

ROZPRAWA DOKTORSKA

TECHNOLOGIA I MATERIAŁY DO PRODUKCJI OCHRON TERMICZNYCH PRZED PROMIENIOWANIEM PODCZERWONYM I MIKROFALOWYM

Autor: mgr inż. ROBERT WOLAŃSKI

Promotor: prof. dr hab. EDWARD LEJA

Kraków 2008

Panu profesorowi dr hab. Edwardowi Leji promotorowi niniejszej pracy serdecznie dziękuję za opiekę naukową i cenne uwagi w dyskusjach nad wynikami badań

Panu dr Janowi Giełżeckiemu składam serdeczne podziękowania za pomoc realizacji pomiarów

Panu dr Ryszardowi Manii składam serdeczne podziękowania za pomoc udzieloną w trakcie badań

SPIS TREŚCI:

1. V	VSTĘP	7
2. T	EZA PRACY	9
3. A	KTUALNY STAN LITERATUROWY ZAGADNIENIA 1	1
3.1	. Ekstremalne zagrożenia termiczne w środowisku pożaru	1
3.2	2. Podstawowe prawa opisujące promieniowanie termiczne (podczerwone) 1	5
3.3	3. Zagrożenia termiczne organizmu człowieka 18	8
3.4	Właściwości ratowniczych ochron osobistych	б
3.5	5. Materiały stosowane w konstrukcjach ochron	3
3.6	5. Metody badań i weryfikacji ochron osobistych poddanych działaniu	
	promieniowania	6
4. M	ODYFIKACJE WARSTWY ZEWNĘTRZNEJ METODAMI PRÓŻNIOWO .	
_	PLAZMOWYMI	8
5. T P	ERMOGRAFICZNA METODA BADAŃ SKUTECZNOŚCI OCHRONY RZED PROMIENIOWANIEM TERMICZNYM	9
6. B	ADANIA WŁASNE 69	9
6.1	. Próbki wyselekcjonowanych materiałów osłonowych przeznaczonych do	•
	badań69	9
6.2	2. Wyniki badań	7
6.2	1. Wyniki badań wybranych materiałów stosowanych w konstrukcji ochron	
	osobistych78	8
6.3	8. Analiza wyników pomiarów	8
6.3	.1. Charakterystyka materiałów osłonowych i izolacyjnych	8
6.3	.2. Opracowanie wyników pomiarów i analiza wyników badań	2
7. P	ODSUMOWANIE 114	4
8. V	VNIOSKI 110	б
9. L	JTERATURA	7

a	- stała	$[\mathbf{W} \bullet \mathbf{s}^{1/2} \cdot / \mathbf{m}^2]$
А	- stała	[s]
В	- stała	

c - zmienny parametr kamery termowizyjnej zależny od stopnia tłumienia atmosfery, absorpcji elementów optycznych i filtrów kamery,

E _{max}	 najwyższe chwilowe natężenie napromienienia 				
Ec	- całkowite natężenie napromienienia				
$E_{\acute{s}r}$	- średnie natężenie napromienienia	$[W/m^2]$			
F'a	- ognisko oka akomodującego				
F'o	- ognisko oka nieakomodującego				
f'a	- ogniskowa oka akomodującego				
f'o	- ogniskowa oka nieakomodującego				
h	- stała Plancka, h=6,63 ·10 ⁻³⁴				
I_{T}	- całkowita energia emitowana w całym zakresie				
	częstotliwości przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu				
	o temperaturze absolutnej T				

Ν	- napromienienie,	[J/m ²]
N_s	- napromieniowanie skuteczne	$[J/m^2]$
N _c	- napromieniowanie całkowite	$[J/m^2]$

$\mathbf{R}_{\lambda atm}$	- monochromatyczne natężenie promieniowania atmosfery	[W/m ²]
$R_{\lambda ob}$	- monochromatyczne natężenie promieniowania obiektu	$[W/m^2]$

RPP	- ekwiwalentny wskaźnik oceny skuteczności ochrony	
	przed promieniowaniem	[kJ/m ²]
S	- pole powierzchni	[m ²]
Т	- temperatura	[K]
T _{atm}	- temperatura atmosfery	[K]
T_i	- wartość i-tego pomiaru temperatury	[K]
To	- temperatura otoczenia	[K]
T_{ob}	- temperatura obiektu	[K]
T_{pom}	- temperatura pomiaru	[K]
T ₀	- wartość temperatury pierwszego pomiaru	[K]
TTP	- ekwiwalentny współczynnik oceny skuteczności termicznej	[kJ/m ²]
Q	- ciepło	[J]
q_{o}	- strumień promieniowania	$[kW/m^2]$
W	- szybkość przemiany energii w pracę mechaniczną amplituda	[J/s]
\mathbf{W}_{t}	wymuszająca	[K]
α	 wielkość kątowa źródła promieniowania 	[mrad]
ΔIt	- przyrost gęstości strumienia energii promieniowania	$[W/m^2]$
ΔT	- przyrost temperatury po wewnętrznej stronie badanego	[K]
	materiału	
$\Delta\lambda$	- przedział długości fal promieniowania	[nm]
ε _a	- zdolność absorpcyjna powierzchni, dla ciała doskonale	
	czarnego	
Ee	- zdolność emisyjna powierzchni	
ε _R	- najmniejszy współczynnik emisji	
ε _r	- współczynnik emisyjności powierzchni badanego materiału	
ϵ_{λ}	 monochromatyczny współczynnik emisyjności 	
$\epsilon_{\lambda ob}$	- monochromatyczny współczynnik emisyjności badanego	
	obiektu	
$\epsilon_{\lambda o}$	 monochromatyczny współczynnik emisyjności otoczenia 	
ν	 częstotliwość drgań 	[Hz]
σ	- stała Stefana–Boltzmanna, σ = 5.67 10 ⁻⁸	$[W/(m^2 \cdot K^4]$
τ	- czas oddziaływania promieniowania	[s]
$ au_\lambda$	- monochromatyczny współczynnik przepuszczania(transmisji)	

$\tau_{\lambda atm}$	- monochromatyczny współczynnik przepuszczania atmosfery	
ϕ_{ob}	- gęstość strumienia cieplnego emitowanego przez badany objekt	[W/m ²]
ϕ_{odb}	 gęstość strumienia cieplnego emitowanego przez otoczenie i 	[W/m ²]
ϕ_{atm}	odbitego od badanego obiektu - gęstość strumienia cieplnego emitowanego przez atmosferę	[W/m ²]

Indeksy:

atm.	- atmosfera
0	- otoczenie
ob.	- obiekt
odb.	- odbicie

1. WSTĘP

Szeroki zakres zadań straży pożarnych determinuje różnorodność działań ratowniczych. Zwalczanie pożarów, choć nie jest już zadaniem dominującym, statystycznie wciąż stanowi zadanie podstawowe. Pożary w Polsce w latach 2002-2006 obejmują od 38-55% ogółu zdarzeń (rys. 1)



Rys. 1. Zestawienie zdarzeń – interwencji jednostek ochrony przeciwpożarowej z uwzględnieniem pożarów [1]

W krajach o podobnym stopniu urbanizacji i rozwoju cywilizacyjnym występuje zbliżony udział procentowy.

Nowoczesne technologie i infrastruktura oprócz tradycyjnych mechanizmów niosą za sobą szereg nowych nieokreślonych i niezbadanych scenariuszy dynamiki rozwoju zagrożeń. Tradycyjny podział pożarów na zewnętrzne i wewnętrzne wciąż jest aktualny. Zmienia się jednak skala zagrożeń i złożoność problemów technologii ratowniczych. W pożarach zewnętrznych na świecie (np. Stany Zjednoczone) wyodrębniono pożary terenowe (*wild land fire*) charakterystyczne dla obszarów niezmienionego środowiska naturalnego. Inne pożary zewnętrzne dotyczą infrastruktury i przemysłu. Pożary wewnętrzne stanowią dla ludności potencjalnie największe źródło zagrożeń.

Współczesne technologie zwalczania pożarów mimo postępu technicznego w inżynierii bezpieczeństwa pożarowego wymagają w dalszym ciągu realizacji wielu

czynności z bezpośrednim działaniem człowieka w środowisku pożaru. Badania tego środowiska koncentrują się na kierunkach fizycznego i fizykochemicznego modelu pożaru.

Specyfika, a w szczególności przypadkowy i nieprzewidywalny przebieg zjawisk termicznych stymuluje podejmowanie badań w zakresie analiz rozwoju pożaru i metod jego gaszenia.

Działania taktyczne i operacyjne realizowane przez zastępy ratowników wymagają wnikliwego poznania specyfiki środowiska termicznego pożaru, a nieodzownym czynnikiem warunkującym skuteczne i bezpieczne zwalczanie pożaru jest wysoki standard techniczny ochron osobistych i innych zabezpieczeń.

Współczesne modele rozwiązań technicznych mimo znacznego zaawansowania w dalszym ciągu nie zabezpieczają w pełni wszystkich działań taktycznych przed zagrożeniem termicznym.

2. TEZA PRACY

Współczesne rozwiązania techniczne ochron osobistych są systemami kompleksowymi. Każdy z nich ma szereg funkcji charakterystycznych dla przewidywanych zastosowań w likwidacji zdarzeń.

Konieczność realizacji różnorodności zadań wymaga dużej ilości specjalistycznego wyposażenia i skutecznych ochron osobistych.

Zagrożenia, jakim podlega w służbie strażak są krańcowo ekstremalne, a nieprzewidywalny charakter przebiegu służby wymaga optymalnie uniwersalnych rozwiązań. Organizm ulega przeciążeniom związanym z występowaniem środowiska gorącego, skrajnie zimnego, wilgotnego czy agresywnego chemicznie. Każde z tego rodzaju środowisk wpływa destrukcyjnie w różnej skali na organizm człowieka i wywołuje jego zagrożenie.

Podstawowe zagrożenia termiczne stanowią w środowisku pożaru [2]:

- promieniowanie cieplne,
- oddziaływanie płomienia,
- oddziaływanie gorących elementów (żużla, metali, szkła),
- oddziaływanie stopionego metalu i szkła,
- kontakt z gorącymi przedmiotami.

Istotnym zagrożeniem jest oddziaływanie temperatury promieniowania cieplnego, szczególnie promieniowania podczerwonego. Wysokie temperatury płomieni i rozgrzanych elementów konstrukcji powodują dużą gęstość strumieni cieplnych oddziaływujących na organizm. Ma to decydujący wpływ na ograniczenia w działaniu i rozwój urazów termicznych u ratowników.

Najczęściej stosowane ochrony mają charakter izolujący i nie chronią w pełni wszystkich części ciała przed promieniowaniem. Poważnym problemem jest stosunkowo niewielka ilość ochron twarzy i głowy wyposażonych w filtry. Narządy wzroku podatne są nawet na niewielkie oddziaływanie promieniowania podczerwonego, ponieważ źrenica oka nie akomoduje się na ten zakres widma.

Ochrony osobiste w postaci strażackich ubrań specjalnych są ochronami izolującymi. Ubrania o działaniu refleksyjnym przeznaczone do specjalnych akcji [2] przeciwpożarowych oparte na foliach aluminiowych są konstrukcjami niedoskonałymi i stosowane są sporadycznie. Współczesne rozwiązania polegające na nakładaniu na

9

materiały warstw technikami próżniowo-plazmowymi pozwalają na zastosowanie ochron złożonych.

Celem realizowanej pracy jest przeprowadzenie eksperymentów i badań potwierdzających tezę:

Istnieje możliwość wytworzenia powłok ochronnych metodami plazmowopróżniowymi o działaniu refleksyjnym umożliwiających zastosowanie w warunkach oddziaływania wysokich temperatur.

Zaplanowane badania eksperymentalne powinny prowadzić do uzyskania zbioru kinetyk doświadczalnych. Uzyskane wyniki badań pozwolą uzyskać podstawę do opracowania charakterystyk przyrostu temperatury i strumienia energetycznego po wewnętrznej stronie badanej osłony termicznej. Porównanie charakterystyk osłon pokrytych warstwami o działaniu refleksyjnym ze stosowanymi obecnie potwierdzi postawioną tezę.

Praca zawiera opis aktualnego stanu wiedzy w zakresie badań i konstrukcji ochron osobistych. Ponadto przedstawione są kryteria i metody badań weryfikujące stosowany sprzęt ochronny.

W pracy przedstawiono stanowisko badawcze i metodę wyznaczania charakterystyk temperaturowych z zastosowaniem technik termowizyjnych. Metoda ta pozwala określić przebieg zmian termicznych po wewnętrznej stronie materiałów i systemów ochronnych o izolującym i refleksyjnym charakterze, wytworzonych w laboratoriach Akademii Górniczo Hutniczej.

3. AKTUALNY STAN LITERATUROWY ZAGADNIENIA

Dostępną literaturą z zakresu problematyki ochron osobistych przeznaczonych do ochrony organizmu ratowników w obszarze promieniowania termicznego środowiska pożaru są:

- przepisy i akty normatywne dotyczące pracy w środowisku gorącym,
- normy stosowane w krajach Unii Europejskiej (EN) i w Stanach Zjednoczonych (ASTM) zawierające wymagania i metody weryfikacji ochron,
- opracowania naukowe, materiały konferencyjne oraz zasoby internetowe uwzględniające opis i sposoby badań organizmu i sposoby jego ochrony,
- opracowania i instrukcje wewnętrzne straży pożarnych.

3.1. Ekstremalne zagrożenia termiczne w środowisku pożaru.

Podstawowym kryterium klasyfikacji i rozróżnienia pożaru jest usytuowanie strefy spalania [3 - 19]. W pożarach zewnętrznych strefa spalania usytuowana jest w środowisku zewnętrznym. Usytuowanie tej strefy w warunkach środowiska naturalnego (pożary lasów, traw) uważane jest w krajach anglosaskich jako tzw. *wild land fire* [13].

Strefa spalania w tych pożarach znajduje się w środowisku naturalnym. Pożarem zewnętrznym jest również pożar środków transportu czy obiektów i linii technologicznych. Pożary wewnętrzne są ze względu na ograniczoną przestrzeń i relatywnie dużą emisję energii w jednostce czasu źródłem wielu zagrożeń, urazów i ofiar [13,14]. Wzrost zagrożeń jest efektem stosowania w budownictwie syntetycznych materiałów. Z punktu widzenia technologii zwalczania pożarów istotne jest określenie panujących w strefie spalania zakresu temperatur, rodzajów materiałów i usytuowanie względem elementów konstrukcji obiektów. Ta sytuacja ma wpływ na wypracowanie dwóch zasadniczych modeli pożarów wewnętrznych: modelu integralnego i modelu strefowego.

Model integralny charakteryzuje się podejściem, w którym w wydzielonych strefach pożarowych zakłada się występowanie zbliżonej temperatury. Założeniem jest występowanie jednakowej temperatury w strefie spalania. Rys.2. przedstawia rozkłady temperatur w strefie spalania pożarów grup A, B, C.



- c)
- Rys. 2. Termogramy i standaryzowane mapy termiczne w przypadku stref spalania na wolnym powietrzu. [7] spalanie stosu drewna – pożar grupy A, spalanie mieszanki olej/E95 – 1/50 na poduszce wodnej – pożar grupy B, spalanie gazu propan – butan - pożar grupy C

W modelu strefowym wyodrębnione są charakterystyczne obszary pożaru. Charakteryzują się one występowaniem w ramach jednej strefy jednakowych procesów termodynamicznych zjawisk spalania [4 - 5, 13 - 16].



Rys. 3. Przebieg zmian temperatury w trakcie rozwoju pożaru w modelu pożaru strefowego [10 - 14]



Rys. 4. Przebieg przyrostu temperatury w pomieszczeniu pożarowym podczas gaszenia urządzeniem wysokociśnieniowym [17]

Wykres rozwoju pożaru przedstawiony na rys. 3 obrazuje trzy charakterystyczne fazy pożaru [4, 6]. Faza I stanowi fazę rozwoju pożaru. W trakcie trwania i pod koniec tej fazy występuje gwałtowny przyrost powierzchni pożaru, wzrost temperatury, promieniowania i tzw. liniowej prędkości rozprzestrzeniania się pożaru.

Faza II pożaru to faza pożaru rozwiniętego. W tej fazie następuje stabilizacja parametrów pożaru. Temperatura może osiągać wartości z przedziału 800-1200 °C. Faza ta nosi również nazwę fazy porozgorzeniowej. Jest finałem przejścia fazy rozwoju pożaru w fazę pożaru rozwiniętego. Przejście to może mieć charakter mniej lub bardziej dynamiczny. Skrajny i najbardziej dynamiczny przebieg nosi nazwę rozgorzenia (*flashover*).

Tablica 1. Przykładowe wartości strumienia energii promieniowania dla różnych lokalizacji pożaru podczas badań w pomieszczeniu testowym o wymiarach 3 x 3 x 2,3 m wysokości pomieszczenia [14]

Lokalizacja pożaru	Wartości gęstości strumienia energii promieniowania I _T [kW/m ²]	
na środku	475	
przy ścianie	400	
w rogu	340	

Rozgorzenie jest zjawiskiem objęcia całego pomieszczenia pożarem. Istotną rolę w jego przebiegu odgrywa promieniowanie sufitu tak, że wszystkie elementy palne w pomieszczeniu zostają objęte pożarem. Sytuacja ta wynika z powstania warstwy podsufitowej o temperaturze ok. 600°C i jej oddziaływania na wszystkie elementy powierzchni pomieszczenia. Gęstość strumienia energii na poziomie podłogi wynosi ok. 20 [kW/m²]. W tablicy 1 wymienione są wartości gęstości strumienia energii promieniowania występujące w różnych miejscach pomieszczenia testowego.

Rozgorzenie jako efekt promieniowania warstwy podsufitowej i sufitu pomieszczenia jest źródłem generowania kolejnych stref spalania praktycznie w całej objętości ograniczonej przestrzeni. Faza III pożaru to faza wygasania. W fazie tej następuje wraz ze spadkiem zawartości tlenu i ilości materiału stopniowy spadek temperatury.

Na rys. 4 przedstawiony jest przebieg przyrostu temperatury w pomieszczeniu, w którym zastosowano do gaszenia nowoczesne urządzenie wysokociśnieniowe. Niebieska linia ilustruje gwałtowny spadek temperatury jako efekt gaśniczego działania wody. Zjawiska zachodzące w trakcie przebiegu kolejnych faz pożaru wewnętrznego uzależnione są od szeregu czynników. Największy wpływ na nie ma ilość substancji palnych i tlenu w powietrzu. Czynniki te decydują o szybkości zmian temperatury i energii w pomieszczeniu.

3.2. Podstawowe prawa opisujące promieniowanie termiczne (podczerwone)

Powierzchnia każdego ciała, którego temperatura jest większa od zera absolutnego emituje energię. Emisja energii przyjmuje postać promieniowania elektromagnetycznego. Jest ono wywołane ruchem ładunków elektrycznych w sąsiedztwie powierzchni. Wzrost temperatury wpływa na przyspieszenie ładunków i inicjowanie niestatycznych pól elektrycznych i magnetycznych, a w konsekwencji wypromieniowywania energii. Większość procesów przyspieszenia wchodzących w skład promieniowania cieplnego charakteryzuje się pełnym widmem długości emitowanych fal. Szybkość emisji energii rośnie wraz ze wzrostem pobudzenia cieplnego i temperatury powierzchni.

Według Stefana - Boltzmanna:

$$I_{\rm T} = \sigma \varepsilon_{\rm e} {\rm T}^4 \tag{1}$$

gdzie:

- I_T całkowita energia emitowana w całym zakresie częstotliwości przez jednostkę powierzchni o temperaturze absolutnej T [W/m²] w jednostce czasu,
- ε_e zdolność emisyjna powierzchni, o wartości (0-1),
- σ stała Stefana– Boltzmanna = 5.67 10⁻⁸W/(m² · s)

Zjawiskiem odwrotnym do emisji energii jest absorpcja promieniowania przez powierzchnię. Energia padającego promieniowania cieplnego poprzez oddziaływanie na ładunki elektryczne przechodzi w energie drgań cieplnych. Rozpatrywana powierzchnia jako emiter i jako absorber pozostaje w relacji, którą opisuje prawo Kirhoffa.

$$\varepsilon_{e} = \varepsilon_{a}$$
 (2)

gdzie:

 ε_a - zdolność absorpcyjna powierzchni, dla ciała doskonale czarnego $\varepsilon_e = \varepsilon_a = 1$.

Zdolność absorpcyjna powierzchni definiowana jest jako stosunek ilości całkowitej energii absorbowanej przez rozpatrywaną powierzchnie do całkowitej ilości energii padającej na powierzchnię. Pełna absorpcja energii promieniowania, padającej na powierzchnię występuje w przypadku ciała doskonale czarnego. Zdolność absorpcyjna $\varepsilon_{a}=1$ i zdolność emisyjna $\varepsilon_{e}=1$. Ciało doskonale czarne jest idealnym absorberem i zarazem emiterem.

Prawo Stefana– Boltzmanna w odniesieniu do ciała doskonale czarnego wskazuje temperaturę absolutną T jako podstawowy parametr, decydujący o rozmiarze energii, emitowanej i absorbowanej.

Rozkład widmowy promieniowania ciała doskonale czarnego $I_T(\lambda)$ przedstawia rys.5



Rys. 5. Rozkład widmowy promieniowania ciała doskonale czarnego o różnych temperaturach [20, 21, 22]

Wartość całkowita emitowanej energii stanowi wielkość pola powierzchni pod krzywą $I_T(\lambda)$ w przedziale rozpatrywanych długości fal.

Długości fali λ_{max} przy, której $I_T(\lambda)$ osiąga wartość maksymalną ze wzrostem temperatury przesuwają się w stronę fal krótszych.

Modelem ciała doskonale czarnego może być otwór w zabudowanej wnęce o rozmiarze wielokrotnie mniejszym od rozmiarów wewnętrznych powierzchni wnęki. Konfiguracja niewielkich rozmiarów otworu i w porównaniu z nim dużych powierzchni wewnętrznych wpływa na to, że promieniowanie, które dostaje się otworem do wnętrza wnęki wielokrotnie odbite zostaje pochłonięte. Prawdopodobieństwo emisji odbijanego promieniowania wewnątrz wnęki jest bliskie zeru. Promieniowanie padające na otwór jest całkowicie pochłonięte przez ciało doskonale czarne.

