

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

mgr inż. Mateusz Polis
Dyscyplina naukowa: Nauki chemiczne

Rozprawa doktorska

Hybrydowe nanotermyty (NSTEX) jako środki inicjowania specjalnego przeznaczenia

Hybrid nanothermites (NSTEX) as special purpose initiators

Promotor: dr hab. inż. Agnieszka Stolarczyk profesor Politechniki Śląskiej

Opiekun ze strony zakładu: dr Barbara Lisiecka

GLIWICE, 2024

SPIS TREŚCI

1	Wykaz skrótów	1
2	Wstęp	2
2.1	Cel i zakres pracy	2
2.2	Obecny stan wiedzy	2
3	Metodologia	6
3.1	Preparatyka kompozycji	6
3.2	Badania bezpieczeństwa	8
3.3	Badania parametrów wysokoenergetycznych	10
3.3.1	Bomba manometryczna	10
3.3.2	Test spalania na otwartym powietrzu	11
3.3.3	Badanie prędkości spalania	11
3.3.4	Badanie siły ciągu i impulsu właściwego	13
3.3.5	DSC/TG	15
3.4	Badania strukturalne	16
3.4.1	SEM-EDS	16
3.4.2	XRD	16
3.4.3	Spektrometria Ramana	17
4	Przedstawienie i omówienie wyników badań	17
4.1	Nanotermit Ti/WO ₃	17
4.2	Nanotermit Ti/CuO	18
4.3	Kompozycja hybrydowa	21
4.4	Weryfikacja poprawności doboru dodatku wysokoenergetycznego	23
4.5	Zaprojektowanie urządzenia inicjującego	24
5	Podsumowanie i wnioski	29
5.1	Podsumowanie	29
5.2	Wnioski	30
6	Znaczenie pracy i wpływ jej wyników na rozwój nauki i techniki	31
7	Wdrożeniowy potencjał uzyskanych wyników	32

8	Wykaz powiązanych tematycznie prac wchodzących w skład dysertacji	36
9	Literatura	41

1. WYKAZ SKRÓTÓW

Cl-20 - 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazatetracykloheksan

DDT - Przejście deflagracji w detonację (z ang. Deflagration to Detonation Transition)

DNOKO - 2-metylo-3,5-dinitrobenzeno-1-olan ołowiu(II)

EDS - Spektroskopia dyspersji energii (z ang. Energy Dispersive Spectroscopy)

GO - Tlenek grafenu (z ang. Graphene Oxide)

HM - Materiał hybrydowy (z ang. Hybrid Material)

HMX - 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetracyklooktan

KMW - Kruszący Materiał Wybuchowy

MDM - Mechanizm ciekłodypersyjny (z ang. Melt Dispersion Mechanism)

MEMS - Mikroukład elektromechaniczny (z ang. MicroElectroMechanical System)

MIC - Metastabilny kompozyt międzycząsteczkowy (z ang. Metastable Interstitial Composites)

NC - Azotan(V) celulozy

NPED - Urządzenie wybuchowe nie zawierające inicjującego materiału wybuchowego (z ang. No Primary Explosive Device)

NSTEX - Nanostrukturalna mieszanina termitu i materiału wybuchowego (z ang. NanoStructured Thermite and Explosive)

NTO - 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on

PETN - Azotan(V) tetra-(2-hydroksymetylo)metanu

PVDF - Poli(1,1-difluoroetylen)

RDX - 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan

RS - Spiekanie reakcyjne (z ang. Reactive Sintering)

TMD - Maksymalna gęstość teoretyczna (z ang. Theoretical Maximum Density)

TNRO - 2,4,6-trinitrobenzeno-1,3-diolan ołowiu(II)

TNT - 2-metylo-1,3,5-trinitrobenzen

2. WSTĘP

2.1. CEL I ZAKRES PRACY

Przedmiotem pracy doktorskiej była weryfikacja możliwości zastosowania hybrydowych nanotermitów w roli materiału wysokoenergetycznego w zastosowaniach specjalnych, wraz z opracowaniem modelowego urządzenia inicjującego. Hybrydowym nanotermitem, analogicznie do HM (z ang. hybrid material) nazywamy mieszaninę związków silnie różniących się właściwościami, typowo nieorganicznych (nanotermitu) i organicznych (dodatku wysokoenergetycznego) [1]. W pierwszym etapie badań wykonano kwerendę bibliograficzną na podstawie, której wyselekcjonowano bazową kompozycję nanotermitową. Kolejnym etapem było opracowanie i weryfikacja szerokiej grupy parametrów docelowej kompozycji nanotermitowej i opartej na niej kompozycji NSTEX. W finalnym etapie, głównym celem realizacji pracy było opracowanie urządzenia inicjującego, wykorzystującego kompozycję hybrydową oraz weryfikacja parametrów pracy wytworzonego urządzenia.

