

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **226011**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409265**

(22) Data zgłoszenia: **25.08.2014**

(51) Int.Cl.
G01N 25/72 (2006.01)
G01N 25/18 (2006.01)
G01N 21/84 (2006.01)
G01J 5/10 (2006.01)

(54) **Sposób wykrywania degradacji materiałów polimerowych
zwłaszcza materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.02.2016 BUP 05/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.2017 WUP 06/17

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
SEBASTIAN PAWLAK, Katowice, PL
GRZEGORZ MUZIA, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 226011 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykrywania degradacji materiałów polimerowych zwłaszcza materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej metodą termografii aktywnej, stosowany głównie w celu badań diagnostycznych elementów narażonych w trakcie eksploatacji na działanie czynników powodujących degradację materiału, m.in. działanie wysokiej temperatury lub naprężeń zmęczeniowych. Postępujący w czasie proces degradacji materiału polimerowego, rozumiany jako rozpad cząsteczek polimeru, powoduje niekorzystny spadek prawie wszystkich jego własności, głównie wytrzymałości mechanicznej.

Z europejskiego opisu patentowego EP 0089760 znany jest sposób wykrywania defektów podpowierzchniowych metodą termografii aktywnej w układzie pomiarowym jednostronnym, w którym kamera termowizyjna i źródło ciepła znajdują się po tej samej stronie względem próbki badanej. Nagrzewanie powierzchni próbki odbywa się poprzez impuls ciepły (trwający około 20 milisekund lub mniej) pochodzący z lampy błyskowej wyładowczej, czego efektem jest rozchodzenie się ciepła a wynikowy rozkład temperatury rejestrowany jest na jej powierzchni za pomocą kamery termowizyjnej. Zastosowanie jednostronnego układu pomiarowego w tej metodzie wyklucza możliwość wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej materiału i analiza wyników sprowadza się jedynie do interpretacji uzyskanego chwilowego rozkładu temperaturowego na rozpatrywanej powierzchni obiektu badanego.

Z koreańskiego opisu patentowego KR 20130077078 znany jest sposób wykrywania defektów podpowierzchniowych z zastosowaniem termografii aktywnej poprzez wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej stosując układ pomiarowy, w którym obiekt badany usytuowany jest pomiędzy kamerą termowizyjną a źródłem ciepła w postaci lampy błyskowej. Zastosowanie lampy błyskowej do impulsowego nagrzewania próbki badanej ogranicza stosowalność tej metody do materiałów o wysokim współczynniku przewodności cieplnej ze względu na brak możliwości uzyskania wymaganego wzrostu temperatury na powierzchni próbki przeciwległej do jej powierzchni nagrzewanej (np. o 2 do 10°C) w przypadku materiałów słabo przewodzących ciepło, jak np. materiały polimerowe lub kompozytowe o osnowie polimerowej. Rozwiązanie według wynalazku KR 20130077078 znajduje przeznaczenie do szybkiej detekcji defektów w materiałach o wysokim współczynniku przewodności cieplnej, dla których było to trudne (lub niemożliwe) stosując dotychczas znane techniki pomiarowe termografii aktywnej, oparte o analizę samego rozkładu temperatury. Przedstawienie wyniku w postaci dwuwymiarowego obrazu dyfuzyjności cieplnej eliminuje problem szybkiego wyrównywania się temperatury, gdyż chwilowy rozkład temperatury na powierzchni próbki w ogóle nie musi być brany pod uwagę podczas analizy wyników badań termograficznych. Układ pomiarowy termografii aktywnej wraz z aparaturą oraz sposób dochodzenia do wyniku w postaci dyfuzyjności cieplnej nie uwzględnia sposobu interpretacji uzyskanego wyniku.

Znany jest sposób wykrywania i oceny stopnia degradacji cieplnej materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej stosując badania ultradźwiękowe, który polega na analizie prędkości przejścia lub tłumienia fali sprężystej wprowadzonej do badanego materiału za pomocą głowicy z przetwornikiem piezoelektrycznym. Konieczne jest przy tym stosowanie czynnika sprzęgającego (woda, olej, żel) pomiędzy głowicą (przetwornik piezoelektryczny) a materiałem badanym, celem wprowadzenia fali sprężystej do materiału. Metoda ta wymaga pracochłonnych pomiarów w wielu punktach badanego elementu, co jest bardzo nieefektywne w przypadku elementów o dużych rozmiarach. Badania prowadzone tą metodą wymagają wykwalifikowanego personelu, a niefachowo wykonany pomiar może łatwo prowadzić do zafałszowania wyników.