W sytuacji równomiernego ogrzewania ścianek wnęki i utrzymywania stałej temperatury T, promieniowanie ścianek wypełni przestrzeń wewnątrz wnęki ze stałą temperaturą. W otworze pojawi się temperatura charakterystyczna dla promieniowania ciała doskonale czarnego. Rozkład widmowy wewnątrz otworu odpowiada rozkładowi widma ciała doskonale czarnego. Widmo ciała doskonale czarnego opisywane jest gęstością energii $\rho_{T}(\lambda)$ zdefiniowaną jako energia wewnętrzna zawarta w jednostce objętości wnęki w przedziale długości fali λ , λ +d λ .

Kwantowa teoria Maxa Plancka z 1901r. [23] zakłada występowanie w każdej fizycznej jednostce, będącej funkcją czasu energii:

$$E = nhv, n = 0, 1, 2, ...,$$
 (3)

gdzie:

v - częstotliwość drgań, [Hz],

h - stała Plancka, h=6,63 ·10-34 [J·s],

$$I_{\rm T}(\lambda) = 8\Pi hc/(\lambda^5 \cdot e^{hc/k\lambda T} - 1)$$
(4)

Oddziaływanie energetyczne powierzchni poprzez promieniowanie w stosunku do innych powierzchni ograniczają filtry. W zależności od mechanizmu filtrującego [20] wyróżnia się filtry selektywne, absorpcyjne, filtry selektywne odbiciowe, filtry interferencyjne, filtry rozproszeniowe.

Działanie filtrów selektywnych absorpcyjnych i selektywnych odbiciowych wynika z właściwości wewnętrznych i powierzchni materiałów, a filtrów interferencyjnych i rozproszeniowych z relacji pomiędzy długością fali, a rozmiarami elementów powierzchni.

3.3. Zagrożenia termiczne organizmu człowieka

Między środowiskiem, a ciałem człowieka zachodzi ciągła wymiana energii. Wymiana energii realizowana jest przez [24]:

- kondukcję,
- konwekcję,
- radiację,
- odparowanie.

Przebieg i charakter tych zjawisk uzależniony jest od czynników zewnętrznych opisanych parametrami: temperatura otoczenia (temperatura kontaktu ciała), temperatura promieniujących powierzchni wokół ciała człowieka, ciśnienie pary wodnej, prędkość ruchu powietrza.

Prawidłowe funkcjonowanie organizmu zachodzi w sytuacji ustabilizowanej temperatury wewnętrznej. Zewnętrzne obciążenia termiczne, przyjmowanie ciepła z otaczającego organizm środowiska decydują o zaburzeniu stabilizacji termicznej.

Zaburzenia stabilizacji termicznej (równowagi cieplnej) organizmu sygnalizowane są przez wzrost lub spadek temperatury wewnętrznej ciała względem temperatury średniej ciała ($37 \pm 0.5^{\circ}$ C).

Zewnętrzne oddziaływanie na organizm człowieka wywołuje gromadzenie ciepła lub jego odprowadzanie. Niepełne przeprowadzanie wymiany cieplnej wywołuje odruchowe reakcje fizjologiczne. Reakcje fizjologiczne kontrolowane są przez układ nerwowy (kanały odśrodkowe somatyczne i autonomiczne).

Wytwarzanie ciepła występuje we wszystkich tkankach organizmu, a jego odprowadzanie i utrata do środowiska następuje głównie przez skórę i w znacznie mniejszym wymiarze przez drogi oddechowe. Wymiana ciepła wewnątrz organizmu pomiędzy tkankami produkującymi ciepło, a pozostałymi, w tym pomiędzy wnętrzem ciała, a skórą odbywa się poprzez przewodnictwo tkankowe i konwekcyjnie poprzez krew [24, 25, 26].

Największe zagrożenia zdrowia i życia ratowników występują w warunkach pracy środowiska gorącego, a takie jest standardem w warunkach pożaru, w szczególności pożaru wewnętrznego. Środowisko gorące jest też nazywane mikroklimatem gorącym określanym przez tzw. wskaźnik obciążenia termicznego WBGT [°C] (*welb bulb globe temperature*). Dopuszczalne wartości wskaźnika obciążenia termicznego, umożliwiające realizację podstawowych funkcji przez człowieka w środowisku, nie powinny przekraczać wartości podanych w tablicy 2. Innym parametrem określającym środowisko działania

człowieka jest wprowadzony przez Fangera [28] wskaźnik określający warunki komfortu cieplnego PMV (*Predicted Mean Vote*). Stanowi on zależność między wrażeniem cieplnym wyrażonym w 7 stopniowej psychofizycznej skali oceny, a zmiennymi parametrami otoczenia. Wartość wskaźnika PMV dla akceptowalnego komfortu cieplnego mieści się w granicach -0,5 do 0,5. Wartość wskaźnika PMV dla akceptowalnego komfortu cieplnego powinna wynosić od -0,5 do 0,5.(gorące (+3), ciepłe (+2), lekko ciepłe (+1), neutralne (0), lekko chłodne (-1), chłodne (-2), zimne (-3))

Tablica 2. Czynniki termiczne oddziałujące na strażaka [27]

Poziom	Poziom	Dopuszczalne wartości WBGT w [°C]				
ciężkości pracy	metabolizmu (M) w stosunku do powierzchni skóry [W/m ²]	o Osoba zaaklimatyzowana w środowisku gorącym		Osoba nie zaaklimatyzowana w środowisku gorącym		
Spoczynek	M<65	33		32		
Praca lekka	65 <m<130< td=""><td colspan="2">30</td><td colspan="2">29</td></m<130<>	30		29		
Praca umiarkowana	130 <m<200< td=""><td colspan="2">28</td><td colspan="2">26</td></m<200<>	28		26		
Praca ciężka	200 <m<260< td=""><td>Nieodczuwalny ruch powietrza 25</td><td>Odczuwalny ruch powietrza 26</td><td>Nieodczuwalny ruch powietrza 22</td><td>Odczuwalny ruch powietrza 23</td></m<260<>	Nieodczuwalny ruch powietrza 25	Odczuwalny ruch powietrza 26	Nieodczuwalny ruch powietrza 22	Odczuwalny ruch powietrza 23	
Praca bardzo ciężka	M≥ 260	23	25	18	20	

Mikroklimat gorący określany jest przez czynniki:

- działanie otwartego płomienia,
- intensywne promieniowanie cieplne,
- oddziaływanie odprysków płynnych metali, żużla, szkła,
- kontakt z przedmiotami gorącymi.

Reakcje skóry na działanie środowiska gorącego przedstawia rys 6.



Rys. 6. Reakcje skóry ludzkiej na oddziaływanie strumienia cieplnego w środowisku gorącym [26]

Wypadki wynikłe podczas działań straży pożarnych obejmują szeroki zakres obrażeń.. Zwraca uwagę niemal 10% udział oparzeń powierzchni ciała oraz 6% udział podrażnień narządów wzroku.[29]

Statystyczny procentowy rozkład oparzeń na ciele człowieka przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Statystyczny procentowy rozkład oparzeń na ciele człowieka [26]

Jest to tzw. rozkład dziewiątkowy. Opracowany został na podstawie statystycznej analizy rozkładu oparzeń w trakcie wypadków. Najbardziej narażona na oddziaływanie strumienia ciepła są korpus i kończyny dolne.

Mimo dwukrotnie mniejszego negatywnego oddziaływania na twarz i głowę, istotne jest, że wszelkie potencjalne urazy tej części ciała prowadzą do daleko bardziej ujemnych skutków. Przebieg obrażeń termicznych i wszelkich zmian w obrębie skóry ludzkiej uzależniony jest oprócz zjawisk energetycznych i procesów fizjologicznych od budowy skóry.



Rys. 8. Przekrój skóry ludzkiej [29]

Strukturę skóry przedstawia rysunek 8. Skóra ludzka złożona jest z trzech warstw: *epidermis, dermis* i *hypodermis*. Powierzchniowe oparzenie drugiego stopnia odpowiada poziomowi uszkodzeń, przy którym pojawiają się (występują) pęcherze. Średnia temperatura zewnętrzna skóry wynosi 32,5°C [31]. Początek zmian termicznych skóry następuje, gdy temperatura tuż pod powierzchnią (*epidermis*) skóry - wynosi 44 °C. Uszkodzenia są efektem absorpcji energii. Stopień uszkodzenia skóry rośnie logarytmicznie, przy temperaturze 50 °C może być kilkadziesiąt razy większy niż stopień uszkodzenia przy 45 °C. Szacowanie stopnia uszkodzenia jako efektu promieniowania termicznego na podstawie kąta krzywej temperatur wskazuje, że drugi stopień oparzenia występuje niemal natychmiast w temperaturze 72 °C [30-34].

Uszkodzenie termiczne skóry ratownika chronionej ubraniem ochronnym ma miejsce poprzez przewodzenie przy kontakcie wewnętrznej warstwy odzieży ze skórą.



Rys. 9. Budowa oka [35]

Szczególnie wrażliwe na działanie promieniowania są narządy wzroku. Budowę oka obrazuje rys. 9. Promieniowanie wchodzące do oka przechodzi przez rogówkę, komorę przednią oka, soczewkę i ciało szkliste, do siatkówki. Wrażenie wzrokowe przekazywane jest do mózgu. Zadaniem rogówki z cieczą wodnistą, soczewką i ciałem szklistym jest skupianie promieniowania. Efektem jest powstały na siatkówce obraz. Soczewka może zmieniać swój kształt i związaną z nim moc optyczną. Te właściwości umożliwiają ogniskowanie na siatkówce przedmiotów znajdujących się w różnych odległościach od oka. Zdolność tę nazywamy akomodacją. Obraz jest ostry, gdy ognisko obrazowe pokrywa się z siatkówką. W przypadku, gdy oko nie jest w stanie zogniskować światła dokładnie na siatkówce występuje wada wzroku. Moc optyczna oka nieakomodującego wynosi około +60 dioptrii. Około 70% tej mocy przypada na rogówkę. Na rys. 10 przedstawione są istotne parametry oka jako układu optycznego.





f'o - ogniskowa oka nieakomodującego [mm],

f'a - ogniskowa oka akomodującego [mm],

F'o - ognisko oka nieakomodującego,

F'a - ognisko oka akomodującego.

Do soczewki ocznej przylega tęczówka i stanowi aperturę kurczącą się pod wpływem promieniowania świetlnego. Skurcze tęczówki wywołują zmianę średnicy źrenicy wejściowej oka. Tęczówka może zmieniać aperturę wejściową oka w zakresie od 8 mm w ciemności do 2 mm przy intensywnym oświetleniu.

Układ optyczny w przybliżeniu traktowany jest jako centryczny. Środki krzywizn rogówki i soczewki znajdują się na osi optycznej oka. Występuje jednak rozbieżność osi optycznej i osi widzenia. Jest to efekt przesunięcia dołka środkowego poza oś optyczną oka. Skutkiem tego jest obrót osi widzenia względem osi optycznej średnio o około 5 stopni. Siatkówka jako odbiornik promieniowania elektromagnetycznego złożony jest z komórek światłoczułych: czopków i pręcików połączonych nerwami z mózgiem. Czopki o relatywnie niskiej czułości przeznaczone są do obserwacji przy świetle dziennym. Ich maksymalne zagęszczenie występuje w dołku środkowym. Jeśli zatem obraz obserwowanego przedmiotu znajdzie się dokładnie w tym obszarze uzyskujemy wtedy najlepsza zdolność rozdzielczą.

Wraz ze spadkiem natężenia światła wpadającego do oka rośnie średnica źrenicy. Gdy czułość czopków jest niewystarczająca do prowadzenia obserwacji, mimo dużych wymiarów źrenicy, funkcję receptorów przejmują pręciki. Pręciki znajdują się poza dołkiem środkowym, a największe ich zagęszczenie znajduje się w odległości kątowej 15 stopni od jego środka (dlatego widzenie nocne nazywamy widzeniem peryferyjnym).

Przy dużym natężeniu światła preciki chronione sa przed nadmiarem światła przy użyciu specjalnego barwnika. Jego działanie możemy zaobserwować przechodząc z ciemnego pomieszczenia do jasnego lub odwrotnie (efekt olśnienia). Proces przystosowania wzroku do warunków oświetlenia nazywamy adaptacja. W miejscu gdzie połączenia nerwowe elementów światłoczułych z mózgiem tworzą wspólny nerw wzrokowy powstaje plamka ślepa pozbawiona zupełnie czopków i pręcików. Jeśli obraz przedmiotu obserwowanego znajdzie się w tym miejscu wrażenie wzrokowe nie zostanie odebrane i przedmiot pozostaje niezauważony. Centralny Instytut Ochrony Pracy opracował metodologię w zakresie oceny zagrożenia z uwzględnieniem najnowszych wytycznych Międzynarodowej Komisji Ochrony przed Promieniowaniem Jonizującym -KNiRP (International Commission on Non- Jonizing Radiation Protection) w zakresie nadfioletowego widzialnego promieniowania i podczerwonego. W zakresie promieniowania nadfioletowego jako podstawowe uznawane jest kryterium możliwości zapobiegania powstaniu rumienia skóry, zapalenia rogówki i spojówki oka, rozwoju zmian nowotworowych skóry i zaćmy soczewki. Ocena prowadzona jest w oparciu o aktualne kryteria zagrożenia promieniowaniem nadfioletowym:

- najwyższe dopuszczalne napromieniowanie skuteczne Ns [36] promieniowaniem nadfioletowym oka i skóry w ciągu jednego cyklu pracy wynosi 30 [J/m²], a wyznaczane jest w-g krzywej skuteczności w zakresie 180-400 nm,
- całkowite nieselektywne napromieniowanie Nc oczu promieniowaniem w zakresie 315-400 nm do wartości 10000 [J/m²] w ciągu cyklu pracy.

Promieniowanie widzialne postrzegane jest jako źródło zagrożeń wyłącznie wzroku (oczu). Intensywne oddziaływanie, zwłaszcza w zakresie 425 - 455 nm światła niebieskiego ma wpływ na fotochemiczne uszkodzenia siatkówki oka. W czasie poniżej 10 sekund występują uszkodzenia termiczne, powyżej 10 sekund fotochemiczne [35]. Ocena zagrożenia fotochemicznego siatkówki przeprowadzana jest w zakresie promieniowania 400 - 700 nm[37].

Ocena zagrożenia termicznego siatkówki realizowana jest w odniesieniu do źródeł o luminacji świetlnej większej niż 10000 $[cd/m^2]$ oraz w odniesieniu do czasów jednorazowej ekspozycji poniżej 10 [s]. Kryterium oceny zagrożenia jest skuteczna luminacja energetyczna źródła (L_s) w zakresie 380÷1400 nm, obejmuje również bliską podczerwień. W ramach pełnego cyklu pracy w znacznie większym stopniu występują uszkodzenia fotochemiczne, gdyż duża jaskrawość wywołuje przy promieniowaniu

widzialnym naturalny odruch obronny oka. Promieniowanie podczerwone może wywoływać w tkance biologicznej tylko reakcje termiczne, objawiające się wzrostem temperatury narażonej tkanki i tkanek sąsiednich. Po przekroczeniu pewnego, określonego poziomu natężenia, promieniowanie to stwarza zagrożenie zdrowia, prowadząc do objawów oparzeniowych skóry i chorób oczu (np. zaćma, degeneracja naczyniówki i siatkówki). Jako kryterium zagrożenia promieniowaniem podczerwonym przyjmuje się niedopuszczenie do powstania uszkodzenia termicznego: rogówki, soczewki i siatkówki oka oraz skóry.

Ocena zagrożenia termicznego rogówki i soczewki realizowana jest [37] w odniesieniu do całego zakresu podczerwieni. Jeżeli czas jednorazowej ekspozycji jest krótszy niż 1000s, wówczas całkowite natężenie napromienienia E_c [W/m²] nie powinno przekraczać wartości określonej zależnością wyznaczona empirycznie:

$$E_{c} \le 18000/\tau_{i}^{-3/4} \tag{5}$$

Dla zakresu 780÷3000 nm, gdy czas jednorazowej ekspozycji $\tau_i \ge 1000$ [s], całkowite natężenie napromienienia E_c , nie powinno przekraczać 100 [W/m²]. Ocena obciążenia termicznego skóry realizowana jest w odniesieniu do całego zakresu podczerwieni w przypadku, gdy czas jednorazowej ekspozycji τ_i nie przekracza 10 [s]. Całkowite napromienienie skóry N_c nie powinno przekraczać wartości określonej równaniem [37]:

$$N_{c} \leq 20000 \cdot \tau_{i}^{-1/4} \tag{6}$$

Jeżeli czas jednorazowej ekspozycji τ_i przekracza 10 [s], stosowany jest wskaźnik obciążenia termicznego WBGT [37]. Narażenie pracowników na promieniowanie podczerwone charakteryzowane jest przez wartości średnie i najwyższe chwilowe natężenia napromienienia oczu i skóry, odniesione do temperatury 20 °C. Średnie natężenie napromienienia jest ilorazem napromienienia oczu lub skóry w czasie ekspozycji i czasu trwania tej ekspozycji [37,38].

$$E_{sr} = \frac{N}{\tau} \tag{7}$$

gdzie:

 E_{sr} - średnie natężenie napromienienia [W/m²],

N - napromienienie $[J/m^2]$,

τ - czas trwania ekspozycji [s].

Najwyższe chwilowe natężenie napromienienia jest to największa chwilowa wartość natężenia napromienienia występująca podczas ekspozycji, trwającej nie, dłużej niż 60 [s].

Najwyższe dopuszczalne średnie natężenie napromienienia wynosi: w odniesieniu do oka - 150 [W/m²]

w odniesieniu do skóry - 700 $[W/m^2]$.

Najwyższe dopuszczalne chwilowe natężenie napromienienia oka i skóry wyznacza się za pomocą wzoru:

$$E_{\max} = a \cdot \tau^{-1/2} \tag{8}$$

gdzie:

 E_{max} - najwyższe chwilowe natężenie napromienienia w [W/m²], τ - czas ekspozycji w sekundach, przy czym t≤60 [s],

a - stała, wynosząca: - dla oka 1200 W s $^{1/2} \cdot m^{-2}$,

- dla skóry 5600 W s^{1/2} \cdot m^{-2.}

Zagrożenia ze strony środowiska pracy strażaka decydują o konieczności stosowania odzieży ochronnej stanowiącej barierę przed szerokim zakresem poziomów strumieni ciepła. Badania odzieży ochronnej koncentrują się na ekspozycji strumieni ciepła symulujących sytuacje, w których strażak jest otoczony płomieniami. Zagrożenia występujące w tej sytuacji charakteryzują się największym oddziaływaniem strumieni energii.

3.4. Właściwości ratowniczych ochron osobistych

Działania w środowisku gorącym charakteryzują się narażeniem ratownika na oddziaływanie strumieni energii cieplnej w odniesieniu do poszczególnych części ciała. Podstawowe zagrożenia termiczne to oparzenia (termiczne uszkodzenia skóry oraz oczu). Kompleksowa ochrona ratownika obejmuje zespół poszczególnych środków ochrony indywidualnej [8, 40 - 70] tworzących wielowarstwowy układ. Zestaw odzieży wielowarstwowej [46] obejmuje zestawy wielowarstwowe lub w niektórych przypadkach oddzielne warstwy. W ramach kompleksowej ochrony ratownika występują dwa podstawowe systemy odzieży. Działanie pierwszego systemu polega na izolowaniu cieplnym ciała ratownika, a drugiego na odbiciu strumieni energii. W systemie izolującym główne elementy kompleksowej ochrony ratownika stanowią:

 ubranie specjalne (rys. 11), w którym membrana osłonięta jest tkaniną włókien węglowych (aramidowych) takich jak NOMEX, PBI / KEVLAR, KERMEL [66,67, 70-74],



Rys. 11. Ubranie specjalne z zewnętrzną warstwą wykonaną z tkaniny PBI/KEVLAR (40%/60%) o gęstości powierzchniowej 210 [g/m²]

- hełmy z osłonami twarzy wykonane z laminatów zbrojonych włóknami węglowymi lub szklanymi [43, 45, 65, 66, 68],
- ochrony twarzy i narządów wzroku wizjery wykonane z poliwęglanów z filtrami optycznymi [65 - 69],
- ochrony dłoni rękawice [47, 65 67, 70-72],
- obuwie specjalne [65 67].

Rękawice wykonane są z analogicznych materiałów jak ubrania specjalne z dodatkowymi wzmocnieniami przed zużyciem mechanicznym.

Materiał zewnętrzny [46] odzieży ochronnej (ubrania specjalne, rękawice) złożony z włókien węglowych (NOMEX, PBI / KEVLAR, KERMEL) stanowi barierę izolującą, pozostałe warstwy zestawu chronią przed działaniem płomieni i strumieni energii promieniowania oraz wilgoci. Kolejną warstwę stanowi izolacja termiczna i przeciwwilgociowa. Izolacja termiczna ma za zadanie przeciwdziałać przedostawaniu się strumieni energii do skóry.



Rys. 12. Przepływ ciepła w trakcie oddziaływania termicznego na ratownika w specjalnym ubraniu strażackim

Strumień energii cieplnej z otoczenia przechodzi poprzez materiał zewnętrzny, barierę przeciwwilgociową, warstwę izolacji i podszewkę do ciała ratownika Takie rozwiązanie przedstawia rys. 12. Niektóre rozwiązania uwzględniają naturalną rolę stosowanej w tych przypadkach bielizny, a w ochronie głowy kominiarki. Przykładem rozwiązania technicznego kompleksu ochronnego stanowi układ warstw skonstruowany przez firmę DEVA® uwidoczniony na rys. 13.

Ciepło wytworzone jako efekt reakcji organizmu w trakcie pracy wyprowadzane jest w kierunku zewnętrznym. W trakcie standaryzowanej akcji gaśniczej strumień energii wytwarzanej przez organizm ratownika wynosi 500 - 1000 [W/m²].