Podstawą pracy jest postulat o możliwości opracowania kompozycji NSTEX cechującej się umiarkowaną wrażliwością na proste bodźce inicjujące oraz szerokim zakresem wrażliwości na promieniowanie laserowe, z czego wynika potencjał wytworzenia urządzenia inicjującego wyzwalanego promieniowaniem laserowym. Zarazem, postuluje się odmienny mechanizm reakcji palenia kompozycji wykorzystujących tytan, w stosunku do kompozycji zawierających jako paliwo aluminium.

Wybór tematyki podyktowany jest istniejącą potrzebą opracowywania nowoczesnych, bardziej przyjaznych środowisku rozwiązań, mających zastąpić systemy wykorzystujące m.in. związki metali ciężkich, zgodnie z politykami EU. Jednocześnie, nowe systemy powinny cechować się wyższymi parametrami użytkowymi.

Niniejsza praca stanowi podsumowanie wyników opublikowanych w cyklu publikacji naukowych, zgłoszeń patentowych oraz zgłoszeń wzorów użytkowych, których to wykaz stanowi rozdział 8 niniejszej pracy.

2.2. OBECNY STAN WIEDZY

Kompozycje pirotechniczne definiujemy jako co najmniej dwuskładnikowe mieszaniny zawierające w swym składzie paliwo oraz utleniacz, zdolne do samopodtrzymującej, egzoenergetycznej reakcji spalania [2]. Do tej grupy zalicza się kompozycje różniące się zarówno składem jak i zastosowaniem, jednak jedna z nich zasługuje na szczególną uwagę. Grupą tą są nanotermyty, określane również jako MIC (z ang. Metastable Interstitial Composites) oraz wywodzące się z nich kompozycje hybrydowe, określane najczęściej akronimem NSTEX (z ang. NanoStructured Thermites and Explosives) [3,4]. Same kompozycje nanotermitowe to nie mniej niż dwuskładnikowe mieszaniny paliw, takich jak Al,

Ti, Zn, Zr, B oraz utleniaczy (np. CuO, WO₃, MoO₃, I₂O₅, MnO₂) [5,6]. Istotną cechą pozwalającą na klasyfikację danej kompozycji jako nanotermitową, jest nanometryczny rozmiar ziaren co najmniej jednego ze składników wchodzących w skład kompozycji.

Porównując kompozycje o analogicznym składzie, różniące się jednak rozdrobnieniem stosowanych surowców, dana kompozycja nanotermitowa w odniesieniu do kompozycji mikrometrycznej będzie cechować się: wyższą wrażliwością na bodźce inicjujące (mechaniczne, cieplne czy prądowe), wyższym ciepłem reakcji czy wielokrotnie wyższą liniową prędkością palenia [7–9]. Nanotermity wykazują też odróżniające je od innych kompozycji cechy, takie jak: odwrotna zależność liniowej prędkości palenia od gęstości kompozycji, niezwykle niskie czasy inicjacji i propagacji procesu palenia, selektywna wrażliwość na bodźce inicjujące [10–12] czy unikalny mechanizm palenia – taki jak mechanizm ciekłodypersyjny - MDM (z ang. MDM – Melt Dispersion Mechanism) [13] czy mechanizm spiekania reakcyjnego - RS (z ang. RS – Reactive Sintering) [14].

W literaturze przedmiotu znany jest szereg dobrze scharakteryzowanych kompozycji nanotermitowych, takich jak Al/CuO, Al/WO₃, Al/MoO₃, Al/I₂O₅, Mg/CuO, Al/Fe₂O₃ czy Al/MnO₂ [15–19]. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż większość znanych prac skupia się na tzw. aluminotermitach, tj. nanotermitach wykorzystujących w roli paliwa glin. Znane są również prace autorów badających układy wielopaliwowe – Ti/Al/I₂O₅ [20], układy dotowane nanomateriałami węglowymi – Al/CuO/GO, układy dotowane polimerami – Al/CuO/NC [21], Mg/CuO/PVDF [22] czy zawierające mieszaninę utleniaczy jak Al/CuO/I₂O₅ [23]. Jednocześnie, istnieją tylko nieliczne prace dotyczące układów wykorzystujących jako główne paliwo nanoproszek tytanu [24–26], co wskazuje na istnienie luki badawczej.