Znany jest również sposób wykrywania degradacji cieplnej materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej metodą termografii aktywnej na podstawie analizy kontrastu temperaturowego stanowiącego różnicę wartości temperatury występującą pomiędzy dwoma umownymi punktami zlokalizowanymi na powierzchni badanego elementu; jeden punkt zlokalizowany jest na obszarze niezdegradowanym, drugi punkt zlokalizowany jest na obszarze podejrzanym o występowanie degradacji. W praktyce, maksymalny kontrast temperaturowy wraz z czasem do jego osiągnięcia stanowią miarę, na podstawie której dokonać można interpretacji zarejestrowanych sekwencji obrazów termograficznych. Zastosowanie takiej metody jest ograniczone, ze względu na konieczność zapewnienia równomiernego nagrzewania powierzchni próbki, gdyż od tego czynnika zależy uzyskiwany rozkład temperatury i wynikowy kontrast temperaturowy. Innym przykładem podejścia do interpretacji wyników badań termograficznych w postaci zarejestrowanych sekwencji obrazów przy analizie degradacji materiałów polimerowych jest metoda porównawcza, w której – dla różnych próbek – rejestrowane są odrębne sekwencje

obrazów i na ich podstawie porównuje się – dla każdej próbki z osobna – wybrane parametry, jak np. maksymalną uzyskaną temperaturę na powierzchni próbki przeciwległej do powierzchni nagrzewanej lub czas stygnięcia do temperatury otoczenia. Ograniczeniem tej metody jest możliwość zastosowania jej wyłącznie w specjalnie do tego celu stworzonych, powtarzalnych warunkach laboratoryjnych, gdyż wymagane jest przy tym zapewnienie jednakowego czasu nagrzewania każdej próbki, takiej samej odległości źródła ciepła od nagrzewanej próbki, a ponadto próbki z danej serii pomiarowej muszą posiadać stałą grubość.

Podczas wykonywanych eksperymentów w ramach badań własnych nad rozwojem termografii aktywnej jako nieniszczącej metody badań materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej okazało się, że występująca degradacja materiału (na przykładzie starzonego cieplnie warstwowego materiału kompozytowego epoksydowo-węglowego o grubości 4,1 mm) ma wpływ na dyfuzyjność cieplną, którą wyznaczano dla różnych czasów starzenia, obserwując spadek jej wartości. Wcześniejsze, opublikowane wyniki badań własnych uzyskane z zastosowaniem termografii aktywnej dowiodły, że na podstawie wyznaczonej dyfuzyjności cieplnej można dokonać oceny zawartości włókien w warstwowym materiałach kompozytowych epoksydowo-węglowych.

Sposób wykrywania degradacji materiałów polimerowych zwłaszcza materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej metodą termografii aktywnej, polegający na nagrzaniu próbki badanej umieszczonej pomiędzy źródłem ciepła, korzystnie promiennikiem podczerwieni, a kamerą termowizyjną i rejestracji sekwencji obrazów termograficznych na powierzchni próbki przeciwległej do jej powierzchni nagrzewanej, następnie wyznacza się dyfuzyjność cieplną materiału poprzez kontrolowane nagrzewanie próbki badanej powodujące wzrost temperatury na jej powierzchni przeciwległej do powierzchni nagrzewanej korzystnie w zakresie od 2 do 10°C i rejestruje się sekwencje obrazów termograficznych korzystnie do momentu zaobserwowania spadku temperatury i kolejno na ich podstawie tworzy się wykres zmian temperatury w czasie w wybranym miejscu na powierzchni próbki, tak aby jego początek na osi czasu w punkcie zero odpowiadał chwili rozpoczęcia nagrzewania, na podstawie którego wyznacza się dyfuzyjność cieplną, polega na tym, że porównuje się uzyskaną w danym pomiarze wartość dyfuzyjności cieplnej względem wartości wyznaczonej dla próbki wzorcowej przy czym spadek wartości dyfuzyjności cieplnej świadczy o występowaniu degradacji materiału.

