

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA APARATURY CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ**

mgr inż. Janusz Belzowski

Autoreferat rozprawy doktorskiej

Koordynacyjne związki metali przeźściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia

Promotor pracy:

dr hab. inż. Andrzej Wojewódka, prof. Pol. Śl.

Recenzenci pracy:

prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda, Wojskowa Akademia Techniczna

prof. dr hab. inż. Wiesław Szeja, Politechnika Śląska

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	3
2. Cel i zakres pracy	3
3. Analiza problematyki i przeglądu literaturowego	4
4. Metodyka badawcza	8
4.1. Koncepcja opracowywanych związków	8
4.2. Synteza i analiza indywidualów chemicznych.....	9
4.3. Badanie otrzymanych materiałów wybuchowych.....	12
4.3.1. Badanie parametrów bezpieczeństwa stosowania	12
4.3.2. Badanie parametrów wybuchowych	17
5. Wnioski	31
Literatura cytowana.....	32
Wykaz dorobku naukowego związanego z problematyką pracy doktorskiej.....	35
Inny dorobek naukowy.....	37

1. Wprowadzenie

Jeszcze około 80 lat temu materiały wybuchowe utożsamiane były z nitro związkami, ewentualnie azotanami(V) alkoholi. Takie indywidualia wybuchowe, jak azydki czy pioruniany nie były jednoznacznie nazywane materiałami wybuchowymi, lecz związkami zdolnymi do wybuchu i stosowanymi jako materiały wybuchowe inicjujące w spłonkach detonujących lub zapalających. Piorunian rtęci, azydek ołowiu czy tetrazen wykazują wysoką wrażliwość na bodźce mechaniczne takie jak tarcie i uderzenie, dlatego ich stosowanie jest związane z dużym ryzykiem zarówno dla ludzi jak i instalacji przemysłowych [1, 2].

Rozwój prac nad koordynacyjnymi związkami metali przejściowych jako potencjalnymi materiałami wybuchowymi, szczególnie materiałami inicjującymi nastąpił w latach 50 i 60 ubiegłego wieku, lecz z powodu ich ekstremalnie wysokiej wrażliwości na bodźce mechaniczne prace te zostały przerwane. Ponowny rozwój tego kierunku badań można było zaobserwować od lat 80 dwudziestego wieku, kiedy to pojawiły się takie nowe materiały jak NHN (NiHN) – azotan(V) tris(hydrazyna)niklu(II) czy HATP – chloran(VII) di(4-amino-3-hydrazyno-1,2,3-triazol)miedzi(II) [3÷5]. Prace te nadal się rozwijają, a otrzymywane związki niejednokrotnie wykazują niską wrażliwość na bodźce mechaniczne i wysokie parametry energetyczne [6, 7] oraz stymulację przez promieniowanie laserowe, mogąc stanowić bazę do budowy laserowych spłonek detonujących i zapalających [8, 9]. Nowoczesne materiały wybuchowe i środki strzałowe to także spłonki i zapalniki typu NPED – Non-Primary Explosives Detonator, czyli nie zawierające klasycznych materiałów inicjujących. Związki kompleksowe mogą stanowić doskonale materiały do ich budowy.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy była synteza i badanie właściwości nowoczesnych materiałów wybuchowych będących koordynacyjnymi związkami metali przejściowych.

W toku badań prowadzono prace nad syntezą kompleksów zawierających utleniający anion azotanowy(V) lub chloranowy(VII) soli kobaltu, miedzi, cynku, kadmu, niklu, chromu i rtęci z takimi czynnikami kompleksującymi jak: hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol oraz 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono stosując metody analizy instrumentalnej, takie jak: analiza elementarna, spektrofotometria w podczerwieni oraz fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska.

Tytułowe kompleksy zbadano pod kątem bezpieczeństwa ich stosowania ustalając granice wrażliwości na tarcie, uderzenie oraz elektryczność statyczną. Wyznaczono takie parametry badanych związków jak: zdolność do przemiany detonacyjnej i do inicjowania detonacji, prędkość detonacji wybranych kompleksów, względną zdolność do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego oraz zdolność do przemiany wybuchowej pod wpływem promieniowania laserowego.

3. Analiza problematyki i przeglądu literaturowego

Obecna oferta materiałów wybuchowych (MW) prezentuje szeroką gamę produktów. Stała potrzeba doskonalenia materiałów wybuchowych narzuca coraz wyższe parametry detonacyjne, przy większym bezpieczeństwie otrzymywania i stosowania, a to wymaga opracowania nowych związków i ich kompozycji.

Wśród tzw. materiałów specjalnego przeznaczenia znajdują się takie, które można zaklasyfikować jako bezpieczne, mało wrażliwe materiały wybuchowe inicjujące (MWI), materiały o umiarkowanej prędkości detonacji stosowane w pracach inżynierskich, takich jak tłoczenie czy zgrzewanie wybuchowe, a także takie, które umożliwiają całkowite wyeliminowanie materiałów inicjujących ze środków strzałowych.

Obecnie szeroko stosowanym materiałem wybuchowym inicjującym jest azydek ołowiu. Pozwala on na pewne i skuteczne inicjowanie wybuchu, jednakże stwarza wiele problemów w użyciu. Jego wrażliwość na bodźce proste takie jak tarcie, uderzenie czy elektryczność statyczna wymuszają na producentach stosowanie wysokich standardów bezpieczeństwa produkcji i przetwarzania – ograniczenie skali produkcyjnej, zabezpieczenie personelu, użycie licznych detektorów parametrów procesu, uziemianie aparatury oraz specjalną budowę obiektów produkcyjnych i magazynowych.

Wciąż brak jest materiałów wybuchowych stosowanych w spłonkach detonujących i zapalających, spełniających jednocześnie wymogi stawiane parametrom technicznym jak i standardom bezpieczeństwa. Aktualne badania ukierunkowane są na otrzymanie nowych materiałów wybuchowych, które spełniałyby znacznie wyższe standardy bezpieczeństwa, charakteryzując się wysokimi parametrami detonacyjnymi, były bezpieczniejsze podczas wytwarzania, transportu i przechowywania, a także generowałyby możliwie małą ilość toksycznych produktów wybuchu.

Istotną koncepcją projektowania nowych MW są związki o charakterystyce DDT (tym mianem określa się mieszaninę, związek lub układ zdolny do szybkiego przejścia z palenia w detonację, umożliwiającą pobudzenie ładunku kruszącego spłonki – Deflagration to Detonation Transition) możliwe do zastosowania w spłonkach i zapłonnikach.

Koncepcja ta prowadzi do wyeliminowania z zapalnika typowych, klasycznych materiałów inicjujących, takich jak azydek ołowiu, styfniń ołowiu, piorunian rtęci czy tetrazen. Zamiast materiału inicjującego stosuje się odpowiednią mieszaninę podpałową lub wtórny, odpowiednio spreparowany ładunek materiału kruszącego. W takim elemencie inicjującym MW charakteryzuje się przemianą DDT [10].

Biorąc pod uwagę patent [11] należy stwierdzić, że pomysł na zapalnik NPED narodził się w Chinach. Zakłada on brak materiału inicjującego w swoim składzie, a jedynie odpowiednio uformowany ładunek inicjujący bazujący na materiale kruszącym. Ładunek ten składający się z jednej lub kilku warstw prasowanego materiału kruszącego, pobudzony główką zapalczą lub rurką detonującą powinien deflagrować z tendencją do przejścia w detonację, w celu pobudzenia ładunku materiału kruszącego. Tego typu działanie ma być wywołane odpowiednim uformowaniem ładunku inicjującego w specjalnie zbudowanej kapsułce, pozwalającej na rozpędzenie się w nim przemiany wybuchowej.

Pierwszy europejski patent pojawił się już rok później i został zgłoszony przez ówczesne zakłady NITRO NOBEL (obecnie ORICA) i zakładał, że podobnie jak we wcześniejszym rozwiązaniu, element inicjujący składa się z odpowiednio prasowanego PETN, czasem z małym ładunkiem masy pirotechnicznej, mającej rozpocząć proces palenia w pentrycie [12]. Zakłady NITRO NOBEL wprowadziły systemy inicjowania typu NPED na rynek w roku 1995, a w 1997 uzyskały patent światowy [13] na tego typu system pod ogólnym tytułem: Pyrotechnical charge for detonators.

Biorąc pod uwagę, że związki kompleksowe pobudzone bodźcem płomieniowym (główka zapalcza) lub uderzeniowym (rurka detonująca) ulegają deflagracji, czy też detonacji, jest możliwe ich zastosowanie w spłonkach i zapalnikach opartych o koncepcję NPED. Uzyskanie związków kompleksowych spełniających warunki DDT i koncepcję zapalników NPED, może doprowadzić do całkowitego zaprzestania budowy klasycznych spłonek i zapalników zawierających materiał wybuchowy inicjujący, jak to przedstawia patent [14] Cobb'a z 1946 r.

Ważnym aspektem badań nad nowymi MW specjalnego przeznaczenia są związki, które można pobudzić do wybuchu lub palenia światłem lasera. Możliwość taka dałaby bazę do stworzenia spłonek, zapalników i zapłonników laserowych, praktycznie niemożliwych do ich nielegalnego zastosowania, zwiększając przy tym bezpieczeństwo pracy, niwelując ryzyko przypadkowego zainicjowania zapalnika poprzez prądy błądzące lub inne wyładowanie elektrostatyczne wygenerowane przypadkowo przez użytkownika.

Koncepcja materiałów wybuchowych inicjowanych światłem lasera zrodziła się równoległe z badaniami nad syntezą i stosowaniem koordynacyjnych związków metali przejściowych, jako materiałów wybuchowych, w szczególności materiałów wybuchowych inicjujących. Próby inicjowania materiałów wybuchowych a szczególnie mieszanin pirotechnicznych czy paliw prowadzone są od wielu lat [15]. Od kiedy technologie laserowe stały się ogólnodostępne poprzez wprowadzenie laserów półprzewodnikowych, ich zastosowanie jest coraz szersze. Zazwyczaj w przypadku materiałów wybuchowych

wyznacza się minimalną gęstość promieniowania (w J/cm^2) jaka zdolna jest do wywołania reakcji wybuchowej w badanym materiale. Ważnym jest też określenie czasu indukcji reakcji w materiale.

Badania nad nowymi materiałami wybuchowymi, a w szczególności materiałami inicjującymi, prowadzi się w celu znalezienia związków lub ich mieszanin, które zwiększą bezpieczeństwo pracy, a jednocześnie dzięki odpowiednim właściwościom wybuchowym umożliwią ich szerokie zastosowanie w spłonkach, zapalnikach i zapłonnikach [8]. Jedną z koncepcji jest możliwość zastosowania soli złożonych będących koordynacyjnymi związkami metali przejściowych, zawierających utleniający anion i ligandy – związki węgla, wodoru i azotu, mogące w procesie detonacji uwolnić zgromadzoną energię.