Rys. 13. Zestaw warstw ochronnych stosowanych w ubraniach specjalnych: 1 - warstwa zewnętrzna NOMEX® Delta – 195 [g/m²],

2 - bariera wodoodporna GORE-TEX® FIREBLOCKER N – 135[g/m²],

3 - bariera termiczna PARALINEX® II – 220 [g/m²], (2x NOMEX® / KEVLAR®, podszewka NOMEX® Delta C)

Specyficznym rodzajem ochrony są hełmy strażackie spełniające szereg funkcji ochronnych. Przykład tradycyjnego rozwiązania hełmu przedstawia rys. 14



Rys. 14. Budowa hełmu konstrukcji tradycyjnej [43]: 1– zewnętrzna skorupa, 2- wyściółka, 3– obejma regulacyjna obwodu głowy, 4– podbródek,

5- system mocowania osłony oczu, 6- osłona oczu, 7 - osłona twarzy

Najnowsze konstrukcje hełmu obejmują szereg nowych rozwiązań technicznych. Rozwiązanie zaprezentowane na międzynarodowych targach sprzętu pożarniczego kompleksowej ochrony INTERSCHUTZ w Hanowerze przedstawia rys.15.



b)



Rys. 15. Ochrony osobiste głowy najnowszej generacji: a) zdjęcie części twarzowej
b) zdjęcie z boku głowy. 1 - kamera termowizyjna, 2 - hełm strażacki,
3 - monitor kamery termowizyjnej zamontowany w wizjerze z poliwęglanu, 4 - osłona kamery z tkaniny metalizowanej, 5-powłoka

refleksyjna czaszy hełmu, 6- tkanina refleksyjna osłony karku, 7-ubranie specjalne z tkaniny PBI/KEVLAR

Istotne znaczenie ma zastosowanie powierzchni refleksyjnych na czaszy hełmu, osłonie karku i wizjerze. Powłoki refleksyjne w przypadku hełmów o tradycyjnej konstrukcji przedstawia rys. 16.

Odporność na działanie płomienia weryfikowana jest przez badanie polegające na poddaniu ekspozycji płomienia gazu propan – butan z palnika o średnicy ok.10 mm w czasie ok.15 \pm 2 s. Materiał nie powinien ulegać zmianom termicznym po 5 sekundach od cofnięcia palnika.

Odporność na promieniowanie cieplne, potwierdzona powinna być badaniem, w którym promiennik wysyła strumień energii cieplnej o gęstości 7.0 ± 0.1 [kW/m²] lub 14 ± 0.1 [kW/m²]. Po ekspozycji przez 180 ± 2 s wzrost temperatury powierzchni sztucznej głowy od 20 ± 2 °C nie powinien wynosić więcej niż 25 °C.

Żadna z części nie powinna rosić się. Hełm po tej próbie winien przejść z wynikiem pozytywnym badanie wytrzymałości na uderzenie.





Rys. 16. Przykład hełmu tradycyjnego i z zastosowaniem powłok refleksyjnych :

1 - powłoka refleksyjna wizjera hełmu strażackiego, 2 - powłoka refleksyjna na czaszy hełmu

Istotne elementy wyposażenia nowoczesnego hełmu stanowią: kamera termowizyjna umieszczona na hełmie, wizjer z poliwęglanu oraz tkaniny z powłoką refleksyjną. Ważny element współczesnego hełmu stanowi wizjer z filtrem.

Norma PN-EN -171 zaleca stosowanie w konstrukcjach ochron dla strażaków filtrów wymienionych w tablicy 3.

Filtr	Współczynnik przepuszczania światła widzialnego [%]		Maksymalny średni widmowy współczynnik przepuszczania podczerwieni [%]	
	Max	Min	780 - 1400 nm	780 - 2800 nm
4-3	17,8	8,5	1,9	22,9
4-4	8,5	3,2	1,2	15,9
4-5	3,2	1,2	0,71	10,6
4-6	1,2	0,44	0,43	7,1
4-7	0,44	0,16	0,23	4,4

Tablica 3. Rodzaje filtrów optycznych stosowanych ochronach osobistych strażaków

Ochrony osobiste o działaniu refleksyjnym przeznaczone są do tzw. specjalnej akcji gaśniczej [2]. W ochronach tych wykorzystywane jest zjawisko odbicia fali elektromagnetycznej przy działaniu szerokich strumieni rozproszenia powierzchniowego. Ubrania występują w trzech typach. Typ pierwszy obejmuje ochronę głowy w postaci kaptura z wizjerem oraz rękawice. Typ drugi ubrania składa się z komży z kapturem, rękawic i ochrony nóg.

Typ trzeci to stanowi kompleksową ochronę całego ciała. Ten rodzaj ubrania przeznaczone jest do działań ratowniczych w obszarze najwyższych temperatur. Typy ubrań przedstawia rys.17.



Rys. 17. Odzież ochronna odbijająca promieniowanie cieplne [3]: a - typ 1, b - typ 2, c - typ 3

Najbardziej rozbudowany jest typ 3 złożony z warstw:

- zewnętrzna warstwa metalizowana (najczęściej aluminium) o działaniu refleksyjnym,
- warstwa izolacyjna (wełna),
- wewnętrzna warstwa metalizowana o działaniu refleksyjnym.

Układ warstw przedstawiono na zdjęciu na rys.18



Rys. 18. Układ warstw w ubraniu metalizowanym: 1 - metalizowana warstwa zewnętrzna, 2 - warstwa izolacyjna (wełna), 3 - metalizowana warstwa wewnętrzna

Warstwy metalizowane są zazwyczaj dwie, jedna zewnętrzna, druga wewnętrzna. Pomiędzy nimi umieszczona jest warstwa o właściwościach izolacyjnych.



Rys. 19. Konfiguracja odzieży metalizowanej i odzieży chroniącej przed chemikaliami 1 - ubranie ochrony chemicznej, 2 - ubranie metalizowane



Rys. 20. Ubranie metalizowane o refleksyjnym mechanizmie działania ochrony termicznej [72]: 1 - wizjer poliwęglanowy z filtrem optycznym, 2 - warstwa metalizowana (aluminium)

Na rys. 19 przedstawiono odzież przeznaczoną do ochrony chemicznej wraz z metalizowaną osłoną przeznaczoną do ochrony termicznej. Takie połączenie obydwu form ochrony jest korzystne ze względu na małą odporność ochron chemicznych na działanie promieniowania termicznego. Rys. 20 przedstawia standardowe ubranie metalizowane o refleksyjnym mechanizmie ochrony termicznej (tzw. typ 3).

3.5. Materiały stosowane w konstrukcjach ochron

Badania jednostek sprzętowych poprzedzone są pomiarami wybranych właściwości stosowanych materiałów. Podstawowe cechy stawiane materiałom wierzchnim to: wytrzymałość mechaniczna, dobra izolacja termiczna, odporność na działanie wody, promieniowania termicznego i dobre właściwości refleksyjne.

W warunkach pożaru o dużych emisjach energii realizacja zadań wymaga przede wszystkim ochron osobistych o działaniu izolującym i refleksyjnym.

Stosowane dotychczas materiały wierzchnie dla ubrań ochrony termicznej o działaniu izolującym to najczęściej produkty firmy DU PONT (NOMEX, TYVEK, PBI/KEVLAR) oraz produkty firmy KERMEL (KERMEL HTA EVOLUTION, KERMEL HTA PREMIUM, KERMEL PROFIL. KERMEL HEROSKIN) [67].

Materiały te charakteryzują się odpornością na działanie płomienia, promieniowania termicznego i dobrymi właściwościami mechanicznymi.

W standardowych ubraniach specjalnych konfigurowane są z membranami izolującymi. Rola tkanin w konstrukcji ochron osobistych rośnie. Coraz częściej stosowane są do okrywania hełmów i innego wyposażenia np. aparatów powietrznych butlowych. Na rys.21 przedstawiono zdjęcia nowoczesnych rozwiązań kompleksowej ochrony strażaka wraz z wyposażeniem.



Rys. 21. Rozwiązanie techniczne zespołu ochron osobistych z zastosowaniem tkanin z włókien węglowych na ubranie specjalne oraz osłonę hełmu i sprzętu ochrony dróg oddechowych: 1 - osłona hełmu wykonana z włókien węglowych, 2 - osłona butli powietrznej aparatu ochrony dróg oddechowych

Tego rodzaju rozwiązania są używane do ochron osobistych nie tylko strażaków, ale także w innych służbach (np. w energetyce).

Coraz szersze zastosowanie, szczególnie w konstrukcji ochron twarzy, znajduje poliwęglan. Poliwęglan jest łańcuchowym poliestrem kwasu węglowego z difenolami, powstającym na drodze polikondensacji difenoli z fosgenem lub przez wymianę estrową difenoli z węglanem difenolowym. Podstawowe właściwości poliwęglanu to duża udarność, przezroczystość, zdolność przepuszczania fal w zakresie widzialnym i korzystne właściwości technologiczne. Wysoka temperatura zeszklenia (ok. 149 °C) powoduje, że poliwęglan zachowuje dobre właściwości mechaniczne do temp. 120 °C, a odmiany napełnione włóknem szklanym nawet do 140°C. Przy gęstości 1,20 [g/cm³], współczynniku załamania światła 1.585 i przenikalności światła ok. 90 % poliwęglan może być stosowany w temperaturach 100 - 135 °C.

Mimo znaczącego postępu w ostatnich latach w konstruowaniu i wyposażaniu służb ratowniczych w coraz bardziej skuteczne ochrony, występujące zagrożenia wymagają systematycznych badań nad poprawą skuteczności osłon termicznych.

Główne kierunki badań i modyfikowania warstw zewnętrznych ubrań specjalnych to:

- modyfikowanie przez kształtowanie struktury chemicznej,
- modyfikowanie przez nakładanie cienkich warstw specjalnych o działaniu refleksyjnym.

Stosowane obecnie, opisane powyżej materiały na bazie włókien aramidowych, są strukturalnie dostosowane do przejmowania energii cieplnej. Przyjęcie zwiększonego strumienia cieplnego powoduje zmiany w geometrii włókien i w konsekwencji opóźnienie w podniesieniu temperatury powietrza zawartego wewnątrz układu ochronnego. Przejście strumienia cieplnego do powierzchni ciała ratownika zostaje opóźnione. Stosowane do niedawna tkaniny bawełniane impregnowane ze względu na małą trwałość impregnatu, mniejszą wytrzymałość mechaniczną i niską temperaturę zwęglania posiadają ograniczone możliwości stosowania.

Wszystkie konstrukcje ubrań o podstawowym działaniu refleksyjnym opierają się na wytworzeniu warstwy metalicznej na elastycznym podłożu. Warstwa ta w założeniu tworzy powierzchnię o jak najmniejszym współczynniku emisji (ɛ_e). Do niedawna standardowym materiałem w Polsce stanowiącym podłoże dla warstw metalicznych były tkaniny azbestowe. Szkodliwe oddziaływanie azbestu na organizm człowieka wpłynęło na ich wycofanie. Tkaniny te nasaczane były aluminium metoda kapielowa. Ta technologia decydowała o dużym ciężarze jednostkowym ubioru i ograniczeniach w działaniach ratowników. Aluminium jest dotychczas najpopularniejszym metalem nanoszonym na materiał ochronny jako powłoki refleksyjne. Warstwy aluminium charakteryzują się niską emisyjnością (ɛ). Bardzo cienka warstwa tego metalu w relacji z właściwościami refleksyjnymi powoduje niskie działanie przewodzenia cieplnego. Tkaniną nośną są tkaniny z włókien szklanych lub węglowych. Materiał refleksyjny naniesiony jest na folię, która przyklejana jest na tkaninę szklaną lub aramidową. Połączenie klejone warstw wytrzymuje ok. 200 °C. W konstruowaniu ubrania istotną rolę odgrywają właściwości mechaniczne oraz gęstość powierzchniowa tkaniny. Duża gęstość powierzchniowa wpływa na wzrost ciężaru całego ubrania powodując zwiększenie wysiłku ratownika i ograniczenie czasu jego działań.

3.6. Metody badań i weryfikacji ochron osobistych poddanych działaniu promieniowania

Badania oddziaływania promieniowania na materiały osłon osobistych i ocena ich skuteczności realizowane są wieloma metodami. Stosowane dotąd metody polegają na poddawaniu próbek materiałów osłon bądź kompletnych ubiorów promieniowaniu symulującemu warunki rzeczywiste i pomiarowi temperatury po wewnętrznej stronie osłon z wykorzystaniem kalorymetrów i termoelementów.

Badania skuteczności ochron najbardziej rozwinięte są w Stanach Zjednoczonych. Opierają się na kilku metodach. Jedna z nich oparta jest na standardzie NFPA 1971-2000 (*National Fire Protection Association*) i normie ASTM 4108 [30]. Stanowisko do badań przedstawia rys. 22. Próbka zestawu odzieży złożonej z trzech warstw: warstwy zewnętrznej, bariery wilgoci i bariery termicznej o wymiarach 152 mm x 152 mm (6" x 6") umieszczona jest poziomo na podstawie z otworem pomiarowym o wymiarach 102 x 102 mm (4" x 4") nad źródłem ciepła. Zewnętrzna warstwa poddawana ekspozycji skierowana jest w dół.

Źródło energii cieplnej w postaci zespołu lamp kwarcowych emituje strumień ciepła $83 \pm 4 \text{ [kW/m^2]}$ na powierzchnie próbki z odległości 127 mm.



Rys. 22. Stanowisko do badań materiałów ochron wg standardu NFPA 1971-2000:
1 - zasuwa z układem chłodzenia, 2 - próbka materiału, 3 - płyta izolacyjna,
4 -miedziany kalorymetr, 5 - połączenie obwodu urządzenia rejestrującego,
6 –podstawa.
Od strony chronionej umieszczony jest kalorymetr miedziany ustawiony na styku z powierzchnia wewnętrzną zestawu.

Ocena skuteczności ochrony polega porównaniu wartości temperatury po 30 sekundach do wykresu Stoll & Chianta, który przedstawia rys. 23.



Rys. 23. Wykres tolerancji ludzkiej tkanki na drugi stopień oparzenia wg Stoll & Chianta [30]

Towarzystwo National Fire Protection Association opracował wskaźnik TPP -Thermal Protective Perforformances - ekwiwalentny wskaźnik oceny skuteczności termicznej ochrony wyrażony w [kJ/m²] [30]:

$$TPP = \tau \cdot I_t \tag{9}$$

gdzie:

 τ - czas oddziaływania promieniowania [s];

 I_t - gęstość strumienia promieniowania [kW/m²].

Wartość wskaźnika TPP nie może być mniejsza niż 1450 [kJ/m²].

Norma ASTM 4108 umożliwia ocenę odporności na działanie promieniowania oraz otwartego płomienia. Przedział wartości strumienia 84-125 $[kW/m^2]$ odpowiada wg Veghte wartości statystycznego promieniowania otwartego płomienia, a przedział wartości $8 - 25 [kW/m^2]$ wartości strumienia promieniowania charakterystyczny jest dla oddziaływania promieniowania na pracujących strażaków.

Test RPP (*Radiant Protective Performances*) oparty jest na standardzie NFPA 1977 (*Standard on Protective clothing and Equipment for Wild Land Fire Fighting*).

Stanowisko przedstawia rys 24. Źródłem promieniowania jest zestaw pięciu lamp kwarcowych o możliwości emisji $21 \pm 4 \text{ [kW/m}^2 \text{]}$ tzn. wartość promieniowania dla której Stoll & Chianta przeprowadzili pierwszy test. Zestaw 4 lamp kwarcowych ustawiony jest pionowo. Próbki tkanin o wymiarach 76 x 254 mm (3" x 10") ustawione są w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny lamp grzewczych w odległości 25 mm (1").



Rys. 24. Trzon główny stanowiska badawczego do badań RPP [31]

Próbka poprzez otwór o wymiarach 65 x 152 mm (2,5" x 6") poddawana jest ekspozycji. Kalorymetr miedziany jest usytuowany za próbką (dotykając próbki od strony powierzchni chronionej). Próba trwa ponad 25 sekund. Określenie czasu powstania oparzeń II stopnia jest realizowane analogicznie do wcześniej opisanego testu TPP.

$$RPP = TPP = \tau \cdot I_t \tag{10}$$

gdzie :

 τ - czas oddziaływania promieniowania [s]

I_t - gęstość strumienia promieniowania $[kW/m^2]$,

RPP w teście NFPA 1977 dla zestawów warstw odzieży ochronnej do zwalczania pożarów w terenie nie może być większe, niż 290 [kJ/m²].

Kolejnym testem stosowanym w Stanach Zjednoczonych jest TPTF (*Thermal Properties Test Fixture*). Stanowisko przedstawione jest na rys. 25. Test został przeznaczony do prowadzenia badań odzieży ochronnej o różnym poziomie odporności na wilgoć. Poszczególne rodzaje materiałów w zestawie badane są osobno bądź w konfiguracji. Poziomy stosowanych strumieni ciepła są dużo niższe niż w testach TPP i RPP i wynoszą ok. 4 [kW/m²]. Oddziaływanie tej wielkości strumieni energii nie wywołuje uszkodzeń próbek ani śladów zwęglenia.



Rys. 25. Stanowisko pomiarowo-badawcze metodą TPTF [31]: 1 - układ pomiarowy 2-próbka

Przyrząd pomiarowy składa się z prostopadłościennej skrzynki wykonanej z polimetakrylanu metylu o wymiarach 100 mm x 100 mm. Konstrukcja zapewnia niską przewodność termiczną ścian i ograniczenie odprowadzenia wilgoci. W teście są stosowane symulatory skóry ludzkiej. Próbki odzieży są umieszczone pomiędzy promiennikiem a symulatorem skóry.

Badanie polega na pomiarach temperatury w trakcie oddziaływania promiennika 3.0 - 4,5 [kW/m²] na umieszczone w przyrządzie zestawy warstw. Pomiary temperatury w czasie są rejestrowane przez komputer. Symulatory skóry wykonane są z Macor, ceramicznego materiału o termicznej przewodności około 1,5 [W/m·K].

Test TPTF zaczyna się w momencie umieszczenia zestawów warstw ubrania, które mają być ocenione. Po ustaleniu się temperatury w urządzeniu, stanowisko jest gotowe do rozpoczęcia pomiarów. Test zaczyna się kiedy temperatura grzejnika zbliżona jest do temperatury bloków Macor. Pomiary realizowane są przez 3 minuty. Po 20 sekundach od

początku badania włączany jest prąd o stałym napięciu dopóki temp w całym grzejniku. nie osiągnie około 120 - 125 °C.

Czas ogrzewania do osiągnięcia 125 °C wynosi 40 - 80 sekund. Kiedy temperatura promiennika sięga 120 °C jego zasilanie zostaje wyłączone. System zaczyna stygnąć. Poziom strumienia promieniowania działający na zestaw warstw podczas tego badania nie jest na tyle wysoki by nastąpiły zmiany termiczne w badanym materiale. Po każdym badaniu próbki tkanin są usuwane z przyrządu testującego i poddane chłodzeniu. Zaletą tego testu jest możliwość symulowania oddziaływania potu poprzez zawilgocenie próbki. Ponadto metoda ta umożliwia wymianę ciepła z symulatora skóry. Wartości pomiarów przekazywane do komputera pozwalają na statystyczne opracowanie wyników z wykorzystaniem programu EXCEL.



Rys. 26. Stanowisko do badania RPP z promiennikiem w kształcie stożka 1-próbka, 2- uchwyt, 3 – symulator [31]



Rys. 27. Zmodyfikowane stanowisko badania RPP poprzez zastosowanie ceramicznego MACOR symulatora skóry MACOR.[31]: 1-próbka, 2- uchwyt, 3 - symulator

Zastosowanie w teście TPTF ceramicznych symulatorów skóry Macor wpłynęło na wprowadzenie we wcześniejszych testach RPP i TPP modyfikacji rozszerzających ich możliwości pomiarowe.

Rys 26, 27 przedstawiają stanowisko RPP z zastosowaniem symulatora ceramicznego. W stanowisku tym zamontowano promiennik w kształcie stożka. Ten rodzaj emisji promieniowania różni się od promieniowania z płaskiej powierzchni i jest bardziej zbliżony do realnej sytuacji pożaru gdzie źródłem promieniowania są płomienie. Przedstawione przykłady badań realizowanych na małych próbkach, wycinkach zestawów materiałów i pojedynczych warstw są charakterystyczne dla prób i badań projektowych poszczególnych zestawów warstw [30]. Zastępowanie miedzianych kalorymetrów ceramicznymi symulatorami skóry ludzkiej jest jedną z tendencji rozwojowych wprowadzanych w metodach TPP i RPP. Inną modyfikacją metod badawczych jest szczególnie istotny, ponieważ uwzględnia zespół czynników wymiany wilgoci decydujący o poziomie komfortu termicznego ratownika. Metody TPP i RPP odnoszą zmiany termiczne i analizowaną skuteczność ochrony do krzywej Stoll & Chianta mając na względzie jako podstawowe kryterium zagrożenia poparzenie II stopnia. Metoda TPTF jest dostosowana do realizacji porównań możliwości ochronnych materiałów.

Wymagania wobec odzieży ochronnej stosowanej w Europie sprecyzowane są w EN 469 i EN 340. [49]



Rys. 28. Stanowisko do badań zestawów warstw według PN EN-366/ISO 6942: 1 - źródło promieniowania, 2 - blok kalorymetru, 3- próbka

Norma EN -366 zawiera opis metod badań odzieży ochronnej chroniącej przed gorącem i ogniem. Przedstawione metody dotyczą wielu dróg oddziaływania środowiska gorącego. Badania mają na celu weryfikacje i kontrole materiałów przed ich dopuszczeniem do produkcji odzieży i w konsekwencji do eksploatacji. Na rys. 32 przedstawione jest zdjęcie badań skuteczności ochrony termicznej materiałów na stanowisku. Weryfikację przeprowadzana jest przez laboratoria specjalistyczne instytucji wydających świadectwa zgodności potwierdzające spełnienie przez materiały wymagań normy. Każdy element narażony na oddziaływanie radiacji ma opracowany normatywnie rodzaj badań. Źródło promieniowania na stanowisku badawczym EN 366-ISO 6942 składa się z sześciu prętów grzewczych z węglika krzemu (SiC) umieszczonych poziomo w płaszczyźnie pionowej równolegle do czoła uchwytu próbki. Rys. 28, 29 przedstawia stanowiska badawcze.