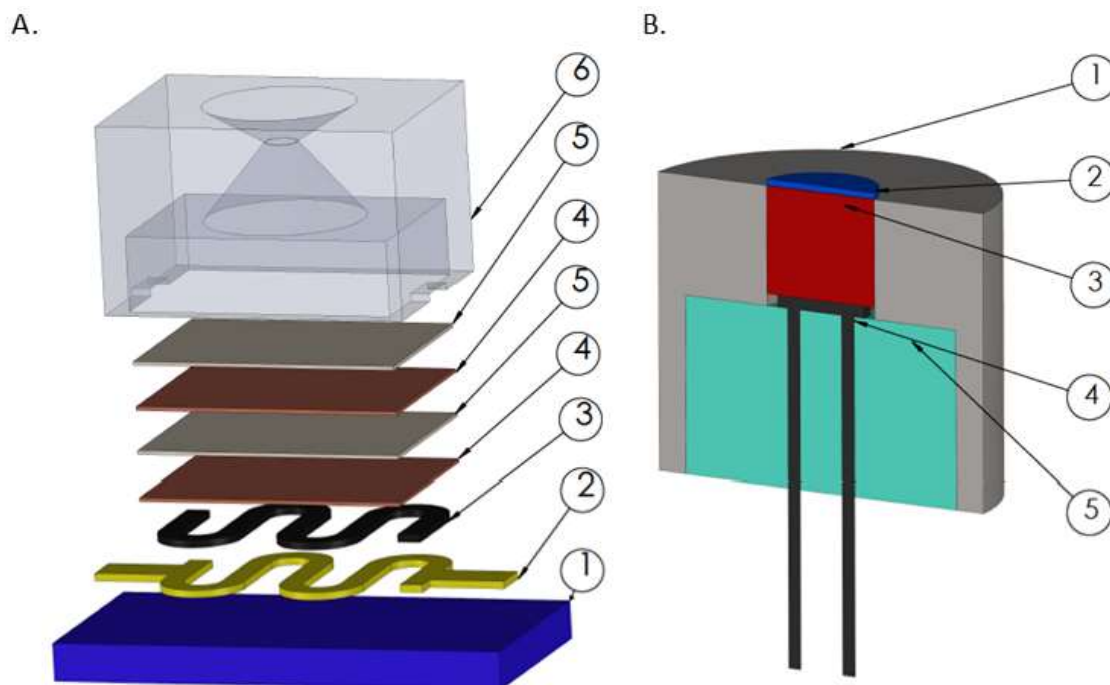
Wykorzystanie nanometrycznych surowców pozwala na stosowanie dedykowanych technik preparatyki kompozycji nanotermitowych. Mieszanie fizyczne z zastosowaniem standardowych technik i mieszalników analogicznie do preparatyki kompozycji mikrometrycznych, nie pozwala nie tylko na pełną homogenizację składników ale również na rozbicie aglomeratów nanometrycznych cząstek, a przez to na zapewnienie oczekiwanych parametrów wysokoenergetycznych [27]. Z tych powodów, w preparatyce kompozycji nanotermitowych wykorzystuje się takie techniki jak: mieszanie na mokro [28], depozycja poprzez elektrorozpylanie [29], elektroprzędzenie [30], depozycja elektroforetyczna [16] czy synteza zol-żel [31]. Stosuje się również takie techniki osadzania z fazy gazowej jak napylanie magnetronowe [32], gdzie oprócz niezwykle precyzyjnej możliwości regulacji morfologii uzyskanej kompozycji pozwala również ona na jednoczesne prowadzenie procesu elaboracji docelowego urządzenia wykorzystującego materiał wysokoenergetyczny [33]. Ograniczeniem tej techniki jest jednak jej niezwykle wysoka kosztowność i czasochłonność, konieczność stosowania surowców o wysokiej czystości, trudności w uzyskaniu równomiernej grubości warstwy na dużej powierzchni oraz skomplikowany proces produkcyjny [34,35].

Z kompozycji nanotermitowych wywodzą się wspomniane wcześniej kompozycje hybrydowe. Są to kompozycje nanotermitowe dotowane innym materiałem wysokoenergetycznym, typowo KMW (Kruszącym Materiałem Wybuchowym) [36]. Efektem tego, jest uzyskanie materiału wysokoenergetycznego o unikalnych właściwościach, które mogą być dostosowywane poprzez regulację stosunku masowego nanotermit/KMW [37]. Parametry te, zależnie od wspomnianego stosunku przesunięte są w stronę właściwości składnika, którego udział w mieszaninie jest większy, dzięki czemu możliwe jest zarówno uzyskanie kompozycji zdolnej do detonacji w wyniku niezwykle szybkiego procesu DDT (z ang. Deflagration to Detonation Transition) [37, 38], jak i kompozycji możliwej do zastosowania w systemach napędowych [30]. Typowo, kompozycje te osiągają prędkości propagacji frontu procesu wysokoenergetycznego w zakresie 500–3000 m/s [38], wyższe ciepła reakcji niż wyjściowe KMW - w pracy [39] dla układów TNT, TNT/Al oraz TNT/Al/CuO autorzy przedstawili odpowiednio ciepła reakcji równe odpowiednio 520; 925 i 1213 J/g. Wykazują one również złożoną wrażliwość na bodźce inicjujące [39] - tj. obniżoną wrażliwość na uderzenie i zwiększoną wrażliwość na tarcie względem wyjściowego KMW.

W literaturze przedmiotu dominują badania nad układami zdolnymi do detonacji w wyniku przejścia typu DDT. Układy takie jak Al/CuO/RDX, Al/CuO/CL-20 czy Al/CuO/TNT [37, 39] pozwalają na prognozowanie ich zastosowania w układach inicjujących oddziałujących bodźcem uderzeniowym – typowo w zapalnikach typu NPED (z ang. No Primary Explosives Devices) [38]. Znane są również prace, których autorzy wykorzystali nanotermity do dotowania prochów [40]. Szczególnie interesującym zagadnieniem jest katalityczny wpływ nanometrycznych pyłów, tak metali jak i tlenków metali na rozkład materiałów wysokoenergetycznych [41]. Należy jednak zwrócić uwagę na ograniczoną wiedzę oraz istnienie luki badawczej na temat układów hybrydowych powstałych na bazie nanotermitów dotowanych niewielką ilością KMW – tj. wartościami niższymi niż 15 %mas.