Prace nad zastosowaniem związków kompleksowych rozpoczęto już 60 lat temu, jednakże wstępne badania doprowadziły do konkluzji, że nowo otrzymane związki wykazują zbyt dużą wrażliwość na bodźce mechaniczne, takie jak tarcie i uderzenie, a prace zostały na wiele lat przerwane [2]. Ponowny wzrost zainteresowania związkami tego typu miał miejsce w latach osiemdziesiątych XX wieku, kiedy to w Stanach Zjednoczonych rozpoczęto realizację dużego programu mającego na celu otrzymanie nowych, bezpiecznych materiałów wybuchowych będących solami złożonymi, mogącymi stanowić potencjalne MWI. Badania te wykazały, że najlepsze charakterystyki wybuchowe mają związki metali 4 okresu – kobaltu, chromu, miedzi, niklu czy cynku – zawierające utleniający, bogaty w tlen anion jak np.: $(N(NO_2)_2)^-$, $(N(ClO_3))^2-$, $(C(NO_2)_3)^-$, ClO_4^- , ClO_3^- , MnO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , oraz kation bogaty w azot i wodór – optymalnie wysokoazotowe związki heterocykliczne o dodatniej entalpii tworzenia [16, 17].

Wiele nowo otrzymanych kompleksów metali przejściowych o właściwościach MWK lub MWI nie ma dostatecznej zdolności do wykonania pracy, lub też ich parametry bezpieczeństwa są na zbyt niskim poziomie. Niewystarczające parametry detonacyjne determinują masę MW użytego do danego celu. Większość kompleksowych MWI ma zdolność pobudzenia prasowanego pentrytu dopiero, jeżeli ich masa wynosi 150÷200 mg, która w porównaniu dla PbN_6 jest 7-10 razy większa. Kompleksy te mają często stosunkowo niską odporność na temperaturę i bodźce proste, takie jak tarcie i uderzenie, a co za tym idzie stwarzają duży problem w praktycznym zastosowaniu.

Wśród prowadzonych prac znajdują się także takie, w których kompleksy metali przejściowych bada się w mieszaninach z MW jak: 1,1-diamino-2,2-dinitroetenem (FOX-7), oktogenem (HMX) czy heksanitroizowurcytanem (CL-20) [18]. Ilyushin z zespołem badali mieszaniny wspomnianych MW – FOX-7, HMX, CL-20 – oraz chloranowych(VII) kompleksów miedzi, niklu i kobaltu z 1,5-pentametylenotetrazolem. Badania odporności

termicznej mieszanin MW zawierających ok. 10 % kompleksu dowiodły, że obniżenie temperatury ich rozkładu wyniosło nie więcej niż kilka stopni (otrzymane kompozycje powinny wykazywać wysoką odporność na bodźce termiczne i mechaniczne) natomiast zwiększyły się parametry detonacyjne.

Podsumowanie przeglądu literatury

Przeprowadzono przegląd dostępnych publikacji dotyczących syntezy i badań koordynacyjnych związków metali przejściowych jako materiałów wybuchowych. Publikacje, które dotyczą pojedynczych kompleksów [3, 4], kilku związków [1, 5], a nawet ich grup [19, 20], nie wskazują konkretnych kierunków badawczych, którymi powinna kierować się nauka tego typu związków. Również w sposób fragmentaryczny opisane są ważne wiadomości dotyczące bezpieczeństwa pracy oraz właściwości wybuchowe.

Prace badawcze prowadzone są tak, aby nowo otrzymane materiały wybuchowe miały wysokie parametry wybuchowe, były bezpieczne podczas produkcji, transportu, użytkowania i przechowywania, a także generowały możliwie niewielką ilość toksycznych produktów wybuchu.

Ważną koncepcją projektowania nowych MW są związki o charakterystyce DDT możliwe do zastosowania w spłonkach i zapłonnikach NPED. Kolejnym aspektem badawczym są związki, które można pobudzić do przemiany wybuchowej światłem lasera. Możliwość taka dałaby producentom środków strzałowych bazę do stworzenia spłonek, zapalników i zapłonników laserowych, praktycznie niemożliwych do ich nielegalnego zastosowania, zwiększając przy tym bezpieczeństwo pracy i eliminując przypadkowe zainicjowanie zapalnika poprzez prądy błądzące lub wyładowanie elektrostatyczne.

Nieliczne informacje zawarte w literaturze wskazują na możliwości zastosowania kompleksowych MW w charakterze domieszek do klasycznych MW o bardzo ujemnym bilansie tlenowym. Kompozycje tego typu mają wyższe parametry detonacyjne, a ponadto wykazują wysoką odporność na bodźce proste.

4. Metodyka badawcza

4.1. Koncepcja opracowywanych związków

Wytypowano metale, które pozwalają na 4 lub 6 miejscową koordynację, przez co upakowanie ligandów w cząsteczce jest dość duże, są to: chrom, kobalt, nikiel, miedź, cynk, kadm i rtęć. Rtęć i miedź tworzą najczęściej związki o formalnej liczbie koordynacyjnej (LK) 4, co dla ligandów kleszczowych daje możliwość koordynowania dwóch moli ligandu przez jeden mol soli metalu. Chrom, kobalt, nikiel, cynk i kadm tworzą kompleksy 6-wiązalne, pozwalające na koordynację 3 ligandów chelatujących w cząsteczce kompleksu.

W przypadku związków rtęci i miedzi, można spodziewać się kompleksów o strukturze płaskokwadratowej, dla pozostałych metali przewiduje się strukturę oktaedryczną [21].

Jako ligandy wybrano proste związki łańcuchowe oraz pierścieniowe związki azolowe. W syntezie użyto 4 ligandy: hydrazynę (Hz), 1,2-etylenodiaminę (En), 5-aminotetrazol (5-AT) oraz 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol (5-PAT). W doborze kierowano się tym, iż związków kompleksowych skoordynowanych hydrazyną zsyntezowano i zbadano kilka, nie dokonując ich szerszej charakterystyki. Etylenodiamina, zastosowana w kompleksach ma spełniać rolę związku prostego, łatwo ulegającego rozkładowi, dającego duży wydatek produktów gazowych z jednego mola. 5-aminotetrazol stanowi ciekawy ligand ze względu na dużą zawartość azotu, co skutkować powinno łatwością rozkładu tego typu związków. 5-Pikryloaminotetrazol jest związkiem o potwierdzonych właściwościach wybuchowych [22], a co za tym idzie, jego połączenie z utleniającym anionem i koordynującym kationem metalu, powinno prowadzić do otrzymania grupy związków o wysokich parametrach energetycznych i wysokiej zdolności do wykonania pracy.

Spośród wielu dostępnych anionów utleniających mogących stanowić jon komplementarny dla kompleksowego kationu, postanowiono zastosować grupy azotanowe(V) i chloranowe(VII), ze względu na relatywnie dużą ilość aktywnego tlenu i łatwość jego oddawania. Badania [2÷9] dowodzą, że związki kompleksowe oparte o azotany(V) i chlorany(VII) są obiektem prac nad nową, wciąż badaną grupą MW. Ważnym aspektem zastosowania tego typu przeciwjonów jest ich dostępność i nietoksyczny charakter.

tris(1,2-etylenodiamina)niklu (22,1 %) i azotanu(V) tris(1,2-etylenodiamina)kobaltu(III) (43 %). Najniższe wydajności uzyskano dla związków kobaltu, ze względu na fakt utleniania rdzenia kompleksu w reakcji kompleksowania.

Syntezę analogów azotanowych(V) i chloranowych(VII) zawierających 5-aminotetrazol i 5-pikryloaminotetrazol jako ligand przeprowadzono w roztworach wodnych lub wodno-alkoholowych (próby w małej skali), nadmiar ligandu po syntezie był odsączany, a mieszaninę poreakcyjną zateżano na wyparce rotacyjnej. Najwyższą wydajność reakcji z tej grupy związków uzyskano dla chloranu(VII) bis(5-aminotetrazol)rtęci(II) (86,2 %) wśród kompleksów 5-aminotetrazolanowych i chloranu(VII) bis(5-pikryloaminotetrazol)rtęci(II) (75,1 %) wśród kompleksów 5-pikryloaminotetrazolanowych. Najniższe wydajności uzyskano dla azotanów(V) i chloranów(VII) kadmu i cynku z 5-aminotetrazolem wynoszące od 4,1 % do 5,1 %. Ze względu na bardzo wysoką higroskopijność nie udało się wydzielić z mieszanin poreakcyjnych kompleksów chromu z 5-aminotetrazolem. Wśród kompleksów 5-pikryloaminotetrazolowych najniższą wydajność uzyskano dla azotanu(V) tris(5-pikryloaminotetrazol)kobaltu(III) wynoszącą 8,1 %. Podobnie jak w przypadku poprzednich grup kompleksów, najniższą, średnią wydajność uzyskano dla kompleksów kobaltu.

Jednoznaczną metodą analityczną pozwalającą na określenie struktury otrzymanych związków jest analiza rentgenostrukturalna. Metoda ta pozwala nie tylko na dokładne określenie budowy związku, lecz także wykazanie, czy nie występuje on w odmianach izomerycznych, tj. izomerach konformacyjnych, optycznych. itp. Metoda ta jest jednak skuteczna tylko wtedy, gdy badany związek, można poddać krystalizacji w celu uzyskania monokryształu, pozwalającego na przeprowadzenia takiej analizy. Badane związki nie rozpuszczały się w większości rozpuszczalników (benzen, toluen, ksyleny, heksan, alkohole, etery, nityle, DMF, DMSO, itp.) mogących posłużyć do hodowli odpowiednich kryształów. Nieliczne związki rozpuszczające się w wodzie nie pozwoliły jednak na uzyskanie kryształów, które można by poddać tego typu analizie. Pewna część związków rozpuszczała się w acetonie, jednak najczęściej kończyło się to wymianą ligandów, tj. aceton zastępował ligand z prawdopodobnym wytworzeniem π -kompleksu, co można było już zaobserwować po zmianie barwy związku.

W celu potwierdzenia budowy otrzymanych kompleksów przeprowadzono analizę strukturalną. Analiza elementarna wykazała zawartość: węgla, azotu i wodoru w związku. Analiza fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej pozwoliła na potwierdzenie zawartości metalu w próbce, a spektroskopia w podczerwieni potwierdziła składowe elementy kompleksów.

Analiza elementarna C, H, N została przeprowadzona na analizatorze Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400, widma IR w cieple stałym (pastylka KBr) wykonano na aparacie BioRad FTIR 175S, w zakresie $640\div 4000\text{ cm}^{-1}$, a oznaczenie metali metodą XRF wykonano na przyrządzie EDXRF Spectro Xepos.

Analiza spektroskopowa w podczerwieni potwierdziła skład jakościowy badanych, nowo otrzymanych związków. Charakterystyczne pasma absorpcji dla grup będących elementami składowymi kompleksów widoczne na widmach, zostały wymienione w tabelach bez szczegółowego opisywania typów drgań, za które odpowiadają. Dla nowo otrzymanych związków, powinno się dokonać szczegółowej analizy pasm widm IR, jednakże tego typu opis byłby wielokrotnie powtarzany dla związków z tej samej grupy. Zarówno analiza elementarna jak i spektroskopia XRF potwierdziły zawartość pierwiastków składowych z dopuszczalnym błędem, który standardowo przyjmuje się na poziomie 0,4 %.

