

Prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda
Zakład Materiałów Wybuchowych
Instytut Chemii
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2
00-908 Warszawa
tel.: 226837541
e-mail: amaranda@wat.edu.pl

Warszawa 28.03.2011



Recenzja

rozprawy doktorskiej zatytułowanej

**„Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe
specjalnego przeznaczenia”**

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej
przez **mgr. inż. Janusza Bełzowskiego**
pod opieką naukową **dr. hab. inż. Andrzeja Wojewódki prof. Pol. Śl.**

A. Omówienie rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom eksperymentalnym, ukierunkowanym na otrzymanie koordynacyjnych związków metali przejściowych i określenie ich wrażliwości na bodźce zewnętrzne, zdolności do wysokoenergetycznych przemian i inicjalnej oraz prędkości detonacji. Praca liczy 128 stron w tym 38 rysunków, 7 fotografii i 70 tabel. Składa się z pięciu rozdziałów. Oddzielny rozdział zawiera spis cytowanej literatury - 73 pozycje (6, w których współautorem jest Doktorant).

Po krótkim „Wprowadzeniu” oraz wyeksponowaniu celu i zakresu pracy, Doktorant w kolejnym rozdziale przedstawia przegląd literatury. Dotyczy on dwóch głównych zagadnień: kompleksów metali przejściowych charakteryzujących się właściwościami wybuchowymi i metod badań parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowych. Przedstawia historię rozwoju kompleksowych materiałów wybuchowych podkreślając regres, jaki nastąpił po pierwszych pomyślnych próbach przeprowadzonych około 60 lat temu, i trwający do lat osiemdziesiątych XX wieku. Opisuje właściwości niektórych grup kompleksów, zwracając uwagę na możliwość

uzyskania kompleksów z wysokoenergetycznym anionem – 5-nitrotetrazolem. W części dotyczącej materiałów wybuchowych inicjowanych promieniowaniem laserowym przedstawia kilka mechanizmów pobudzenia przemiany wysokoenergetycznej mieszanin pirotechnicznych i materiałów wybuchowych. Opisuje spłonki oraz zapalniki NPED i zwraca uwagę na możliwość zastosowania w tego typu środkach pobudzających związków kompleksowych zdolnych do szybkich przemian pod wpływem bodźca płomieniowego lub uderzeniowego. W podsumowaniu tej części przeglądu literatury Doktorant podkreśla fragmentaryczność wyników badań przedstawionych w dostępnej literaturze. Stwierdza również, że jest proponowany kierunek prowadzenia eksperymentów na otrzymywanie związków kompleksowych o niskiej wrażliwości na bodźce zewnętrzne, wysokich parametrach detonacyjnych i składzie elementarnym zapewniającym generowanie minimalnej ilości toksycznych produktów wybuchu.

W drugiej części Przeglądu literatury Doktorant szczegółowo opisuje poszczególne metody badań materiałów wybuchowych. Wychodząc ze słusznego założenia, że o możliwości stosowania materiału wybuchowego decyduje bezpieczeństwo i efektywność stosowania grupuje je w dwóch segmentach. W pierwszej grupie przedstawia metody dotyczące wrażliwości MW na zewnętrzne bodźce proste: tarcie, uderzenie i elektryczność statyczną. Natomiast drugi segment obejmuje kilka zagadnień. Dotyczy metod określania zdolności materiałów wybuchowych do detonacji pod wpływem pobudzenia lontem, główką zapalczą, rurką detonującą i promieniowaniem laserowym. Następnie opisana jest metodyka wyznaczania zdolności inicjalnej a w ostatniej części sposoby dyskretny i ciągły pomiar prędkości detonacji oraz zdolności do wykonania pracy metodą minitestu podwodnego.

Na początku Rozdziału 4 będącego częścią doświadczalną Doktorant przedstawia koncepcję otrzymywania docelowych związków kompleksowych w oparciu o dobór wyjściowych soli (azotany(V) i chlorany (VII), 7 metali (chrom, kobalt, nikiel, miedź, cynk, kadm, rtęć) i ligandów (hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol, 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol. W kolejnym podrozdziale opisuje metodykę otrzymywania zaplanowanych związków typując jako rozpuszczalnik wodę lub jej alkoholowy roztwór. Proponuje również metody pozwalające jednoznacznie określić skład ilościowy (analiza spektrofotometryczna w podczerwieni) i jakościowy

(analiza elementarna i fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska) otrzymanych związków oraz ich budowę (analiza rentgenostrukturalna).