Znane są konstrukcje zapalników czy zapłonników opartych na elementach MEMS (z ang. MicroElectroMechanical System) [42], mikroinicjatorów [43], inicjatorów wyzwalanych promieniowaniem laserowym [44], układów do zgrzewania i spawania [45] czy układów biobójczych [46]. Ideowe schematy przykładowych urządzeń wykorzystujących nanotermity przedstawiono poniżej (Rys. 1). Na wyjątkową uwagę zasługuje wykorzystanie omawianych materiałów wysokoenergetycznych w roli zapłonników. Zapłonniki, jako urządzenia oddziałujące bodźcem zapalającym wykorzystywane są do inicjowania, m.in. paliw raketowych (tak hetero jak i homogenicznych), kompozycji pirotechnicznych czy prochów [47]. Konstrukcje te muszą wykazywać szereg parametrów, które powinny być utrzymane w restrykcyjnych granicach, tak aby umożliwić niezawodny zapłon ładunku wtórnego w zadanym czasie. Parametry te obejmują, m.in. czas zadziałania samego urządzenia, czas zapłonu ładunku wtórnego i parametry ciśnieniowe. Dla

danej konstrukcji należy również uwzględnić mechanizm jej wyzwolenia, bezpieczeństwo stosowania, pewność zadziałania, zakres temperatur pracy czy czas utrzymania stabilnych parametrów [42].



Rysunek 1: (A) Ideowy schemat mikrosilnika opartego na nanotermicie o strukturze naprzemiennych warstw, gdzie: (1) Podłoże krzemowe, (2) Element przewodzący, (3) Element grzejny, (4) Warstwa utleniacza, (5) Warstwa paliwa, (6) Zamknięcie wraz z dyszą.

(B) Ideowy schemat zapłonika pirotechnicznego, gdzie: (1) Korpus urządzenia, (2) Zamknięcie, (3) Kompozycja pirotechniczna (np. nanotermit), (4) Element zapłonowy wraz z wyprowadzeniem, (5) Zatyczka.

Zapłonniki wykorzystywane są również w szeroko pojętych zastosowaniach specjalnych. Jedną z aplikacji zapłonników wymagającą stosowania urządzeń o ponadprzeciętnie wysokich parametrach, jest inicjowanie silników korekcyjnych pocisków raketowych [48]. Typowo taki system sterowania złożony jest z kilku zespołów niewielkich korekcyjnych silników raketowych umieszczonych poprzecznie do osi pocisku na całym jego obwodzie. W systemie tym, sterowanie pociskiem możliwe jest dzięki wyzwalananiu konkretnych silników korekcyjnych w odpowiednich sekwencjach zależnie od wymaganej korekty, dzięki czemu w wyniku ich zadziałania generowana przez nie siła ciągu wpływa na tor lotu pocisku [49]. Rozwiązanie to mimo wielu zalet, szczególnie prowadzenia do niemal punktowej dokładności pocisków, implikuje jednak konieczność stosowania zapłonników o jak najniższych czasach zadziałania, wysokiej powtarzalności czasu zadziałania i parametrów inicjujących, możliwie niewielkich rozmiarach, wysokim bezpie-

czeństwie stosowania oraz odporności zarówno w szerokim zakresie temperatur jak i na przeciążenia związane z ruchem pocisku.

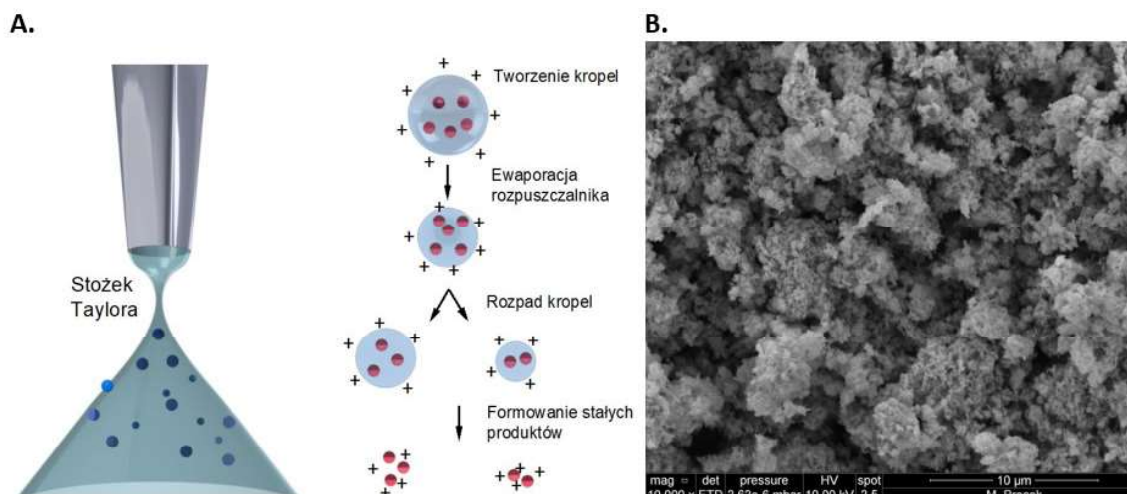
Wspomniane wyżej zagadnienia zostały szerzej opisane w pracy przeglądowej [T1], oraz pracach eksperymentalnych [E1], [E2], [E3], [E4] oraz [E5].