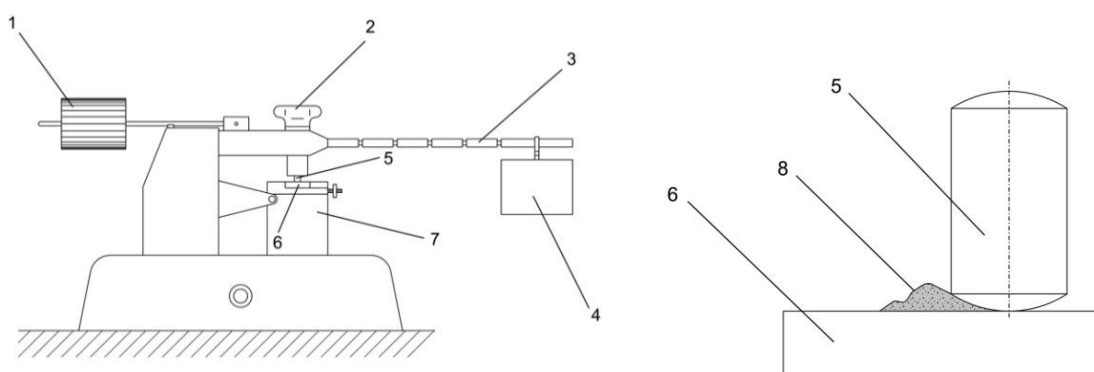
4.3. Badanie otrzymanych materiałów wybuchowych

4.3.1. Badanie parametrów bezpieczeństwa stosowania

Wrażliwość na tarcie

Wrażliwość na tarcie materiałów wybuchowych wyznaczono wg standardu [24] za pomocą aparatu tarcowego Juliusa Petersa. Pozwoliło to na wyznaczenie nacisków na próbkę MW w zakresie 5÷360 N.

Metoda przewiduje wyznaczenie dwóch granic: górnej granicy niewrażliwości (GGN), czyli takiego maksymalnego nacisku, który nie wywołuje reakcji w badanym materiale oraz dolnej granicy wrażliwości (DGW), czyli minimalnego nacisku wywołującego reakcję w badanym materiale. W ten sposób otrzymuje się dwie wartości, pomiędzy którymi zawiera się rzeczywista wrażliwość na tarcie.



Rysunek 1. Aparat tarcowy Petersa 1. Przeciwwaga, 2. Śruba dociskowa, 3. Ramię z karbami, 4. Obciążnik ramienia, 5. Trzpień porcelanowy, 6. Płytkę porcelanową, 7. Podstawa ruchomego stolika, 8. Badana próbka MW [24]

Analizując wyniki oznaczenia wrażliwości na tarcie otrzymanych związków, można stwierdzić, że najniższe wartości mają związki rtęci, bez względu na ligand znajdujący się w cząsteczce. Nieco wyższe, jednak także niskie, wartości dotyczą związków miedzi, ich wrażliwość można porównać z klasycznymi materiałami wybuchowymi takimi jak np. pentryt.

Relatywnie najniższą wrażliwość na bodziec tarcia wykazują związki chromu, cynku oraz kadmu, z wyjątkiem $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$, którego wrażliwość można porównać do typowego MWI. Dostatecznie bezpiecznymi w stosowaniu i obróbce okazują się związki kobaltu i niklu, dla których wartości siły nacisku wywołującej reakcję w materiale sięgają dziesiątek a niejednokrotnie setek newtonów. Wyjątkiem jest $[\text{Ni}(\text{Hz})_3](\text{NO}_3)_2$, którego wrażliwość na poziomie 20 N jest potwierdzona doniesieniami literaturowymi [3]. Jego

analog chloranowy(VII), wykazywał tak wysoką wrażliwość na tarcie, że po wstępnej syntezie w skali 2 g, zaprzestano prac nad nim, a dokładna wrażliwość na tarcie nie została w niniejszych badaniach określona.

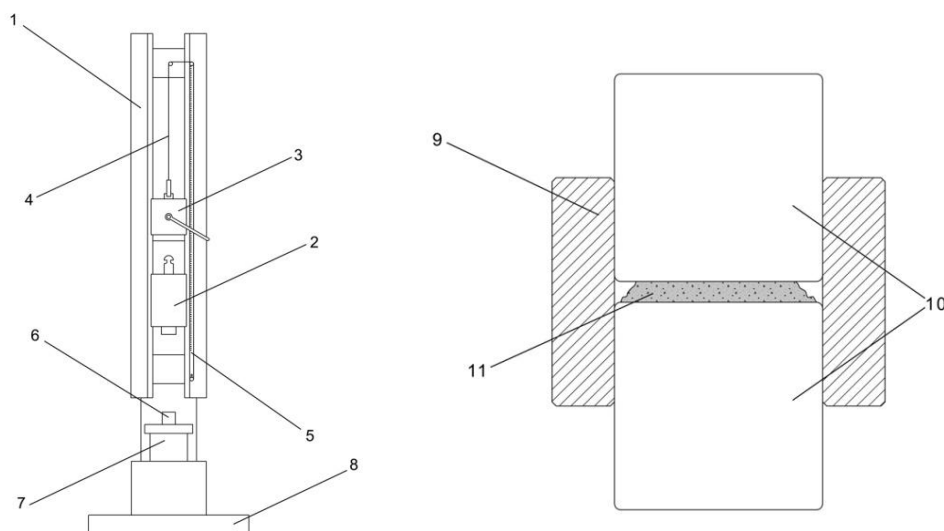
Nie wyznaczono także wrażliwości na tarcie: $[\text{Cd}(5\text{-AT})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(5\text{-AT})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cd}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Zn}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$ ze względu na niską wydajność reakcji (4÷5 %), co zdecydowało o tym, iż związków tych nie przewidziano do dalszych badań. Podobnie nie przeprowadzono badań $[\text{Cr}(5\text{-AT})_3](\text{NO}_3)_3$ oraz $[\text{Cr}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$, gdyż nie udało się ich wydzielić po syntezie z roztworu wodnego, ze względu na silną higroskopijność.

Najniższe wrażliwości na tarcie mają kompleksy z 5-pikryloaminotetrazolem ($[\text{Co}(5\text{-PAT})_3](\text{NO}_3)_3$ – 144 N; $[\text{Cr}(5\text{-PAT})_3](\text{NO}_3)_3$ – 168 N; $[\text{Zn}(5\text{-PAT})_3](\text{ClO}_4)_2$ – 192 N) oraz 1,2-etylenodiaminą ($[\text{Co}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$ – 154 N; $[\text{Ni}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_2$ – 180 N; $[\text{Cr}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$ – 360 N). Ich wrażliwość niejednokrotnie jest mniejsza niż takich klasycznych MW jak pentryt (60 N) czy nawet heksogen i oktogen (120 N), a co za tym idzie praca z nimi nie stwarza niebezpieczeństwa niekontrolowanego wybuchu przy przypadkowym zatarciu.

Odnosząc wyniki oznaczeń do znanych kompleksowych MW takich jak BNCP, TCuP (10 N) czy kompleksy karbohydrydowe (10 N), można stwierdzić, że otrzymane związki wykazują niejednokrotnie wielokrotnie mniejszą wrażliwość na tego typu bodziec, co wiąże się z tym, że generują mniejsze ryzyko pracy z nimi.

Wrażliwość na uderzenie

Wrażliwość na uderzenie materiałów wybuchowych przeprowadzono znormalizowaną metodą opisaną w [25]. Metoda ta przewiduje użycie aparatu uderzeniowego/młota spadowego nazywanego kafarem. Norma podaje jako przykładowy aparat BAM lecz w użyciu znajdują się nadal popularne kafary Kasta, dopuszczane przez tą normę. Metoda ta pozwala na wyznaczenie energii uderzenia w zakresie od 1 J do 50 J.



Rysunek 2. Aparat uderzeniowy – widok ogólny. 1. Rama kafaru, 2. Młot, 3. Urządzenie zwalnające, 4. Linka zwalnająca, 5. Podziałka wysokości młota, 6. Zestaw uderzeniowy, 7. Kowadło, 8. Podstawa, 9. Kołnierz prowadzący, 10. Cylindry stalowe, 11. Badany MW [25]

Podobnie jak w przypadku wrażliwości na tarcie nie wyznaczono wrażliwości na uderzenie dla: $[\text{Ni}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cd}(5\text{-AT})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(5\text{-AT})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cd}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Zn}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cr}(5\text{-AT})_3](\text{NO}_3)_3$ oraz $[\text{Cr}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$.

W zbiorze otrzymanych wyników mniejszą wrażliwością na bodziec uderzeniowy wykazują analogi azotanowe(V). Odwrotny trend obserwuje się w przypadku kompleksów z 5-pikryloaminotetrazolem. Podobnie jak w przypadku wrażliwości otrzymanych związków na tarcie, relatywnie najwyższą wrażliwością cechują się związki rtęci. Tu także wyjątek stanowią kompleksy z 5-PAT ($[\text{Hg}(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$ – 9 Nm, $[\text{Hg}(5\text{-AT})_2](\text{NO}_3)_2$ – 2 Nm, $[\text{Hg}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$ – 5 Nm, $[\text{Hg}(5\text{-PAT})_2](\text{NO}_3)_2$ – 20 Nm, $[\text{Hg}(5\text{-PAT})_2](\text{ClO}_4)_2$ – >25 Nm).

Niskimi wartościami charakteryzują się związki miedzi, jednakże daleka jest ona od wartości wrażliwości klasycznych MWI, takich jak tetrazen czy piorunian rtęci. Rozpatrując wrażliwości otrzymanych związków w zależności od rodzaju ligandu, najwyższą wrażliwość wykazują kompleksy zawierające w swojej strukturze 5-aminotetrazol (wartości na poziomie kilku Nm), a najniższe 1,2-etylenodiaminę (dla większości próg wrażliwości na tego typu bodziec znajdował się powyżej wartości 25 Nm, a najniższą wartość uzyskano dla $[\text{Hg}(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$ i wynosiła 9 Nm).

Swoją stabilnością w tym teście zaskakują związki skoordynowane hydrazyną, gdyż miały relatywnie najwyższą wrażliwość na tarcie, a ze względu na to, iż większość z nich posiada bilans tlenowy bliski lub równy zeru, powinny wykazywać wysokie wrażliwości na uderzenie. Korelację pomiędzy tarciem i uderzeniem wykazuje chloran(VII) tris(hydrazyna)kadmu, którego wrażliwość na uderzenie wynosząca 2 Nm jest bliska klasycznym MWI, podobnie jak jego wrażliwość na tarcie (1,5 N).

Badane związki w odniesieniu do cytowanych [3, 6, 19], takich jak NHN, BNCP czy TCuP wykazują podobną wrażliwość na uderzenie lub mniejszą od nich, a niejednokrotnie można je porównać do klasycznych, kruszących MW. Ich wrażliwości w odniesieniu do takich MW jak: pentryt (3 Nm), heksogen (7,5 Nm) czy tetryl (3 Nm) [26] pokazują, że praca z nimi nie powinna prowadzić do niekontrolowanego zapłonu czy wybuchu na skutek bodźca uderzeniowego.

Wrażliwość na elektryczność statyczną

Brak jest jednolitych standardowych metod dotyczących badania wrażliwości materiałów wybuchowych do użytku cywilnego na iskrę elektryczną. Badania wrażliwości na tego typu bodziec prowadzone są najczęściej na aparaturze własnej, opracowanej do potrzeb badania. W celu wyznaczenia wrażliwości na elektryczność statyczną, zastosowano metodykę badawczą opracowaną w Instytucie Przemysłu Organicznego (IPO) w Warszawie Oddział w Krupskim Młynie. Badanie przeprowadza się w specjalnej komorze strzałowej, zaopatrzonej w elektrody i fotodiode obserwacyjną (Fot. 1.).