Korzystnie określa się miarę opartą na różnicy dyfuzyjności cieplnej w dwóch wybranych miejscach próbki badanej, a różnica ta, gdy jest różna od zera świadczy o występowaniu degradacji materiału.

Wyznacza się rozkład dyfuzyjności cieplnej na powierzchni próbki badanej na podstawie wyznaczonych wartości dyfuzyjności cieplnej w wybranych punktach pomiarowych tej próbki i przedstawia się go korzystnie w postaci wykresu przestrzennego obrazującego lokalizację miejsc, na których występuje degradacja.

Sporządza się nomogram wiążący dyfuzyjność cieplną materiału z wybraną własnością użytkową i w oparciu o ten nomogram, na podstawie uzyskiwanych wartości dyfuzyjności cieplnej w trakcie eksploatacji, dokonuje się oceny stopnia degradacji materiału i stwierdzenia czy nadaje się on do dalszej eksploatacji.

Wynalazek cechuje się brakiem konieczności równomiernego nagrzewania obiektu badanego, gdyż nie analizuje się chwilowego rozkładu temperatury na powierzchni tego obiektu np. poprzez wyznaczenie kontrastu temperaturowego (jak w przypadku tradycyjnego sposobu interpretacji wyników badań uzyskanych z zastosowaniem termografii aktywnej), a wyznacza się dyfuzyjność cieplną materiału w warunkach prowadzonego eksperymentu (nagrzewanie ciągłe powierzchni próbki promiennikiem podczerwieni i czasie trwania rzędu kilku sekund). Zarejestrowane sekwencje obrazów termograficznych umożliwiają na ich podstawie praktycznie w dowolnym miejscu obiektu badanego wyznaczyć lokalną dyfuzyjność cieplną materiału poprzez odpowiednie sporządzenie na ich podstawie wykresów zmian temperatury w czasie. Sposób umożliwia łatwe, niezawodne, obiektywne i szybkie wykrycie zdegradowanych obszarów materiału pracującego np. w warunkach wysokiej temperatury, lub narażonego na działanie innych czynników powodujących degradację, której skutkiem jest utrata pierwotnych własności użytkowych. Metoda pozwala na wykrywanie degradacji w elementach o różnym kształcie i zróżnicowanej grubości. Ze względu na ilościową postać uzyskiwanych wyników mogą być one ze sobą porównywane niezależnie od zastosowanych warunków pomiarowych. Wyniki badań uzyskanych z zastosowaniem sposobu według wynalazku można przedstawić korzystnie:

– Przez porównanie uzyskanej wartości dyfuzyjności cieplnej z wartością uzyskaną wcześniej dla próbki wzorcowej (konieczne jest przy tym posiadanie pierwotnej wartości dyfuzyjności cieplnej badanego materiału).

– Przez wyznaczenie miary wynikającej z różnicy wartości dyfuzyjności cieplnej materiału w dwóch różnych, wybranych miejscach elementu badanego (w praktyce dokonać można wyboru tych miejsc, kierując się wcześniejszą wiedzą, które obszary elementu narażone były na działanie czynnika powodującego degradację), a wartość tej miary w przypadku, gdy jest różna od zera wskazuje na występowanie lokalnej degradacji materiału,

– Przez wyznaczenie rozkładu dyfuzyjności cieplnej na podstawie zmierzonych wartości dyfuzyjności cieplnej w różnych wybranych miejscach elementu badanego i przedstawienie go w postaci wykresu przestrzennego obrazującego zdegradowane obszary materiału.

Sposób według wynalazku objaśniono na rysunkach, gdzie fig. 1 przedstawia schemat układu pomiarowego, a fig. 2, fig. 3 i fig. 4 obrazują możliwości wykrywania degradacji na przykładzie wybranych, reprezentatywnych przypadków doświadczalnych. Na rysunkach fig. 2, fig. 3, fig. 4, słowo „próbka” odnosi się do materiału polimerowego (np. warstwowego materiału kompozytowego o osnowie polimerowej), duża litera „Q” obok strzałek wskazujących kierunek promieniowania podczerwonego nagrzewającego próbkę badaną oznacza energię cieplną. Na rysunkach tych (fig. 2, fig. 3, fig. 4) zilustrowano schemat nagrzewania próbki oraz wynikowy przybliżony rozkład dyfuzyjności cieplnej na długości próbki. Podział każdego z rysunków (fig. 2, fig. 3, fig. 4) na a i b odnosi się odpowiednio do: przypadku próbki niezdegradowanej, przypadku próbki lokalnie zdegradowanej.

