

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TẤM BẢO VỆ NHIỆT DÙNG TRONG CƠ KHÍ ĐÓNG TÀU ĐƯỢC LÀM TỪ VẬT LIỆU COMPOSITE CỐT VẢI CACBON/NỀN PHENOLIC

RESEARCHING ON MANUFACTURING THE THERMAL PROTECTION PANELS FROM CARBON FABRICS/PHENOLIC COMPOSITES IN SHIPBUILDING

TRẦN THỊ THANH VÂN

Viện Cơ khí, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Email liên hệ: vanttt.vck@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Hiện nay trong ngành Cơ khí Đóng tàu rất nhiều chi tiết và thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao như nồi hơi dưới tàu thủy, xu-páp xả, động cơ tên lửa nhiên liệu rắn, ... việc chế tạo các tấm bảo vệ nhiệt dùng trong chi tiết này để đáp ứng tốt điều kiện làm việc là rất cần thiết. Dưới tác dụng của nhiệt độ cao sẽ dẫn đến độ cứng, độ bền, khả năng chống ăn mòn và mài mòn giảm, thậm chí các tổ chức vật liệu có thể bị thay đổi về cấu trúc phân tử. Vật liệu composite cốt vải cacbon, nền nhựa phenolic là vật liệu bảo vệ nhiệt theo cơ chế tan mòn (ablation mechanism) đã khẳng định ưu thế nhờ có tính chịu nhiệt và hàm lượng cốc hóa cao, cũng như giữ cấu hình lớp cốc để chịu nhiệt và xói mòn. Để chế tạo sản phẩm từ vật liệu này cần dùng công nghệ ép tạo hình nóng. Trên cơ sở phân tích đặc tính nhiệt động học của nhựa phenolic/đóng rắn hexamin, đã tiến hành các thực nghiệm để ổn định công nghệ. Sản phẩm được chế tạo và thử nghiệm đạt yêu cầu làm việc. Chế độ công nghệ khuyến cáo sau thực nghiệm như sau: Nhiệt độ ép dao động trên dưới 160°C, áp lực ép dao động trong khoảng 20-30 (Mpa), thời gian ép phụ thuộc vào quá trình tạo gel nên lấy 30 phút và đóng rắn 30-45 (phút).

Từ khóa: Bảo vệ nhiệt, composite vải cacbon-phenolic, ép nóng composite.

Abstract

Currently, in the shipbuilding industry, there are many parts and equipment that work at high temperatures such as Marine steam boilers, exhaust valves, solid fuel rocket engines, ... therefore, manufacturing the thermal protection panels is necessary. Under the effect of high temperature, hardness, durability, the resistance to corrosion and abrasion decreases, and the microstructure of these materials can be changed

in molecular structure. Carbon fabric-reinforced phenolic composite material is a heat-protective material based upon the ablation mechanism, which has confirmed advantages thanks to its high heat resistance and char content, as well as keeping the char layer configuration to heat and erosion resistance. To make products from this material, it is necessary to use hot compressing process. On the basis of analyzing thermodynamic properties of hexamine cured phenolic resin, a series of experiments were performed to stabilize the production process. The products is manufactured and tested for satisfactory performance. The post-experiment technology regime recommends the following: The pressing temperature fluctuates around 1600°C, the pressing pressure ranges from 20 to 30 MPa, the pressing time depends on the gelation process, so it takes 30 minutes for gelation and 30 to 45 minutes for solidification.

Keywords: Heat protection, carbon fabrics/phenolic composites, composite thermoforming.

1. Đặt vấn đề

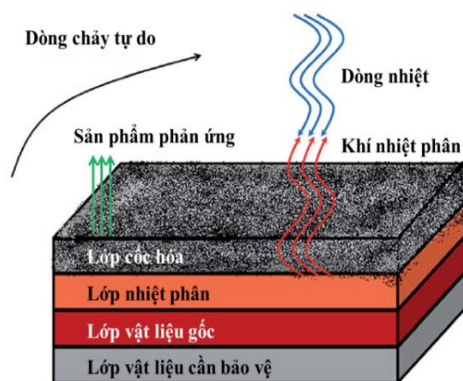
Chi tiết làm việc trong ngành Cơ khí Đóng tàu được lựa chọn để nghiên cứu là các chi tiết làm việc ở nhiệt độ cao, nhiệt độ có thể dao động trên dưới 1500°C. Các chi tiết làm việc trong điều kiện khắc nghiệt như vậy cần được bảo vệ nhiệt.