3. METODOLOGIA

Wybór metody preparatyki i metod badawczych wynika zarówno ze zrealizowanego przeglądu literaturowego, dostępnej aparatury jak i potencjalnego znaczenia naukowego uzyskanych wyników. Implikacją podjętej tematyki badawczej była konieczność samodzielnego projektowania aparatury badawczej.

3.1. PREPARATYKA KOMPOZYCJI

Na podstawie informacji prezentowanych w pracy przeglądowej [T1] jako metodę preparatyki kompozycji w ramach realizacji doktoratu, wybrano proces mieszania mokrego wspomaganego ultradźwiękami, wraz z następczą depozycją poprzez elektrorozpylanie. W tym procesie, oddziaływanie pola elektrycznego konkurującego z siłami napięcia powierzchniowego prowadzi do naładowania cząstek cieczy, co wymusza deformację menisku [50]. W efekcie, menisk deformuje się do postaci stożka zakończonym strumieniem, z którego wierzchołka rozpylana jest ciecz [51].



Rysunek 2: A. Ideowy schemat procesu elektrorozpylania.

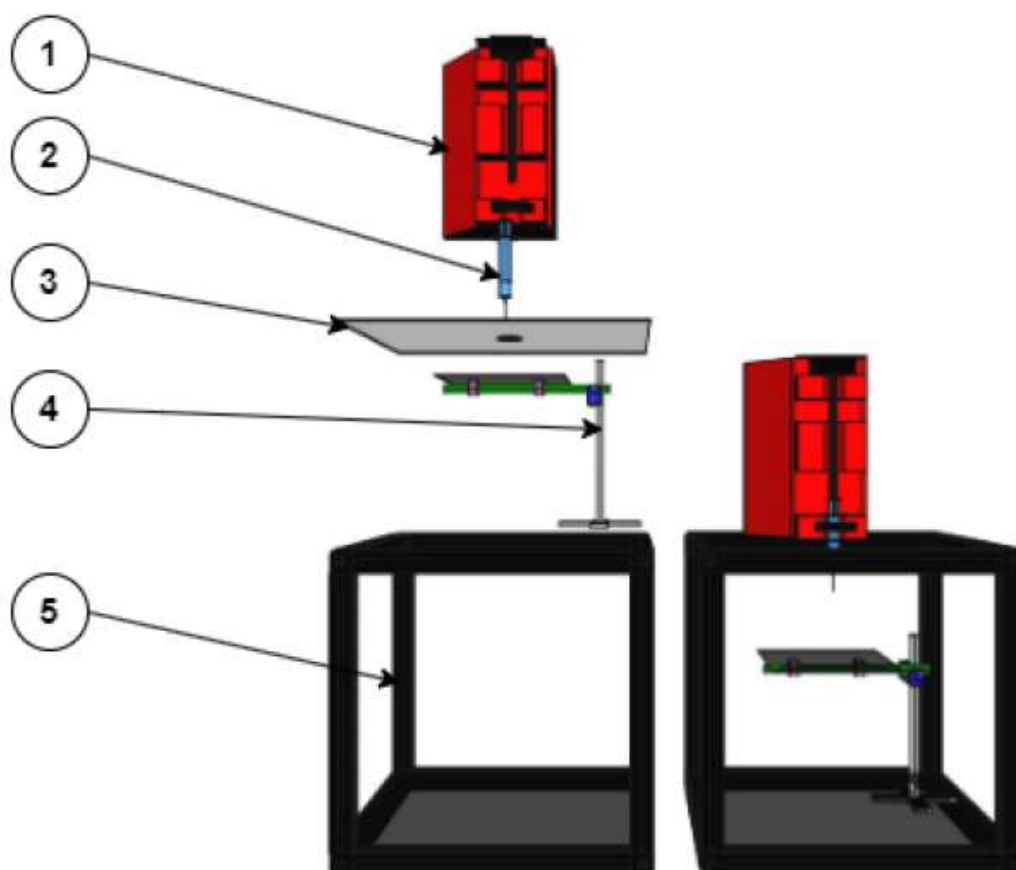
B. Obraz SEM kompozycji 3NTO uzyskanej techniką elektrorozpylania. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E4].