Fot. 1. Stanowisko badawcze do wyznaczenia wrażliwości na elektryczność statyczną.
1. Komora strzałowa, 2. Elektrody, 3. Fotodetektor, 4. Generator iskry, 5. Oscyloskop

Znając pojemność kondensatorów i napięcie ich naładowania można określić energię, jaka została wydzielona podczas rozładowania.

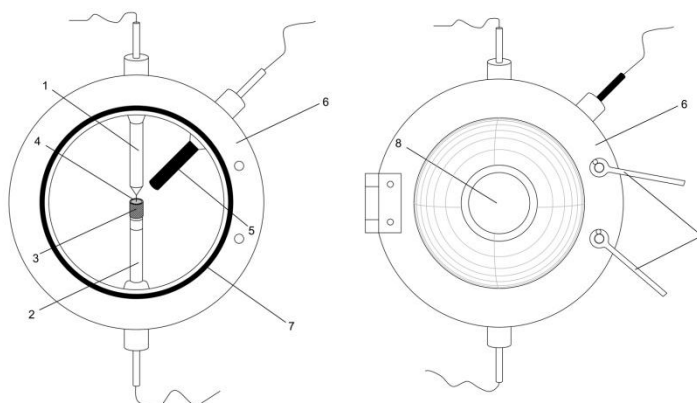
$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \quad (1)$$

gdzie:

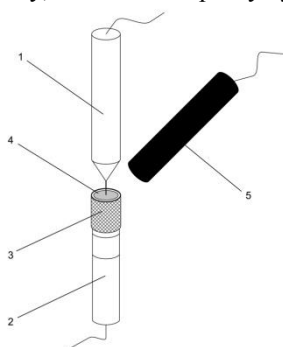
E – energia iskry [J],

C – pojemność baterii kondensatorów [F],

U – napięcie na okładkach kondensatora [V].



Rysunek 3. Komora strzałowa do badania wrażliwości na iskrę elektryczną – po lewej widok wnętrza, po prawej widok z zewnątrz. 1. Elektroda ujemna, 2. Elektroda dodatnia, 3. Gniazdo badanej próbki, 4. Badana próbka, 5. Fotodetektor, 6. Obudowa komory, 7. Uszczelka pokrywy, 8. Okienko, 9. Rygle pokrywy komory



Rysunek 4. Układ do badania wrażliwości na iskrę elektryczną - widok szczegółowy. 1. Elektroda ujemna, 2. Elektroda dodatnia, 3. Gniazdo badanej próbki, 4. Badana próbka, 5. Fotodetektor

Na podstawie wyników oznaczeń można ocenić, że większość badanych związków nie wykazuje wysokiej wrażliwości na iskrę elektrostatyczną. Największą wrażliwość na tego typu bodziec mają: $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2 - 0,007 \text{ J}$ i $[\text{Ni}(\text{Hz})_3](\text{NO}_3)_2 - 0,023 \text{ J}$, biorąc jednak pod uwagę ich potwierdzony charakter jako materiałów inicjujących, fakt ten jest dość oczywisty.

Najmniej wrażliwymi okazały się być: $[\text{Ni}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_2 - 2,25 \text{ J}$ oraz $\text{Zn}(\text{Hz})_3(\text{ClO}_4)_2 - 7,5 \text{ J}$. Średnie wartości wrażliwości na iskrę elektrostatyczną wskazują, że najbardziej wrażliwymi są związki rtęci i kadmu, a najmniej cynku i chromu.

Przeciętna wrażliwość analogów azotanowych(V) (średnio $0,624 \text{ J}$) jest wyższa od ich chloranowych(VII) odpowiedników (średnio $0,911 \text{ J}$) i jest odwrotna w odniesieniu do wrażliwości na tarcie i uderzenie, gdzie związki chloranowe(VII) były wrażliwsze na bodźce mechaniczne.

W odniesieniu do klasycznych materiałów wybuchowych inicjujących, większość z badanych kompleksów jest mniej wrażliwa na elektryczność statyczną, a wartości energii pobudzającej można przyrównać dla wartości odpowiadającej pentrytowi ($300-436 \text{ mJ}$).

Nawet flegmatyzowane poliwinylpirolidonem (PVP) materiały inicjujące, takie jak azydek ołowiu czy piorunian rtęci wykazują kilkukrotnie większe wrażliwości na elektryczność statyczną niż badane związki [27].

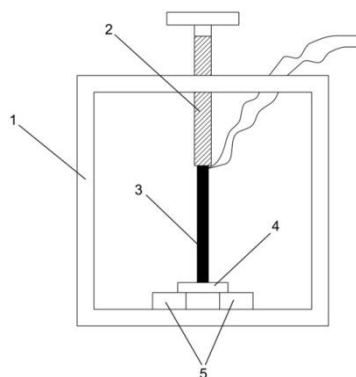
4.3.2. Badanie parametrów wybuchowych

Zdolność do przemiany detonacyjnej

Zdolność do przemiany detonacyjnej pod wpływem impulsu pobudzającego można badać na podstawie zniszczeń ośrodka bezpośrednio sąsiadującego z badaną próbką detonowanego materiału. W teście tym, zastosowano zmodyfikowaną metodę przebiccia płytki ołowianej [28]. Przewiduje ona detonację zapalnika ustawionego na płytce ołowianej. Jej przebiccie i utworzenie krateru spowodowanego kruszącym oddziaływaniem detonującego materiału wybuchowego jest jednoznaczne z tym, iż materiał wtórny zapalnika (pentryt, heksogen, tetryl) uległ detonacji. Modyfikacja polega na wprowadzeniu w miejsce tych klasycznych MW – badanych związków.



Rys. 5. Schemat zapalnika do testu zdolności do detonacji. 1. Materiał inicjujący, 2. Badany związek



Rys. 6. Komora strzałowa do próby przebiccia płytki ołowianej. 1. Obudowa komory, 2. Śruba dociskowa, 3. Testowy zapalnik, 4. Płytkę ołowianą, 5. Podpory płytki ołowianej [28]



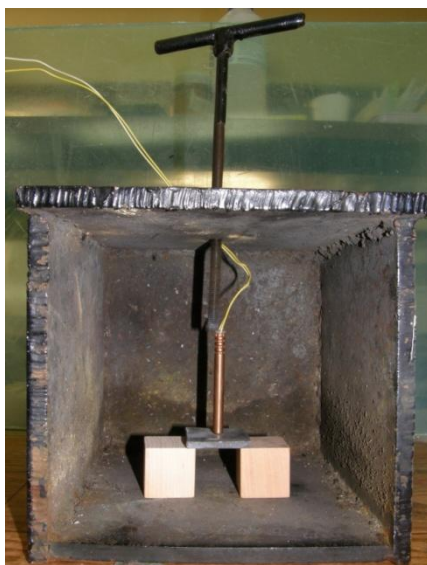
Fot. 2. Płytkę ołowianą przebita standardowym zapalnikiem skalnym, natychmiastowym

W miedzianej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 0,8 MPa, 1 g badanego związku, a następnie

zadodowano 200 mg azydku ołowiu i zaprasowano pod tym samym ciśnieniem wraz z czapczką.

Tak przygotowany zestaw spłonkowy uzbrajano w elektryczny zespół zapalczy i umieszczano w komorze strzałowej na płytce ołowianej i dociskano śrubą. Testowy zapalnik podłączano do linii strzałowej i detonowano. Przebicie płytki ołowianej informowało o przemianie detonacyjnej badanego związku, brak przebicia oznaczał, że przemiana wybuchowa nie miała charakteru detonacji.

Obserwacja stanu łuski po badaniu pozwalała określić, czy badany związek detonował, deflagrował lub całkowicie nie reagował na impuls wygenerowany przez azydek ołowiu.

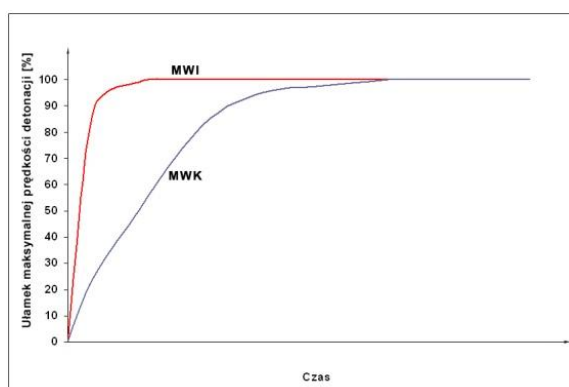


Fot. 3. Układ do badania zdolności do detonacji

Spośród badanych związków 24 uległo przemianie detonacyjnej. Pozostałe związki, ulegały deflagracji, co skutkowało rozerwaniem lub całkowitą fragmentacją łuski spłonkowej. Brak przemiany detonacyjnej w tych materiałach można wytłumaczyć małą średnicą testowych zapalników (6,4 mm), która nie zapewniała możliwości rozwinięcia się detonacji i wnioskiem wiążącym jest to, że zapewne nie przekroczono średnicy krytycznej badanych MW. Mają one strukturę uprawdopodobniającą możliwość przemiany wybuchowej o charakterze spalania.

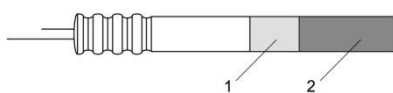
Zdolność do inicjowania detonacji

Otrzymując i badając nowe materiały wybuchowe, należy założyć, że mogą mieć one cechy materiału inicjującego, lub takich cech oczekujemy. Materiał wybuchowy inicjujący charakteryzuje się krótką drogą przejścia spalania wybuchowego w detonację. Większość kruszących materiałów wybuchowych charakteryzuje się długim czasem przejścia palenia w detonację tak, że ich zastosowanie jako MWI jest niemożliwe. Materiały inicjujące mają czas przejścia z palenia w detonację rzędu mikrosekund lub przyjmuje się ten czas za zerowy [29].



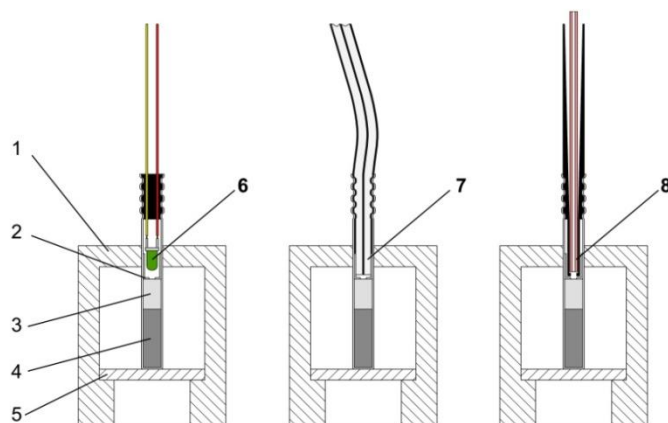
Rys. 7. Charakterystyka przejścia z palenia w detonację dla MWK i MWI

Zdolność przejścia z palenia w detonację, czyli zdolność do inicjowania MWK pod wpływem prostego bodźca, wyznaczono w próbie podobnej do wcześniej opisanej, czyli metodą przebiccia płytki ołowianej stosowanej do wyznaczania siły inicjowania zapalników [30]. W tym badaniu zestaw słonkowy zbudowany jest odmiennie. W charakterze materiału wtórnego używa się prasowanego PETN lub innego MWK, a warstwę MWI stanowi badany związek.