Từ việc phân tích các phương pháp và vật liệu bảo vệ nhiệt, nhận thấy, phương pháp hiệu quả nhất để bảo vệ nhiệt cho các chi tiết này là sử dụng vật liệu composite nền nhựa phenolic (nhựa phenol-formaldehyde)/ cốt chịu nhiệt như sợi/ vải cacbon hoặc thủy tinh.

Trong đó, vật liệu composite cốt vải cacbon/nền phenolic là vật liệu bảo vệ nhiệt hiệu quả nhất nhờ khả

năng chịu được nhiệt độ cao của vải cacbon và tỷ lệ cốt hóa cao, cũng như khả năng giữ cấu hình lớp cốt hóa của nhựa phenolic để chịu nhiệt và cách nhiệt.

Các chi tiết chịu nhiệt được chế tạo bằng vật liệu này cần dùng công nghệ ép tạo hình nóng, loại vật liệu này thuộc nhóm vật liệu bảo vệ nhiệt theo cơ chế tan mòn (ablation mechanism) - xem chi tiết tại Hình 1.



Hình 1. Mô tả cơ chế tan mòn nhiệt [1]

Nhựa phenolic được chia thành hai loại: (1)- Novolac là nhựa nhiệt dẻo (NPF), có thời gian sống vô hạn; và (2)- Resol, có thời gian sống ngắn, khi nung đến 150°C sẽ chuyển thành nhựa nhiệt rắn resite (còn gọi là bakelite). Nhựa NPF phù hợp cho làm vật liệu composite bằng công nghệ ép nóng. Chất đóng rắn nhựa NPF thường dùng là Hexamethylenetetramine (HMTA), còn gọi là Hexamine hoặc urotropine. Tỷ lệ sử dụng HMTA để đóng rắn nhựa NPF khoảng 10%-15% [2], nhiệt độ đóng rắn khoảng 130°C-180°C [3]. Do sản phẩm phản ứng khi đóng rắn giữa NPF và HMTA luôn là NH₃, H₂O và CH₂O (formaldehyde), nên hệ nhựa NPF/HMTA cần đóng rắn dưới điều kiện áp lực cao để tránh rỗ xốp do khí phản ứng gây ra [3]. Áp lực ép vật liệu composite từ hệ nhựa NPF/HMTA được gia cường sợi khuyến cáo trong khoảng 14-35 (Mpa) [3].

Để chế tạo sản phẩm từ vật liệu này phải trải qua nhiều bước công nghệ. Trên thế giới đã có một số nghiên cứu song do quá trình công nghệ phức tạp, phải trải qua nhiều bước công nghệ, nhiều bí quyết công nghệ và tác động của các thông số công nghệ không được công bố hoặc chưa rõ ràng. Ở Việt Nam, đã đạt được những thành quả nhất định về việc tổng hợp nhựa nền và công nghệ tạo hình sản phẩm. Tuy nhiên, tính ổn định công nghệ không cao, tỷ lệ phế phẩm nhiều. Vì vậy việc nghiên cứu công nghệ chế tạo tấm bảo vệ nhiệt được làm từ vật liệu composite trên cơ sở nhựa nền Phenolic nhằm ổn định công nghệ và phát triển vật liệu bảo vệ nhiệt trên cơ sở vật liệu composite nền nhựa phenolic là việc cần nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

