

COMPOSITES

Kompozyty 9: 2 (2009) 170-174

Wojciech Kucharczyk1*, Tadeusz Opara2, Przemysław Kula3

 ^{1, 2} Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny, ul. Malczewskiego 29, 26-600 Radom, Poland
³ Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii, Zakład Chemii ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: wojciech.kucharczyk@pr.radom.pl

Otrzymano (Received) 18.02.2009

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW ABLACYJNYCH

Pojęcie ablacji odnosi się do wymiany ciepła i masy w warstwie wierzchniej ciała w procesach termochemicznych i mechanicznych. Istnieje wiele zastosowań technicznych ablacji materiałowej. Polimerowe materiały ablacyjne coraz częściej stosowane są w zakresie systemów ochrony termicznej. Można wykorzystywać je w projektowaniu pasywnych zabezpieczeń ogniotrwałych konstrukcji nośnych budowli wielkokubaturowych, tuneli komunikacyjnych oraz do ochrony danych przechowywanych na nośnikach elektronicznych, optycznych, magnetycznych itp. Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych polega na poszukiwaniu składników kompozytu o dużym cieple właściwym $c_p(t)$ i dużej gęstości ρ oraz o niskim współczynniku przewodzenia ciepła $\lambda(t)$, czyli małej dyfuzyjności cieplnej a(t).

W artykule zaprezentowano badania wybranych właściwości cieplnych i ablacyjnych oslon autonomicznych o osnowie fenolowo-formaldehydowej oraz powłok wytworzonych na bazie żywicy epoksydowej z wysokotopliwymi napełniaczami proszkowymi, w tym o dużej gęstości: karborundem SiC, korundem Al₂O₃, roztworem stałym WCTiC i proszkiem wolframu W. Przedstawiono wyniki badań podstawowych właściwości ablacyjnych: średniej szybkości ablacji v_a , ablacyjnego ubytku masy U_a , temperatury tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej t_s kompozytu po oddziaływaniu strumienia gazów palnych, a także wyniki mikrokalorymetrycznych pomiarów ciepła właściwego $c_p(t)$ oraz badań stabilności cieplnej i procesów termicznej degradacji materiału przeprowadzonych metodami TG i DTA dla wybranych kompozytów. Proszkowy kompozyt fenolowo-formaldehydowy F-F8 ma niższe niż kompozyt epoksydowy E8 ciepło właściwe $c_p(t)$, w zależności od temperatury - od 36 do 52%. Cechuje się jednak większą stabilnością termiczną, wyrażoną trzy razy węższym zakresem zmian wartości ciepła właściwego $c_p(t)$, ponad trzy razy wyższą temperaturą początku rozkładu oraz ponad 3,5 razy mniejszym ubytkiem masy w procesie rozkładu.

Słowa kluczowe: osłony i powłoki ablacyjne, kompozyty polimerowe, napełniacze wysokotopliwe, materiały termoochronne

CHOSEN THERMAL PROPERTIES OF POLYMER ABLATIVE COMPOSITES

The term "ablation" refers to the transport of heat and mass on surface of a body by thermochemical and mechanical processes. There are many applications involving ablation. At present polymer ablative composites are more and more often used to create thermo-protective systems in various applications. They should be used due the fire protection of modern building constructions, in <u>tunnelling</u> designing and as thermo-protective systems of electronic, optic and magnetic memories of digital data. The ablative composites have the better thermo-protective properties when the components have: high specific heat $c_p(t)$, high density ρ , and small thermal conductivity $\lambda(t)$, so small thermal diffusivity $\alpha(t)$ too.

This paper reports results of studies on chosen thermal and ablative properties of polymer shields made of phenolic- of formaldehyde matrix or coats with epoxy matrix with high-melting and high-density powder fillers. Silicate carbon SiC, aluminium oxide Al₂O₃, solid solution WCTiC and tungsten powders W were used to prepare composite specimens. There were presented typical ablative properties of polymer composite under intensive heat flow: average rate of ablation v_a , the mass waste U_a and the back side temperature of specimen t_s , as well as the research results of thermal stability analysed by thermo gravimetric analysis TG and thermal degradation of composite structure by differential thermal analysis DTA. One represented also the results of measurements in Perkin Elmer microcalorimeter of specific heat $c_p(t)$ as a function of temperature.