Wymiary w milimetrach

Rys. 29. Schemat urządzenia do badań według normy EN 366-ISO 6942

Próbkę stanowi wycinek tkaniny lub konfiguracja warstwowa o wymiarach 230 mm x 70 mm sezonowana przez. 24 h w temperaturze ok. 20 °C przy wilgotności względnej 65 ± 2 % wg EN 366-ISO 6942 . Temperatura w pomieszczeniu badawczym powinna wynosić od 15°C do 35°C, a kalorymetr chłodzony jest przed każdym badaniem do temperatury otoczenia. Próbka umieszczona na czole kalorymetru i poddawana jest działaniu promieniowania cieplnego, którego przenikanie przez materiał jest rejestrowane przez zmiany temperatury, mierzone termoparą w kalorymetrze. O przyjętym systemie weryfikacji ochron decyduje zakres działania strumienia cieplnego. W przypadku małych (5 kW/m² i 10 kW/m²) oraz średnich (20 kW/m² i 40 kW/m²) wartości strumienia promieniowania parametrem określanym jest wskaźnik przenikania ciepła. Wskaźnik przenikania ciepła jest miarą tej części ciepła, która przeniknęła przez próbkę . Określany jest przez stosunek gęstości strumienia energii promieniowania, który przeniknął przez próbkę do gęstości strumienia energii promieniowania padającego na próbkę.

Alternatywą dla wyznaczania skuteczności ochron osobistych poddanych działaniu promieniowania o dużej gęstości strumienia (80 kW/m²) jest określenie czasu koniecznego do uzyskania różnych stopni przenoszenia ciepła. Stopnie przenoszenia ciepła τ_1 i τ_2 określane są czasem, który upływa od początku działania na próbkę promieniowania do momentu przeniknięcia przez próbkę całkowitej ilości energii. Stanowią odpowiednio czas do zaistnienia pierwszego i drugiego stopnia oparzenia.

Stopień przenoszenia ciepła τ_3 określany jest czasem, jaki upływa od początku działania na próbkę promieniowania do momentu działania po drugiej stronie próbki strumienia energii promieniowania o standaryzowanej wartości tzn. (2,5 [kW/m²]). W badaniach w-g normy EN-366 przewidywane sa dwie metody weryfikacji próbek oznaczone A i B. Metoda A polega na poddaniu materiału działaniu promieniowania i ocenie wizualnej zachowania się materiału. W metodzie B badane są właściwości ochronne materiału poprzez ustalenie wymienionych parametrów. Badania realizowane są jedną bądź dwoma metodami w odniesieniu do materiałów jedno lub wielowarstwowych.

Weryfikacja i badania projektów gotowych wyrobów oraz badania komfortu cieplnego w kompletnych ochronach odbywa się z zastosowaniem manekinów pozwalających na realizację całego wachlarza badań. Umożliwia to ograniczenie udziału ludzi w eksperymencie i ograniczenie zagrożeń. Stosowanie manekina o budowie standaryzowanej do postaci występujących w obszarze zagrożeń pozwala na uniknięcie problemów i błędów wynikających z indywidualnych cech psychofizycznych.

Istotne cechy metod badań z zastosowaniem manekinów:

- możliwość symulacji obciążenia termicznego dowolnie wybranego obszaru bez względu na jego rozmiar i położenie,
- możliwość pomiaru parametrów termicznych w dolnej płaszczyźnie (w układzie trójwymiarowym),
- realistyczna ocena strat ciepła,
- możliwość szybkiego i dokładnego pomiaru w sposób powtarzalny,
- możliwość weryfikacji pomiaru.

Jednym z klasycznych przykładów jest manekin stosowany do badań THERMOMAN przez E.I. Du Pont de Nemours and Company przedstawiony na rys.30. Test Thermoman ze 122 czujnikami (sensorami) temperatury służy do badań skuteczności odzieży ochronnej na działanie środowiska gorącego z uwzględnieniem:

- promieniowania,
- działania płomienia,
- przenikania ciepła do wewnątrz.

Procedura badawcza oparta jest standardzie ASTM F 1930-00. Manekin termiczny może poddawany jest działaniu strumienia energii 167 [kW/m²]. Czas przebiegu reakcji termicznych zliczany jest z krokiem 0,1 [s]. System palników z gazem propan wywołuje promieniowanie o gęstości strumienia 84 [KW/m²] przez 5 sekund (ASTM F `1930-00).

Pomiar temperatury realizowany przez czujniki jest rejestrowany i pozwala wyznaczać metodami cyfrowymi wykresy przebiegów zmian temperatury w czasie . Obraz jest rejestrowany kamerami. Rozwiązanie to umożliwia skojarzenie faz uszkodzeń termicznych ochron z temperaturą i czasem ich występowania.



Rys. 30. System badawczy testu THERMOMAN[31]:

- system rejestrujący zmiany temperatury podawane przez czujniki i przygotowujący prognozę możliwych poparzeń przy użyciu badanego ubrania
- czujniki temperatury rozmieszczone na powierzchni manekina 122 sztuki. Nie rejestruje się temperatury w miejscach przykrywanych przez kominiarkę, hełm, rękawice i buty
- 3. palniki gazowe w ilości 8 sztuk rozmieszczone wokół manekina
- 4. próbka badanego ubrania
- 5. kurtka
- 6. spodnie

Test PYROMAN opracowany został w Center for Research on Protection and Comfort at North Carolina. Schemat stosowanego w nim czujnika przedstawia rys. 31. Przebieg badania jest podobny do testu Thermoman. Pomiar strumienia ciepła realizowany jest przez czujnik umieszczony w specjalnie wykonanym symulatorze.



Rys. 31. Czujnik testu Pyroman z zaznaczonym obiegiem chłodzenia

W University of Alberta opracowano metodologię opartą na manekinie wykonanym z włókna szklanego. W badaniu stosowane są strumienie energii o gęstości 67-84 [kW/m²] przez 3-4 sekund. Strumień energii odbierany jest przez 110 symulatorów skóry. Symulatory wykonane są z nieorganicznego tworzywa Colorceran. W jego składzie występują pierwiastki wapń, aluminium, krzem i włókna azbestowe. Właściwości Colorceranu przedstawia rys.32.



Rys. 32. Symulator skóry ludzkiej wykonany na UNIWERSYTECIE ALBERTA

Model przepływu ciepła oparty został na badaniach Meht'a & Wong'a, a do oceny oparzeń stosowana jest skala Henriquesa.

Współczesny manekin składa się z wielu elementów połączonych sprężyście. Wewnątrz usytuowana jest aparatura i w zależności od stopnia zaawansowania również układy chłodzenia i inne instalacje wspomagające pomiary. Zastosowanie manekinów termicznych umożliwia badania izolacji cieplnej odzieży zgodnie ze wstępnymi postanowieniami Międzynarodowej Organizacji Standardów ISO - "Projekt Międzynarodowej Normy ISO 9920, ergonomia środowiska termicznego - szacunkowe obliczenia izolacji termicznej i odporności na parowanie dla zestawów odzieży" (Draft International Standard ISO/DIS 9920; Ergonomics of the thermal environment - Estimation of the thermal insulation and evaprative resistance of a clothing ensemble).

Przedstawione metody badań realizowane w odniesieniu do norm ASTM lub Europejskich stosowane są na całym świecie w zależności od ustaleń narodowych. We wszystkich metodach badań podstawowym kryterium ceny jest czas przejścia określonego strumienia energii przez materiał. Pomiary temperatury realizowane są z zastosowaniem termopar usytuowanych w kalorymetrach lub charakterystycznych miejscach zestawu warstw.

Ocena skuteczności ochrony termicznej filtrów optycznych realizowana jest z zastosowaniem systemu termowizyjnego.

Różnorodność metod i ich przyporządkowanie do poszczególnych ochron wskazuje na konieczność opracowanie metody uniwersalnej, która umożliwiałaby badanie w tych samych warunkach laboratoryjnych praktycznie wszystkich osłon osobistych poddawanych oddziaływaniu promieniowania termicznego.

4. MODYFIKACJE WARSTWY ZEWNĘTRZNEJ METODAMI PRÓŻNIOWO – PLAZMOWYMI.

Właściwości powierzchni ciał stałych w tym tworzyw i tkanin można modyfikować nadając im specjalne właściwości przez naniesienie warstwy innego materiału, lub przez zmianę struktury warstwy przypowierzchniowej.

W przypadku wszelkiego rodzaju osłon przed promieniowaniem emitowanym przez środowisko pożaru lub stanowiska pracy takie jak piece hutnicze stosowane są cienkie warstwy, nanoszone na podłoża tworzyw, szkła i tkanin.

Jeśli przez osłonę ma przechodzić część promieniowania z obszaru widzialnego widma to warstwy takie powinny być bardzo cienkie (5 - 15 nm) w przypadku metali, natomiast w przypadku związków chemicznych takich jak tlenki, azotki, węgliki mogą to być warstwy znacznie grubsze, ponieważ ich przepuszczalność dla części widzialnej widma jest duża w porównaniu z metalami. Warstwy takie nanoszone są metodami chemicznymi (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) lub fizycznymi (*Phisical Vapour Deposition* – PVD)

Metody CVD

Istnieje wiele odmian tych metod. Ogólnie polegają one na doprowadzeniu do powierzchni pokrywanego podłoża ogrzewanego do kilkuset Kelwinów (K) par lub zawiesin związku chemicznego (najczęściej organicznego), który na powierzchni ulega rozkładowi i reakcji chemicznej z atmosferą tlenową czy azotową. W wyniku tej reakcji na powierzchni tworzy się warstwa tlenku lub azotku metalu. Pozostałe produkty reakcji są odprowadzane i podlegają utylizacji, jako związki toksyczne. Z tego powodu metody CVD do niedawna nie były popularne, ponieważ wiązały się z dużymi kosztami utylizacji produktów reakcji. W ostatnich latach opanowane zostały stosunkowo tanie metody utylizacji szkodliwych produktów reakcji, co ma wpływ na zainteresowanie zastosowaniem metod CVD, zwłaszcza wspomagane wiązką jonów. W przemyśle elektronicznym metody te znajdują zastosowanie do nanoszenia warstw nawet na wielkoformatowe powierzchnie.

Metody PVD

Nanoszenie warstw metodami PVD głównie opiera się na wykorzystaniu zjawisk zachodzących w próżni(ciśnienie rzędu 10⁻⁹hPa do 10⁻²hPa). Najwcześniej stosowana była próżnia do nanoszenia warstw metodą termicznego naparowania (koniec XIX w.).

Stopione metale, stopy i szereg związków chemicznych poprzez podgrzewanie w próżni osiągają stan wrzenia w temperaturach bliskich temperatury topnienia.

W tych warunkach intensywnie parują. Strumień par kondensuje na powierzchniach umieszczonych w pobliżu parującego źródła tworząc cienką warstwę. Właściwości takiej warstwy t.j. struktura , właściwości mechaniczne i przyczepność zależą głównie od temperatury podłoży na które są nanoszone, szybkości parowania (wzrostu warstwy) i stanu próżni determinującej długość drogi swobodnej cząstek. Średnia długość drogi swobodnej cząstek powinna być większa od odległości źródła par od pokrywanej powierzchni. Oznacza to, że parujące ze źródła cząstki osiągają pokrywaną powierzchnię z energiami termicznymi charakterystycznymi dla temperatury źródła bez zderzeń.

Tradycyjny sposób podgrzewania materiału przeznaczonego do naparowania polega na umieszczeniu go w tyglu z trudnotopliwego metalu (W, Mo, Ta, Ti) lub w tyglu ceramicznym(TiN, TiBN, Al₂O₃) podgrzewanym oporowo. Obecnie częściej stosowane jest podgrzewanie wiązką elektronową lub laserową.

Niektóre materiały podgrzewane w próżni intensywnie parują w temperaturach niższych od temperatury topnienia (sublimacja). Przykładem mogą być Cr, Ti, SiO, których w warunkach wysokiej próżni nie można doprowadzić do stopienia.

Na rys.33 przedstawiony jest schemat aparatury do nanoszenia cienkich warstw wraz z niezbędnym wyposażeniem kontroli procesu. Jest to schemat aparatury o charakterze laboratoryjnym. W urządzeniach przemysłowych wykorzystujących tą metodę stosuje się kilkanaście parowników zasilanych równolegle , podajniki podłoży w kasetach, rolek z materiałów elastycznych (folie syntetyczne lub metaliczne) przemieszczanych nad parownikami co zapewnia nanoszenie warstw jednorodnych.

Autor pracy stosował metodę próżniowego naparowania niektórych warstw (Cu, Au, Ag, Cr, SiO).

49



Rys. 33. Schemat urządzenia do naparowania :

- H grzejnik podłoży, R reflektor, T- czujnik temperatury,
- Si kwarcowy monitor grubości warstwy i szybkości wzrostu,
- HV elektroda czyszczenia jonowego,
- Z źródło par, M przysłona, P układ pompujący, M1, M2, M3- silniki

Inną metodą plazmowo-próżniową nanoszenia warstw jest rozpylanie jonowe (Jon Sputtering). Wykorzystane jest w tej metodzie zjawisko wybijania z powierzchni metalu, lub stopu metalicznego czy nawet dielektryka atomów przez bombardujące tą powierzchnię dodatnie jony, argonu przyspieszane w polu elektrycznym o napięciu kilkuset do kilku tysięcy Volt zależnie od zastosowanego systemu. W powszechnym użyciu są układy stałoprądowe czasami zmiennoprądowe i impulsowe lub zasilane częstotliwością 13,6 MHz (system RF – Radio Frequence) [82,83,84,85]. Szybkość nanoszenia warstw metodami rozpylania jonowego zależna jest od stopnia jonizacji gazu wprowadzonego w sposób kontrolowany do komory procesowej. Najczęściej stosowanym gazem w przypadku nanoszenia warstw metalicznych jest argon pod ciśnieniem rzędu 10^{-3} - 10^{-2} hPa.

Jeśli oprócz argonu wprowadzany jest do komory gaz reakcyjny np. tlen lub azot to można na podłożu otrzymać warstwę odpowiedniego związku. W najnowszych rozwiązaniach urządzeń do nanoszenia warstw stosowany jest system tzw. magnetronowy.



Rys. 34. Rozpylanie magnetronowe [83]

1- katoda magnetronowa, 2-target, 3- anoda, 4-plazma, 5-jony plazmy, 6elektrony wtórne, 7-linie sił pola magnetycznego, 8-uchwyt podłoży, 9podłoże, 10-warstwa napylona, 11- nanoszone cząsteczki

Rozkład linii sił pola magnetycznego w magnetronie pokazano na rys. 35.



Rys. 35. Rozkład linii sił pola magnetycznego w magnetronie [83]

1 - target, 2- główny magnes, 3- magnetowód, 4 - magnes pomocniczy,

5- magnetowód pomocniczy, 6- linie sił pola magnetycznego głównego, 7linie sił pola magnetycznego pomocniczego, 8- pierścień plazmy. Istotą systemów magnetronowych jest zmuszenie elektronów emitowanych z bombardowanej dodatnimi jonami tarczy katody do poruszania się po takich torach, aby ich czas przebywania w obszarze wyładowania jarzeniowego maksymalnie wydłużyć. Osiąga się to przez zastosowanie pola magnetycznego, które zgodnie z prawem Lorentza działa na poruszające się ładunki siła prostopadłą do wektora prędkości nie zmniejszając energii tej cząstki. W ten sposób można zwiększyć prawdopodobieństwo zderzenia elektronów z atomami argonu i stopień ich jonizacji. Tym samym można zwiększyć szybkość rozpylania materiału katody.

Pole magnetyczne w obszarze wyładowania jarzeniowego w pobliżu powierzchni tarczy katody wytwarzane jest przez zespół magnesów stałych, którego składowa styczna do powierzchni tarczy jest linią zamkniętą.



Rys. 36. Schemat źródła magnetronowego[84]:

1-katoda-target, 2-anoda, 3-nabiegunniki, 4- przestrzeń środkowa,

5- przestrzeń erozyjna, 6- pobocze



Rys. 37. Schemat laboratoryjnej komory próżniowej do rozpylania magnetotronowego warstw nanoszonych na tkaniny aramidowe i poliwęglany[86].

Rysunek 38 przedstawia schemat komory próżniowej laboratorium Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH.. W przemysłowych urządzeniach eksploatowanych od kilku lat także w Polsce nanoszone są na tafle szklane lub folie syntetyczne cienkie warstwy lub struktury wielowarstwowe(w zależności od przewidywanego zastosowania). Najczęściej są to struktury nanoszone na szyby w obiektach architektonicznych celem osłony wnętrza pomieszczeń przed emisją promieniowania cieplnego z wnętrza budynku lub z zewnątrz budynku zależnie od warunków klimatycznych.

W takich przemysłowych urządzeniach do nanoszenia struktur warstwowych stosowanie są magnetrony prostokątne o długości ponad cztery metry.

Zastosowano tu system pięciokomorowy ze śluzami między komorami, co umożliwia transport kaset z taflami szklanymi w układzie powietrze- próżnia- powietrze. W środkowej komorze technologicznej zainstalowane są trzy zespoły magnetronowe zasilane niezależnie, co pozwala na nanoszenie powłok trójwarstwowych. Uproszczony schemat linii przedstawiony jest na rys.38. Produkowane są na tej linii zwierciadła z różnymi powłokami metalicznymi (Al, Ti, NiCr, Cu i in.), zwierciadła półprzepuszczalne, warstwy refleksyjne do zastosowań architektonicznych, warstwy dekoracyjne itp. Linia jest sterowana mikroprocesorowo.





Struktury o wysokim współczynniku odbicia dla promieniowania podczerwonego stosowane są w wielu obiektach, w których pracownicy narażeni są na takie promieniowanie. Są to ekrany wielkogabarytowe lub stanowiące elementy ochron osobistych. Także elementy odzieży ochronnej służb ratowniczych pokrywane są warstwami metali lub tlenków czy azotków metali najczęściej metodami rozpylania katodowego ze źródłami magnetronowymi.



Rys. 39. Linia technologiczna do pokrywania płaskich tafli szkła warstwami refleksyjnymi.

Na rys. 39 pokazany jest schemat działania zespołu magnetronu liniowego.



Rys. 40. Schemat konstrukcji magnetronu liniowego

W praktyce przemysłowej podstawowym problemem jest utrzymanie stabilności procesu rozpylania zależnej od szeregu czynników.

Czynniki te to[88]:

- skład mieszaniny gazu w komorze,
- szybkość przepływu gazu w obszarze wyładowania,
- geometria elektrod i komory,
- natężenie prądu jonowego,
- całkowite ciśnienie gazu,
- potencjał katody względem podłoża
- położenie podłoża w stosunku do powierzchni katody i granicy obszaru ciemni katodowej,
- temperatura katody i podłoża.

Poważnym utrudnieniem w procesach przemysłowych są tzw. wyładowania pasożytnicze, rozwijające się przypadkowo w komorze, w skrajnych przypadkach nawet do postaci łuku elektrycznego. Usunięcie tych wyładowań jest bardzo trudne. Uzyskiwanie powtarzalnych właściwości nanoszonych warstw wymaga ścisłego utrzymywania parametrów procesu w wąskich przedziałach, określonych specyfiką pokrycia.

Powłoki o właściwościach refleksyjnych można nanosić na podłoża syntetyczne (n.p. poliwęglany) metoda magnetronową w jednym procesie. Naparowanie próżniowe wymaga przy powłokach wielowarstwowych z zewnętrzną warstwą tlenkowa n. p. SiO₂ kilku zabiegów, wpływających na czasochłonność pełnego procesu.

Uzyskiwanie w jednym procesie układów kilkuwarstwowych stało się realne dzięki zastosowaniu kilku źródeł.

W przedstawionym rozwiązaniu podłoże syntetyczne przesuwa się równolegle, ruchem jednostajnym pod katodą. Proces nanoszenia odbywa się w atmosferze mieszanin gazów reaktywnych.

Inną metodą jest metoda łukową. Metoda ta opiera się na efekcie wyładowania jarzeniowego w obszarze przejścia wyładowania w obszar ujemnego nachylenia charakterystyki prądowo – napięciowej. Zjawisko to przedstawia rys. 41. Wyładowanie łukowe pomiędzy targetem stanowiącym katodę, a anodą (najczęściej o zerowym potencjale) daje możliwość między innymi nanoszenia warstw. Tarcza katody w trakcie

wyładowania ulega erozji prowadząc do emisji atomów i wieloatomowych agregatów przechodzących do podłoży. Znacząca część atomów wychodzących z tarczy jest zjonizowana, co ma wpływ na powstanie wokół tarczy przestrzeni o wysokim potencjale i pola elektrycznego o natężeniu 104-105 [V/cm].

Pole elektryczne przyspiesza dodatnie jony w stronę podłoża, powodując uzyskanie energii do 100 eV. a) b)



- Rys. 41. Efekt wyładowania jarzeniowego charakterystyczny dla metody łukowej:a) rozkład potencjału przestrzennego pomiędzy powierzchnią katody i anody,
 - b) schemat wyładowania łukowego w próżni

Energia ta powoduje nagrzanie podłoża do temperatury kilkuset stopni. Schematy źródeł łukowych z katoda płaską i katodą słupową pokazuje rys.38. Proces nanoszenia może być realizowany w atmosferze różnych gazów prowadząc do nanoszenia warstw drogą syntezy związków chemicznych na powierzchni podłoża. Powszechnie stosowana jest warstwa z azotku tytanu na powierzchniach narzędzi skrawających i elementów dekoracyjnych. Zasadniczą wadą tej metody jest tzw. efekt kroplowy, powodujący powstanie na powierzchni nakładanej warstwy pewnej ilości mikrokropel materiału katody oraz kraterów, zwiększających chropowatość powierzchni.



Rys. 42. Schematy źródeł łukowych : a) schemat źródła łukowego z płaską katodą,b) schemat źródła łukowego z katodą słupową , Z- zapłonnik łuku



Rys.43.Schemat instalacji do nanoszenia warstw metodą łukową z katodą słupową. [87]

Urządzenie przeznaczone jest do nanoszenia warstw metali i związków (Ti, TiO₂, TiN, NiCr) na przestrzenne detale o dużych wymiarach, wykonane z tworzyw syntetycznych lub szkła. Zastosowano źródło (katodę) słupowe, umieszczone centralnie w komorze próżniowej. Metoda łukowa nanoszenia warstw należy do technik rozwijanych w ostatnich latach szczególnie do zastosowań nieelektronicznych, z uwagi na charakterystyczną dużą energię (do 100 eV) jonów materiału katody, docierających do podłoża

5. TERMOGRAFICZNA METODA BADAŃ SKUTECZNOŚCI OCHRONY PRZED PROMIENIOWANIEM TERMICZNYM.

Badania przeprowadzone w Zakładzie Techniki Cieplnej i Ochrony Środowiska Wydziału Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej miały na celu wyznaczenie charakterystyk wybranych stosowanych standardowo konfiguracji ochron osobistych. Zastosowano metodę z wykorzystaniem kamery termowizyjnej. Metody termowizyjne stosowane są od lat pięćdziesiątych XX wieku. Obecnie stanowią niezastąpione narzędzie w bezdotykowym pomiarze temperatury. Służyć mogą do realizacji szeregu zadań, a zakres ich technicznych możliwości ewaluuje systematycznie.