2.1. Xây dựng kế hoạch thực nghiệm: gồm các bước

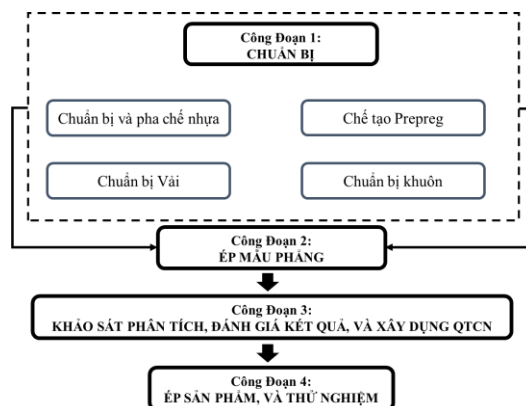
Bước 1: Tạo các tấm prepreg từ nhựa và vải;

Bước 2: Làm khuôn;

Bước 3: Ép mẫu phẳng;

Bước 4: Khảo sát các tính chất cơ - lý - nhiệt mẫu phẳng và đưa ra Quy trình công nghệ hợp lý;

Bước 5: Ép đáy bảo vệ nhiệt, và thử nghiệm.



Hình 2. Mô tả các bước trong quy trình công nghệ chế tạo đáy bảo vệ nhiệt

2.2. Chuẩn bị nguyên liệu

- Chuẩn bị prepreg: Prepreg được gọi là bán thành phẩm để sản xuất vật liệu composite sợi, thành phần chính của nó là cốt vải hoặc sợi đã được ngâm tẩm trước với nhựa đã để khô cho bay hết dung môi. Công nghệ chế tạo các tấm prepreg là công nghệ dựa trên nguyên tắc sử dụng bán thành phẩm bao gồm các sợi gia cường đã được tẩm nhựa. Trong quá trình sản xuất prepreg, phân biệt ba giai đoạn hoặc trạng thái cơ bản của nhựa:

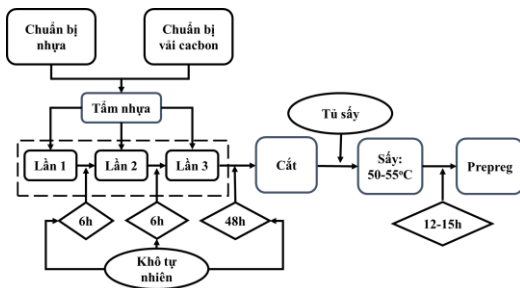
Trạng thái A: Trạng thái nhựa chưa đóng rắn.

Trạng thái B: Là trạng thái chuyển tiếp polyme hóa giữa nhựa chưa đóng rắn và chất nền đã đóng rắn. Nhựa của bán thành phẩm ở điều kiện B nghĩa là vật liệu đã được liên kết chéo một phần nhưng rất ít.

Trạng thái C: Là sản phẩm polyme hóa cuối cùng (composite) [5]. Chất lượng của các tấm prepreg sẽ quyết định rất lớn đến chất lượng thành phẩm composite. Chính vì vậy, nguyên liệu nhựa và sợi cần phải được xử lý cẩn thận. Việc lựa chọn quy trình sản xuất cũng rất quan trọng: Các nhà sản xuất có thể căn cứ vào bản chất của chất gia cường sợi và nhựa nền để có phương pháp chế tạo phù hợp. Có rất nhiều phương pháp để sản xuất prepreg được sử dụng rộng rãi hiện nay như: Phương pháp nóng chảy (Hot Melt Processes),

phương pháp nhúng (Solvent coating/ dip methods). Các phương pháp kể trên phù hợp cho loạt sản xuất lớn, với số lượng chi tiết nhiều. Trong phạm vi nghiên cứu, tác giả sử dụng phương pháp thủ công để chế tạo prepreg, đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong lĩnh vực chế tạo vật liệu composite, trong phương pháp này sử dụng rulo hay chổi quét có kích thước khác nhau để thấm nhựa lên bề mặt sợi dạng tấm vải dệt. Quá trình này được tiến hành cho đến khi có được tỷ lệ nhựa vải theo yêu cầu. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, dễ thao tác, không cần đầu tư lớn trang thiết bị nhiều. Quy trình chế tạo prepreg được thể hiện trên (Hình 3). Các bước chính gồm:

- Chuẩn bị và pha chế nhựa;
- Chuẩn bị vải cacbon;
- Tẩm nhựa, cắt, và sấy vải.