Phenolic- of formaldehyde composites have worse typical thermo-protective ablation properties: bigger average linear rate of ablation v_a and higher back side temperature of specimen t_s , but they have smaller mass waste U_a than epoxies. F-F8 composites also has lower specific heat $c_p(t)$ than epoxy E8 (in dependence from temperature - from 36 to 52%). However it F-F8 has better thermal stability expressed: 3 times narrower range of changes of specific heat $c_p(t)$; over 3 times higher temperature of thermal degradation, as well as over 3.5 times smaller mass waste during degradation processes, and those with connecting of small mass waste U_a are essential guilds in the case of autonomous shields.

Keywords: ablative shields and coats, polymer composites, high-melting fillers, thermo-protective materials

WPROWADZENIE

Obecnie właściwości polimerowych kompozytów ablacyjnych kształtowane są pod kątem ich zastosowania do zabezpieczania urządzeń funkcjonujących w warunkach zagrożenia pożarowego [1, 2] lub krótkotrwałego intensywnego oddziaływania strumienia cieplnego - do ochrony konstrukcji nośnych budowli wielkokubaturowych, do projektowania pasywnych osłon termoochronnych tuneli komunikacyjnych oraz ochrony danych przechowywanych na nośnikach elektronicznych, optycznych, magnetycznych [3].

Wiele informacji na temat zachowania się kompozytów polimerowych i tworzyw sztucznych w trakcie ich ogrzewania w warunkach ustalonych daje różnicowa analiza termiczna DTA oraz analiza termograwimetryczna TG. Z wykresu DTA można odczytać temperature: topnienia i innych przemian fazowych, zaobserwować rozkład tlenowy czy temperatury zeszklenia składników. Wyniki badań termograwimetrycznych ułatwiają interpretację krzywej DTA, zwykle bowiem przemiany fizyczne zachodzą bez wymiany masy (np. przejścia fazowe drugiego rodzaju) i wówczas na krzywej TG nie obserwuje się żadnych zmian (stopni) charakterystycznych dla wystepowania reakcji chemicznych endotermicznych (np. reakcji depolimeryzacji i rozkładu) lub egzotermicznych (np. reakcji przebudowy i utleniania). Obie metody uzupełniają podstawowe badania ablacyjne kompozytów [3].

W pracy [4] opisano zastosowanie analizy termograwimetrycznej w badaniach ablacyjnych dwu rodzajów kompozytów epoksydowych wzmacnianych włóknem: szklanym i węglowym. Przy odpowiednim doborze parametrów nagrzewania i temperatury badań zgodność wyników uzyskanych metodą TG z wynikami otrzymanymi metodą oddziaływania strumienia gazów palnych lub wysokotemperaturowym trawieniem w kwasie azotowym osiągnęła 99% [4].

Celem opracowania jest zaprezentowanie wyników pomiarów mikrokalorymetrycznych zależności ciepła właściwego $c_p(t)$ od temperatury oraz wyników badań stabilności cieplnej i procesów termicznej degradacji materiału przeprowadzonych metodami TG i DTA wybranych polimerowych kompozytów proszkowych (epoksydowego oraz fenolowo-formaldehydowego) o termoochronnych właściwościach ablacyjnych. Wyniki pomiarów ciepła właściwego $c_p(t)$ są niezbędne do numerycznego rozwiązania równania różniczkowego Fouriera-Kirchhoffa i oszacowania właściwości ablacyjnych: teoretycznej wartości szybkości ablacji v_a i temperatury tylnej powierzchni ścianki próbki t_s badanych kompozytów. Metoda TG stanowi potwierdzenie wyników klasycznych badań procesu ablacji podczas oddziaływania strumienia gazów palnych stabilności termicznej i ablacyjnego ubytku masy U_a , a metoda DTA umożliwia określenie rodzaju podstawowych reakcji rozkładu materiału: endotermicznych - korzystnych z punktu widzenia termoochronnych właściwości ablacyjnych oraz egzotermicznych - niekorzystnych procesom termoochronnym materiału ablacyjnego.

TERMOOCHRONNE PROCESY ABLACJI

W ablacji spowodowanej oddziaływaniem gazów o wysokiej temperaturze (300÷3000°C) na powierzchnię ciała stałego najistotniejsze są zjawiska przejmowania ciepła od gorącej strugi i przewodzenia ciepła wewnątrz ogrzewanego materiału.