Rys. 8. Schemat zapalnika do testu zdolności do inicjowania. 1. Badany związek – inicjujący, 2. Ładunek wtórny (PETN)

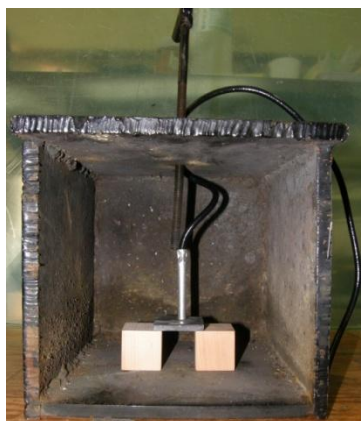
Badanie zdolności inicjowania przeprowadzono stosując różne sposoby pobudzania testowanego materiału w tulejce słonkowej. Zbadano zdolność do przemiany detonacyjnej przy pobudzeniu różnego typu bodźcami: lontem prochowym oraz elektrycznie – główką zapalczą i nieelektrycznie – rurką detonującą gdyż, badany materiał może inaczej reagować na bodziec o innej charakterystyce.



Rys. 9. Układ do badania zdolności inicjalnej w zależności od rodzaju pobudzenia. 1. Komora strzałowa, 2. Czapeczka, 3. Badany materiał, 4. Materiał wybuchowy kruszący – ładunek wtórny, 5. Płytki ołowiane, 6. Główna zapalniczka, 7. Lont prochowy, 8. Rurka detonująca [30]

W aluminiowej lub miedzianej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 0,8 MPa, 1 g krystalicznego pentrytu, a następnie zadozowano 200 mg badanego związku i zaprasowano pod tym samym ciśnieniem wraz z czapeczką.

Tak przygotowany zestaw spłonkowy uzbrajano w elektryczny zespół zapalaczy, lont prochowy lub rurkę detonującą i umieszczano w komorze strzałowej na płytce ołowianej i dociskano śrubą. Testowy zapalnik podłączano do linii strzałowej, zapalarki iskrowej lub podpalano lont i detonowano. Przebicie płytki ołowianej informowało o przemianie detonacyjnej pentrytu; brak przebicia, oznaczał, że przemiana wybuchowa nie miała charakteru detonacji.



Fot. 4. Układ do badania zdolności inicjalnej. Na zdjęciu testowy zapalnik inicjowany lontem prochowym

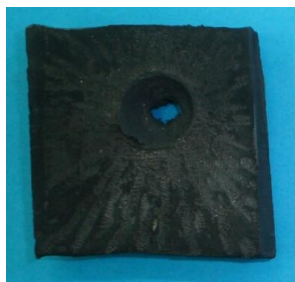
Azotanowe(V) i chloranowe(VII) kompleksy zawierające 1,2-etylenodiaminę jako ligand powodowały w warunkach badania deflagrację pentrytu lub jego rozrzucenie, niezależnie od sposobu inicjowania – główka zapalczą, lont prochowy czy rurka detonująca.

Podobnie jak kompleksy 1,2-etylenodiaminy, azotanowe(V) i chloranowe(VII) kompleksy zawierające 5-pikryloaminotetrazol jako ligand powodowały w warunkach badania deflagrację pentrytu lub jego rozrzucenie, niezależnie od sposobu inicjowania.

Spśród badanych związków pięć uległo przemianie detonacyjnej zdolnej do pobudzenia prasowanego pentrytu. Wśród kompleksów hydrazynowych zarówno $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$ jak i $[\text{Ni}(\text{Hz})_3](\text{NO}_3)_2$ mają zdolności inicjujące, które w przypadku tego ostatniego były już wcześniej udowodnione i opisane, zatem może on stanowić związek porównawczy.

Innym związkiem wykazującym zdolności inicjujące jest $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$. Możliwość jego wykorzystania jako materiału wybuchowego inicjującego utrudnia silna higroskopijność. Związek ten po kilku minutach na powietrzu rozpływa się w wilgoci pochłoniętej z powietrza.

$[\text{Ni}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$ wykazuje zdolność do inicjowania, lecz obserwacja otworu w płytce ołowianej wykazuje, że przemiana wybuchowa pentrytu była niecałkowita, gdyż przebicie płytki było słabe (średnica otworu wynosiła 4 mm), a sama płytka była okopcona, co wskazuje na częściowe spalanie PETN, a nie jego pełną detonację.



Fot. 5. Płytka ołowiana po próbie badania zdolności inicjalnej $[\text{Ni}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$

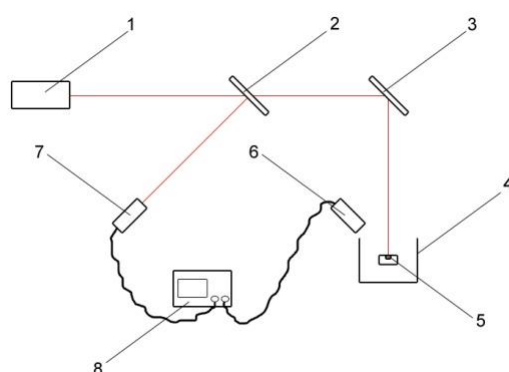
$[\text{Co}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$ wykazywał zdolność inicjowania PETN tylko przy pobudzeniu rurką detonującą. Powoduje to zapewne wrażliwość na uderzenie ($10\div 15$ J). Zatem impuls uderzeniowy z rurki detonującej posiadał dostateczną energię do pobudzenia detonacji w tym związku, a główka zapalczą i lont prochowy nie. Dodatkowym aspektem mniejszej wrażliwości na płomień główki zapalczej i lontu prochowego jest fakt, że $[\text{Co}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$ jest dość silnie higroskopijny i po kilku minutach na powietrzu rozpływa się.

Najlepsze zatem właściwości inicjalne wykazują $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$ oraz $[\text{Ni}(\text{Hz})_3](\text{NO}_3)_2$. Już ich 100 mg naważki zaprasowane na pentrycie wywoływały jego pełną detonację, bez względu na typ pobudzenia. Biorąc pod uwagę, że NHN jest związkiem porównawczym, najlepszym inicjatorem detonacji spośród badanych związków jest $[\text{Cd}(\text{Hz})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Wrażliwość na promieniowanie laserowe

Wrażliwość materiału na promieniowanie laserowe jest cechą mogącą determinować jego późniejsze zastosowanie. Badania mechanizmu inicjowania przemiany MW za pomocą światła lasera prowadzone są od wielu lat [31] i skupiają się głównie nad znalezieniem optymalnych warunków testu i wyznaczenia granicznej wartości gęstości promieniowania zdolnego do zainicjowania reakcji.

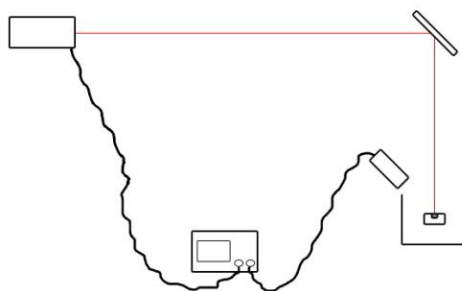
Brak jest metody badania wrażliwości na promieniowanie laserowe, która byłaby standardem europejskim, jednakże większość badaczy stosuje prosty układ: źródło promieniowania, detektor płomienia, oscyloskop rejestrujący [4], jak np. w Instytucie Przemysłu Organicznego.



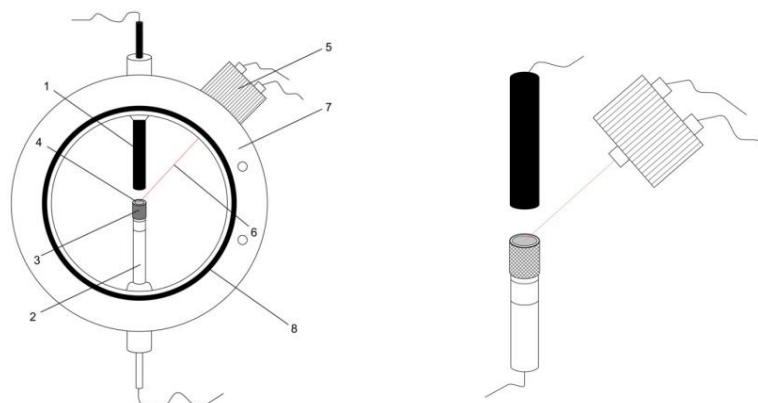
Rys. 10. Schemat układu do badania wrażliwości na światło lasera. 1. Źródło promieniowania laserowego, 2. Rozdzielacz wiązki, 3. Zwierciadło, 4. Komora strzałowa, 5. Badana próbka, 6. Detektor płomienia, 7. Detektor promienia lasera, 8. Oscyloskop [31]

Po załączeniu źródła promieniowania (1) wiązka ulega rozdzieleniu, tak aby detektor (7) uruchomił oscyloskop rozpoczynając pomiar. Wiązka lasera trafia w próbkę, która obserwowana jest przez fotodetektor (6). Gdy próbka ulegnie procesowi spalania, lub wybuchowi, detektor podaje sygnał do oscyloskopu. W ten sposób otrzymuje się czas w jakim doszło do indukcji reakcji badanego materiału od momentu załączenia promieniowania do czasu zajścia reakcji.

Aparatura IPO dla potrzeb niniejszych badań została zmodernizowana. W zamian detektora (7) umożliwiającego uruchomienie oscyloskopu, zastosowano sterownik lasera, posiadający dodatkowe złącze typu BNC, pozwalające na sprzężenie z oscyloskopem i jego wyzwalanie wraz z załączeniem lasera.



Rys. 11. Zmodyfikowany schemat układu do badania wrażliwości na światło lasera



Rys. 12. Układ do badania wrażliwości na światło lasera. 1. Detektor płomienia, 2. Podstawa gniazda próbki, 3. Gniazdo próbki, 4. Badany MW, 5. Głowica laserowa, 6. Wiązka lasera, 7. Komora strzałowa, 8. Uszczelka pokrywy komory

Badanie wrażliwości na promieniowanie laserowe wykonano w komorze strzałowej poprzez oświetlenie badanego związku światłem lasera generowanym z głowicy laserowej. Do badania zastosowano dwa typy lasera. O dedykowanej długości fali 1064 nm i regulowanej mocy w zakresie 10 mW÷2000 mW oraz laser o długości fali 680 nm i stałej wiązce o mocy 300 mW.

Próbkę badanego związku o masie 40 mg (ze względu na warunki techniczne nie można było zastosować większych próbek) prasowano w matrycy pod ciśnieniem 0,8 MPa. Tak przygotowaną pastylkę umieszczano w komorze strzałowej w gnieździe próbki i kierowano na nią wiązkę lasera o mocy 2000 mW i długości 1064 nm. Próbkę obserwowano za pomocą fotodetektora sprzężonego z oscyloskopem, którego zadaniem było zarejestrowanie pojawienia się płomienia, gdy próbka reagowała. W przypadku braku reakcji, próbę naświetlano przez 60 s trzykrotnie. Jeśli reakcja nie zaszła uznawano, że badany związek nie jest wrażliwy na promieniowanie danego typu. W przypadku, gdy reakcja zaszła, badanie powtarzano z nową próbką i obniżano moc lasera, za każdym razem rejestrując czas indukcji reakcji w próbce. Próby kontynuowano aż do zaniku reakcji na daną wiązkę lasera.