Na rys. 44 przedstawiono stanowisko do pomiaru temperatury po wewnętrznej stronie zestawu warstw ochronnych poddanych promieniowaniu ciała doskonale czarnego (metoda termograficzna), a na rys. 45 monitor kamery termowizyjnej z widocznym obrazem termicznym powierzchni próbki.

W pomiarach najczęściej wykorzystywany jest zakres długości fali 0,9 µm – 1,4 µm.



Rys. 44. Pomiar termowizyjny temperatury próbki poddanej promieniowaniu ciała doskonale czarnego: 1 - promiennik, 2 - próbka 3 - kamera termowizyjna, 4 - sterownik z regulatorem mikroprocesorowym, 5 - komora termiczna do pomiaru współczynnika emisyjności powierzchni badanych materiałów, 6 - komputer



Rys.45. Monitor kamery termowizyjnej z widocznym obrazem termicznym wewnętrznej strony próbki: 1-termograficzy obraz skanowanej powierzchni, 2 - skala temperatur w przedziale pomiarowym

Pomiar temperatury powierzchni kamerą termowizyjną polega na skanowaniu powierzchni badanego materiału Strumień promieniowania podczerwonego wysyłanego przez obiekt przechodzi przez obiektyw na termoczułą matrycę detektorów dla uzyskania obrazu. Schemat pomiaru temperatury powierzchni przedstawia rys. 46.



Rys.46. Schemat pomiaru termowizyjnego Strumień promieniowania cieplnego dochodzący do detektora składa się ze [75 - 81]: strumienia emitowanego przez badany obiekt:

$$\varphi_{ob} = \varepsilon_{\lambda ob} \cdot \tau_{\lambda atm} \cdot R_{\lambda ob} \tag{11}$$

strumienia emitowanego przez otoczenie i odbitego od badanego obiektu:

$$\varphi_{\text{odb}} = [1 - \varepsilon_{\lambda \text{ob}}] \varepsilon_{\lambda \text{o}} \cdot \tau_{\lambda \text{atm}} \cdot \mathbf{R}_{\lambda \text{ob}}$$
(12)

strumienia emitowanego przez atmosferę:

$$\varphi_{\text{atm}} = [1 - \tau_{\lambda \text{atm}}] \cdot R_{\lambda \text{atm}}$$
(13)

strumienia emitowanego przez elementy optyczne i filtry kamery.

Schemat systemu termowizyjnego przedstawia rys. 41.

Sygnał wyjściowy z detektora promieniowania opisuje przybliżony wzór:

$$\varphi \approx C \left(\varphi_{ob} + \varphi_{odb} + \varphi_{atm} \right) \tag{14}$$

gdzie:

- ϵ_{λ} monochromatyczny współczynnik emisyjności,
- φ gęstość strumienia promieniowania cieplnego [W/m²],
- τ_{λ} monochromatyczny współczynnik przepuszczania (transmisji),
- C zmienny parametr zależny od stopnia tłumienia atmosfery, absorpcji elementów optycznych i filtrów kamery, właściwości detektora,
- R_{λ} monochromatyczne natężenie promieniowania [W/m²],

T – temperatura [K],

indeksy: atm – atmosfera; o – otoczenie; ob – obiekt; odb – odbicie; λ - długość fali promieniowania, µm.

Elementami decydującymi o poziomie dokładności pomiaru są:

- bariera atmosferyczna odległość obiektywu od analizowanego obiektu.
- *temperatura otoczenia obiektu i urządzenia pomiarowego* urządzenie może pracować w temperaturze, co najwyżej 50⁰C,
- ε,- przyjęta wstępnie wartość emisyjności obiektu.

Wielkości wymienione powyżej w istotny sposób wpływają na poziom odczytu i ustaleń temperatury.

Stanowisko do badań skuteczności ochrony termicznej materiałów i zestawów warstw ochronnych przedstawia schemat na rys. 47 i zdjęcie na rys 48.



Rys. 47. Schemat stanowiska pomiarowego



Rys. 48. Stanowisko pomiarowe do badań skuteczności ochron osobistych: 1 - podstawa promiennika, 2-piec, 3- uchwyt próbki, 4-autotransformator, 5-regulator mikroprocesorowy, 6-układ zabezpieczenia



Rys. 49. Piec do symulacji ciała doskonale czarnego: 1-termopara typu K (NiCr-NiAl), 2 - pokrywa, 3-warstwa izolacyjna Al₂O₃, 4- wewnętrzna ściana obudowy, 5-zewnętrzna ściana obudowy, 6-element grzejny 1,75 kW , 7 - wkład izolacyjny, 8- wnęka ciała doskonale czarnego, 9-łącznik śrubowy, 10 - trzon uchwytu, 11- przegub, 12- ramka uchylna

Konfigurację zestawu pomiarowego i piec do symulacji ciała doskonale czarnego zaprojektował i wykonał autor. Symulatorem ciała doskonale czarnego jest otwór w ścianie pieca przedstawionego na rys. 49. Podstawowym elementem jest cylindryczna wnęka (8) o średnicy wewnętrznej 100 mm. Usytuowana jest w osi symetrii obudowy tak by jej oś symetrii pokrywała się z osią otworu w obudowie o średnicy 16 mm. W otworze osadzona jest tuleja ceramiczna o średnicy wewnętrznej 10 mm.

Źródłem energii jest zestaw dwóch elementów grzejnych zasilanych prądem regulowanym autotransformatorem o napięciu 0-260V. Elementy grzejne osadzone są wewnątrz stalowej obudowy za pośrednictwem złącza śrubowego i wkładu izolującego (7). Zasilanie z autotransformatora sterowane jest mikroprocesorowym regulatorem RE16-1111000 produkcji firmy Lumen działającym w oparciu o pomiar temperatury termoparą NiCr-NiAl (1). Termopara usytuowana jest w sposób umożliwiający pomiar w punkcie centralnym wnęki. Regulator pozwala na bieżący odczyt wartości temperatury na wyświetlaczu oraz na programowanie wartości maksymalnej temperatury wewnątrz wnęki. Funkcja ta zapewnia po nagrzaniu pieca utrzymywanie w trakcie pomiaru stałej temperatury jego wnętrza.

Blachy osłonowe ścian wewnętrznych, zewnętrznych oraz podstawy i pokrywy zamocowane są łącznikami śrubowymi (9). Takie rozwiązanie zapewnia ograniczenie deformacji termicznych w trakcie badań i podnosi trwałość urządzenia. Przestrzenie wewnętrzne miedzy blachami konstrukcji wypełnione są wełną izolacyjną Al₂O₃ (3). Dolna część konstrukcji wyposażona jest w uchwyt do próbki. Uchwyt składa się z podwieszonej na śrubach (11) uchylnej ramki (12) z otworem pomiarowym średnicy wewnętrznej 16 mm. Zastosowany mechanizm zakładania próbki umożliwia szybkie i precyzyjne ustawienie materiału. Dodatkowo uchylna ramka blokowana jest dwoma łącznikami śrubowymi. Rozwiązane to przedstawione na rys. 50 przygotowane jest do pomiaru bezpośredniego powierzchni wewnętrznych ochron osobistych wykonanych z włókien węglowych. Nieco inne rozwiązanie zastosowano dla pomiarów powierzchni wewnętrznych tworzyw syntetycznych takich jak poliwęglan. Tworzywa te charakteryzują się po stronie wewnętrznej refleksyjnym działaniem i niskim współczynnikiem ε (w niektórych przypadkach poniżej 0,1). Uzyskane wyniki pomiarów podczas testowania stanowiska wykazały duże niedokładności w pomiarze temperatury.



Rys. 50. Zdjęcie uchwytu próbki: 1-ramka uchylna, 2-śruby blokujące, 3-otwór pomiarowy, 4-próbka

Pomiar bezpośredni temperatury powierzchni o niskiej wartości ε zastąpiono wprowadzeniem dodatkowego elementu o zdefiniowanej i stabilnej wartości emisyjności ε. Przyjęto rozwiązanie konstrukcyjne przestawione na rys. 51.



Rys.51. Uchwyt próbek na podłożu poliwęglanowym: 1 - prowadnica uchwytu, 2 - uchwyt próbki, 3 - próbka 4 - ekran

W rozwiązaniu tym zastosowano osłonę z czarnej tektury. Emisyjność osłony i próbek materiałów wykonanych z włókien węglowych zbadano na przygotowanym stanowisku. Głównym elementem stanowiska jest wyizolowana komora termiczna przestawiona na rysunku 52. Warstwa izolacyjna wykonana jest z Al_2O_3 o grubości ok. 50 mm. Do wewnętrznych ścian umocowane są symetrycznie dwa panele grzewcze o łącznej mocy ok. 3500 W.



Rys. 52. Wnętrze komory termicznej do wyznaczania emisyjności powierzchni materiału: 1 - próbka, 2- uchwyt próbki, 3- panel grzewczy

Zasilanie paneli grzewczych prowadzone jest z autotransformatora poprzez mikroprocesorowy regulator napięcia. Regulator mikroprocesorowy LUMEN RE 16-1111000 pozwala na płynną regulację temperatury. Przewidywano pomiar temperatury wewnętrznej strony osłony osobistej kamera termowizyjną w zakresie 20-60 °C ze względu na tzw. próg bólu, który stanowi temperatura 60°C. Wartości temperatury w komorze pokazuje wyświetlacz. W komorze umieszczony jest również termometr laboratoryjny o zakresie pomiarowym do 160 °C. Próbki umocowywane są za każdym razem na poziomym uchwycie, tak by były widoczne przez otwór w powierzchni czołowej komory termicznej. Po ustabilizowaniu temperatury wnętrza komory z próbką dobrano emisyjność próbki tak by temperatura zmierzona kamerą termowizyjną odpowiadała temperaturze zmierzonej termometrem laboratoryjnym termoparą typu K (NiCr-NiAl).

Dokonane pomiary pozwoliły na uzyskanie uśrednionej wartości $\varepsilon_R = 0.9$ dla materiałów tekstylnych z włókien węglowych. Taki sam wynik uzyskano dla czarnej tektury przewidzianej do stosowania w uchwycie próbek poliwęglanowych.

Badania skuteczności ochrony termicznej próbek realizowano w warunkach termicznych przy promieniowaniu ciała doskonale czarnego o temperaturze 400 °C (673,15 [K]), 500 °C (773,15 [K]), 600 °C (873,15 [K]), 700 °C (973,15 [K]), 800 °C (1073.16 [K]). Pomiar temperatury ciała doskonale czarnego realizowany jest

termoelementem typu K (NiCr-NiAl) w obwodzie regulatora mikroprocesorowego sterującego zasilaniem elementów grzejnych. Efektem badania jest zbiór termogramów, które po przetworzeniu dały możliwość wyznaczenia przebiegu zmian temperatury w czasie. Algorytm opracowania wykresu prezentuje rys. 53.



Rys. 53. Schemat opracowania wykresów przebiegu zmian temperatury w czasie



Rys. 54. Charakterystyka termiczna źródła ciała doskonale czarnego przy zasilaniu elementów grzejnych prądem o napięciu 230V

Pierwszym krokiem po podłączeniu zasilania komory pieca jest ustawienie na regulatorze określonej temperatury. Przygotowana próbka zostaje umieszczona na stanowisku pomiarowym po ustawieniu kamery termowizyjnej i jej uruchomieniu. Kamera pracuje w zadanym zakresie pomiarowym z emisyjnością charakterystyczną dla badanej próbki materiału. Na rys. 54 przedstawiona jest charakterystyka termiczna ciała doskonale czarnego przy zasilaniu elementów grzejnych 230 V.

W przypadku próbek ochron osobistych z poliwęglanu i tkanin z włókien węglowych emisyjność w zakresie temperatur 30-60 °C wynosi $\varepsilon \approx 0.9$. Częstość pomiaru uzależniona jest od przewidywanego obrazu przebiegów temperaturowych i wynosi od 0,1-1 [s]. Zarejestrowane podczas pomiaru termogramy zapisywane są w pamięci komputera. Dalsza analiza polega na odczytaniu z sekwencji termogramów średnich temperatur badanego obszaru i zewidencjonowaniu ich w arkuszu kalkulacyjnym programu MICROSOFT EXCEL.

6. BADANIA WŁASNE

6.1. Próbki wyselekcjonowanych materiałów osłonowych przeznaczonych do badań

Do badań przyjęto zestawy materiałów reprezentujące stosowane w ochronie kompleksowej strażaka w różnych warunkach termicznych oraz zaproponowane rozwiązania polegające na naniesieniu metodami PVD (*Physical Vapour Deposition*) warstw na podłoża z materiałów aramidowych i innych układów materiałowych w celu rozproszenia strumienia energii docierającego do powierzchni ubioru ochronnego. Przyjęto dwa rodzaje modyfikacji powierzchni metodami próżniowo-plazmowymi.

Technologia naparowania próżniowego charakteryzuje się temperaturą z przedziału 150-250 °C procesu nanoszenia. Do naparowania zastosowano pierwiastki metaliczne oraz układy wielowarstwowe. Jako podstawowy materiał podłożowy, reprezentujący ochrony z tworzyw sztucznych przyjęto poliwęglan o grubości 2mm. Poliwęglan jest najpopularniejszym materiałem stosowanym na wizjery hełmów strażackich i szybki masek butlowych aparatów powietrznych stosowanych w działaniach gaśniczych. Na podłoża poliwęglanowe naparowano warstwy:

- chrom,

- fosforobrąz,
- SiO₂/Cu
- SiO₂/Ag

Warstwy metaliczne chrom i fosforobrąz wybrano ze względów nie tylko technologicznych, ale również ze względu na potencjalne możliwości odbijania strumieni energii promieniowania od strony powierzchni naniesionych warstw. Układy wielowarstwowe z zewnętrzną warstwą SiO₂ stosowane są w przypadku konieczności ochrony warstwy metalicznej przed środowiskiem utleniającym. Ponadto warstwa SiO₂ zwiększa odporność warstwy metalicznej na uszkodzenia mechaniczne.

Tkaniny aramidowe w warunkach termicznych procesu nie mogą stanowić podłoży dla warstw.

Nanoszenie warstw przeprowadzono w laboratorium Wydziału Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki. Aparatura stosowana do naparowania próżniowego i podłoża pokazano na rys. 55.



c)



Rys. 55. Aparatura technologiczna stosowana w naparowaniu próżniowym a) komora próżniowa z panelem sterowania wkładu pompującego, b) tarcza z próbkami różnych materiałów, c) przykłady pokrywanych warstwami metalicznymi poliwęglanowych szybek masek twarzowych aparatów powietrznych butlowych,

Drugim rozwiązaniem jest uzyskanie powłok refleksyjnych w technologii rozpylania magnetronowego.

Proponowane warstwy ochronne wyselekcjonowane zostały spośród wielu drogą oceny właściwości technologicznych i przewidywanej skuteczności w zastosowaniu praktycznym. Materiały te musiały spełniać podstawowe kryteria magnetronowego rozpylania. Uzyskany efekt to warstwy wysokiej adhezji warstw do podłoża, odporne na działania zewnętrzne takie jak np. wilgoć. Warstwy nanoszono w laboratorium Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo Hutniczej. Naniesiono warstwy z następujących materiałów:

- miedź,
- nikiel,
- nc-TiN/a-Si₃N₄.

Nanokompozyt nc-TiN/a-Si $_3N_4$ jest materiałem charakteryzującym się stosunkowo wysoką mikrotwardością (do 40 GPa), zwiększoną odpornością na zużycie ścierne oraz dobrą adhezją do podłoży.

Warstwy nanoszono przy użyciu planarnej wyrzutni magnetronowej WMK-50, zainstalowanej w aparaturze próżniowej typu NP-501A produkcji TEPRO Koszalin. Wysokie napięcie (ok. 1 kV)przyłożone do katody magnetronu uzyskano z zasilacza wyprodukowanego w firmie DORA we Wrocławiu. Wykorzystywano zasilacz zmiennoprądowy (LRF) o częstości 160 kHz. Kontrolę ciśnienia całkowitego gazów prowadzono przy użyciu próżniomierzy PW-21 firmy POLVAC. Przepływ gazów regulowany był zaworami iglicowymi współpracującymi z przepływomierzami masowymi firmy MKS. W komorze zainstalowano specjalny stolik do podłoży, na którym umieszczono układ grzewczy z taśmy kantalowej odizolowany płytą kwarcową od blatu stolika wykonanego ze stali nierdzewnej. W pobliżu elementów grzewczych umieszczona była termopara pozwalająca na stały pomiar temperatury (patent P-372914) w trakcie nagrzewania podłoży, procesu wyładowania jarzeniowego oraz nanoszenia warstw. Układ wyposażono w manipulator umożliwiający umieszczenie przesłony pomiędzy targetem, a próbkami, która chroni układ magnetyczny wyrzutni magnetronowej w trakcie nagrzewania podłoży oraz pozwala rozpocząć proces nanoszenia po uzyskaniu stabilnych warunków rozpylania. Stanowisko wyposażono również w układ umożliwiający prowadzenie procesu wyładowania jarzeniowego w argonie w celu fizycznego oczyszczenia podłoży bezpośrednio przed nakładaniem warstw.

W przedstawionych w niniejszej pracy badaniach warstwy nanoszono na płytki z poliwęglanu oraz na wybrane tkaniny.

Nanoszono warstwy metaliczne korzystając z targetów wykonanych odpowiednio z miedzi i niklu. Proces nanoszenia warstw metalicznych prowadzono w argonie przy ciśnieniu ok. 4,0x10-3 mbar w warunkach przepływu gazu przez komorę reakcyjną. Zasilacz impulsowy pracował z mocą ok. 0,50 kW. W trakcie trwania procesu kontrolowano temperaturę podłoży, co miało istotne znaczenie szczególnie podczas nanoszenia warstw na płytki z poliwęglanu.

Proces nanoszenia warstw ceramicznych przebiegał w innych warunkach. W komorze reakcyjnej atmosferę gazową tworzyły dwa gazy – argon i azot. Ciśnienie parcjalne argonu wynosiło ok. 2,0x10-3 mbar, a ciśnienie azotu było dwukrotnie większe.

71

Otrzymanie powłoki ceramicznej będącej kompozytem składającym się z nanokrystalicznego azotku tytanu (TiN) w osnowie amorficznego azotku krzemu (Si₃N₄) uwarunkowane było wyprodukowaniem w tym celu specjalnego spieku, z którego wytoczono target. Materiałami wyjściowymi były mikroproszki krzemu i tytanu.

W pierwszym etapie syntezy mieszaninę proszków o odpowiednim składzie stechiometrycznym poddano procesowi homogenizacji W celu uzyskania odpowiedniego zagęszczenia materiał formowano metodą prasowania na gorąco z wykorzystaniem grafitowej matrycy o średnicy 3 cali. Proces spiekania prowadzono przez 0,5 h w temperaturze ok. 1200 °C przy ciśnieniu ok. 25 MPa.

Warstwy nc-TiN/a-Si $_3N_4$ uzyskiwano z targetu zawierającego 10 % at. krzemu i 90 % at. tytanu.

Po naniesieniu warstw na tkaniny oceniano ich przyczepność poddając je kąpieli w płuczce ultradźwiękowej przez ok. 30 min.

Na rys.56 przedstawiono wyrzutnie magnetronową, częściowo rozmontowaną – zdjęto z niej anodę. Widoczna jest zamontowana planetarna katoda magnetronu (target), oraz dwa targety z których jeden – ten po prawej – jest częściowo zużyty.





Rys. 56. Wyrzutnia magnetronowa WMK-50 z wymontowaną anodą i dwoma targetami
Nanoszenie kompozytu składającego się z nanokrystalitów azotku tytanu otoczonych amorficzną warstwą z azotku krzemu, na podłoża tekstylne jak i poliwęglan, jest nowością na skalę światową. Naniesienie warstw ceramicznych na podłoża o niskiej odporności na podwyższonych temperaturach ma miejsce po odpowiednich zmianach w technologii magnetronowego procesu nanoszenia.



Rys. 57. Obraz struktury tkaniny aramidowej, elektronowy mikroskop skaningowy

Rys. 57 przedstawia, uzyskane przy pomocy mikroskopu skanningowego, zdjęcie powierzchni tkaniny aramidowej pokryte warstwą ceramiczną nanokompozytu złożonego z azotku tytanu i azotku krzemu nc-TiN/a-Si₃N₄. Warstwa ta ma zdolność do odprowadzania ładunków elektrycznych, dzięki czemu uzyskano duże powiększenie (skala zamieszczona na zdjęciu) bez specjalnych zabiegów jak np. pokrywanie warstwą węgla. Rys. 58, 59, 60, 61, 62 przedstawiają zdjęcia powierzchni mikrostruktur nc-TiN/a-Si₃N₄ na różnych podłożach



Rys.58. Zdjęcie powierzchni warstwy nc-TiN/a-Si₃N₄ obserwowanej w mikroskopie skaningowym



Rys. 59. Zdjęcie mikrostruktury nc-TiN/a-Si₃N₄ wykonane w IMiIM PAN na wysokorozdzielczym, transmisyjnym mikroskopie elektronowym HREM



Rys. 60 Mikrostruktura powłoki nc-TiN/a-Si₃N₄ naniesionej techniką magnetronową. Linie przerywane wyznaczają położenie granic pomiędzy krystalitami Ti N i amorficznymi kanałami Si₃N₄ [90], HRTEM



Rys. 61. Tkanina aramidowa pokryta warstwą cienką TiN Si₃N₄, skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)

Na rys. 62 przedstawiono zdjęcia mikrostruktur nc-TiN/a-Si $_3N_4$ na podłożach z tkanin stosowanych w konstrukcjach standardowych ubrań specjalnych.



Rys. 62. Rozkład pierwiastków uzyskany metodą EDS. a) obraz powierzchni warstwy poddanej analizie, b) rozkład węgla, c) rozkład azotu, d) rozkład krzemu, e) rozkład tytanu, SEM

Na rys. 63 przedstawiono zdjęcie powierzchni poliwęglanu pokrytego nc-TiN/a- Si_3N_4 . Taki rodzaj pokryć stanowi alternatywę dla metalicznych warstw stosowanych w filtrach optycznych.