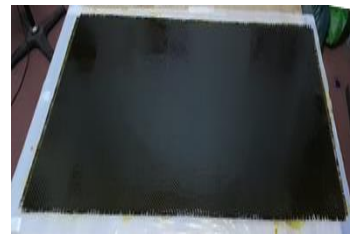
Hình 3. Quy trình chế tạo prepreg

- Chuẩn bị và pha chế nhựa: Nhựa NPF được tổng hợp tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ Quân sự. Nhựa nền được chuẩn bị trong máy khuấy cánh cứng. Nhựa PF ở dạng rắn được nghiền nhỏ thành bột với 15% chất đống rắn urutropin theo khối lượng nhựa PF được hòa tan hoàn toàn trong cồn tuyệt đối. Máy khuấy phải duy trì hoạt động trong suốt quá trình bổ sung các thành phần nhựa nền. Thời gian khuấy tính từ khi bổ sung thành phần cuối cùng của nhựa nền đến khi hoàn thành không nhỏ hơn 200 phút, tốc độ khuấy từ 150 đến 180 (vòng/phút);

Sau khi tổng hợp, nhựa được sấy trong chân không ở 110°C, thời gian 4 giờ, áp suất chân không 60Pa để loại bỏ triệt để nước và phenol dư. Hàm lượng phenol dư trong nhựa NPF cần nhỏ hơn 2% [4]. Tiếp theo, nhựa được hòa tan trong dung môi ethanol tuyệt đối (tỷ lệ 1:1) cùng với chất đống rắn HMTA (14% khối lượng nhựa NPF) để tạo dung dịch lỏng nhằm phục vụ cho việc tẩm nhựa lên vải cacbon.

- Chuẩn bị vải và tẩm nhựa: Trong vật liệu bảo vệ nhiệt theo cơ chế tải mòn lớp cốc hóa, do sự phân hủy nhiệt của nhựa nền thường kém bền, dễ bị phá hủy bởi dòng nhiệt nên cần được tăng cường tính năng

bằng lớp vải, sợi gia cường này sẽ làm cho lớp cốc hóa bền chắc hơn. Vải cacbon mã hiệu CWP200, dày 0,2mm, mật độ khối lượng bề mặt 2,2g/dm², được cắt theo yêu cầu, sau đó, ngâm trong cồn công nghiệp để loại bỏ hồ vải, tiếp sau, để vải khô và tiến hành tẩm nhựa với tỷ lệ nhựa/vải khoảng 1,5:1. Quá trình tẩm nhựa lên vải cần đảm bảo cho vải thấm đều nhựa và mật độ bề mặt tương đối đều (Hình 4). Bán thành phẩm vải sau khi đã tẩm nhựa (gọi tắt là prepreg) được để khô trước khi ép (Hình 4).

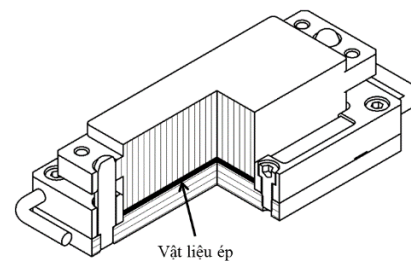


Hình 4. Prepreg vải cacbon/nhựa NPF

2.3. Thử nghiệm ép mẫu tấm

Mẫu tấm vật liệu composite cốt vải cacbon/nền nhựa NPF (gọi tắt là vật liệu C-NPF) được thiết kế có kích thước 70x140 (mm). Mẫu được ép từ 7 tấm prepreg. Quá trình ép được thực hiện trên máy ép có gia nhiệt, lực ép đến 25 tấn, nhiệt độ đến 220°C tại Viện Tèn lửa - Viện Khoa học Công nghệ Quân sự.

Để xem xét ảnh hưởng của áp lực ép đến tính chất cơ - lý - nhiệt, tiến hành ép mẫu ở các áp lực từ 10MPa đến 30MPa. Kết cấu khuôn ép và mẫu tấm vật liệu C-NPF sau ép được trình bày ở Hình 5 và Hình 6.