Ze względu na konstrukcję głowicy laserowej 680 nm i mocy 300 mW, próby prowadzono do zaobserwowania reakcji w materiale w czasie naświetlania do 15 s. Czas ten

był wymuszony brakiem układu chłodzenia diody półprzewodnikowej. Badanie prowadzone były przy stałej wielkości plamki światła, dzięki czemu można było wyznaczyć gęstość promieniowania.



Fot. 6. Komora strzałowa do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe

Wśród azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów zawierających jako ligand hydrazynę, 1,2-etylenodiaminę i 5-aminotetrazol tylko jeden związek wykazywał wrażliwość na promieniowanie laserowe o tej długości fali. $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$ reagował na światło lasera o długości 680 nm dla warunków: moc – 300 mW, czas – 15 s, energia wiązki – 0,45 J oraz gęstości promieniowania – $0,045 \text{ J/cm}^2$.

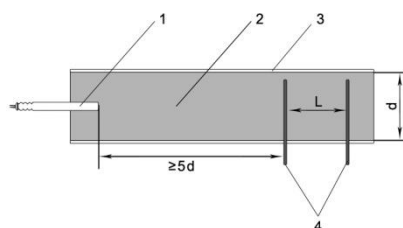
Badane kompleksy w postaci zaprasowanych pastylek zmieniały swoją wrażliwość na promień lasera w czasie, tj. od momentu przygotowania pastylki do wykonania badania ze względu na higroskopijny charakter większości związków. Zależność wrażliwości na światło lasera od mocy powinna zbiegać się asymptotycznie do pewnej wartości. W wielu przypadkach krzywa wykreślona na podstawie otrzymanych wyników „faluje” lub przybiera postać liniową. Z powyższych faktów wynikają następujące spostrzeżenia. Niektóre związki zgodnie z oczekiwaniami wykazują wrażliwość na promieniowanie laserowe o różnej długości fali. Większość związków w warunkach badania ulegała gwałtownemu spalaniu lub słabemu wybuchowi, żaden nie wykazał jednak zdolności do detonacji. Można było zaobserwować, że higroskopijność większości z nich, powoduje zmianę wrażliwości na promieniowanie w czasie.

Badania wykazały, że próba opracowania zapalnika lub zapłonika laserowego wiązać się będzie z koniecznością zabezpieczenia związków przed oddziaływaniem wilgoci powietrza. Jedną z metod tego typu ochrony może być pokrycie badanych związków lakierem, otrzymanym np. przez rozpuszczenie poli(metakrylanu metylu) w chloroformie.

Prędkość detonacji

Prędkość detonacji jest jednym z najważniejszych parametrów użytkowych materiału wybuchowego. Jest ona bezpośrednio związana z ciśnieniem detonacji i zdolnością kruszącą materiału wybuchowego, a także ze zdolnością do wykonania pracy. Jest ona zarazem zależna od gęstości ładunku, siły pobudzenia i otoczki w jakiej znajduje się badany MW.

Najpopularniejszą techniką określania chwilowej prędkości detonacji jest pomiar czasu przejścia fali detonacyjnej za pomocą mikrosekundomierza lub oscyloskopu poprzez znany odcinek ładunku MW z czujnikami. Metoda ta jest standardową, szeroko stosowaną procedurą opisaną w [32], którą to zastosowano w niniejszych badaniach.



Rys. 13. Układ do pomiaru prędkości detonacji wg PN-EN 13631-14. 1. Zapalnik, 2. Badany MW, 3. Otoczka, 4. Czujniki [32]

Otrzymanym wynikiem jest czas przejścia fali detonacyjnej pomiędzy czujnikami, co przy znajomości ich wzajemnej odległości pozwala na wyznaczenie prędkości detonacji z prostej zależności:

$$D = \frac{L}{\tau} \quad (2)$$

gdzie:

D – prędkość detonacji [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],

L – odległość między czujnikami [m],

τ – czas przejścia fali detonacyjnej pomiędzy czujnikami [s].

Badanie prędkości detonacji wykonano dla kompleksów zawierających miedź oraz kobalt z ligandem będącym 5-PAT i wybranych kompleksów miedzi i kobaltu z hydrazyną i 1,2-etylenodiaminą w charakterze ligandu.

W aluminiowej lub miedzianej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 14 MPa badany związek tak, aby wysokość warstwy wynosiła nie mniej niż 60 mm. Prasowanie odbywało się partiami po 300 mg związku. Tak przygotowaną próbkę uzbrajano w dwa światłowody – pierwszy na dnie łuski, drugi na górnej płaszczyźnie zaprasowania i uzbrajano od dna w ostry zapalnik,

a całość unieruchamiano na drewnianej listewce. Znając wysokość warstwy badanego związku i czas przejścia fali detonacyjnej przez materiał, wyznaczono prędkość detonacji dla danej gęstości zaprasowania.



Fot. 7. Zestaw do pomiaru prędkości detonacji

Tak przygotowany zestaw detonowano, rejestrując za pomocą mikrosekundomierza czas przejścia fali detonacyjnej na znanym odcinku materiału badanego. Próbę powtarzano 3 razy, w celu wyznaczenia średniej prędkości detonacji dla danej gęstości zaprasowania.

Badania prędkości detonacji prowadzone były dla maksymalnej w warunkach próby gęstości zaprasowania przy zastosowaniu możliwie najmniejszego nacisku prasy. Rozrzut gęstości pomiędzy badanymi związkami, spowodowany był bardzo różnorodną strukturą krystaliczną związków. Od drobnych kryształów $[\text{Co}(5\text{-PAT})_3](\text{NO}_3)_3$ do podłużnych (2÷3 mm) igieł $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Badane związki w zakresie gęstości od $1,00 \text{ g/cm}^3$ do $1,70 \text{ g/cm}^3$ detonowały z prędkościami w zakresie $2600\div 7200 \text{ m/s}$. Otrzymane kompleksy wykazują stosunkowo wysokie prędkości detonacji dla dość niskich gęstości zaprasowania. Związki te z powodzeniem mogą wypełnić lukę w MW charakteryzującymi się prędkościami detonacji w przedziale $3000\div 5000 \text{ m/s}$ (nie uwzględniając przemysłowych, mieszaninowych MW). Materiały wybuchowe o takich prędkościach detonacji mogą być skutecznie stosowane jako samodzielne materiały wybuchowe lub w mieszaninach, szczególnie jako materiały bazowe do prac inżynierskich, takich jak zgrzewanie wybuchowe lub jako składniki prochów wielobazowych w amunicji małej i wielkokalibrowej.

Najwyższą wartość prędkości detonacji zarejestrowano dla $[\text{Co}(5\text{-PAT})_3](\text{ClO}_4)_3$ przy gęstości zaprasowania $1,14 \text{ g/cm}^3$ wynoszącą ponad 7200 m/s , co nasuwa wniosek, że może on być stosowany w pracach wymagających wysokich parametrów detonacyjnych.

Metoda zastosowana w powyższych badaniach, nie przewidywała odcinka rozpędowego, pomiędzy miejscem inicjowania, a pierwszą sondą pomiarową, co mogłoby wskazywać na to, iż wynik oznaczenia jest mało dokładny. Zachodziło przypuszczenie, że

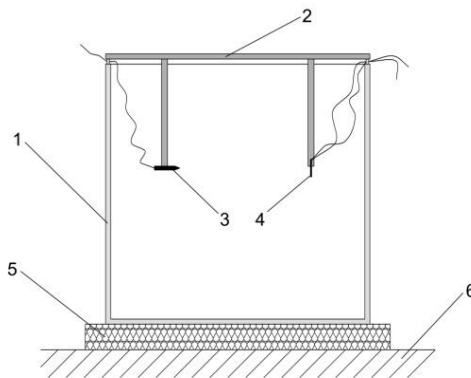
w badanym materiale nie ustabilizowała się przemiana detonacyjna. Dla sprawdzenia tej tezy, przeprowadzono badania porównawcze z dwiema sondami rozwarciowymi, z czego pierwsza znajdowała się w odległości większej od miejsca inicjowania, niż pięciokrotność średnicy ładunku. Wyniki obu metod różniły się o 150-200 m/s przy średnich prędkościach detonacji wynoszących około 5000 m/s, co daje błąd na poziomie 3-4 %.

Wynik taki może wskazywać na to, że detonacja w badanych MW przebiega w bardzo wąskiej strefie, a co się z tym wiąże szybko stabilizuje się jej prędkość, tuż za miejscem inicjowania – rozpędzanie się przemiany wybuchowej badanego MW jest bardzo krótkie, zatem brak bazy rozbiegowej wpływa w niewielkim stopniu na wynik pomiaru.

Względna zdolność do wykonania pracy

Do badania względnej zdolności do wykonania pracy zastosowano metodę „akwarium”, która jest w ogólnych zarysach uproszczeniem metody wybuchu podwodnego i dobrze nadaje się do silnych MW (o dużej dynamice przemiany wybuchowej).

Metoda ta pozwala na wyznaczenie ciśnienia fali uderzeniowej, ekwiwalentu energii fali uderzeniowej i równoważnika energii pęcherza gazowego dla dowolnego materiału wybuchowego, którego średnica krytyczna jest mniejsza od ok. 6 mm [7].



Rys. 14. Układ do przeprowadzania testu wybuchu podwodnego. 1. Zbiornik wodny, 2. Układ nośny, 3. Czujnik piezoelektryczny, 4. Zapalnik doświadczalny, 5. Izolacja tłumiąca, 6. Podłoże

W wyniku pomiaru otrzymuje się oscylogram w postaci $E=f(t)$, który przekształca się na zależność $P=f(t)$ zgodnie z charakterystyką czujnika. Z wykresu odczytuje się maksymalne nadciśnienie fali uderzeniowej P_{max} . Całkując krzywą w zakresie $t_0 \div t_0 + \Theta$ (użyteczny czas oddziaływania fali uderzeniowej) uzyskuje się równoważnik energii fali uderzeniowej E_s , a obserwując pik zapadnięcia się pęcherza otrzymuje się czas T , z którego można obliczyć równoważnik energii pęcherza gazowego E_b .

Wyznaczając wartości P_{max} , E_s , oraz E_B dla różnych mas badanego MW, można wykreślić zależności w funkcji masy: $P_{max}=f(M_{MW})$, $E_s=f(M_{MW})$, oraz $E_B=f(M_{MW})$, które powinny być zależnościami względnie liniowymi dla małych mas badanego MW.

Badając w tych samych warunkach znane materiały wybuchowe takie jak TNT, RDX, HMX czy PETN można wyznaczyć względną wartość P_{max} , E_s , oraz E_B badanych MW względem klasycznych MW, która określa siłę oddziaływania badanego MW w odniesieniu do znanych kruszących materiałów wybuchowych.