Ablacja jest samoregulującym się procesem wymiany ciepła i masy, w wyniku którego, na skutek przemian fizycznych oraz reakcji chemicznych, dochodzi do nieodwracalnych zmian strukturalnych i chemicznych materiału z równoczesnym pochłanianiem ciepła. Proces ten jest inicjowany i podtrzymywany z zewnętrznych źródeł energii cieplnej.

Yu.I. Dimitrienko [5] zaprezentował klasyfikację procesu ablacji kompozytu poddanego oddziaływaniu strumienia gazów palnych (rys. 1). Proces utraty masy materiału $m = \rho \cdot V$ (gdzie ρ jest gęstością, a V objętością) pod wpływem cieplnego i termomechanicznego oddziaływania strumienia gazu nazywany ablacją może powodować zmiany objętości albo gęstości lub zmiany obu tych wielkości równocześnie [5].

W przypadku zmiany gęstości materiału z zachowaniem stałej objętości mamy do czynienia z procesem pirolizy, charakterystycznym dla kompozytów polimerowych, przebiegającym w temperaturze 500÷1000°C i nazywanym *ablacją objętościową* [5].



Rys. 1. Klasyfikacja głównych procesów ablacji materiałowej: m - masa, ρ - gęstość, V - objętość [5]

Proces, w trakcie którego zmniejsza się objętość materiału, a jego gęstość pozostaje stała, jest przypadkiem *ablacji powierzchniowej*. Jest on typowy dla utleniającego się grafitu, metali i ich stopów, szkła oraz niektórych rodzajów ceramiki ulegających topnieniu [5].

Występowanie jednocześnie procesów termicznej degradacji charakterystycznych dla obu powyższych

Fig. 1. Classification of main ablation processes of material: m - mass, ρ - density, V - volume [5]

grup określane jest jako *ablacja mieszana*. Przebiega ona zazwyczaj w wysokich temperaturach (1000 ÷1500°C) i jest skutkiem zarówno cieplnego, jak i erozyjnego oddziaływania strumienia gazu [5].

W opracowaniu [6] W-S. Lin dla dwuwarstwowego modelu kompozytu, w którym pierwsza warstwa rozpatrywana jest jako materiał ablacyjny (warstwa ablacyjna), a druga (położona dalej) jako materiał niepodlegający procesowi ablacji (tzw. substrat - materiał rodzimy) (rys. 2), zaprezentował nową metodę określenia temperatury tylnej powierzchni substratu (ścianki izolującej).



Rys. 2. Schemat procesu ablacji, model według W-S. Lin [6] Fig. 2. Schematic of the ablation problem by W-S. Lin [6]

Z punktu widzenia właściwości eksploatacyjnych i użytkowych najważniejszą cechą termoochronną materiału ablacyjnego jest zakres redukcji temperatury w ściance izolującej. W praktyce, dla stałych warunków wymuszenia cieplnego i stałej grubości osłony termicznej, do jego oceny może służyć wartość temperatury tylnej powierzchni ścianki izolującej t_s [°C]. Temperatura substratu w końcowej fazie procesu ablacji opisana jest zależnością [6]

$$t_{s}\big|_{\tau=\tau_{e}} - t_{a} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_{1}\rho_{1}H}{\lambda_{2}\rho_{2}c_{p2}} - \frac{qd_{2}}{\lambda_{2}} \right)$$
(1)

gdzie:

- t_s temperatura tylnej powierzchni substratu, °C;
- t_a temperatura ablacji, °C;
- τ_e czas końcowej fazy ablacji, s;
- q gęstość strumienia cieplnego na powierzchni ablacyjnej, W/m²;
- H ciepło ablacji kompozytu, J/kg;
- λ_1 przewodnictwo cieplne warstwy ablacyjnej, W/m.°C;
- λ_2 przewodnictwo cieplne substratu, W/m·°C;
- ρ_1 gęstość materiału ablacyjnego, kg/m³;
- ρ_2 gęstość substratu, kg/m³;
- c_{p2} ciepło właściwe substratu, J/kg·°C;
- d_2 grubość substratu, m.