Dla optymalnych warunków procesu, omawiany stożek tworzy tzw. stożek Taylora [52]. W trakcie lotu rozpylanych kropli dochodzi do ciągłego odparowywania rozpusz-

czalnika, a przez to spadku średnicy kropli. W konsekwencji, prowadzi to do wzrostu gęstości ładunku powierzchniowego aż do osiągnięcia tzw. granicy Rayleigha - tj. punktu po przekroczeniu którego dochodzi do rozpadu kropeł na mniejsze w wyniku oddziaływań elektrostatycznych [53]. Ideowy schemat procesu oraz obraz SEM otrzymanej tą techniką kompozycji przedstawiono powyżej (Rys. 2).

Poprzez regulację parametrów procesu takich jak: gradient napięć, natężenie przepływu, dystans między dyszą a kolektorem, średnica dyszy czy obładowanie zawiesziny cząstkami stałymi możliwa jest precyzyjna regulacja morfologii i rozmiaru uzyskanych cząstek.

Na podstawie wstępnych testów przyjęto stałą procedurę preparatyki kompozycji, którą wykonywano przez cały okres realizacji doktoratu z wyjątkiem badań mających na celu szersze zbadanie wpływu zaburzeń parametrów procesowych na parametry kompozycji typu NSTEX. Dodatkowo, w trakcie realizacji doktoratu zaprojektowano i wdrożono do stosowania dwa układy do prowadzenia procesu depozycji poprzez elektrorozpylanie (Rys. 3).



Rysunek 3: Ideowy schemat układu do depozycji poprzez elektrorozpylanie, gdzie (1) Pompa strzykawkowa, (2) Strzywaka z dyszą, (3) Zamknięcie, (4) Płyta osadowa z stelażem, (5) Korpus.

Surowce po odważeniu i suszeniu przenoszono do szklanych butelek o pojemności 10 cm³. W następnym kroku do pojemników dodawano ciecz roboczą (propan-2-ol) w ilości pozwalającej na zapewnienie stałego obładowania zawiesiny ciałem stałym, równego 125 mg/cm³. Wybór cieczy roboczej był podyktowany jej niską ceną, wysoką dostępnością oraz nietoksycznością. W kolejnym kroku, zawiesinę mieszano z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego przez 30 minut, zachowując prędkość obrotową równą 550 obr/min. Kolejne 30 minut zawiesina była mieszana ultradźwiękowo (Sonikator UH50, cykl praca/przerwa równy 0,7/0,3 s) w celu rozbicia aglomeratów nanometrycznych cząstek. Po zakończonym procesie sonikacji, zawiesiny były mieszane kolejne 48 h z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego dla analogicznych jak poprzednio warunków. Następnie, kolejne partie zawiesin o objętości 1 cm³ były pobierane do strzykawek i łączone ze stalowymi dyszami. Dysze, po instalacji strzykawek w pompach strzykawkowych były łączone z jednym z biegunów zasilaczy wysokonapięciowych, gdzie drugi biegun łączony jest z płytą osadową. Po ustaleniu gradientu napięć, uruchamiano pompę strzykawkową i prowadzono proces do momentu wyczerpania zawiesiny. Uzyskane kompozycje usuwano z płyt osadowych z wykorzystaniem szpatułki i kierowano do suszenia. Procesy rozpylania prowadzono dla parametrów przedstawionych w poniższej tabeli (Tab. 1).

Tabela 1: Parametry procesu depozycji poprzez elektrorozpylanie.

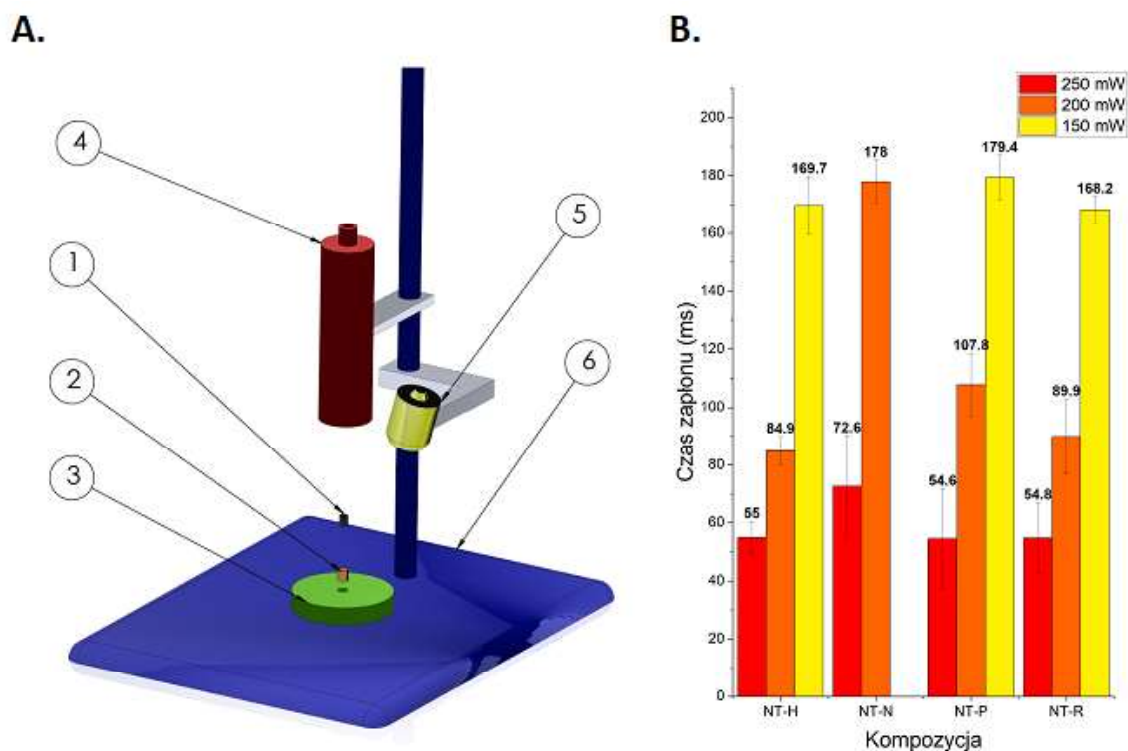
Parametr	Jednostka	Wartość
Natężenie przepływu	cm ³ /godz.	3
Gradient napięć	kV	19
Dystans pomiędzy dyszą a płytą osadową	cm	10
Obładowanie zawiesiny	mg/cm ³	125
Średnica dyszy	mm	0,51