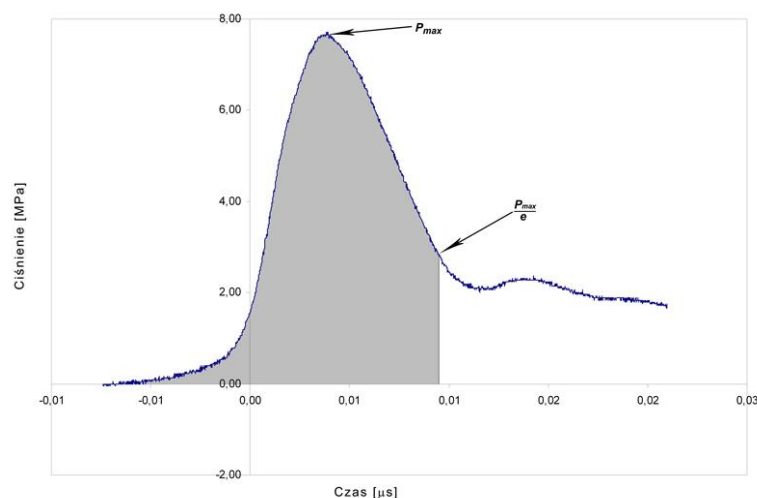
Spośród zsyntezowanych związków, 24 uległo detonacji przy pobudzeniu azydkiem ołowiu w standardowej łusce spłonkowej, co świadczy o tym, że ich średnica krytyczna jest mniejsza od 6 mm. Związki te zaklasyfikowano do badania względnej zdolności do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego.

Względna zdolność do wykonania pracy badanych związków wykonano w teście wybuchu podwodnego, a jako związków odniesienia użyto TNT, PETN, RDX oraz HMX.

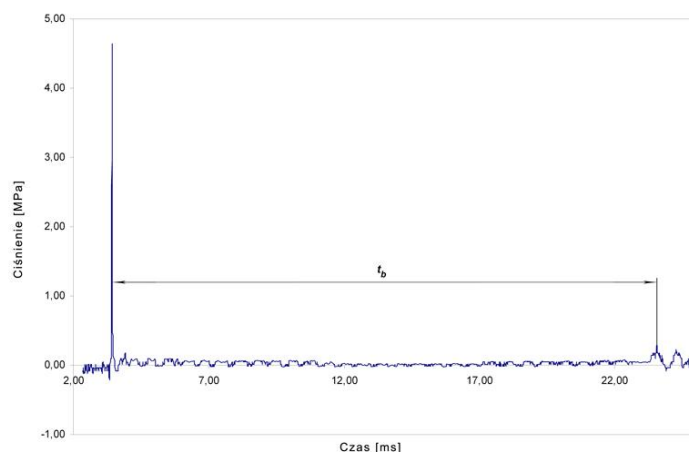
W aluminiowej łusce spłonkowej o średnicy wewnętrznej ok. 6,4 mm i grubości ścianki 0,3 mm zaprasowano pod ciśnieniem 0,8 MPa: 0,2; 0,5 i 0,7 g badanego związku, a następnie zadozowano 300 mg azydku ołowiu i zaprasowano pod tym samym ciśnieniem wraz z czapczką.

Tak przygotowany zestaw spłonkowy uzbrajano w elektryczny zespół zapalczy i umieszczano w zbiorniku wodnym na głębokości 40 cm na wprost oddalonego o 40 cm czujnika ciśnienia. Testowany układ podłączano do linii strzałowej i detonowano a przebieg ciśnienia rejestrowano za pomocą oscyloskopu.

Otrzymano przebiegi $U=f(t)$, które, znając charakterystykę czujnika, przetransformowano na zależność $P=f(t)$.



Rys. 15. Zakres całkowania krzywej ciśnienia fali uderzeniowej w zakresie od 0 do P_{max}/e



Rys. 16. Czas pierwszego zapadnięcia się gazowego pęcherza produktów detonacji - t_b

Wyznaczono w ten sposób trzy charakterystyczne wartości dla danej próbki: P_{max} – maksymalne ciśnienie fali uderzeniowej, E_s – równoważnik energii fali uderzeniowej oraz E_b – równoważnik energii pęcherza gazowego.

Każdą próbę wykonano od 3 do 5 razy w celu wyznaczenia średniej wartości P_{max} , E_s oraz E_b dla testowanych układów o masach ładunków materiału badanego 0,2, 0,5 i 0,7 g. Wyznaczone wartości P_{max} , E_s oraz E_b badanych związków porównano (jako średnie wartości ze wszystkich pomiarów), dla tak samo wyznaczonych parametrów TNT, RDX, HMX oraz PETN.

Najwyższe wartości maksymalnego ciśnienia względnej fali uderzeniowej uzyskano dla $[\text{Ni}(5\text{-PAT})_3](\text{NO}_3)_2$, które wyniosły: 88,3; 110,9; 89,3 i 87,9 % odpowiednio dla RDX, TNT, HMX oraz PETN. Wyznaczono najwyższe wartości równoważnika energii fali uderzeniowej dla $[\text{Zn}(5\text{-PAT})_3](\text{ClO}_4)_2$, dla którego względne E_s wyniosły kolejno w stosunku do: RDX, TNT, HMX oraz PETN: 89,7; 146,3; 91,4 i 88,4 %, natomiast najwyższe wartości równoważnika energii pęcherza gazowego oznaczono dla $[\text{Cu}(5\text{-PAT})_2](\text{NO}_3)_2$, dla którego wartości E_b wynosiły kolejno: 96,6; 109,6; 97,4 i 90,7 %. Na podstawie tych wyników, można zaobserwować, który związek wykazuje najwyższe parametry energii wybuchu reprezentowanej poprzez falę uderzeniową oraz właściwości miotające reprezentowane przez gazy postrzałowe odpowiedzialne ze pulsacją pęcherza gazowego.

Relatywnie najwyższe parametry uzyskano dla pochodnych zawierających 5-pikryloaminotetrazol jako ligand. Jest to spowodowane głównie tym, że sam ligand jest związkiem o potwierdzonych właściwościach wybuchowych i wysokiej energii rozkładu przebiegającego z dużą ilością gazów postrzałowych.

Średnie wartości parametrów: P_{max} , E_s oraz E_b analogów azotanowych(V) są o kilka procent niższe, niż dla ich chloranowych(VII) odpowiedników. Dla P_{max} wartości te wynoszą

średnio: 80,87 i 85,06 %, dla E_s : 73,92 i 81,10 % a dla E_b : 82,57 oraz 88,65 %. Na podstawie średnich wartości tych parametrów można stwierdzić, że analogi chloranowe(VII) wykazują wyższe zdolności do wykonania pracy względem ich azotanowych(V) odpowiedników.

Najniższe parametry wykazują kompleksy zawierające jako ligand hydrazynę. Trend wzrostowy można zaobserwować w szeregu: hydrazyna → 1,2-etylenodiamina → 5-aminotetrazol → 5-pikryloaminotetrazol.

Im bardziej rozbudowany ligand, dający większy wydatek ciepła i objętość produktów detonacji, tym większa względna zdolność do wykonania pracy przez badany związek. Wyniki wskazują, że otrzymane związki niejednokrotnie nie ustępują parametrami klasycznym kruszącym MW a w kilku przypadkach nawet je przewyższają ($[\text{Ni}(\text{5-PAT})_3](\text{NO}_3)_2$ – 110 % P_{max} dla TNT) co świadczy o ich możliwości zastosowania zarówno w charakterze cywilnych MW, jak w środkach bojowych.

5. Wnioski

Analiza uzyskanych wyników badań pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- Syntezę azotanowych(V) i chloranowych(VII) kompleksów kobaltu, cynku, kadmu, niklu i chromu z hydrazyną, 1,2-etylenodiaminą, 5-aminotetrazolem i 5-pikryloaminotetrazolem można przeprowadzić w kontrolowany, bezpieczny sposób z zadowalającymi wydajnościami w warunkach laboratoryjnych, bez konieczności stosowania drogich, niewodnych rozpuszczalników.
- Otrzymano 52 związki (48 nowych, nieopisanych), z których najbardziej obiecujące zostały zgłoszone do opatentowania [33, 34].
- Badane związki wykazują niską wrażliwość na bodźce proste, takie jak tarcie, uderzenie czy elektryczność statyczna. Większość otrzymanych kompleksów charakteryzuje się wrażliwością na poziomie klasycznych MWK takich jak PETN, RDX, HMX czy TNT.
- Spośród zsyntezowanych związków 24 uległo detonacji w standardowej łusce słonkowej, co świadczy o tym, że ich średnica krytyczna jest mniejsza niż 6,4 mm.
- Badanie zdolności inicjalnej wykazało, że 5 spośród otrzymanych związków ma właściwości MWI, tzn. pobudzone bodźcem prostym takim jak płomień czy fala uderzeniowa generowana rurką detonującą inicjują prasowany PETN do detonacji.
- Ponad połowa badanych związków wykazała zdolność do przemiany wybuchowej pod wpływem promieniowania laserowego podczerwonego (1064 nm) oraz widzialnego (680 nm). Większość związków w warunkach badania ulegała gwałtownemu spalaniu lub słabemu wybuchowi, żaden nie wykazał jednak zdolności do detonacji, a czas indukcji wynosił niejednokrotnie ułamki sekund.
- Prędkość detonacji wybranych kompleksów zawierała się w zakresie 2700÷7200 m/s dla gęstości ładowania 1,00÷1,70 g/cm³.
- Względna zdolność do wykonania pracy badanych związków wyznaczona w teście wybuchu podwodnego, wykazała, że charakteryzują się one wysokimi parametrami detonacyjnymi porównywalnymi z silnymi, klasycznymi MW.
- Otrzymane i zbadane związki mogą stanowić bazę do konstrukcji nowoczesnych zapalników i zapłonników inicjowanych światłem lasera oraz nowoczesnych spondek i zapalników typu NPED, co także zgłoszono do opatentowania [35, 36].

Literatura cytowana

- [1] M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, T. J. Meyer, M. Wetzler; *Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes*; Proceedings of the National Academy of Sciences; 103 (2006) 5409-5412.
- [2] V. P. Sidnitsky, A. E. Fogelzang; *Energetic materials based on co-ordination compounds*; Russian Journal of Chemistry; 41 (1997) 74–80.
- [3] S. G. Zhu, Y. C. Wu, W. Y. Zhang and J. G. Mu; *Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex*; Propellants, Explosives and Pyrotechnics; 12 (1997) 317-320.
- [4] A. V. Chernai, V. V. Sobolev, V. A. Chernai, M. A. Ilyushin and A. Dlugashek; *Laser ignition of explosive compositions based on di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,3-triazole)-copper(II) perchlorate*; Combustion, Explosion, and Shock Waves, 39, 3 (2003) 335-339.
- [5] J. S. Chhabra, M. B. Talawar, P. S. Makashir, S. N. Asthana and Haridwar Singh; *Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds*; Journal of Hazardous Materials; 99 (2003) 225-239.
- [6] S. Cudziło, M. Nita; *Synthesis and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand*; Journal of Hazardous Materials; 177 (2010) 146-149.
- [7] A. Wojewódka, J. Bełzowski, Z. Wilk, J. Staś; *Energetic characteristics of transition metal complexes*; Journal of Hazardous Materials; 171 (2009) 1175–1177.
- [8] S. Cudziło, R. Szmigielski; *Synthesis and investigation of some di-(R-1,2,4-triazolato)copper(II) perchlorates*; Biuletyn WAT; 12 (2003) 5-17.
- [9] A. Wojewódka, J. Bełzowski, M. Romanowski, S. Kudła; *Mieszanina pirotechniczna inicjowana światłem lasera małej mocy*; VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2009 - Materiały wybuchowe - Badania - Zastosowanie - Bezpieczeństwo, Instytut Przemysłu Organicznego, Materiały konferencyjne (2009) 23.
- [10] P. A. Persson, R. Holmberg, J. Lee; *Rock blasting and explosives engineering*; CRC Press; Boca Raton (1993) 148.
- [11] Q. Wang, X. Li, G. Hu, X. Zhang, T. Xu; *Non-primary explosive detonator*; Patent US4727808 (1988).
- [12] NITRO NOBEL Gytto AB; *Initiating element for non-primary explosive detonators*; Patent EP365503 (1989).
- [13] NITRO NOBEL Gytto AB; *Pyrotechnical charge for detonators*; Patent WO97/22571 (1997).

