكثر مقاومة ووقت إنهيارها أكبر مما يزيد فترة بقاءها ، والذي بدوره يرفع مقاومة المادة التي تحتها ويزيد الفترة اللازمة لفشلها. وتزداد هذه المقاومة للّهب بزيادة مسافة تسليط الشعلة إلى (20mm) و(25mm) وكما في **الشكل رقم (٦) والشكل رقم (٧)** على التوالي حيث تقل كمية الحرارة الواصلة إلى مادة بورات الزنك مما ينعكس بدوره على زيادة مقاومة الطبقة الحامية وهذا واضح من المنحنيات في المخططات البيانية .

الاستنتاجات (Conclusions) .

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها يمكن الخروج بالإستنتاجات التالية :

١- زيادة مقاومة المادة المركبة للحرارة العالية مع إضافة بورات الزنك كطبقة سطحية بسبب زيادة طرح الماء الداخل في التركيب الداخلي لبورات الزنك و تكوين طبقة زجاجية حامية وزيادة التفاعلات الماصة للحرارة .

٢- إن المقاومة لإنتشار اللّهب تتحسن بزيادة مسافة تسليط الشعلة نتيجة لإنخفاض الحرارة التي تنتقل إلى المادة المعيقة للّهب ومنها إلى المادة المركبة وهذا الإنخفاض في كمية الحرارة الواصلة يطيل فترة بقاء الطبقة الزجاجية الحامية ويسمح بطرح كميات أكبر من الماء إلى الخارج لتبريد السطح المتعرض للّهب .

المصادر (References) .

١- علي إبراهيم مسلم" دراسة إستخدام مادة أوكسيد الأنتيمون الثلاثي كمادة معيقة للّهَب"،رسالة ماجستير ،كلية الهندسة ،جامعة بابل ، العراق ، ٢٠٠٣.

2- د. أكرم عزيز محمد "*كيمياء اللدائن* " ، دار الكتب للطباعة والنشر - الموصل ، ١٩٩٣ .

3-Jürgen H.Troitzsch " *overview of Flame Retardants* " , Chimica Oggi/chemistry Today , Volume 16, January/February 1998 .

4- Chemical Land21 Company " *Zinc Borate* ", Korea,2000. (www. Chemical Land21.com).

٥-علي هوبي حليم" تحسين خواص المواد اللدائنية المقساة"،رسالة ماجستير، كلية الهندسة، جامعة بابل،العراق ، ١٩٩٩.

٦- د. عبد الفتاح محمود طاهر "*أساسيات علم وتقنية البلمرات* " دار المريخ للنشر ، الرياض - المملكة العربية السعودية ، ٢٠٠٠ .

7-Cynthia A.dewit " *Brominated Flame Retardants* ", Swedish Environmental protection Agency ,2000.

8- Heinrich Horacek and Stefan pieh " *The Importance of Intumescent Systems for Fire protection of plastic Materials* ", polymer International ,49,2000.

9- H. Horacek and R.Grabner " *Advantages of Flame Retardants Based on Nitrogen Compunds* ", Degradation and Stability 54,1996.

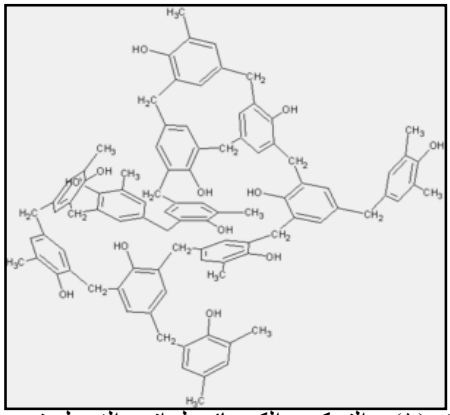
10- Huy K. Tran , Christine E. Johnson , Daniel J. Rasky , and Frank C.L Hui " *phenolic Impregnated Carbon Ablators (PICA) as Thermal protection Systems for Discovery Missions* ", NASA Technical Memorandum 110440 , April 1997.

الجدول رقم (١) :بعض خواص بورات الزنك[٤]

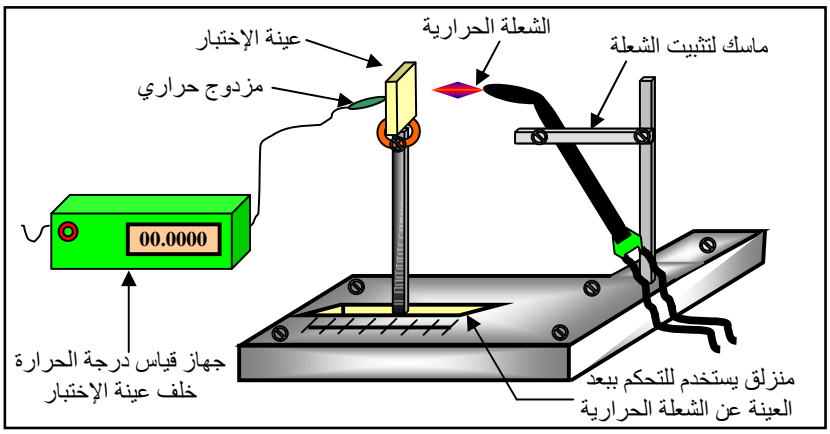
Property	Appearance	Melting Point °C	Density g/cm^3	PH	Mol Wt
Value	White Crystalline	980	3.64	٧.٦	٤٣٤.٦٢