Proces wymiany ciepła w ciałach stałych, opisany przez równanie różniczkowe nieustalonego przewodzenia ciepła Fouriera-Kirchhoffa, a także analiza zależności (1) wskazują na to, że kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych kompozytów polimerowych polega na poszukiwaniu składników o dużym cieple właściwym $c_p(t)$ i dużej gęstości ρ oraz o niskim współczynniku przewodzenia ciepła $\lambda(t)$, czyli małej dyfuzyjności cieplnej a(t):

$$a(t) = \frac{\lambda(t)}{\rho c_p(t)} \tag{2}$$

W kompozytach polimerowych, po przekroczeniu temperatury ablacji ta, zaczynają się reakcje endotermiczne związane z rozkładem termicznym materiału osnowy, które powodują, że efektywne ciepło właściwe c_p żywic osiąga wysokie wartości. W czystej postaci żywice te są dobrym materiałem ablacyjnym o niskiej temperaturze początku rozkładu. Jednak, ze względu na ich mięknienie oraz porowatość i kruchość tworzącej się warstwy ablacyjnej wymagają napełnienia wysokotopliwymi napełniaczami włóknistymi lub sypkimi, szczególnie zaś tymi o dużej gęstości, np. węglikiem wolframu. Napełniacze powinny mieć wysoką temperaturę topnienia, by warstwa ablacyjna w szerokim zakresie temperatury zachowywała stabilność termiczna i cechowała się niskim erozyjnym ubytkiem masy.

BADANIA ABLACYJNYCH WŁAŚCIWOŚCI TERMOOCHRONNYCH

Klasyczne badania procesu ablacji podczas oddziaływania strumienia gazów palnych, których wynikami były: średnia szybkość ablacji $\overline{\nu}_a$ [µm/s], względny ablacyjny ubytek masy \overline{U}_a [%] i temperatura tylnej powierzchni ścianki próbki izolującej \overline{t}_s [°C] badanych polimerowych kompozytów proszkowych, opisano w pracy [7].

Osnową kompozytowych próbek powłokowych była żywica epoksydowa Epidian 112 sieciowana bezciśnieniowo w temperaturze pokojowej utwardzaczem poliamidowym Saduramid 10/50 (czas utwardzania wynosił 7 dni). Na osnowę osłon autonomicznych wybrano żywice fenolowo-formaldehydowe: Modofen 54S oraz Nowolak MR (użyte w stosunku masowym 1:1). Próbki fenolowo-formaldehydowe formowano pod naciskiem 0,4 MPa i utwardzano bezciśnieniowo w 150 °C w czasie 1 h. Materiały użyte na osnowy były wyprodukowane przez ZCh Organika -Sarzyna. Właściwości ablacyjne żywic modyfikowano, dodając wysokotopliwych napełniaczy sypkich (korund Al₂O₃, karborund SiC), w tym o dużej gęstości (roztwór stały 50WC50TiC, proszek W).

W tabeli 1 podano składy fazowe oraz wyniki podstawowych właściwości ablacyjnych kompozytów: fenolowo-formaldehydowego i epoksydowego, dla których przeprowadzono pomiary mikrokalorymetryczne $c_p(t)$ oraz próby TG i DTA. Dobre właściwości ablacyjne kompozytów oznaczonych w pracy [7] jako E8 (o osnowie epoksydowej) i F-F8 (o osnowie fenolowo-formaldehydowej) zadecydowały o ich wyborze do badań zależności $c_p(t)$, TG i DTA.

TABELA1. Składy chemiczne i wyniki badań ablacyjnych kompozytów - E8 i F-F8

TABLE 1. Chemical compositions and the results of ablation research - E8 i F-F8

Składy chemiczne kompozytów (udziały masowe, %)									
SiC		Al ₂ O ₃		W		WCTiC		udział osnowy	
E8	F-F8	E8	F-F8	E8	F-F8	E8	F-F8	E8	F-F8
20	28	5	7	20	28	5	7	50	30
Wyniki badań ablacyjnych kompozytów E8 i F-F8 L_{CI}^{*} , L_{C2}^{**} [mm] - czynne długości działa ablacyjnego [7]									
\overline{v}	a [μm/	/s] dla		\overline{U}_a [%] dla			\bar{t}_s [°C] dla		
$L_{C1} =$	= 65 / L	4 _{C2} = 105	L	$L_{C1} = 65 / L_{C2} = 105$			$L_{C1} = 65 / L_{C2} = 105$		
E8		F-F8		E8	F-F8		E8	F-F8	
81 / 69 93		98 / 98	16	5 / 25	7,7 / 0	5,9	41 / 32	53 / 45	
* L driele unreductemperature $t = (1200 \cdot 1.420)$ %C									