- [14] W. M. Cobb; *Detonator or blasting cup*; Patent US2400103 (1946).
- [15] B. E. Forch, A.W. Barrows, R.A. Beyer, J.E. Newberry, J.J. O'Reilly; *Trends observed in the laser ignition of blackpowder and JA2 propellant*; Army Research Lab Aberdeen Proving Ground; Technical Report (1994) 1-40.
- [16] M. C. Pivzner; *Derivatives of 1,2,4-triazole – high energy compounds*; Russian Journal of Chemistry; 41, 2 (1997) 73-83.
- [17] V. A. Ostrovsky; *Energy-containing tetrazoles*; Russian Journal of Chemistry; 41, 2 (1997) 84-98.
- [18] M. A. Ilyushin, I. V. Bachurina, A. V. Smirnov, I. V. Tselinsky, I. V. Shugalei; *Study of the interaction of polynitro compounds with transition metals coordination complexes with 1,5-pentamethylenetetrazole as a ligand*; Central European Journal of Energetic Materials; 71 (2010) 33-46.
- [19] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, S. N. Asthana; *Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato- N^2)tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues*; Journal of Hazardous Materials; 120 (2005) 25-35.
- [20] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, J. S. Chhabra, S. N. Asthana; *Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide*; Journal of Hazardous Materials; 113 (2004) 57-65.
- [21] I. Baranowska i inni; *Wybrane działy chemii ogólnej i metod eksperymentalnych*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice (1997) 61-64.
- [22] J. P. Agrawal, R.D. Hodgson; *Organic chemistry of explosives*; John Wiley & Sons Ltd.; Chichester (2007) 166.
- [23] *Ibid.* 314.
- [24] PN-EN 13631-3; *Materiały wybuchowe do użytku cywilnego - Materiały wybuchowe kruszące - Część 3: Oznaczanie wrażliwości materiałów wybuchowych na tarcie*; (2006).
- [25] PN-EN 13631-4; *Materiały wybuchowe do użytku cywilnego - Materiały wybuchowe kruszące - Część 4: Oznaczanie wrażliwości na uderzenie*; (2004).
- [26] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg; *Explosives. 6th Ed.*; Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim (2007) 187.
- [27] *Ibid.* 195, 175.
- [28] PN-C-86041; *Zapalniki elektryczne. Sprawdzanie zdolności przebijania płytek ołowianych*; (1996).

- [29] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzciński; *Wojskowe materiały wybuchowe*; Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2000) 121.
- [30] M. Sućeska; *Test methods for explosives*; Springer-Verlag, New York (1995) 35-36.
- [31] A. V. Chernal; *On the mechanism of ignition of condensed secondary explosives by a laser pulse*; *Combustion, Explosion, and Shock Waves*; 32, 1, (1996) 8-15.
- [32] PN-EN 13631-14; *Materiały wybuchowe do użytku cywilnego. Materiały wybuchowe kruszące. Część 14: Oznaczanie prędkości detonacji*; (2005).
- [33] A. Wojewódka, J. Bełzowski, K. Kożuch; *Nowy materiał wybuchowy inicjujący i jego zastosowanie*; Zgłoszenie patentowe nr: P-384953; (2008).
- [34] A. Wojewódka, M. Romanowski, J. Bełzowski, S. Kudła; *Mieszanina pirotechniczna inicjowana laserowo i jej zastosowanie*; Zgłoszenie patentowe nr: P-384961; (2008).
- [35] A. Wojewódka, E. Misztal, J. Misztal, J. Bełzowski; *Bezpieczna pirotechniczna mieszanina opóźniająca o stabilnej prędkości palenia*; Zgłoszenie patentowe nr: P-386002; (2008).
- [36] A. Wojewódka, E. Misztal, J. Misztal, J. Bełzowski, K. Kożuch; *Bezpieczna pirotechniczna mieszanina opóźniająca o stabilnej prędkości palenia*; Zgłoszenie patentowe nr: P-386003; (2008).

Wykaz dorobku naukowego związanego z problematyką pracy doktorskiej

Artykuły (5)

- [1] A. Wojewódka, J. Bełzowski, Z. Wilk, J. Staś; *Energetic characteristics of transition metal complexes*; Journal of Hazardous Materials; 171 (2009) 1175-1177. (**IF 4,144**)
- [2] M. Romanowski, J. Bełzowski, B. Kramarczyk, A. Bulska; *Tworzywa poliolefinowe w zastosowaniach specjalnych (Polyolefin composites for special applications)*; Chemik; 64, 1 (2010) 7-13.
- [3] J. Bełzowski, A. Wojewódka, M. Romanowski; *Koordynacyjne materiały wybuchowe (Coordination explosives)*; Chemik; 64, 1 (2010) 21-24.
- [4] A. Wojewódka, J. Bełzowski, T. Witkowski; *Ładunki kumulacyjne i modelowanie numeryczne ich wybuchu (Shaped charge and numerical modeling of their detonation)*; Chemik; 64, 1 (2010) 25-32.
- [5] A. Wojewódka, J. Bełzowski; *Hydrazynowe kompleksy metali przejściowych jako perspektywiczne materiały wybuchowe (Hydrazine complexes of transition metals as perspective explosives)*; Chemik; 65, 1 (2011) 20-27.

Referaty na konferencjach (3)

- [1] J. Bełzowski, A. Wojewódka; *Obliczanie prędkości detonacji na podstawie pierwiastkowego i grupowego składu materiału wybuchowego*; Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Góry Świętokrzyskie, 5-9 kwietnia 2006 - referat konferencyjny.
- [2] M. Romanowski, J. Bełzowski, B. Kramarczyk, A. Bulska; *Tworzywa olefinowe w zastosowaniach specjalnych*; V Targi Wiedzy Technologicznej; Platforma Innowacji Technologicznej Regionu Opolszczyzny II, Opole, 22-23 października 2009 - referat konferencyjny.
- [3] J. Bełzowski, A. Wojewódka; *Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia*; 53 Zjazd PTChem i SITPChem, Gliwice 14-18 września 2010 - referat konferencyjny.

Zgłoszenia patentowe (6)

- [1] A. Wojewódka, J. Bełzowski, K. Kożuch; *Nowy materiał wybuchowy inicjujący i jego zastosowanie*; Zgłoszenie patentowe nr: P-384953; 26 lutego 2008.
- [2] A. Wojewódka, M. Romanowski, J. Bełzowski, S. Kudła; *Mieszanina pirotechniczna inicjowana laserowo i jej zastosowanie*; Zgłoszenie patentowe nr: P-384961; 10 marca 2008.
- [3] A. Wojewódka, E. Misztal, J. Misztal, J. Bełzowski; *Bezpieczna pirotechniczna mieszanina opóźniająca o stabilnej prędkości palenia*; Zgłoszenie patentowe nr: P-386002; 28 lipca 2008.
- [4] A. Wojewódka, E. Misztal, J. Misztal, J. Bełzowski, K. Kożuch; *Bezpieczna pirotechniczna mieszanina opóźniająca o stabilnej prędkości palenia*; Zgłoszenie patentowe nr: P-386003; 28 lipca 2008.
- [5] J. Bełzowski, S. Kudła, M. Romanowski, A. Wojewódka, A. Wojtala, W. Lipiński, S. Głąb, J. Grittner, R. Szulc; *Tworzywo do wkładki ładunku kumulacyjnego i tworzywo do obudowy ładunku*; Zgłoszenie patentowe nr: P-389743; 07 grudnia 2009.
- [6] J. Bełzowski, S. Kudła, M. Romanowski, A. Wojewódka, A. Wojtala, W. Lipiński, S. Głąb, J. Grittner, R. Szulc; *Tworzywo do wkładki ładunku kumulacyjnego i tworzywo do obudowy ładunku*; Zgłoszenie patentowe nr: P-389744; 07 grudnia 2009.

Postery na konferencjach (5)

- [1] A. Wojewódka, J. Bełzowski, Z. Wilk, J. Staś; *Wyznaczanie charakterystyk energetycznych kompleksów metali przejściowych w teście wybuchu podwodnego*; VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2009, Ustroń 1-3 czerwca 2009; poster z badań własnych.
- [2] A. Wojewódka, J. Bełzowski, M. Romanowski, S. Kudła; *Mieszanina pirotechniczna inicjowana światłem lasera małej mocy*; VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2009, Ustroń 1-3 czerwca 2009; poster z badań własnych.
- [3] A. Wojewódka, J. Bełzowski, T. Witkowski; *Ładunki kumulacyjne i modelowanie numeryczne ich wybuchu*; XXXII Ogólnopolska Szkoła Chemii; Pokrzywna 2010 - poster.
- [4] M. Romanowski, J. Bełzowski, A. Wojtala, A. Wojewódka, S. Kudła; *Elastyczne wkładki kumulacyjne na bazie konwencjonalnych napełniaczy stosowanych w tworzywach sztucznych*; VII Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2010, Ustroń 6-9 czerwca 2010; poster z badań własnych.
- [5] A. Wojewódka, J. Bełzowski, Z. Wilk, K. Cieślicka; *Synteza i badanie wybranych parametrów kompleksów metali przejściowych jako potencjalnych materiałów wybuchowych*; VII Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2010, Ustroń 6-9 czerwca 2010; poster z badań własnych.

Inny dorobek naukowy

Rozdziały w skryptach (1)

- [1] Praca zbiorowa; *Słoneczna Chemia - chemia jest w nas i wokół nas. Skrypt dla nauczycieli*; Wydawnictwo Chempres-SITPChem; Gliwice (2010). ISBN 978-83-925546-9-1. Współautorstwo rozdziału trzeciego skryptu dla nauczycieli szkół średnich i gimnazjalnych.

Artykuły (4)

- [1] J. Bełzowski; *Materiały wybuchowe w... Górnictwo to nie tylko dynamit*; *Chemik light*; 1 (2010) 4-5.
- [2] J. Bełzowski; *Materiały wybuchowe w... bo armia, to nie tylko C-4 cz. 1*; *Chemik light*; 2 (2010) 9-10.
- [3] J. Bełzowski; *Materiały wybuchowe w... bo armia, to nie tylko C-4 cz. 2*; *Chemik light*; 3 (2010) 13-14.
- [4] J. Bełzowski; *Materiały wybuchowe w... Lont, splotka a może zapalnik?*; *Chemik light*; 4 (2010) 8-9.

Referaty na konferencjach (1)

- [1] J. Bełzowski, D. Wichary, A. Gawęlczyk, A. Czumał-Bieniecka, M. Jamróz-Pięgza; *Życie bez chemii? Życie to chemia! Czyli młodzież w Słonecznej Chemii*; 53 Zjazd PTChem i SITPChem, Gliwice 14-18 września 2010 - referat konferencyjny.