Rys. 63. Poliwęglan pokryty warstwą cienką nc-TiN/a-Si₃N₄, SEM

6.2. Wyniki badań

Na skonstruowanym stanowisku przeprowadzono badania skuteczności działania ochronnego poszczególnych materiałów oraz układów wykonanych z tych materiałów.

Dokonano pomiarów termowizyjnych zmieniającej się w czasie τ temperatury T powierzchni materiału osłony osobistej od strony ciała ratownika. Materiał osłony poddawany był działaniu promieniowania ciała doskonale czarnego.

Przeprowadzono badanie własności termicznych następujących materiałów:

- zestawy materiałów stosowanych w konstrukcjach ubrań specjalnych,
- zestawy materiałów stosowanych w konstrukcjach odzieży metalizowanej,
- materiały zewnętrznych powłok pokrytych warstwami o różnych składach chemicznych w technologii magnetronowego rozpylania, filtry optyczne uzyskane w dwóch różnych technologiach próżniowo-plazmowych.

Badanie skuteczności działania ochronnego w/w materiałów i ich układów polegały na wyznaczeniu przebiegu zmian temperatury w czasie na wewnętrznej stronie próbek materiału w wyniku poddania działaniu zewnętrznej powierzchni próbki promieniowania ciała doskonale czarnego. Zestawienie stosowanych wartości strumienia energii podano w tablicy 4.

t	Т	$\mathbf{I}_{\mathbf{t}}$
[°C]	[K]	$[W/m^2]$
400	673	11620
500	773	20240
600	873	32952
700	973	50810
800	1073	75140

Tablica 4. Wartości strumienia energii promieniowania ciała doskonale czarnego stosowanego w badaniach

Kryterium porównawczym dla poszczególnych materiałów i ich zestawów był przebieg zmian temperatury i czas potrzebny do osiągnięcia tzw. progu bólu(odpowiadającego temperaturze 60°C[6] na wewnętrznej stronie badanego materiału. Wykresy przebiegu temperatury po wewnętrznej stronie badanego materiału wykonano w zakresie temperatur 293-333 [K].

Czas pomiaru ograniczono momentem wzrostu temperatury badanej powierzchni do 333 [K] (60 °C) określonej jako próg bólu.

6.2.1. Wyniki badań wybranych materiałów stosowanych w konstrukcji ochron osobistych.

Prowadzone badania skuteczności ochron termicznej różnych materiałów stosowanych na osłony termiczne realizowane były w temperaturach 673 [K] (400 °C), 773 [K] (500 °C), 873 [K] (600 °C), 973 [K] (700 °C), 1073 [K] (800 °C) ciała doskonale czarnego.

W pracy zamieszczono wyniki badań przeprowadzonych w temperaturze ciała doskonale czarnego 873 [K] (600 °C). Ciało doskonale czarne o tej temperaturze oddziaływuje na próbkę strumieniem energii promieniowania około 32 [kW/m²].

Przykłady próbek materiałów stosowanych w konfigurowaniu ubrań specjalnych badanych na stanowisku przedstawiono na rys.64.



Rys. 64. Zestawienie materiałów z tkanin aramidowych, wybranych do badań skuteczności ochrony termicznej:

1- zestaw warstw ubrania REFINERY-coat, 2 - zestaw warstw ubrania
 FIREMAN III, 3 - zestaw warstw ubrania FIREMAN IV Diamond, 4 - zestaw warstw ubrania FIREMAN TIGER

Badaniu poddano następujące wersje konstrukcji osłon termicznych:

- I. Standardowe materiały stosowane w konstrukcji osłon termicznych ochron osobistych:
 - Zestawy standardowe stosowane w konfiguracji osłon ubrań specjalnych:
 - (1.) RESCUER II -NOMEX Tough-PU –Membrane,
 - (2.) FIREMAN III -NOMEX Tough Diamond-PU Membrane / NOMEX fleece-NOMEX/VS lining,
 - (3.) FIREMAN V DIAMOND NOMEX Tough Diamond GORE-TEX/ Fireblocker N - PARALINEX II,
 - (4.) FIREMAN V -PBI/KEVLAR 40%/60%-GORE-TEX /Fireblocker-PARALINEX II - RP,
 - (5.) FIREMAN V -NOMEX Tough /RIP STOPGORE-TEX airlock-NOMEX lining

- Zestawy materiałów stosowanych w konstrukcji odzieży metalizowanej:
 - (6.) próbkę przykładowego stosowanego przez firmę IZOTERM zestawu odzieży metalizowanej przystosowanej do tzw. "specjalnej akcji przeciwpożarowej" typ 3,
 - (7.) tkaninę aluminiowana (tkanina uzyskana jest poprzez naklejenie w specjalistycznej technologii foli syntetycznej z warstwą aluminium na tkaninę szklaną) ST 97 mfp,
 - (8.) wizjer z filtrem optycznym stosowany w standardowych ubraniach metalizowanych stosowane w ubraniach do specjalnej akcji przeciwpożarowej.
- II. Materiały osłonowe otrzymane w wyniku pokrycia warstwami specjalnymi przy zastosowaniu technologii plazmowo-próżniowych (PVD).
 - Materiały zewnętrznych warstw ubrań specjalnych z tkaniny z włókien węglowych pokryte warstwami o różnych składach chemicznych w technologii magnetronowego rozpylania:
 - (9.) NOMEX Tough Diamond -podłoże
 - (10.) Miedź/ NOMEX Tough Diamond-układ
 - (11.) Nikiel// NOMEX Tough Diamond-układ
 - (12.) $nc-TiN/a-Si_3N_4/NOMEX$ Tough Diamond-układ,
 - (13.) PBI/KEVLAR podłoże,
 - (14.) (Miedź /PBI/KEVLAR –układ,
 - (15.) Nikiel/PBI/KEVLAR układ,,
 - (16.) nc-TiN/a-Si₃N₄/PBI/KEVLAR,
 - Materiały na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi w technologii naparowania próżniowego:
 - (17.) Poliwęglan- podłoże,,
 - (18.) Chrom/poliweglan–układ,,
 - (19.) Fosforobrąz/poliwęglan-układ,,
 - (20.) SiO₂/Cu/poliweglan–układ,,
 - (21.) SiO₂/Ag/poliwęglan–układ,,

- Materiały na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi w technologii magnetronowego rozpylania katodowego:
 - (22.) Cu/poliwęglan- podłoże,,
 - (23.) nc-TiN/a-Si₃N₄/poliweglan-układ,
 - (24.) Ni/poliwęglan układ,

Dla w/w materiałów zostały wykonane pomiary zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni próbek osłon. Wyniki pomiarów temperatury przedstawiono graficznie na następujących wykresach:

- rys. 65 próbek 1-5 zestawów materiałów aramidowych stosowanych w konstrukcji odzieży specjalnej,
- rys. 66 próbek 6-8 zestawów stosowanych w konstrukcjach odzieży metalizowanej,
- rys. 67 próbek 9- 12 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych NOMEX –Tough Diamond pokrytych nanowarstwami specjalnymi w technologii magnetronowego rozpylania katodowego,
- rys. 68 próbek 13-16 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych PBI/KEVLAR pokrytych nanowarstwami specjalnymi w technologii magnetronowego rozpylania katodowego,
- rys. 69 próbek 17- 21 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi w technologii naparowania próżniowego,
- rys. 70 próbek 17, 22-24 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi w technologii magnetronowego rozpylania katodowego,









Rys. 67. Przebieg zmian temperatury T w czasie t wyznaczony w trakcie pomiaru na wewnętrznej stronie powierzchni materiału.







Rys. 69. Przebieg zmian temperatury T w czasie τ wyznaczony w trakcie pomiaru na wewnętrznej stronie powierzchni materiału.





6.3. Analiza wyników pomiarów

6.3.1. Charakterystyka materiałów osłonowych i izolacyjnych.

Przenikanie strumienia energii przez osłonę płaską o grubości l_0 w sytuacji rozgraniczenia ośrodków o różnych temperaturach T_1 i T_2 odbywa się w kierunku temperatury niższej. Osłona płaska przedstawiona jest na rysunku 71a. Przez osłonę przewodzony jest stały strumień Q.

$$dQ = -S \cdot k \frac{dT}{dx}$$
(15)

gdzie:

S - pole powierzchni [m²]

k - współczynnik przenikania energii (współczynnik Peceta) [W/m•K]

W sytuacji przedstawionej na rys. 66a:

$$Q = -S \cdot k \frac{T_1 - T_2}{1}$$
. (16)

Przy interpretacji analogicznej do układów elektrotechniki:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{k} \tag{17}$$

Przedstawia opór cieplny właściwy dla przenikania ciepła.

$$Q=-S \cdot \frac{T_1 - T_2}{R}.$$
 (18)





b)

a)





Rys. 71. Przejście strumienia energii przez przegrodę

a) jednowarstwową b) trójwarstwową

Przejście strumienia energii przez osłonę wielowarstwową przedstawione jest na rysunku 66b.

Przepływ energii opisują równania:

$$Q=S \bullet k_1 \frac{\frac{1 \times 1 - T \times 2}{11}}{Q=S \bullet k_2 \frac{T \times 1 - T \times 2}{12}}$$
$$Q=S \bullet k_3 \frac{T \times 1 - T \times 2}{13}$$

Po przekształceniu:

$$Q = \frac{S(T_1 - T_2)}{\left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3}\right)}$$
(19)

Opór dla przepływu energii przegrody wielowarstwowej R:

$$R = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3}$$
(20)

Warstwa metaliczna naniesiona na materiał izolujący powoduje, że znaczna część promieniowania ulega odbiciu (zależnie od rodzaju materiału). Korzystne jest zastosowanie metali o wysokim przewodnictwie elektronowym ze względu na to, że odbicie promieniowania podczerwonego emitowanego przez źródło o niezbyt wysokiej temperaturze spowodowane jest absorpcją przez swobodne elektrony. Im większa jest ich koncentracja tym współczynnik odbicia ε_r jest większy. Absorpcja objętościowa w powłokach metalicznych jest minimalna ze względu na małą grubość takich warstw od (kilku do kilkunastu nanometrów).



Rys. 72. Oddziaływanie strumienia energii na osłonę pokrytą cienką warstwą metaliczną

Powłoki ochronne nanoszone na ochrony oczu charakteryzują się przede wszystkim warstwą metaliczną naniesioną na przeźroczyste podłoże z tworzywa syntetycznego lub podłoże szklane zabezpieczone folią. Cienka warstwa metaliczna o grubości kilku nanometrów naniesiona na takim podłożu przepuszcza ponad 50% promieniowania z obszaru widzialnego umożliwiając obserwację otoczenia. Natomiast w małym stopniu przepuszcza promieniowanie podczerwone. Absorpcja promieniowania podczerwonego przez takie osłony jest minimalna.

6.3.2. Opracowanie wyników pomiarów i analiza wyników badań

W działaniach ratowniczych w środowisku pożaru najbardziej destrukcyjny wpływ na organizm strażaka ma oddziaływanie strumieni energii promieniowania. Stosowane konstrukcje środków ochrony osobistej opierają się na materiałach osłonowych, których wyselekcjonowane przykłady przebadano. Istotą działania ochronnego materiałów osłon jest maksymalne przesuniecie w czasie chwili osiągnięcia przez powierzchnię wewnętrzną temperatury charakterystycznej dla zagrożenia zmianami termicznymi ciała ratownika. Początek takich zmian i sytuacji bezpośredniego zagrożenia zdrowia ratownika stanowi temperatura 333K (60 °C). W przypadku ochron oczu parametrem granicznym sytuacji zagrożenia wzroku jest najwyższa dopuszczalna wartość gęstości strumienia promieniowania. Badania były realizowane w oparciu o przyjęte w tablicy 5 wartości temperatury źródła tj ciała doskonale czarnego. Przyjęte wielkości odwzorowywały rzeczywisty przedział wartości temperatur charakterystycznych dla środowiska pożaru wewnętrznego.

Oddziaływanie strumienia wewnętrznego na osłonę może być pomniejszone poprzez działanie refleksyjne zewnętrznej powierzchni oraz izolujące działanie materiału osłony. Rozproszenie strumienia energii poprzez refleksyjne działanie nałożonych warstw cienkich w istotny sposób wpływa na działanie ochronne osłony. W analizowanym modelu zastosowane warstwy cienkie na materiałach podłożowych stosowanych już powszechnie w konstrukcjach ochron mają znaczenie wyłącznie refleksyjne. Przewodzenie energii przez te warstwy nie ma znaczenia eksploatacyjnego. Przyjęto ,że materiał podłożowy wraz z nałożoną warstwą stanowi jednolitą przegrodę . Rozpatrywany model termiczny stanowi analogię do elektrycznych obwodów stałoprądowych RC .W oparciu o ten model przedstawiono równanie dynamiczne wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie osłony:

$$\mathbf{A} \cdot \frac{dT}{d\tau} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{W}_{\mathrm{t}} \tag{21}$$

gdzie :

T- wartość temperatury po wewnętrznej stronie osłony [K]

τ- czas oddziaływania strumienia energii ciała doskonale czarnego [s],

 W_t - amplituda wymuszająca, którą wyznacza maksymalna różnica temperatur pomiędzy temperaturą źródła energii (ciała doskonale czarnego), a maksymalną temperaturą osiąganą po wewnętrznej stronie osłony w stanie równowagi [K] A- stała zależna od materiału wyrażona w [s],

B- bezwymiarowa stała materiałowa,

A· $\frac{dT}{d\tau}$ - reprezentuje szybkość zmiany temperatury

BT - jest odpowiedzialne za emisję energii wynikającej ze wzrostu temperatury próbki na wewnętrznej stronie

Rozwiązanie równania (21) ma postać:

$$T = \frac{W_t}{B} \cdot (1 - e^{-\frac{B_t}{A}}) + T_o$$
(22)

T₀- wartość początkowa temperatury po wewnętrznej stronie osłony [K]

Równanie to opisuje zmianę temperatury na wewnętrznej stronie osłony.

Pochodna funkcji zmian temperatury na wewnętrznej stronie osłony wyraża prędkość przyrostu temperatury.

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{W_t}{A} \cdot e^{-\frac{B}{A}t}$$
(23)

Stosunek $\frac{A}{B} = \tau_o$ jest stałą czasową charakterystyczną dla dynamiki wzrostu temperatury po wewnętrznej stronie osłony termicznej. Uwzględniając warunki brzegowe:

1.
$$\tau = 0$$

 $T = T_0$ [K] (24)

2. τ→∞

$$T = \frac{W_t}{B} + T_o \qquad [K]$$

Wyniki pomiarów zmian temperatury przedstawione na wykresach rys. 65- 70 stanowiły podstawę do opracowania równań dla każdego rodzaju próbki. Wartości obliczone parametrów A, B, τ_0 zostały umieszczone w tablicach 5-9.

Numer	Nazwa	Nr	А	В	τ_0	W _t
próbki	materiału	rys	[s]		[s]	[K]
1.	RESCUER II - NOMEX Tough-PU – Membrane	65	1125	22,5	50	540
2.	FIREMAN III - NOMEX Tough - Diamond-PU - Membrane / NOMEX fleece-NOMEX/VS lining	65	3995	23,5	170	540
3.	FIREMAN V - DIAMOND NOMEX Tough - Diamond GORE-TEX/ Fireblocker N - PARALINEX II	65	3888	23,5	165	540
4.	FIREMAN V - PBI/KEVLAR 40%/60%-GORE- TEX /Fireblocker- PARALINEX II - RP,	65	3262	22,5	161	540
5.	FIREMAN V - NOMEX Tough /RIP STOPGORE-TEX airlock-NOMEX lining	65	1380	23	60	540

Tablica 5. Parametry dla badanych próbek materiałów osłonowych stosowanych w standardowych konstrukcjach ubrań specjalnych

Tablica 6. Parametry dla badanych próbek materiałów osłonowych stosowanych w standardowych konstrukcjach odzieży metalizowanej

Numer	Nazwa	Nr	А	В	$ au_0$	W _t
próbki	materiału	rys	[s]		[s]	[K]
6.	tkaninę aluminiowana ST97mfp/wełna/tkani na aluminiowana ST97mfp,	66	50505	21	2405	540
7.	tkanina aluminiowana ST 97 mfp,	66	564	21,6	26	540
8.	wizjer z filtrem optycznym stosowany w standardowych ubraniach metalizowanych	66	1210	21	57,6	540

Tablica 7. Parametry dla badanych próbek materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych z tkanin z włókien węglowych pokrytych warstwami o różnych składach chemicznych metodą magnetronowego rozpylania

Numer	Nazwa	Nr	А	В	$ au_0$	W _t
próbki	materiału	rys	[s]		[s]	[K]
9.	NOMEX Tough - Diamond	67	318	31,7	10	540
10.	Miedź/ NOMEX Tough - Diamond	67	7919	20,8	381	540
11.	Nikiel/ NOMEX Tough - Diamond	67	3542	21,6	164	540
12.	nc/TiN/a-Si ₃ N ₄ // NOMEX Tough - Diamond	67	4152	20,8	199,6	540
13.	PBI/KEVLAR	68	220,5	24,5	9	540
14.	Miedź /PBI/KEVLAR	68	41734,4	17,4	3398,5	540
15.	Nikiel/PBI/KEVLAR	68	15900	24,5	649	540
16.	nc/TiN/a-Si ₃ N ₄ (PBI/KEVLAR	68	4180	20	209	540

Tablica 8. Parametry dla badanych próbek materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą naparowania próżniowego

Numer	Nazwa	Nr	А	В	$ au_0$	W _t
próbki	materiału	rys	[s]		[s]	[K]
17.	Poliwęglan	69	14202	18	789	540
18.	Chrom(18) Cr/ poliwęglan	69	33060	17,4	1900	540
19.	Fosforobrąz/ poliwęglan	69	31685	17,4	1821	540
20.	Si02/ Cu/ poliwęglan	69	48600	18	2700	540
21.	Si02/Ag/ poliwęglan	69	32200	17,4	1850,5	540

Tablica 9. Parametry dla badanych próbek materiałów na filtry wizjerówpoliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymimetodą magnetronowego rozpylania

Numer	Nazwa	Nr	А	В	$ au_0$	W _t
próbki	materiału	rys	[s]		[s]	[K]
22.	Cu/poliwęglan	70	33822	18	1879	540
23.	nc/TiN/a-Si ₃ N _{4/} poliwęglan	70	33786	17,4	1941,7	540
24.	Ni/poliwęglan	70	37246	16,8	2217	540

Opracowane funkcje przebiegu zmian temperatury na wewnętrznej stronie osłony oraz szybkości wzrostu temperatury na powierzchni wewnętrznej osłony $(dT/d\tau)$ dla poszczególnych próbek zamieszczono w tabl. 10-14

Tablica 10. Zestawienie funkcji przyrostu temperaturyT po wewnętrznej stronierozpatrywanych próbek osłon termicznych oraz szybkościwzrostutemperaturypowierzchniwewnętrznejosłony(dT/dτ)próbekmateriałów osłonowych stosowanych w standardowych konstrukcjachubrań specjalnych

			Т	$dT/d\tau$
Numor	Nogwo	Nr	funkcja przyrostu temperatury	szybkość wzrostu
	INazwa	111	po wewnętrznej stronie	temperatury na
probki	materiaiu	rys.	rozpatrywanych próbek osłor	powierzchni
			termicznych	wewnętrznej osłony
	(1)NOMEX Tough-	73	540 (1 -0.02*1) 210	540 0 02• T
1.	Fireblocker N/	74	$\frac{1}{22,5}$ (1-e ^{-0,02-0})+310	$\frac{1}{1125}(e^{-0.024t})$
	NOMEX Comfort-Grid			
	(2) NOMEX Tough-	72	540	7 10
2.	Membrane-NOMEX	15	$\frac{540}{22.5}$ (1-e ^{-0,006• τ})+310	$\frac{540}{2005}$ (e ^{-0,006• τ})
	fleece/ NOMEX-VS	74	23,3	3993
	lining			
2	(3) NOMEX Tough-	73	540 (10.006• T) + 210	540 -0.006• TN
3.	Fireblocker N/	74	$\frac{1}{22,5}$ (1-e)+310	$\frac{1}{3888}$ (e ,,,,,)
	PARALINEX II			
	(4) PBI/KEVLAR (40%	73	540 0.007.	540 0.007
4.	60%)/ GORETEX Fireblocker N/	74	$\frac{1}{22.5}$ (1-e ^{-0,00/1})+310	$\frac{3262}{3262}$ (e ^{-0,00/-1})
	PARALINEX II-RP	, ,		0202
	(5) NOMEX Tough-	73	540	540
5.	RIP STOP/ GORE-	74	$\frac{340}{23}$ (1-e ^{-0,017•} ^t)+310	$\frac{340}{1380}$ (e ^{-0,0017• t})
	lining	/4	25	1300

Tablica 11. Zestawienie funkcji przyrostu temperaturyT po wewnętrznej stronierozpatrywanych próbek osłon termicznych oraz szybkościwzrostutemperaturypowierzchniwewnętrznejosłonowychstosowanych w standardowych konstrukcjachodzieżymetalizowanej

			Т	$dT/d\tau$
Numor	Nozwo	Nr	funkcja przyrostu temperatur	szybkość wzrostu
nullici	INdzwa		po wewnętrznej stronie	temperatury na
ргодкі	materiaiu	rys.	rozpatrywanych próbek osłor	powierzchni
			termicznych	wewnętrznej osłony
6	6) ST 97 mfp - jedwab	75	$540_{(1 \circ 2^{-0,0004 \cdot \tau})+310}$	540 $(2^{-0,0004},\tau)$
0.	szklany aluminizowany / wełna /ST 97 mfp	76	$\frac{1}{21}$ (1-c)+310	<u>50505</u> (e)
7	(7) ST 97 mfp - jedwab	75	$\frac{540}{(1-e^{-0.042})+310}$	$\frac{540}{(e^{-0,0042 \cdot \tau})}$
7.	szklany aluminizowany	76	21,6	564
8	(8) filtr na poliwęglanie	75	$\frac{540}{(1-e^{-0.018} \cdot \tau)+310}$	$540 (e^{-0,0018 \cdot \tau})$
0.	stosowany do ubrań aluminizowanych	76	$\frac{1}{21}$ (1-c)+510	$\frac{1}{1210}$ (e)

Tablica 12. Zestawienie funkcji przyrostu temperatury T po wewnętrznej stronierozpatrywanych próbek osłon termicznych oraz szybkości wzrostutemperatury powierzchni wewnętrznej osłony (dT/dτ) materiałówzewnętrznych warstw ubrań specjalnych z tkanin z włókienwęglowych pokrytych warstwami o różnych składach chemicznychmetodą magnetronowego rozpylania.