 L_{CI} - działo wysokotemperaturowe, $t_{pa} = (1300 \div 1420)^{\circ}$ C;

^{**} L_{C2} - działo niskotemperaturowe, $t_{pa} = (1100 \div 1300)^{\circ}$ C

 t_{pa} - temperatura powierzchni ablacyjnej

TEMPERATUROWE CHARAKTERYSTYKI CIEPŁA WŁAŚCIWEGO

W celu określenia wartości ciepła właściwego obu typów kompozytów proszkowych: epoksydowego E8 i fenolowo-formaldehydowego F-F8 w Instytucie Chemii Wydziału Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej przeprowadzono badania w mikrokalorymetrze firmy Perkin Elmer. Każdy pomiar wykonano dwukrotnie dla szybkości przyrostu temperatury równej 0,5°C/min.

Dla obu materiałów zależności ciepła właściwego $c_p(t)$ mają quasi-liniowy charakter w przedziałach: od 40 ÷ 160 °C dla kompozytu F-F8 i od 40 ÷ 180 °C dla kompozytu E8 (rys. 3). Powyżej tych temperatur zaczyna się rozkład materiału oraz zmiany strukturalno-fazowe kompozytów. Bez dokładnej analizy zachodzących reakcji chemicznych i procesów fizycznych, dalsze wartości z temperaturowej zależności ciepła właściwego $c_p(t)$ nie mogą być traktowane jako powtarzalne właściwości materiałowe.

Dla kompozytu F-F8 zaobserwowano lokalne minimum ciepła właściwego $c_p(t)$ w temperaturze ~ 200°C, po którym w przedziale 240÷340°C jego wartość ustabilizowała się na poziomie ~ 1,1 J·kg/K. Entalpia tego procesu wyniosła (- 31,8) J/g i jest to efekt wystąpienia reakcji chemicznej (lub przemiany fazowej) o charakterze egzotermicznym, prawdopodobnie będącej wynikiem utleniania metalicznego napełniacza wolframowego. W tym zakresie temperatury nie można mówić o zmianie pojemności cieplnej kompozytu, a tylko o pojawieniu się egzotermicznych reakcji chemicznych lub przemian fazowych.



Rys. 3. Ciepło właściwe $c_p(t)$ - wyniki pomiarów w mikrokalorymetrze firmy Perkin Elmer [3]

Fig. 3. Specific heat $c_p(t)$ - the results of measurements in Perkin Elmer microcalorimeter [3]

Mikrokalorymetryczne badania temperaturowej charakterystyki ciepła właściwego $c_p(t)$ kompozytów (rys. 3) pokazały większą stabilność - wyrażoną mniejszym zakresem zmienności ciepła właściwego $c_p(t)$ kompozytu F-F8 niż kompozytu E8. W quasiliniowym zakresie temperaturowych charakterystyk ciepła właściwego $c_p(t)$ (40÷160°C) kompozyt epoksydowy zwiększa wartość ciepła właściwego $c_p(t)$ o ~ 100%, zaś kompozyt fenolowo-formaldehydowy jedynie o ~ 40%.

WYNIKI TERMOGRAWIMETRII TG I TERMICZNEJ ANALIZY RÓŻNICOWEJ DTA

Wyniki przeprowadzonych prób termograwimetrycznych TG i termicznej analizy różnicowej DTA kompozytów o składach fazowych E8 i F-F8 pokazano na rysunkach 4 i 5. Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania 0,5°C/min.



Rys. 4. Wyniki pomiarów termograwimetrycznych TG i termicznej analizy różnicowej DTA kompozytu epoksydowego E8 [3]

Fig. 4. Results of TG and DTA research of epoxy E8 composite [3]



- Rys. 5. Wyniki pomiarów termograwimetrycznych TG i termicznej analizy różnicowej DTA kompozytu fenolowo-formaldehydowego F-F8 [3]
- Fig. 5. Results of TG and DTA research of phenolic- of formaldehyde F-F8 composite [3]

Kompozyt E8 już od temperatury 60°C zaczyna ulegać rozkładowi, a wzrost temperatury o kolejne 200°C powoduje ~10% ubytek masy pierwotnej (rys. 4). W przedziale temperatury 300÷450°C następuje dalsze zmniejszenie masy (44%). Jest to charakterystyczny dla niektórych polimerów dwustopniowy proces rozkładu osnowy. Kompozyt F-F8 nie wykazuje ubytku masy aż do temperatury 300°C, dopiero po jej przekroczeniu, aż do osiągnięcia wartości 550°C traci ~12% pierwotnej masy (rys. 5). Badania termograwimetryczne TG wyraźnie potwierdzają mniejszą stabilność cieplną i spójność struktury kompozytu epoksydowego od fenolowo-formaldehydowego.