Hình 5. Khuôn ép mẫu tấm composite



Hình 6. Các mẫu tấm vật liệu C-NPF

2.4. Xác định các tính chất cơ lý và nhiệt nghiên cứu

Dựa trên các tiêu chí đánh giá vật liệu polyme được gia cường sợi dùng làm bảo vệ nhiệt, trong nghiên cứu này, một số chỉ tiêu cơ - lý - nhiệt của mẫu vật liệu C-NPF được khảo sát gồm:

- Khối lượng riêng thể tích (ρ_v): Khối lượng riêng thể tích được xác định bằng tỷ số giữa khối lượng/thể tích mẫu ép.

- Tính chất cơ học: Các tính chất cơ học bao gồm độ bền uốn (ρ_u) và mô đun uốn (E_u) được xác định bằng phương pháp uốn ba điểm theo tiêu chuẩn ASTM D790-71.

- Tính chất nhiệt: Các tính chất nhiệt bao gồm hệ số dẫn nhiệt (k) và nhiệt dung riêng đẳng áp (C_p) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D7984-16.

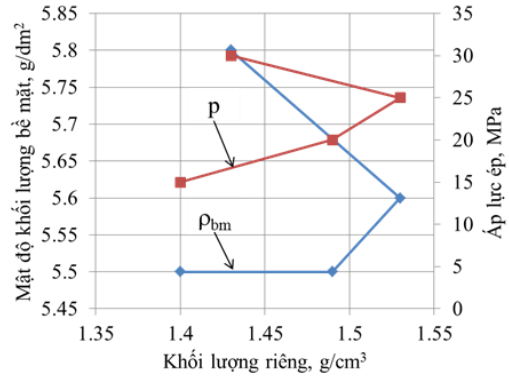
Các chỉ tiêu cơ - lý - nhiệt nêu trên được đo tại Trung tâm Đo lường - Viện Công nghệ - Tổng cục Công nghiệp quốc phòng.

3. Kết quả và thảo luận

Từ Hình 7 cho thấy, áp lực ép và mật độ khối lượng bề mặt prepreg có ảnh hưởng tương quan đến khối lượng riêng của mẫu. Với các mẫu có mật độ khối lượng gần tương tự nhau, áp lực ép tăng làm tăng khối lượng riêng, nhưng khi mật độ khối lượng bề mặt prepreg lớn hơn, tăng áp lực ép, khối lượng riêng của mẫu lại giảm, chứng tỏ, mật độ khối lượng bề mặt prepreg hay tỷ lệ nhựa/vải ảnh hưởng rất mạnh đến khối lượng riêng mẫu. Để mẫu ép ra có các tính chất cơ-lý-nhiệt tốt và hạn chế các khuyết tật như rỗng bề mặt thì tác giả khuyến cáo mật độ khối lượng bề mặt phải nằm trong khoảng 5,5-5,6 (g/dm^2).

Các tính chất cơ - lý - nhiệt của mẫu vật liệu C-NPF trình bày trong Bảng 1. Theo dự kiến, sẽ có mẫu S₁ được ép ở áp lực 5MPa, nhưng thực tế thấy rằng, khi áp lực ép là 10MPa (ứng với mẫu S₂), mẫu ép đã có hiện

tượng rỗng nhất định, chứng tỏ có hiện tượng xốp bên trong, nên việc ép mẫu S₁ không tiến hành. Các mẫu ép ở áp lực cao ($\geq 15MPa$) đều đặc chắc, độ xít chặt tốt, nên đủ điều kiện để khảo sát các tính chất.



Hình 7. Quan hệ giữa khối lượng riêng với áp lực ép và mật độ khối lượng bề mặt prepreg

Kết quả xác định tính chất nhiệt (hệ số dẫn nhiệt và nhiệt dung riêng) ở Bảng 1 cho thấy, nhiệt dung riêng của vật liệu composite này không thay đổi, đạt 776,6J/(kg.K), trong khi đó, hệ số dẫn nhiệt thay đổi trong phạm vi hẹp và đạt trong khoảng 0,504 W/(m.K) - 0,526W/(m.K). Nhưng dễ nhận thấy, mẫu có khối lượng riêng cao nhất, hệ số dẫn nhiệt của vật liệu composite là thấp nhất.