			Т	$dT/d\tau$
Numer próbki	Nazwa materiału	Nr rys.	funkcja przyrostu temperatury po wewnętrznej stronie rozpatrywanych próbek osłor	szybkość wzrostu temperatury na
			termicznych	wewnętrznej osłony
9.	(9) NOMEX Tough- Diamond	77 78	$\frac{540}{31,7}$ (1-e ^{-0,1• t})+310	$\frac{540}{318}$ (e ^{-0,1• T})
10.	(10) Cu/ NOMEX Tough-Diamond	77 78	$\frac{540}{20,8} (1 - e^{-0.0025 \cdot \tau}) + 310$	$\frac{540}{7919} \ (e^{-0.0025 \cdot \tau})$
11.	(11) Ni/ NOMEX Tough-Diamond	77 78	$\frac{540}{21,6} (1-e^{-0,006^*\tau})+310$	$\frac{540}{3542} \ (e^{-0.006 \cdot \tau})$
12.	(12) nc/TiN/a-Si ₃ N ₄ / NOMEX Tough- Diamond	77 78	$\frac{540}{20,8} (1 - e^{-0.005 \cdot \tau}) + 310$	$\frac{540}{4152}$ (e ^{-0,005• τ})
13.	(13) PBI/KEVLAR	79 80	$\frac{540}{24,5} (1 - e^{-0.1 \cdot \tau}) + 308$	$\frac{540}{220,5}$ (e ^{-0,1• au})
14.	(14) Cu/ PBI/KEVLAR (40% 60%)	79 80	$\frac{540}{17,4} (1-e^{-0,0004 \cdot \tau}) + 308$	$\frac{540}{42734,4} \ (e^{-0.004 \cdot \tau})$
15.	(15) Ni/ PBI/KEVLAR (40% 60%)	79 80	$\frac{540}{24,5} (1-e^{-0.0015 \cdot \tau}) + 308$	$\frac{540}{15900} \ (e^{-0.0015 \cdot \tau})$
16.	(16) nc/TiN/a-Si ₃ N ₄ / PBI/KEVLAR (40% 60%)	79 80	$\frac{540}{20} (1 - e^{-0.005 \cdot \tau}) + 308$	$\frac{540}{4180}$ (e ^{-0,005•} ^T)

Tablica 13. Zestawienie funkcji przyrostu temperatury T po wewnętrznej stronie rozpatrywanych próbek osłon termicznych oraz szybkości wzrostu temperatury powierzchni wewnętrznej osłony (dT/dτ) materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą naparowania próżniowego.

			Т	$dT/d\tau$
Numer	Nazwa	Nr	funkcja przyrostu temperatury	szybkość wzrostu
méhlei	matariaky	111	po wewnętrznej stronie	temperatury na
ргоокі	materiaiu	rys.	rozpatrywanych próbek osłor	powierzchni
			termicznych	wewnętrznej osłony
17		81	$\frac{540}{(1-e^{-0,0013}\cdot\tau)+302}$	<u>540</u> (e ^{-0,0013• τ)}
17. (17) p	(17) poliwęglan	82	$\frac{18}{18}$ (1-c)+302	14202 (C)
18		81	$\frac{540}{(1-e^{-0,00052\cdot\tau})+302}$	540 (e ^{-0,00052• τ})
10.	(18) Cr/ poliwęglan	82	17,4	33060
10	(19) fosforobraz/	81	$\frac{540}{(1-e^{-0,00055\cdot\tau})+302}$	540 (e ^{-0,00055• τ})
17.	poliwęglan	82	17,4	31685
20	(20) Si02/ Cu/	81	$\frac{540}{(1-e^{-0,00037\cdot\tau})+302}$	<u>540</u> (e ^{-0,00037• τ)}
20.	poliwęglan	82	18 (10)1302	48600
21	(21) Si02/ Ag/	81	$\frac{540}{(1-e^{-0,00055\cdot\tau})+302}$	<u>540</u> e ^{-0,00055• τ})
21.	poliwęglan	82	17,4	32200

Tablica 14. Zestawienie funkcji przyrostu temperatury T po wewnętrznej stronie rozpatrywanych próbek osłon termicznych oraz szybkości wzrostu temperatury powierzchni wewnętrznej osłony (dT/dτ) materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania

			Т	$dT/d\tau$
Numor	Nogwo	NL	funkcja przyrostu temperatury	szybkość wzrostu
numer	Inazwa	INF	po wewnętrznej stronie	temperatury na
ргодкі	materiaiu	rys.	rozpatrywanych próbek osłor	powierzchni
			termicznych	wewnętrznej osłony
22		83	$\frac{540}{(1-e^{-0,00053} \cdot \tau)+302}$	<u>540</u> ($e^{-0,00053 \cdot \tau}$)
22.	(22) miedz/ poliwęglan	84	18 (1 0) (302	33822
23	(23) nc/TiN/a-Si ₃ N ₄ /	83	$\frac{540}{(1-e^{-0.00055 \cdot \tau})+302}$	540 (e ^{-0,00055• τ})
23.	poliwęglan	84	17,4	33786
24		83	$\frac{540}{(1-e^{-0,00045\cdot\tau})+302}$	540 (θ ^{-0,00045• τ})
∠+.	(24) N1/ poliwęglan	84	16,8	37246

Wykresy funkcji przyrostu temperatury na wewnętrznej stronie i wykresy funkcji szybkości przyrost temperatury rozpatrywanych próbek osłon termicznych przedstawiono:

- rys. 73, 74 próbek 1-5 zestawów materiałów aramidowych stosowanych w konstrukcji odzieży specjalnej,
- rys. 75, 76 próbek 6-8 zestawów stosowanych w konstrukcjach odzieży metalizowanej,
- rys. 77, 78 próbek 9- 12 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych NOMEX –Tough Diamond pokrytych nanowarstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego,
- rys. 79, 80 próbek 13-16 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych PBI/KEVLAR pokrytych nanowarstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego,
- rys. 81, 82 próbek 17- 21 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą naparowania próżniowego,

 rys. 83, 84 próbek 17, 22-24 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego.



Rys. 73. Wykres zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni próbek 1-5 zestawów aramidowych stosowanych w konstrukcji odzieży specjalnej



Rys. 74. Wykres szybkości wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie dla próbek1-5 zestawów aramidowych stosowanych w konstrukcji odzieży specjalnej próbek zestawów materiałów aramidowych



Rys. 75. Wykres zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni dla próbek 6-8 zestawów stosowanych w konstrukcjach odzieży metalizowanej



Rys. 76. Wykres szybkości wzrostu temperatury dla próbek 6-8 zestawów stosowanych w konstrukcjach odzieży metalizowanej



Rys.77. Wykres zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni dla próbek 9-12 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych NOMEX - Though Diamond pokrytych nanowarstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego



Rys.78. Wykres szybkości wzrostu temperatury dla próbek 9-12 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych NOMEX - Though Diamond pokrytych nanowarstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego



Rys. 79. Wykres zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni dla próbek 13-16materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych PBI/KEVLAR pokrytych nanowarstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego



Rys. 80. Wykres szybkości wzrostu temperatury dla próbek 13-16 materiałów zewnętrznych warstw ubrań specjalnych PBI/KEVLAR pokrytych nanowarstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego



Rys.81.Wykres zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni dla próbek 17-21 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą naparowania próżniowego)



Rys.82. Wykres szybkości wzrostu temperatury dla próbek 17-21 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą naparowania próżniowego



Rys.83 Wykres zmian temperatury na wewnętrznej powierzchni dla próbek 17, 22-24 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego



Rys. 84. Wykres szybkości wzrostu temperatury dla próbek 17, 22-24 materiałów na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich pokrytych warstwami specjalnymi metodą magnetronowego rozpylania katodowego

Jako kryteria oceny skuteczności ochrony termicznej rozpatrywanych materiałów osłony przyjęto czas wzrostu temperatury oraz szybkość wzrostu temperatury na powierzchni wewnętrznej osłony.

Wykresy wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie próbek oraz wykresy szybkości wzrostu temperatury opracowane na podstawie wzorów funkcji i ich pochodnych oparte na pomiarach wskazują w przypadku próbek 1-5 tendencję relatywnie szybkiego wzrostu temperatury w czasie dla próbek 1 i 5. Natomiast w przypadku próbek 2,3,4 znacznie niższy wzrost temperatury na wewnętrznej stronie. W przedziale czasowym do 60 sekund przedstawionym na wykresach rys. 73 i 74 następuje przyrost od temperatury 310K do około 327K dla próbki 1, a próbki 5 do temperatury 323K. Wewnętrzna powierzchnia próbki 4 nagrzewa się w ciągu 60 sekund do temperatury 318K. Natomiast w przypadku próbek 2 i 3 wewnętrzna strona nagrzewa się w tym samym czasie do temp. około 317K. Wykres zmian temperatury skonstruowano w oparciu o temperaturę początkową 310K w przypadku każdej z próbek. W rzeczywistości, co widać na rys. 65 pomiary rozpoczęte były w pewnym przedziale temperatur 308-310K. Rozbieżności dotyczące początków wykresów wynikają z trudności pomiarowych uruchomienia aparatury i kamery termowizyjnej w jednakowym czasie. Ponadto, zastosowana kamera FLIR PA60 stanowiąc niezwykle dokładny układ pomiarowy rejestruje nawet minimalne zmiany termiczne powierzchni. Mimo różnic, co do przebiegu wykresów (pomiarów i teoretycznych), wykres zmian temperatury potwierdza skuteczność ochron termicznych próbek materiałów zwłaszcza próbek materiałów 2,3,4. Wykresy szybkości wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie próbek korelują z wcześniejszymi wykresami dotyczącymi zmian temperatury. W ciągu 60 sekund szybkość wzrosty temperatury rozpatrywanej powierzchni próbki numer 1 spadła z wartości 0,48 K/s do wartości 0,15 K/s. Natomiast dla próbki numer 5 szybkość wzrostu temperatury spadła w tym czasie z wartości 0,39 K/s do 0,35 K/s. W przypadku próbki numer 4 nastąpił spadek z 0,16 K/s do 0,12 K/s. Szybkość wzrostu temperatury próbek numer 2 i 3 z 0,14 K/s do 0,09 K/s. Wykresy szybkości wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie próbek o nr 2,3,4,5 są niemal równoległe. Można wywnioskować, że w rozpatrywanych, charakterystycznych dla każdej z próbek zakresach pracy, występują podobne mechanizmy ochrony termicznej. Różnice w reagowaniu na działanie strumienia energii są również efektem odmiennych konstrukcji układów warstw. W szczególności różne rodzaje włókien (skład chemiczny oraz rozmiary) oraz różny splot tkanin wywołują zmienne zachowanie się całego układu. Zróżnicowane materiały wykorzystane
do utworzenia układu zestawu warstw wpływają na odmienną gęstość powierzchniową, a występujące kombinacje różnych rodzajów membran oraz podszewek wpływają na mechanizmy przebiegu przenikania energii promieniowania zewnętrznego na wewnętrzne powierzchnie.

Analizując zmiany temperatury na wewnętrznej stronie próbek o nr 6,7,8 przedstawione na wykresach pomiarów na rys. 66 oraz na wykresach zmian temperatury na rys. 75 można stwierdzić, że próbka oznaczona numerem 6 stanowi niemal idealną osłonę. Skuteczność jej ochrony w odniesieniu do pokazanych wcześniej jest największa. Próbki 6,7,8 reprezentują elementy zestawów materiałów stosowanych w konstrukcjach odzieży metalizowanej przeznaczonej do tzw. specjalnej akcji przeciwpożarowej. Specjalna akcja przeciwpożarowa charakteryzuje się wyjątkowo wysokimi temperaturami środowiska pożaru i dużymi gestościami strumieni energii promieniowania. Próbka 6 jest wycinkiem układu trójwarstwowego zestawu produkcji firmy "IZOTERM". Układ ten złożony jest z 3 warstw: warstwy zewnętrznej refleksyjnej utworzonej z tkaniny szklanej pokrytej folią aluminiową, warstwy izolacyjnej z wełny oraz warstwy wewnętrznej refleksyjnej zbudowanej podobnie jak warstwa zewnętrzna. Zestaw o takiej konstrukcji poddany działaniu zewnętrznego źródła promieniowania cieplnego stanowi skuteczną ochronę. Przy działaniu promieniowania źródła ciała doskonale czarnego o temperaturze 873K wzrost temperatury na powierzchni wewnętrznej jest niewielki. Mimo dużej skuteczności ochrony termicznej zestawy te stosowane są w wyjątkowych przypadkach. Duża gęstość powierzchniowa, powoduje znaczy wysiłek ratowników decydując o relatywnie krótkim czasie działania. Decydującym czynnikiem o skuteczności tych ochron jest działanie refleksyjne zewnętrznych powierzchni. Wykres zmian temperatury po wewnętrznej stronie próbki przedstawiony na rys. 75 jest niemal równoległy do osi poziomej. Wykres szybkości wzrostu temperatury w rozpatrywanym zakresie czasowym 0-60 sekund jest również niemal równoległy do osi poziomej. Szybkość wzrostu temperatury po wewnętrznej stronie jest nie większa niż 0,02 K/s. W przypadku próbki numer 7 konstrukcyjnie stanowiącej zewnętrzną warstwę zestawu reprezentowanego przez próbkę numer 6 wzrost temperatury w rozpatrywanym czasie 0-60 sekund jest znaczny. Analizując wykresy na rys. 75 można stwierdzić, że temperatura z przyjętej wstępnie na początku pomiaru 310K (doświadczalnie 311K) wzrosła w ciągu 60 sekund do 334 K.

Różnica pomiędzy wykresem doświadczalnym a przyjętym w-g modelu teoretycznego wynika ze złożonej struktury materiału, nie w pełni uwzględnionej

w przyjętych współczynnikach równania. Tkanina szklana charakteryzuje się niejednorodną strukturą ze względu na układ splotu włókien szklanych. Do niej przyklejona jest folia z warstwą aluminium. Wykres szybkości wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie tej osłony na rys. 76 przedstawia spadek szybkości od 0,96 K/s w ciągu 60 sekund do 0,75 K/s. Szybkość ta w porównaniu z całym układem reprezentowanym przez próbkę 6 jest znacząca. Przebadana próbka numer 8 reprezentująca materiał z filtrem optycznym stosowanym do budowy wizjerów kapturów ubrań ratowniczych wykonana jest z poliwęglanu o grubości około 0,3 mm z naniesioną warstwą filtra optycznego. Wzrost temperatury na wewnętrznej stronie tej osłony pokazany na wykresie wyników na rys. 66 oraz na wykresie zmian temperatury na rys. 76 wskazuje na wzrost temperatury z temperatury początkowej 310K do temperatury 327K w ciągu 60 sekund.

Wykres na rys. 61, którego początek stanowi pomiar w temperaturze około 308 K po 60 sekundach osiąga wartość temperatury 334K. O różnicy pomiędzy przebiegiem zmian temperatury, a wykresem pomiarów temperatury zadecydowały odmienne punkty początkowe. Przedstawiony na rys. 76 wykres szybkości wzrostu temperatury wskazuje na spadek szybkości z 0,44 K/s w chwili początkowej do 0,4 K/s po 60 sekundach. W porównaniu do przedstawionej wcześniej próbki warstwy zewnętrznej o działaniu refleksyjnym odzieży metalizowanej spadek szybkości jest niewielki.

Przebadane próbki od 1-8 reprezentują stosowane w ochronie przeciwpożarowej osłony, zweryfikowane wcześniej metodami opierającymi się na stosownych normach. Materiały tych próbek posiadają certyfikaty i na ich podstawie stosowane są w produkcji ochron osobistych. Zastosowana metoda oceny skuteczności w tej pracy również potwierdziła ich walory eksploatacyjne.

Materiały zewnętrzne układów warstwowych do produkcji ubrań specjalnych w celu potencjalnego podniesienia ich skuteczności poddano modyfikacji przez pokrycie nanowarstwami metodą magnetronowego rozpylania katodowego. Materiał podłożowy stanowiły produkty firmy DU PONT konfekcjonowane przez producenta ubrań specjalnych firmę DEVA. Próbka numer 9 materiału NOMEX Though -DIAMOND poddana ocenie skuteczności termicznej z wynikami przedstawionymi na rys. 67 i przebiegiem zmian temperatury po wewnętrznej stronie osłony na rys. 77 stanowi materiał, który z temperatury 310K w ciągu 12 sekund osiąga 322K. Wyniki doświadczalne przy pierwszym pomiarze zarejestrowanym w temperaturze 316K wykazują przekroczenie tzw. progu bólu po 10 sekundach. Rejestracja pierwszego

110

pomiaru w przypadku próbek charakteryzujących się dużym przyrostem temperatury w jednostce czasu tzn. dużą szybkością wzrostu temperatury sprawia w przypadku zastosowanej aparatury istotną trudność. Szybkość wzrostu temperatury próbki numer 9 wykazuje relatywnie duży spadek w rozpatrywanym przedziale czasowym. Wykres przedstawiony na rys. 78 o kształcie hiperbolicznym przedstawia w chwili początkowej wartość prędkości wzrost temperatury około 1,7K/s a po 60 sekundach osiąga wartość bliską zeru.

Materiał próbki numer 9 pokryty warstwami specjalnymi wykazuje zdecydowaną poprawę skuteczności ochrony termicznej. Wykresy pomiarów temperatury na stronie wewnętrznej osłon na rys. 67 oraz zmian temperatury na rys. 77 wskazują na wzrost temperatury próbki numer 11(pokrycie Ni) z temperatury 310K do temperatury 323K, próbki numer 12(pokrycie ncTiN/a-Si₃N₄) do temperatury 322K a próbki numer 10(pokrycie Cu) do temperatury 317K w ciągu 120 sekund. Rozbieżności dotyczące przebiegu teoretycznego i doświadczalnego wynikają z wspomnianych wcześniej niejednorodności materiałowych, mających wpływ na przyjmowane wartości współczynników użytych w równaniu. Porównanie szybkości wzrostu temperatury próbek nr 9-12 na podstawie wykresów na rys. 78/ wskazuje na spadek szybkości w przypadku próbki 11 z wartości 0,15 K/s do 0,09 K/s po 120 sekundach, próbki 12-tej z 0,12 K/s do 0,7 K/s, a próbki 10-tej z 0,9 K/s na 0,6 K/s. Próbki materiału NOMEX Though-DIAMOND w przypadku próbki nr 10 z warstwą miedzi, próbki nuner 11 z warstwą niklu i numer 12 z warstwą nanokompozutu ncTiN/a-Si₃N₄ poddane ocenie skuteczności ochrony wykazały większą efektywność w stosunku do materiału podłożowego.

Próbki nr 14,15,16 to materiały powstałe, podobnie jak wcześniej opisana seria w wyniku pokrycia tkaniny z włókien węglowych metodą magnetronowego rozpylania katodowego warstwami specjalnymi. W tym przypadku podłożem jest PBI/KEVLAR pokryty analogicznymi rodzajami warstw. Wzrost temperatury wewnętrznej strony osłony poddanej przedstawiony jest w zbiorze wyników na wykresie na rys. 68 oraz w zbiorze wykresów funkcji teoretycznego przebiegu zmian temperatury na rys. 79 Wykres zmian temperatury próbki numer 13 materiału podłożowego wykazuje wzrost temperatury z 308 K do 326 K w ciągu 18 sekund. Wzrost temperatury na wewnętrznej powierzchni próbki numer 16(pokrycie ncTiN/a-Si₃N₄) następuje z 308 K do 320 K, próbki numer 15(pokrycie Ni) z 308 K do 312 K, oraz próbki numer 14(pokrycie Cu) z 308 K do 309 K w ciągu 120 sekund. Również w tym przypadku występują rozbieżności pomiędzy

wykresem pomiarów temperatury, a wykresem zmian temperatury, wynikające ze specyficznej struktury materiałów.

Szybkość wzrostu temperatury próbki numer 13 materiału PBI/KEVLAR z 2,4 K/s w chwili początkowej spada po 60 sekundach do wartości bliskiej zeru. Natomiast szybkości te, dla próbek materiałów pokrytych warstwami specjalnymi posiadają niewielki spadek w ciągu 120 sekund. Próbka numer16 z 0,6 K/s do 0,4 K/s natomiast próbki o nr 14 ,15 posiadają wartości szybkości w ciągu całego przedziału 120 sekund niemal stałe z przedziału 0,1 K/s do wartości bliskiej zeru.

Kolejna grupa próbek opracowana została z możliwością potencjalnego zastosowania na filtry wizjerów poliwęglanowych hełmów strażackich. Próbki o nr 18-21 wykonane zostały metodą naparowania próżniowego i przebiegi zmian temperatury na ich wewnętrznych powierzchniach pokazano na rys. 69 raz na rys. 81 W przypadku próbki numer 17 z poliwęglanu, na wewnętrznej stronie następuje wzrost temperatury z 303 K do 328 K. Na wewnętrznej stronie próbek z pokryciami warstwami specjalnymi następuje wzrost z temperatury 303 K, próbki numer 19 (pokrycie fosforobrąz) i próbki numer 21 (pokrycie SiO₂/Ag) do temperatury 320 K, próbki numer 18 (pokrycie Cr) do temperatury 319 K, a próbki numer 20(pokrycie SiO₂/Cu) do 316 K. Analizując wykres szybkości wzrostu temperatury przedstawiony na rys. 82 zaobserwować można spadek z 0,038 K/s do 0,005 K/s w ciągu 1600 sekund próbki 17 (poliwęglan). Spadek szybkości wzrostu temperatury próbek o nr18, 19 i 21 jest bardzo zbliżony i z wartości 0,17 K/s w chwili początkowej spada do wartości 0,008 K/s po 1600 sekundach. Naniesione warstwy w znacznym stopniu poprawiają skuteczność ochrony termicznej poprzez wpływ na zwiększenie czasu bezpiecznej pracy oraz relatywnie niewielką szybkość wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie osłony.

Próbki o numerach 22 (pokrycie Cu), 23 (pokrycie nc Ti N/a- Si₃N₄), 24 (pokrycie Ni) posiadają warstwy naniesione metodą magnetronowego rozpylania katodowego na podłoże poliwęglanowe.