Do temperatury 320°C na wykresie DTA dla próbki E8 nie obserwuje się zmian strukturalnych i chemicznych materiału pomimo prawie 10% ubytku jego masy. Procesy i reakcje egzo- i endotermiczne rozpoczynają się w temperaturze 320°C. Od temperatury 430°C jest to już egzotermiczny rozkład materiału zachodzący z dużą intensywnością.

Na wykresie DTA w zakresie temperatury 170÷240°C dla próbki F-F8 ogrzewanej w atmosferze powietrza nie pojawia się żaden egzotermiczny "pik", ale pojawia się on na wykresach ciepła właściwego kompozytu $c_p(t)$ dla próby prowadzonej w atmosferze azotu (N_2). Pik ten wskazywać może nie tyle na reakcję utleniania napełniacza wolframowego, ale być może na jakąś przemianę fizyczną, tym bardziej, że dla tego zakresu temperatury nie zarejestrowano żadnego ubytku masy próbki F-F8 (wykres TG), charakterystycznego dla reakcji chemicznych. Poza tym przypadkiem proces rozkładu kompozytu F-F8 zachodził równomiernie, bez pików na wykresie DTA właściwych dla reakcji egzo- i endotermicznych.

WNIOSKI

- 1. Proszkowy kompozyt fenolowo-formaldehydowy ma niższe niż kompozyt epoksydowy ciepło właściwe $c_p(t)$, od 36 do 52%, w zależności od temperatury.
- 2. Kompozyt fenolowo-formaldehydowy cechuje się większą stabilnością termiczną, wyrażoną trzy razy węższym zakresem zmian wartości ciepła właściwego $c_p(t)$, ponad trzy razy wyższą temperaturą początku rozkładu niż kompozyt epoksydowy oraz ponad 3,5 razy mniejszym ubytkiem masy w procesie rozkładu (wykres TG).
- 3. Ponad 3,5 razy większy ubytek masy kompozytu epoksydowego niż fenolowo-formaldehydowego nie dyskwalifikuje osnów epoksydowych do zastosowań na powłoki ablacyjne. Niższe wartości średniej szybkości ablacji v_a oraz niższe temperatury tylnej powierzchni ścianki t_s kompozytów epoksydowych mają większe znaczenie niż spójność między warstwą ablacyjną i materiałem o niezdegradowanej strukturze, jak też jego mniejsza stabilność cieplna wyrażona szerokim zakresem zmian ciepła właściwego $c_p(t)$ oraz przebiegami TG i DTA.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowanie Panu prof. dr. hab. inż. Krzysztofowi Czupryńskiemu z Instytutu Chemii Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT za pomoc w realizacji pomiarów mikrokalorymetrycznych.

LITERATURA

- Federal Emergency Management Agency, World Trade Center Building Performance Study, Data Collection, Preliminary Observation, and Recommendation, FEMA 403, New York 2002.
- [2] Haack A., Latest achievements and perspectives in tunnel safety, 30nd ITA - World Tunnel Congress, Singapore, 22-27 May 2004.
- [3] Kucharczyk W., Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych kompozytów polimerowych napełniaczami proszkowymi, Rozprawa doktorska, Politechnika Radomska, Radom 2007.
- [4] Moon C-R., Bang B-R., Choi W-J., Kang G-H., Park S-Y., A technique for determining fiber content in FRP by thermogravimetric analyser, Polymer Testing 2005, 24, 376-380.
- [5] Dimitrienko Yu. I., Thermal stresses in ablative composite thin-walled structures under intensive heat flows, International Journal of Engineering Science 1997, 35, 1, 15-31.
- [6] Lin W-S., Steady ablation on the surface of a two-layer composite, International Journal of Heat and Mass Transfer 2005, 48, 5504-5519.
- [7] Kucharczyk W., Kształtowanie ablacyjnych właściwości termoochronnych polimerowych kompozytów proszkowych, Kompozyty (Composites) 2008, 3, 274-279.