3.2. BADANIA BEZPIECZEŃSTWA

Ze względu na wysokoenergetyczny charakter badanych kompozycji, kluczowym etapem prac badawczych była realizacja badań bezpieczeństwa. Badanie wrażliwości na tarcie prowadzono zgodnie z normą PL-EN 13631-3:2006, badanie wrażliwości na uderzenie prowadzono zgodnie z normą PL-EN 13631-4:2004.

Oprócz podstawowych badań wrażliwości na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie), opracowano układ do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe. Rozwiązania opracowane w ramach tworzenia tego układu miały wartość wdrożeniową, stając się podstawą zgłoszeń patentowych [P1], [P2], [P3] oraz wniosków o przyznanie wzoru użytkowego [W1], [W2] oraz [W3]. Powodem dla którego zdecydowano się na zaprojektowanie

towanie we własnym zakresie układu pomiarowego do badania wrażliwości materiałów wysokoenergetycznych na promieniowanie jest brak regulacji normatywnych tego typu badań oraz wady znanych konstrukcji. Zagadnienie to, zostało poruszone w wymienionych wyżej zgłoszeniach patentowych. Ideowy schemat układu pomiarowego przedstawiono poniżej (Rys. 4).



Rysunek 4: A. Ideowy schemat układu do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe, gdzie: (1) Badana próbka; (2) Łuska miedziana; (3) Pierścień pozycjonujący; (4) Kolimator; (5) Fotodetektor; (6) Stelaż.

B. Przykładowe wyniki badania wrażliwości na promieniowanie laserowe. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E5].

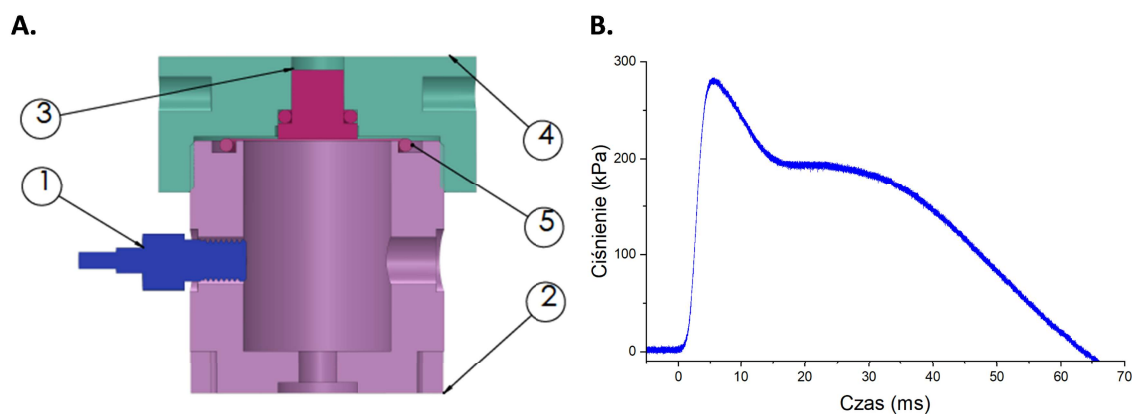
Idea pomiaru polega na umiejscowieniu znanej masy badanego materiału (1), wewnątrz łuski miedzianej (2), która jest dalej pozycjonowana z wykorzystaniem pierścienia pozycjonującego (3). W kolejnym kroku, promieniowanie kierowane jest poprzez światłowód kwarcowy z generatora promieniowania do kolimatora (4) i dalej oddziałuje na próbkę (1). Proces zapłonu jest rejestrowany przez fotodetektor (5) połączony z oscyloskopem cyfrowym. Generator promieniowania również jest połączony z oscyloskopem cyfrowym, dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie czasu zapłonu jako różnicy pomiędzy czasem zadziałania fotodetektora a czasem wyzwolenia generatora. Omawiany układ wyposażony jest w fotodetektory pracujące w zakresie UV-VIS (300-850 nm), jak i IR (900-1700 nm), które są sprzężone z oscyloskopem cyfrowym Rigol MS05104. Badania

prowadzono dla maksymalnej mocy lasera równej 300 mW, ze względu na ograniczoną moc generatora i sprawność układu optycznego.