Wykresy na rys.70 ujmujące wyniki oraz pomiarów zmian temperatury i szybkości wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie próbek (rys.83 i rys.84) skojarzone są podobnie jak w poprzednim przypadku z wynikami badań próbki poliwęglanowej bez pokrycia (numer 17). Przebiegi zmian temperatury próbek materiałów pokrytych warstwami metodą magnetronowego rozpylania katodowego są podobne do opisywanych wcześniej próbek pokrytych metodą naparowania próżniowego.

W przypadku próbki numer 23 następuje wzrost temperatury na wewnętrznej stronie z temperatury 303K do 320 K, próbki numer 22 do 319K, a próbki 24 do 319K w ciągu 1600 sekund. Szybkości wzrostu temperatury na wewnętrznej stronie próbek numer 23 oraz 22 spadają z 0.016 K/s do 0.007 K/s. Wykresy szybkości spadku temperatury w przedziale czasowym 0-1600 s pokrywają się. Wykres szybkości wzrostu temperatury próbki 24 wykazuje spadek z 0,014K/s do 0.007 K/s w tym samym przedziale czasowym.

7. PODSUMOWANIE

W pierwszych rozdziałach pracy dokonano analizy warunków oddziaływania środowiska gorącego na ciało ratownika, stosowanych ochron osobistych oraz metod ich sprawdzania. W większości stosowanych na świecie metod badaniu poddaje się tkaniny i materiały syntetyczne używane do produkcji środków ochrony indywidualnej. Tkaniny używane do produkcji odzieży ochronnej poddane są testom z zastosowaniem kalorymetrów. W metodach tych próbki poddawane są działaniu określonego strumienia energii cieplnej w określonym czasie. Materiał jest zakwalifikowany i zweryfikowany jeżeli nie ulegnie zmianom strukturalnym. Materiały syntetyczne stosowane do produkcji hełmów, osłon twarzy (wizjerów) poddawane są podobnym badaniom, lecz wartości strumienia energetycznego są inne.

W trakcie realizacji pracy opracowano stanowisko do badań poprzez pomiar temperatury kamerą termowizyjną próbek materiałów poddanych działaniu strumienia promieniowania ze źródła o charakterystyce ciała doskonale czarnego. Opracowano metodę pomiaru dla dwóch grup materiałów: materiałów o emisyjnościach od 0,1 do 1,0, oraz dla materiałów o niskiej emisyjności poniżej 0,1. Pierwsza grupa materiałów charakteryzuje się możliwością uzyskania wyników przy pomiarze bezpośrednim temperatury badanej powierzchni. Grupa druga wymaga przy ocenie skuteczności wprowadzenia na stanowisku dodatkowego elementu najlepiej o emisyjności bliskiej 1.

To rozwiązanie w sposób pośredni umożliwia ocenę skuteczności ochrony termicznej badanego materiału. Specyfiką tego stanowiska jest wykorzystanie nowoczesnej kamery termowizyjnej do pomiaru temperatury oraz oprogramowania umożliwiającego sporządzenie wykresów zmian temperatur w czasie. Stanowisko wraz z kamerą termowizyjną pozwala na badania bardzo wielu różnych materiałów tą samą metodą.

W pierwszym etapie badań dokonano weryfikacji poprzez zbadanie materiałów stosowanych na ochrony osobiste. Wyniki zakwalifikowanych wcześniej przy pomocy innych metod materiałów na poszczególne rodzaje ochron osobistych były pozytywne. Metoda z zastosowaniem stanowiska z kamerą termowizyjną nie odrzuciła żadnej z próbek zakwalifikowanych wcześniej, certyfikowanych materiałów.

W trakcie badań materiałów, stosowanych na ochrony osobiste przeprowadzono eksperymenty, w których wykorzystano materiały te jako podłoża warstw uzyskiwanych metodą plazmowo-próżniowymi. Metodą naparowania próżniowego uzyskano na podłożu poliwęglanowym warstwy chromu, fosforobrązu, oraz układy wielowarstwowe tj. dwutlenek krzemu – srebro oraz dwutlenek krzemu - miedź spełniającym wymogi ochrony twarzy i oczu. Metodą rozpylania magnetronowego naniesiono warstwy czystych metali tj. chromu, miedzi, niklu oraz nanokompozytu typu $nc-TiN/a-Si_3N_4$ na poliwęglan oraz na tkaniny z włókien węglowych. Uzyskane warstwy podniosły skuteczność ochrony przed promieniowaniem termicznym.

Wyniki pomiarów temperatury po wewnętrznej stronie osłon dla ciała ratownika i oczu posłużyły do wykreślenia krzywych przyrostu temperatury szybkości jej wzrostu dla różnych materiałów. Analiza tych wyników pozwoliła na określenie skuteczności stosowanych obecnie materiałów a także możliwości ich poprawy poprzez naniesienie dodatkowych warstw metodami próżniowo plazmowymi.

Eksperymentalne wyniki pomiarów zostały zweryfikowane modelem teoretycznym poprzez dynamiczne równanie przyrostu temperatury na wewnętrznej stronie osłony. Rozwiązanie tego równania z dobrym przybliżeniu opisuje charakterystyki przyrostu temperatury uzyskane doświadczalni.

Wyniki badań pozwalają na potwierdzenie tezy pracy oraz wytyczenie kierunków poszukiwania coraz lepszych materiałów i metod ich modyfikacji celem skutecznej ochrony ratowników działających w ekstremalnych warunkach zagrożenia termicznego.

8. WNIOSKI

- Zaprojektowane i wykonane stanowisko badawcze ze źródłem ciała doskonale czarnego jako podstawowym elementem posłużyło do wykonania wielu dużych serii pomiarów i potwierdziło przydatność zestawu pomiarowego do badań w zakresie temperatur 673-1073 K (400-800°C)
- Opracowana metodologia pomiaru zmian temperatury powierzchni materiałów o różnych wartościach emisyjności ε, w zakresie 20-60 °C pozwoliła na opracowanie wykresów metodami cyfrowymi.
- Przeprowadzone badania skuteczności ochrony termicznej materiałów syntetycznych na skonstruowanym stanowisku pozwoliło na zweryfikowanie ich przydatności.
- Badania skuteczności ochrony termicznej materiałów stosowanych w osłonach osobistych według koncepcji modyfikacji wybranymi metodami próżniowoplazmowymi potwierdziły ich potencjalne możliwości zastosowania.
- Matematyczny model dynamiki przyrostu temperatury na wewnętrznej stronie osłony z dobrym przybliżeniem potwierdza wyniki uzyskane eksperymentalnie i umożliwia ekstrapolację do wyższych temperatur.
- 6. Wyniki pracy potwierdziły osiągnięcie postawionego celu i zakresu pracy oraz słuszność postawionej tezy.
- Osiągnięte w pracy efekty pozwalają na dobrą prognozę wykorzystania wyników do ich wdrożenia w produkcji środków ochrony osobistej różnych formacji służb ratowniczych.

9. LITERATURA

- Biuletyn informacyjny Państwowej Straży Pożarnej za rok 2002, 2003, 2004,2005, 2006,
- [2] www.ciop.pl/1358.html,
- [3] PN-EN 1486:2001 Odzież ochronna dla strażaków. Metody badania i wymagania dla odzieży odbijającej promieniowanie cieplne przeznaczonej do specjalnej akcji przeciwpożarowej,
- [4] Wolanin J.: Wybrane zagadnienia z podstaw rozwoju pożarów wewnętrznych.Wyd. Komendy Głównej Straży Pożarnych 1986,
- [5] Kwiatkowski A., Rydzek T., Szulc T., Wolanin J., Zdanowski M.: Matematycznokomputerowy model kryminalistycznego badania przyczyn i okoliczności pożarów. Wyd. Biblioteka Wiedzy Pożarniczej. W- wa 1989,
- [6] Wolanin J.: Podstawy rozwoju pożaru. Szkoła Główna Służby Pożarniczej. W-wa 1986,
- [7] Wolański R., Giełżecki J., Jasińska Ł.: Konferencja "Nowoczesne trendy rozwojowe podręcznego sprzętu gaśniczego" Problemy określenia pól temperaturowych metodą termowizyjną w pomiarach pożarów testowych grup A, B, C. Wyd. Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej Kraków 2006, str.66-81,
- [8] PN-ISO 8421-1 Ochrona przeciwpożarowa. Terminologia; terminy ogólne dotyczące pożaru PN-ISO 8421-1/AK Ochrona przeciwpożarowa. Terminologia: terminy dotyczące zjawiska pożaru(dla potrzeb krajowych) PN-ISO 8421 -4 Ochrona przeciwpożarowa. Terminologia. Wyposażenie techniczne,
- [9] Konecki M.: Problemy modelowania rozwoju pożaru w pomieszczeniach, Vol.2 nr1, str. 67-91,
- [10] Konecki M.: Zastosowanie modelu strefowego do badań różnych scenariuszy rozwoju pożaru w pomieszczeniu, Vol.2 nr 1, str. 93-107,
- [11] Konecki M.: Modelowanie strefowo-przestrzenne pożaru w pomieszczeniach.
- [12] Konecki M., Król B., Wróblewski D.: Nowoczesne metody działań ratowniczogaśniczych. Wyd. Szkoła Główna Służby Pożarniczej. W-wa 2003,
- [13] Greemwood P.: Rozgorzenie i techniki operowania prądami wodnymi (www.firtetactics.com),

- [14] Tuśnio N.: Zjawisko Flash- Over. Konferencja Techniczna "Ochrona strażaka przed (gorącymi) czynnikami termicznymi" Józefów 2006,
- [15] ASTM 119-95.Standards methods of fire tests of building construction and materials,
- [16] Pofit- Szczepańska M.: Teoretyczna i literaturowa analiza modeli rozwoju pożarów w pomieszczeniach, Praca Naukowo-Badawcza ITB, CPBR 6.4,cel 2, temat 3, W-wa 1989,
- [17] http://www.ccs-cobra.pl/Raport_techniczny
- [18] Tuśnio N., Ościłowska B.: Modelowanie pożaru w badaniu jego przyczyn, Przegląd Pożarniczy, W- wa 2001, nr 7, str. 9,
- [19] Profit-Szczepańska M., Piórczyński W., Obliczanie parametrów wybuchu i pożarów w czasie katastrof i awarii. Szkoła Główna Służby Pożarniczej. W-wa 1998,
- [20] Eisberg R.M.: Podstawy Fizyki Współczesnej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. W- wa 2003,
- [21] Houghton J.T., Smith S.D., Fizyka podczerwieni. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. W- Wa 1968,
- [22] Wiśniewski S., Wiśniewski T.S.: Wymiana ciepła. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 2005,
- [23] Max Planck: Der Annalen Physik vol. 4, p. 553 ff (1901),
- [24] Wymiana ciepła miedzy człowiekiem a jego otoczeniem. www.ochronapracy.pl/6625.html,
- [25] Mikroklimat gorący. http://WWW.ciop.pl/1358.html,
- [26] Czardybon J., Kawecki M.: Skutki oddziaływania czynników gorących. Konferencja Techniczna "Ochrona strażaka przed (gorącymi) czynnikami termicznymi. "Józefów 2006,
- [27] Owczarek G. Lewandowski P,: "Czynniki termiczne (gorące) oddziałujące na strażaka". Konferencja Techniczna "Ochrona strażaka przed (gorącymi) czynnikami termicznymi. Józefów 2006,
- [28] Fanger, P.O. (1973) Thermal Comfort, McGraw Hill, NY. (1973– www.cornelluniversity),
- [29] J. Edwards Sipe Jj., R. ,Barnett B., Hall, D.A. Lucht. Development o fan Instrumentem Dynamic Mannequin Test to Rate the Thermal Protection Provided by Protective clothing. Worcester Polytechnic Institut. April 2004.

- [30] Stoll,A.M., Chianta M. A. "Method and Rating System for Evaluation of Thermal Protection", Aerospace Medicine, Nov. 1969, p. 1232-1239,
- [31] B.D. Gagnon, N.A. Dembsey, N.R. Keltner, D.A. Lucht. Evaluation of New test Methods for Fire Fighting Clothing. Worcester Polytechnic Intitute. May 2000,
- [32] Yong-gang Lv, Jing Liu, Zhang Jun: Theoretical evaluation on byrn injury of human respiratory tract due to inhalation of hot gas at the early stage of fires. University of Kentucky. Lexington 2005.
- [33] Henriques F.C., Moritz A. R. Studies of thermal injury. I The conduction of heat and through skin and temperatures attained therein. Atheoretical and an experimental investigation. Amer. J. Pathol. 1947;23: 531-49,
- [34] Hardeker N., Selfe J., Richards J., Moss A., Mc Ewan I., Jarvis S. :Relationship Between Intramuscular Temperature and Skin Surface Temperature as Measured by Thermal Imaging Camera. Pomiar zależności pomiędzy temperaturą wewnątrz mięśniową i temperatura powierzchni skóry uzyskany metodą obrazowania termicznego. Inżynieria biomedyczna vol, nr 2/2006,
- [35] Budowa oka .www.oko.info.pl,
- [36] PN-90/E-01005 Technika świetlna. Terminologia,
- [37] Wolska A.: Nowe kryteria oceny zagrożenia nielaserowym promieniowaniem optycznym. Bezpieczeństwo Pracy, Nr 3(380) Marzec 2003,
- [38] Krasuska E.: Ocena warunków pracy w mikroklimacie gorącym. Bezpieczeństwo Pracy 3/2006. Warszawa,
- [39] Szacowanie ryzyka związanego z narażeniem na promieniowanie podczerwone w skali trójstopniowej.http:.www.ciop.pl/1378.html,
- [40] Wolański R.: Wyposażenie techniczne służb ratowniczych. Magazyn Ratowniczy 998..No4/2000. Kraków 2000,
- [41] Wolański R., Wójcik Z.: Ubrania ochronne. Magazyn Ratowniczy 998.Wkładka: Wyposażenie techniczne.No1/2001.Kraków 2001,
- [42] Wolański R., Wójcik Z.: Elementy wyposażenia strażaka. Magazyn Ratowniczy 998. Wkładka: Wyposażenie techniczne.No2/2001.Kraków 2001,
- [43] Wolański R., Wójcik Z.: Hełmy strażackie. Magazyn Ratowniczy 998. Wkładka: Wyposażenie techniczne.No2/2001.Kraków 2001,
- [44] Wolański R., Wójcik Z.: Środki ochrony osobistej w obszarze zagrożeń katastrofy komunikacyjnej z udziałem pojazdów przewożących substancje

niebezpieczne. Drogowy przewóz towarów niebezpiecznych. Poradnik dla strażaków OSP str.68-89.Kraków 2005,

- [45] PN-EN 443:1999 Hełmy strażackie,
- [46] PN-EN 469:2006(U) Odzież ochronna dla strażaków. Wymagania dotyczące odzieży ochronnej,
- [47] PN-EN 659:2006 Rękawice ochronne dla strażaków,
- [48] PN-EN 1486:2001 Odzież ochronna dla strażaków. Metody badania i wymagania dla odzieży odbijającej promieniowanie cieplne przeznaczonej do specjalnej akcji przeciwpożarowej,
- [49] PN-EN 13911: 2004(U) Odzież ochronna dla strażaków. Wymagania i metody badania dotyczące kominiarek dla strażaków,
- [50] PN-EN 366 Odzież ochronna. Ochrona przed gorącem i ogniem. Metoda badania. Ocena materiałów i zestawów materiałów poddanych działaniu promieniowania cieplnego,
- [51] PN-EN 367 Odzież ochronna. Ochrona przed ciepłem i płomieniem. Metoda wyznaczania przenikania ciepła przy działaniu płomienia,
- [52] PN-EN 407 Rękawice ochronne chroniące przed zagrożeniami termicznymi (gorąco i/lub ogień),
- [53] PN-EN 531 + 531/A1 Odzież ochronna dla pracowników narażonych na działanie czynników gorących,
- [54] PN-EN 532 Odzież ochronna. Odzież ochronna przed gorącem i ogniem. Metoda badania ograniczonego rozprzestrzeniania płomienia,
- [55] EN 533 Odzież ochronna. Ochrona przed gorącem i płomieniem. Ograniczone rozprzestrzenianie się płomienia w materiałach i zestawach materiałów,
- [56] PN-EN 702 Odzież ochronna. Ochrona przed gorącem i płomieniem. Metoda badania: Wyznaczanie przenikania ciepła kontaktowego przez odzież ochronną lub materiały na nią przeznaczone,
- [57] PN-EN ISO 6942 Odzież ochronna. Odzież chroniąca przed gorącem i płomieniem. Metoda badania: Ocena wpływu ciepła radiacyjnego na materiały i zespoły materiałów,
- [58] pr EN-ISO 11612 Ubrania chroniące przed ciepłem i promieniem (ISO/DIS 11612:2001),
- [59] EN ISO15025 Odzież ochronna. Ochrona przed gorącem i płomieniem. Metoda badania ograniczonego rozprzestrzeniania się płomienia,

- [60] ISO 15384 Ubrania ochronne dla strażaków. Metody badania i wymagania dla ubrań ochronnych do gaszenia pożarów leśnych,
- [61] ISO 15538 Ubrania ochronne dla strażaków. Metody badań laboratoryjnych dla ubrań z odblaskową powierzchnią zewnętrzną,
- [62] ISO 17493 Odzież i wyposażenie dla ochrony przed gorącem. Metoda badania odporności na ciepło konwekcyjne przy zastosowaniu pieca z obiegiem ciepłego powietrza,
- [63] Niepalne ubranie ochronne strażaka. W akcji wyd. katalogowe 2005.ISSN1643-7373,
- [64] Ochrona przed ogniem i działaniem wysokich temperatur. Du Pont Poland. Łódź 2000,
- [65] Dyrektywa Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej dotycząca środków ochrony indywidualnej 89/686/EWG, tekst jednolity uwzględniający zmiany wprowadzone dyrektywami 93/68/EWG, 93/95/EWG i 96/58/WE.CIOP Warszawa 2001,
- [66] Guzowski P.: Ubiory ochronne. Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej w Poznaniu. Poznań 2004,
- [67] Gil D.: Wyposażenie osobiste i ochronne strażaka. Szkoła Podoficerska Państwowej Straży Pożarnej w Bydgoszczy. Bydgoszcz 2004,
- [68] Sikorski Z., Jaworski M.,: Środki ochrony indywidualnej Strażaka jako czynniki ochrony przed czynnikami termicznymi. Konferencja Techniczna "Ochrona strażaka przed (gorącymi) czynnikami termicznymi" Józefów 2006,
- [69] Sprzęt ochrony oczu i twarzy chroniący przed promieniowaniem podczerwonym. http://www.ciop.pl/1379.html,
- [70] NOMEX niezwykłe włókno, które pomogło uratować niejedno ludzkie życie. "W AKCJI ' 3/04. str.124-125. Katowice 2004,
- [71] Staggs K.J., Wilson K.R., Eadens D.P., Stengel J.W Chong Y.P.,: Evaluation of Anti-Contamination Garments in Use at LLNL. Department of Energy by the Laurence Livermore National Laboratory Under Contract W-7405-Eng-48,
- [72] Gang Sun: The Chemistry of Functional Finishing: Self Decontaminating Textile Materials. University of California. Davis,
- [73] Vetori R.: Estimates of Thermal Conductivity for Unconditioned Materials Used in Fire Fighters Protective Clothing. National Institute of Standards and Technology. Gaitheroburg MD 20899-8661. 2005,

- [74] Gang Sun, The Chemistry of Functional Finishing: Self- Decontaininig Textile Materials –NTC Project CO2-CDO6(formerly CO2-EO6), UNIVERSITY OF CALIFORNIA -2002,
- [75] Minkina W. A.; "Technika pomiarów w podczerwieni w procesach technologicznych." Wyd. Politechnika Częstochowska, Instytut Elektroniki i Systemów Sterowania, Częstochowa 2000,
- [76] Kaczmarek M.; "Istota działania urządzenia termowizyjnego.", www.med.eti.pg.gda.pl
- [77] Dębski S. "Termografia mit czy rzeczywistość cz. I i II, ". W akcji nr.2/2004, W akcji 3/2004,
- [78] Praca zbiorowa, red. Madura H.; "Pomiary termowizyjne w praktyce", Warszawa, 2004,
- [79] Wolański R., Giełżecki J.: Metody termowizyjne w rozpoznawaniu zagrożeń w obiektach zabytkowych. Międzynarodowa Konferencja "Ochrona zabytków na wypadek szczególnych zagrożeń" 27-29 wrzesień Kraków 2005,
- [80] Wolański R., Giełżecki J.: Zastosowanie metody termograficznej w wyznaczaniu charakterystyk temperaturowych materiałów stosowanych w termicznych ochronach osobistych służb ratowniczych. " Druga konferencja tendencje rozwojowe w technikach ratowniczych i wyposażeniu technicznym". Wyd. Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej Kraków 2006, str.103-114,
- [81] Rybiński J., M. Pieszczyński: Elektroniczne lokalizatory źródeł ciepła" BIT, Nauka i Technika Pożarnicza" 1986, nr 2,
- [82] Miernik K.: Działanie i budowa magnetronowych urządzeń rozpylających,Wyd. Instytutu Eksploatacji, Radom 1997.
- [83] www.spnt.pl.
- [84] Reszka K.: Mat. pomocnicze do ćw. laboratoryjnych z materiałoznawstwa.
 Politechnika Koszalińska 2004. http://wm.politechnika
 .koszalin.pl/kimat/dydaktyka/mat-pom.pdf
- [85] Posadowski W.M.: Niekonwencjonalne układy magnetronowe do próżniowego nanoszenia cienkich warstw, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001,
- [86] Mars K.: Materiały termoelektryczne w formie warstw nanoszonych technika rozpylania magnetronowego, Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków 2007.

- [87] Leja E., Pisarkiewicz T.: Od fizyki cienkich warstw do technologii przemysłowej, http// physis. uwb. edu.pl
- [88] Gorlich E., Joachimowski M., Leja E.: Metoda reaktywnego katodowego rozpylania w zastosowaniu do pokrywania szkła warstwami odblaskowymi, Zeszyty naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków 1974.
- [89] Jachimowski M., Leja E.: Magnetron sputtering technique, Zeszyty naukowe Elektrotechnika, Zeszyt 3-4, Kraków 1988.
- [90] J. Morgiel, R. Mania, W. Rakowski, M. Kot, S. Zimowski, K. Mars, J. Grzonka, "Struktura i właściwości mechaniczne powłok TiN/Si3N4 nanoszonych techniką rozpylania magnetronowego", Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych 2006, Kraków 21-23 września 2006, str. 105-114.