Stosowanie sposobu według wynalazku do wykrywania degradacji materiału jest celowe ze względu na fakt, iż praktycznie nie ma możliwości (poza przypadkiem „idealnym” jak na rysunkach a i b na fig. 2, gdzie badany element jest równomiernie nagrzewany, posiada płaską powierzchnię i stałą grubość) wykrycia degradacji na podstawie rozkładu temperatury na obrazie termograficznym powierzchni próbki (jak ma to miejsce przy wykrywaniu defektów typu pustki wewnętrzne, pęknięcia, delaminacje, stosując tradycyjne podejście do analizy wyników badań uzyskanych metodą termografii aktywnej), gdyż rozkład ten zależny jest od różnych czynników zaburzających pomiar, między innymi od nierównomiernego nagrzewania powierzchni obiektu badanego spowodowanego jego kształtem (jak obrazują to przypadki na rysunkach a i b na fig. 3), lub różną grubością obiektu badanego (jak obrazują to przypadki na rysunkach a i b na fig. 4).

Przykładowe materiały polimerowe, które mogą być badane z zastosowaniem sposobu według wynalazku to: kompozyty epoksydowo-węglowe (typu CFRP, z j.ang. Carbon Fibre Reinforced Plastic), kompozyty epoksydowo-szklane (typu GFRP, z j.ang. Glass Fibre Reinforced Plastic), kompozyty epoksydowo-aramidowe (typu KFRP, z j.ang. Kevlar Fibre Reinforced Plastic), kompozyty poliestrowo-szklane, kompozyty o osnowie polimerowej wzmocnione więcej niż jednym rodzajem włókien (tzw. kompozyty hybrydowe), kompozyty o osnowie polimerowej napełnione cząstkami wybranych materiałów (w tym nanocząstkami), odlewy z żywicy polimerowych termo- i chemoutwardzalnych. Ze względu na fakt, że na uzyskiwaną wartość dyfuzyjności cieplnej, poza występującą degradacją materiału, ma również wpływ zawartość włókien w przypadku badań materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej (głównie typu CFRP, w których występuje znaczna różnica w przewodności cieplnej pomiędzy włóknem węglowym a osnową epoksydową), zastosowanie sposobu według wynalazku rekomendowane jest dla najczęściej spotykanych materiałów kompozytowych o stałej zawartości włókien lub materiałów kompozytowych, w których położenie obszarów o lokalnie różnej zawartości włókien jest znane przed wykonaniem badań mających na celu wykrycie zdegradowanych obszarów materiału.

P r z y k ł a d

W badaniach zastosowano układ pomiarowy (fig. 1), w którym próbkę do badań (2) umieszcza się pomiędzy źródłem ciepła (3) a kamerą termowizyjną (1). Przysłona ruchoma (4) zasłaniająca w pozycji zamkniętej (A) powierzchnię próbki (2) przed promieniowaniem elektromagnetycznym pochodzącym z promiennika podczerwieni (3) jest przemieszczana za pośrednictwem napędu (5) na ustalony czas (czas nagrzewania) do pozycji otwartej (B), ruch przysłony z pozycji (A) w kierunku pozycji (B) powoduje za pośrednictwem przełącznika krańcowego zwarcie ze sobą odpowiednich wejść sterownika PLC (6), którego układ wykonawczy (przełącznik) kolejno zwiiera dwa odpowiednie styki portu RS232 komputera PC (7), co powoduje za pośrednictwem oprogramowania sterującego kamerą (w tym przypadku Researcher Professional 2,9 firmy Flir-Systems) rozpoczęcie rejestracji obrazów kamerą termowizyjną (1), jednocześnie następuje odliczanie przez sterownik PLC zaprogramowanego wcześniej czasu otwarcia przysłony na czas nagrzewania, po czym sterownik PLC uruchamia napęd (5) i następuje ruch powrotny przysłony z pozycji (B) do pozycji (A). Dzięki zastosowanemu układowi rejestracja sekwencji obrazów termograficznych rozpoczynała się wraz z chwilą rozpoczęcia nagrzewania próbki.