Từ kết quả nhận thấy, hệ số dẫn nhiệt của vật liệu C-NPF rất thấp, chỉ bằng khoảng 1% so với hệ số dẫn nhiệt của thép thông thường (~50W/(m.K)), chứng tỏ khả năng cách nhiệt của vật liệu tốt. Thêm nữa, nhiệt dung riêng của vật liệu ép tương đối cao, xấp xỉ 1,7 lần nhiệt dung riêng của thép thông thường (~460J/(kg.K)), chứng tỏ năng lượng nhiệt cần để nâng một đơn vị nhiệt độ của một đơn vị khối lượng vật liệu ép là cao hơn, tức là, khả năng bảo vệ nhiệt của vật liệu C-NPF là tốt hơn thép.

Bảng 1. Tính chất cơ - lý và nhiệt của mẫu composite vải cacbon/NPF

Ký hiệu mẫu	Thông số ban đầu		Tính chất cơ-lý			Tính chất nhiệt	
	ρ_{bm} , g/dm^2	P, MPa	ρ_v , g/cm^3	σ_{bu} , MPa	E_u , MPa	k, W/(m.K)	C_p , J/(kg.K)
S2	5,5	10	<i>Không khảo sát</i>				
S3	5,6	15	1,40	550,84	1496	0,525±0,003	776,6
S4	5,5	20	1,49	711,91	1612	0,526±0,002	
S5	5,5	25	1,53	754,62	1679	0,504±0,002	
S6	5,8	30	1,43	583,68	1530	0,516±0,003	

Ghi chú: ρ_{bm} là mật độ khối lượng bề mặt prepreg.

4. Kết luận

Bài báo đã nghiên cứu và đưa ra được công nghệ chế tạo sản phẩm đay bảo vệ nhiệt từ vật liệu composite cốt vải cacbon/ nền nhựa phenolic, đáp ứng được chức năng làm việc. Một số điểm rút ra như sau:

- Nhựa nền phenolic cần được xử lý để loại bỏ phenol dư ở mức dưới 2%;

- Nhựa tẩm lên vải cacbon đảm bảo đều với mật độ bề mặt từ 5,5-6,0 (g/dm²);

- Sản phẩm ép từ vật liệu composite đã nêu cần có công đoạn ép định hình sơ bộ trong phạm vi nhiệt độ từ 80°C -100°C và đóng rắn dưới áp lực trên 20MPa ở nhiệt độ 160°C với thời gian 30 phút sẽ cho cơ tính tốt và tính chất nhiệt đảm bảo.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: **DT23-24.35**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y.Badhe and et al. (2014), *Reticulated three-dimensional network ablative composites for heat shields in thermal protection systems*, RSC Advances, Vol.4 (82), 43708-19p.
- [2] C. Louis (1979), *Chemical Specialities: Domestic and Industrial*, George Godwin, Vol.2.
- [3] B.M.Mandal (2012), *Fundamentals of Polymerization*, World Scientific Publishing Company.
- [4] A. Knop and et al. (1996), *Comprehensive polymer science and supplements - Vol 5: Step Polymerization*, Elsevier Ltd.
- [5] Pizzi,A.,&Ibeh,C. C. (2014), *Phenol-Formaldehydes. Handbook of Thermoset Plastics*, pp.13-44.
doi:10.1016/b978-1-4557-3107-7.00002-6
- [6] R.C.Korosec (2009), *High pressure DSC of phenolformaldehyde moulding Compounds*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.95, pp.235-240.
- [7] Kaihong Tang, Ailing Zhang, Tiejun Ge, Xiaofeng Liu, Xiaojun Tang , and Yongjiang Li (2020), *Research progress on modification of phenolic resin*, Materials Today Communications, Elsevier, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101879.

Ngày nhận bài:	30/01/2024
Ngày nhận bản sửa:	03/03/2024
Ngày duyệt đăng:	23/03/2024