الجدول رقم (٢): التركيب الكيميائي لبورات الزنك

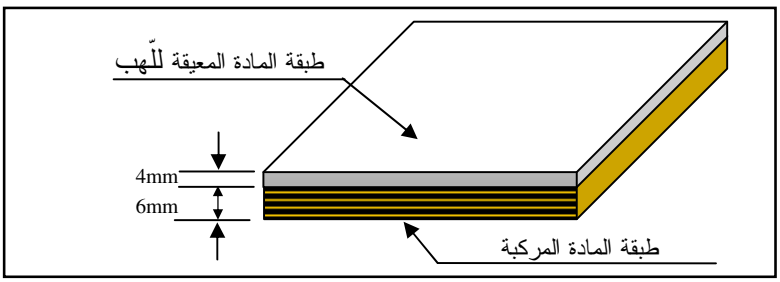
Compound	Zinc Oxide	Boric Anhydride	Water of Hydration
Symbol	ZnO	B_2O_3	H_2O
Percentage Content	٣٧	٤٧	١٤



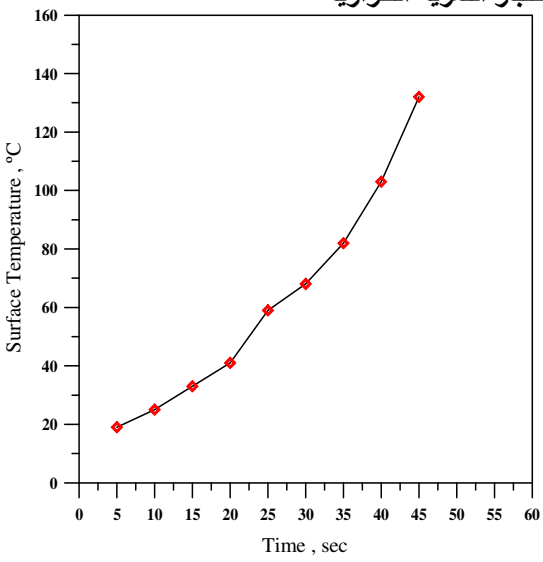
الشكل رقم (١) : التركيب الكيميائي لراتنج الفينول فورمالدهيد [٦]



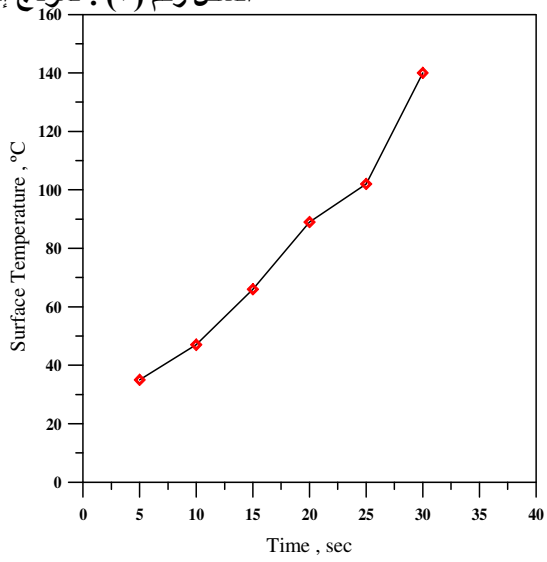
الشكل رقم (٢) : إختبار التعرية الحرارية



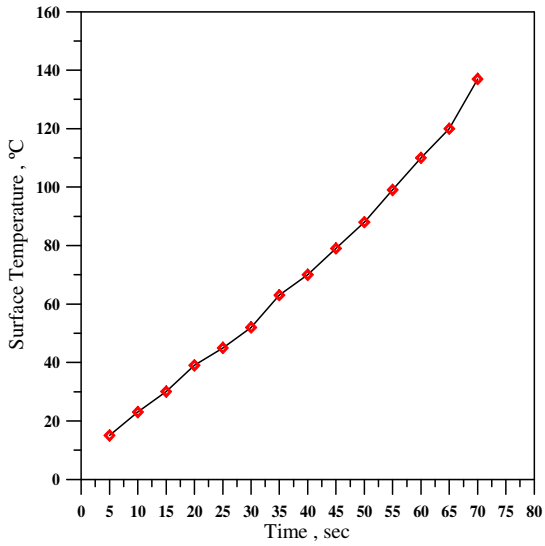
الشكل رقم (٣) : نموذج إختبار التعرية الحرارية



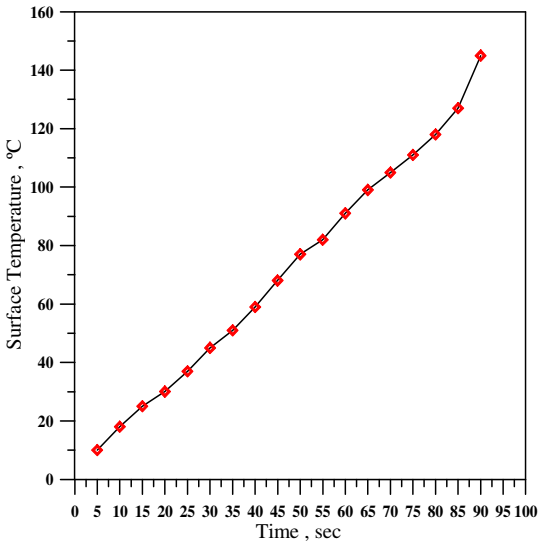
الشكل رقم(٥)
إختبار التعرية الحرارية لبورات الزنك
مسافة الإختبار (15mm)



الشكل رقم(٤)
إختبار التعرية الحرارية لبورات الزنك
مسافة الإختبار (10mm)



الشكل رقم(٦)
إختبار التعرية الحرارية لبورات الزنك
مسافة الإختبار (20mm)



الشكل رقم(٧)
إختبار التعرية الحرارية لبورات الزنك
مسافة الإختبار (25mm)