Następnie przechodzi do opisu technologii otrzymywania produktów pośrednich i kompleksów metali przejściowych. Na zaplanowanych do syntezy 56 związków otrzymał 52 kompleksy, których budowę chemiczną potwierdził zacytowanymi powyżej metodami analitycznymi.

W dwóch ostatnich podrozdziałach części eksperymentalnej Doktorant opisał wyniki badań charakterystyk wybuchowych otrzymanych związków. W ramach pomiarów wrażliwości na tarcie i uderzenie wyznaczył górne granice niewrażliwości i dolne granice wrażliwości. Na podstawie ich rezultatów twierdzi, że największą wrażliwość na tarcie mają bez względu na ligand związki rtęci, co należy podkreślić nie jest regułą. Na przykład hydrazynowe kompleksy chloranów(VII) kadmu i niklu mają wrażliwość na tarcie na poziomie materiałów wybuchowych inicjujących. Natomiast dostatecznie bezpiecznymi są związki kobaltu i niklu. Analogiczne wyniki uzyskuje w przypadku badań wrażliwości na uderzenie. Pomędzy wyznaczonymi wrażliwościami są bardzo duże różnice dla poszczególnych metali, soli i ligandów. Dlatego bardzo trudno jest określić jednoznaczne korelacje pomiędzy składem badanych związków a wyznaczonymi wrażliwościami na bodźce mechaniczne. Jednak takie szerokie spektrum wrażliwości ma również zaletę, ponieważ poszczególne otrzymane przez Doktoranta związki mogą uzupełnić grupę materiałów wybuchowych inicjujących lub kruszących.

Rezultaty kolejnych badań wrażliwości wykazały, że testowane związki zasadniczo nie wykazują wysokiej wrażliwości na pobudzenie iskrą elektryczną lub promieniowaniem laserowe. Wyjątkiem, w przypadku wrażliwości na iskrę elektryczną, są wcześniej wymienione pochodne kadmu i niklu. Wyniki pomiarów wrażliwości na promieniowanie laserowe pokazały, że żaden z badanych związków nie zdetonował. Wyklucza to możliwość ich zastosowania jako materiałów wybuchowych inicjujących w zapalnikach pobudzanych promieniowaniem laserowym. Chociaż negatywny wynik badań może wynikać ze zbyt małej masy obciążanych próbek.

Podstawą do zaliczenia danego związku do grupy materiałów wybuchowych jest jego zdolność do detonacji. Dlatego Doktorant wykonał cykl doświadczeń, w których testowany materiał umieszczał w łusce metalowej a jako środek inicjujący zastosował azydek ołowiu. W warunkach eksperymentów 24 z 46 badanych związków wykazała zdolność do detonacji.

Oprócz wysokiej zdolności do detonacji materiały wybuchowe inicjujące powinny się charakteryzować generowaniem impulsu zapewniającego detonację MW wtórnego. Aby określić zdolność inicjalną opracowanych związków Doktorant przeprowadził eksperymenty z kompleksami zawierającymi jako ligand hydrazynę 5-aminotetrazol, 1,2-etylenodiaminę i 5-pikryloaminotetrazol, które inicjował główką zapalczą, rurką detonującą i lontem prochowym. Materiałem wtórnym był prasowany pentryt. Zainicjowanie pentrytu wystąpiło tylko w przypadku kilku związków, w których ligandem były hydrazyna i 5-aminotetrazol. Uzyskane rezultaty badań, nie są jednoznaczne, ponieważ przy zastosowanej metodyce eksperymentów trudno jest definitywnie stwierdzić, czy proces detonacji nie został zainicjowany tylko w MW wtórnym, czy w całym wybuchowym układzie.

W następnej serii eksperymentów Doktorant wyznaczył prędkość detonacji sześciu uzyskanych związków. Badania prowadził dla materiałów wybuchowych o różnej gęstości. Udowodnił, że otrzymane materiały wybuchowe mają bardzo zróżnicowane prędkości detonacji, co potencjalnie daje możliwość ich zastosowania w różnych technikach wybuchowych.