Materiałem do badań były warstwowe materiały kompozytowe epoksydowo-węglowe o grubości 4,1 mm, w kształcie kwadratu o boku 100 mm. W badaniach termograficznych metodą aktywną do nagrzewania próbek zastosowano płaski, ceramiczny promiennik podczerwieni (SHTS firmy Elstein, Niemcy) o wymiarach powierzchni roboczej 245 x 60 mm, mocy 1200 W i zakresie długości emitowanej fali elektromagnetycznej od 2 do 10 μm , który umieszczony był podczas nagrzewania w odległości 20 mm od próbki badanej. Czas nagrzewania próbki wynosił 2,0 sekundy ze względu na niską wartość współczynnika przewodzenia ciepła materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej. Obrazy termograficzne rejestrowane były kamerą termowizyjną ThermaCAM™ SC640 firmy Flir-systems poczynając od chwili rozpoczęcia nagrzewania próbki. Przy zastosowanych warunkach pomiarowych uzyskiwano maksymalny wzrost temperatury równy $5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ na powierzchni próbki przeciwległej do powierzchni nagrzewanej po około 48 sekundach licząc od chwili rozpoczęcia nagrzewania. Stosowanie korzystnej synchronizacji chwili rozpoczęcia rejestracji sekwencji obrazów kamerą termowizyjną z chwilą rozpoczęcia nagrzewania próbki badanej umożliwiało uzyskanie wykresów zmian temperatury w czasie, których początek w punkcie zero odpowiadał chwili rozpoczęcia nagrzewania, a na podstawie tych wykresów wyznaczano wartości dyfuzyjności cieplnej w wybranych miejscach próbki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wykrywania degradacji materiałów polimerowych zwłaszcza materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej metodą termografii aktywnej, polegający na nagrzaniu próbki badanej umieszczonej pomiędzy źródłem ciepła, korzystnie promiennikiem podczerwieni, a kamerą termowizyjną i rejestracji sekwencji obrazów termograficznych na powierzchni próbki przeciwległej do jej powierzchni nagrzewanej, następnie wyznacza się dyfuzyjność cieplną materiału poprzez kontrolowane nagrzewanie próbki badanej powodujące wzrost temperatury na jej powierzchni przeciwległej do powierzchni nagrzewanej korzystnie w zakresie od 2 do 10°C i rejestruje się sekwencje obrazów termograficznych korzystnie do momentu zaobserwowania spadku temperatury i kolejno na ich podstawie tworzy się wykres zmian temperatury w czasie w wybranym miejscu na powierzchni próbki, tak aby jego początek na osi czasu w punkcie zero odpowiadał chwili rozpoczęcia nagrzewania, na podstawie którego wyznacza się dyfuzyjność cieplną, **znamienny tym**, że porównuje się uzyskaną w danym pomiarze wartość dyfuzyjności cieplnej względem wartości wyznaczonej dla próbki wzorcowej przy czym spadek wartości dyfuzyjności cieplnej świadczy o występowaniu degradacji materiału.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że określa się miarę opartą na różnicy dyfuzyjności cieplnej w dwóch wybranych miejscach próbki badanej, a różnica ta, gdy jest różna od zera świadczy o występowaniu degradacji materiału.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyznacza się rozkład dyfuzyjności cieplnej na powierzchni próbki badanej na podstawie wyznaczonych wartości dyfuzyjności cieplnej w wybranych punktach pomiarowych tej próbki i przedstawia się go korzystnie w postaci wykresu przestrzennego obrazującego lokalizację miejsc, na których występuje degradacja.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sporządza się nomogram wiążący dyfuzyjność cieplną materiału z wybraną własnością użytkową i w oparciu o ten nomogram, na podstawie uzyskiwanych wartości dyfuzyjności cieplnej w trakcie eksploatacji, dokonuje się oceny stopnia degradacji materiału i stwierdzenia czy nadaje się on do dalszej eksploatacji.