W ostatnim cyklu badań Doktorant stosując test podwodny wyznaczył względną zdolność do wykonania pracy otrzymanych związków. W ramach eksperymentów wyznaczył maksymalne ciśnienie fali uderzeniowej propagującej się w środowisku wodnym oraz czas pierwszej oscylacji pęcherza gazowego. Na ich podstawie obliczył równoważniki energii fali uderzeniowej i energii pęcherza gazowego. Jak należało się spodziewać najwyższe wartości parametrów energetycznych uzyskał dla pochodnych zawierających 5-pikryloaminotetrazol.

We wnioskach Doktorant reasumuje uzyskane w pracy wyniki badań. Treść i wymowa wniosków końcowych odpowiadają otrzymanym w pracy rezultatom eksperymentów.

B. Ogólna ocena rozprawy

W dziedzinie materiałów wybuchowych postęp jest o wiele wolniejszy niż w przypadku innych gałęzi nauki. Powodem takiego stanu rzeczy jest ograniczona ilość związków chemicznych charakteryzujących się właściwościami wybuchowymi. Wynika z tego, że poszukiwanie kolejnych związków mających zdolność do szybkich,

wysokoenergetycznych przemian ma bardzo duże znaczenie poznawcze oraz użyteczne. Dlatego temat pracy podjętej przez Doktoranta jest aktualny a jej wyniki mogą znaleźć konkretne zastosowanie w wyrobach stosowanych w wojsku i przemyśle.

Doktorant zrealizował założony cel pracy. Przeprowadził syntezę 52 związków, z których 48 było nieopisanych w dostępnej literaturze. Wykonał badania potwierdzające ich strukturę oraz wyznaczył szereg charakterystyk wybuchowych.

Przedstawiona rozprawa świadczy o wysokich kwalifikacjach zawodowych Doktoranta, umożliwiających swobodną działalność badawczą zarówno w dziedzinie syntezy organicznej jak i badań właściwości wybuchowych zsyntetyzowanych związków. Udowodnił umiejętność samodzielnego prowadzenia prac eksperymentalnych, analizy wyników badań i formułowania właściwych wniosków.

Praca została napisana w sposób jasny i przejrzysty. Wszystkie rysunki są wykonane z wykorzystaniem nowoczesnych technik komputerowych. Pod względem edytorskim praca wykonana jest starannie, a występujące nieliczne potknięcia redakcyjne, nie obniżają bardzo pozytywnej oceny rozprawy.

C. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

Podczas realizacji pracy oraz przy redakcji wielostronicowej rozprawy Doktorant nie ustrzegł się kilku drobnych błędów. Niektóre z nich zostały wymienione poniżej:

- Brak odnośników w tekście do tabel, rysunków i fotografii.
- Przedstawiając metody badań parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowych dokładnie, na kilku stronach, opisał metodę elektromagnetyczną, którą nie zastosował w trakcie wykonywania eksperymentów. Nieśluszenie zaliczył ją do sposobów określania zdolności MW do przemiany detonacyjnej. Ponieważ w metodzie elektromagnetycznej na podstawie pomiarów prędkości masowej i prędkości detonacji wyznacza się parametry strefy reakcji chemicznej fali detonacyjnej: ciśnienie, czas reakcji i szerokość strefy.
- Metodyka pomiaru prędkości detonacji budzi moje zastrzeżenie wynikające z bezpośredniego usytuowania zapalnika przy światłowodzie (czujniku). W klasycznie prowadzonych badaniach prędkości detonacji pomiędzy inicjatorem a pierwszym czujnikiem pomiarowym znajduje się tzw. „baza rozbiegowa”, w

której następuje ustacjonarnienie prędkości wysokoenergetycznych przemian i dopiero wówczas możemy twierdzić, że wyznaczony parametr jest rzeczywistą prędkością detonacji.

Uwagi zawarte w niniejszym punkcie nie wpływają negatywnie na wartość merytoryczną rozprawy jak również nie zmniejszają osiągnięć eksperymentalnych jej Autora. Uważam, że recenzowana rozprawa jest dowodem dużej staranności, wiedzy i pracowitości Doktoranta.

D. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska jest oryginalnym opracowaniem problematyki koordynacyjnych związków metali przejściowych w aspekcie ich właściwości wybuchowych. Jest pracą wartościową i spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określonym w Art. 13 Ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595).

Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej mgr. inż. Janusza Bełzowskiego zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