Rysunki

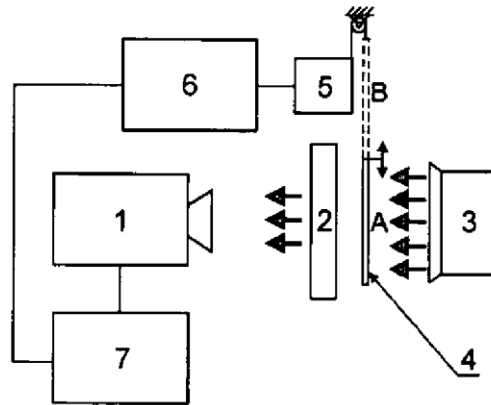


Fig. 1

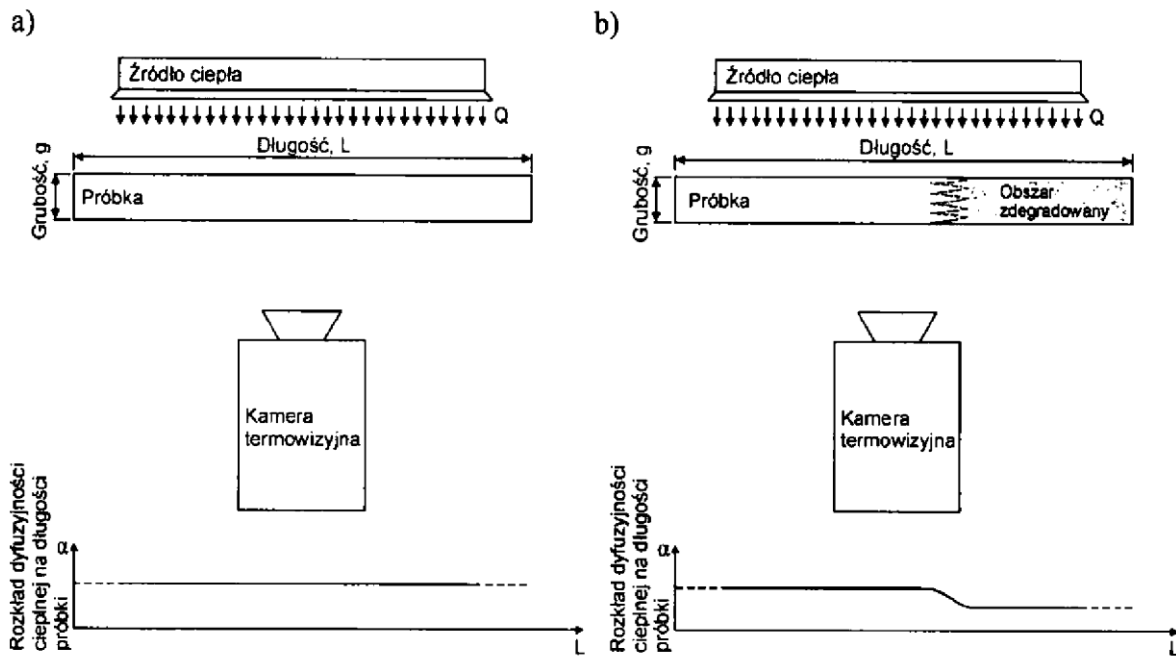


Fig. 2

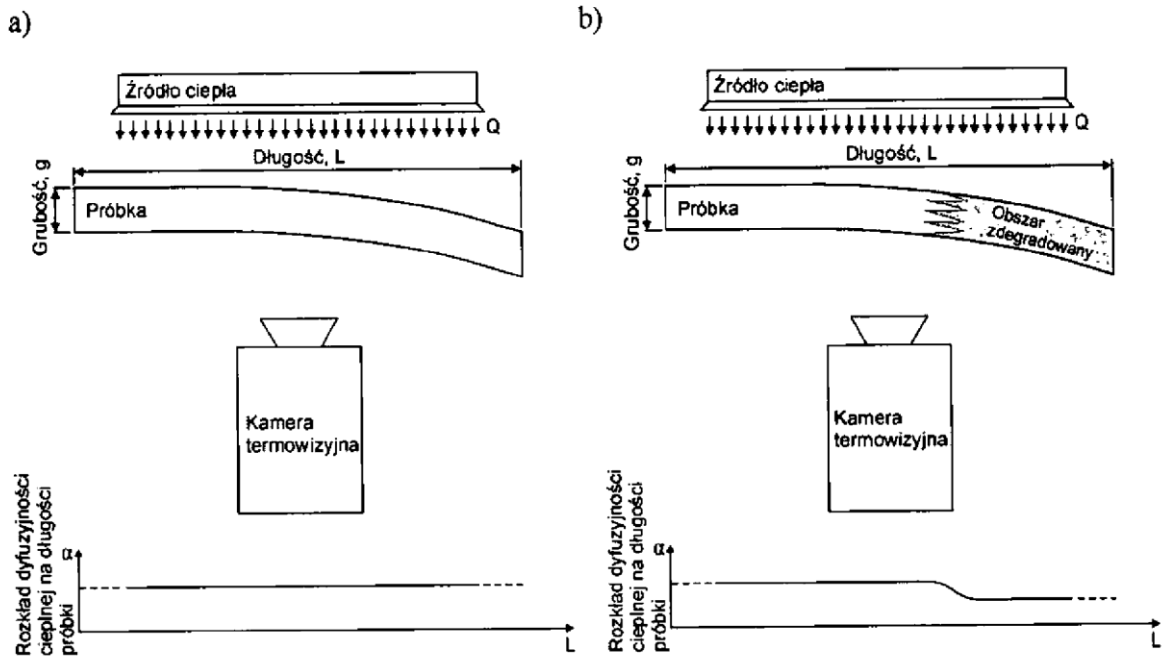


Fig. 3

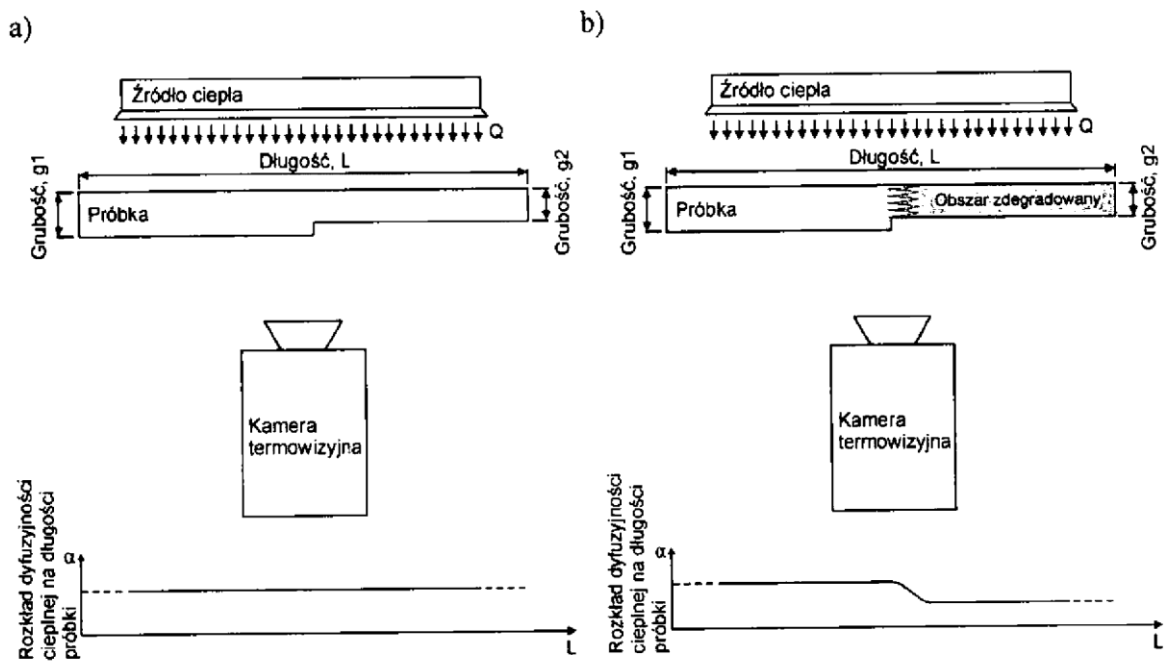


Fig. 4