3.3. BADANIA PARAMETRÓW WYSOKOENERGETYCZNYCH

3.3.1 Bomba manometryczna

Ideowy schemat zaprojektowanej w ramach realizacji doktoratu i wykorzystywanej bomby manometrycznej przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 5).



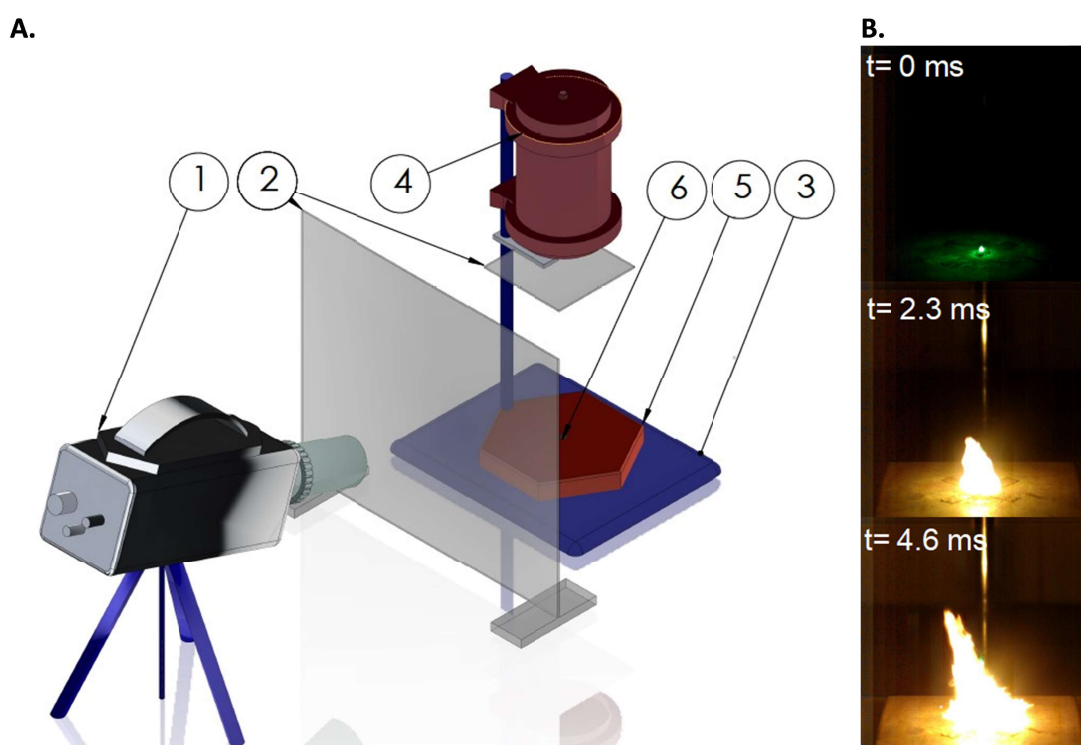
Rysunek 5: (A) Ideowy schemat bomby manometrycznej, gdzie: (1) Czujnik ciśnienia; (2) Korpus bomby; (3) Okno wykonane z PMMA wraz z uszczelką (4) Zamknięcie bomby; (5) Uszczelka.

(B) Przykładowy przebieg ciśnienia zarejestrowany w badaniach kompozycji 3NTO. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E4].

Idea pomiaru polega na umiejscowieniu znanej masy badanego materiału wewnątrz korpusu (2), zaopatrzonego w czujnik ciśnienia (1) (PCB Piezotronics 102B), połączony z kondycjonerem sygnału (PCB Piezotronics 480E09) i oscyloskopem cyfrowym (Tektronix TBS2401B). W kolejnym kroku, bomba manometryczna zamykana jest z wykorzystaniem zamknięcia (3), w którym centrycznie umiejscowione jest okno wykonane z PMMA (4). W kolejnym kroku, z wykorzystaniem generatora promieniowania, światłowodu kwarcowego oraz kolimatora badany materiał jest inicjowany promieniowaniem laserowym. Na podstawie zarejestrowanego oscylogramu, po odpowiednich obliczeniach możliwe jest wyznaczenie: czasu palenia, nadciśnienia maksymalnego, szybkości narastania ciśnienia oraz impulsu ciśnienia.

3.3.2 Test spalania na otwartym powietrzu

Na podstawie studium literaturowego [T1], zdecydowano się na realizację testu spalania na otwartym powietrzu, mającego na celu rejestrację procesu zapłonu i palenia badanych kompozycji na otwartej przestrzeni z wykorzystaniem kamery szybkoeklatkowej, jak przedstawiono schematycznie na rysunku poniżej (Rys. 6).



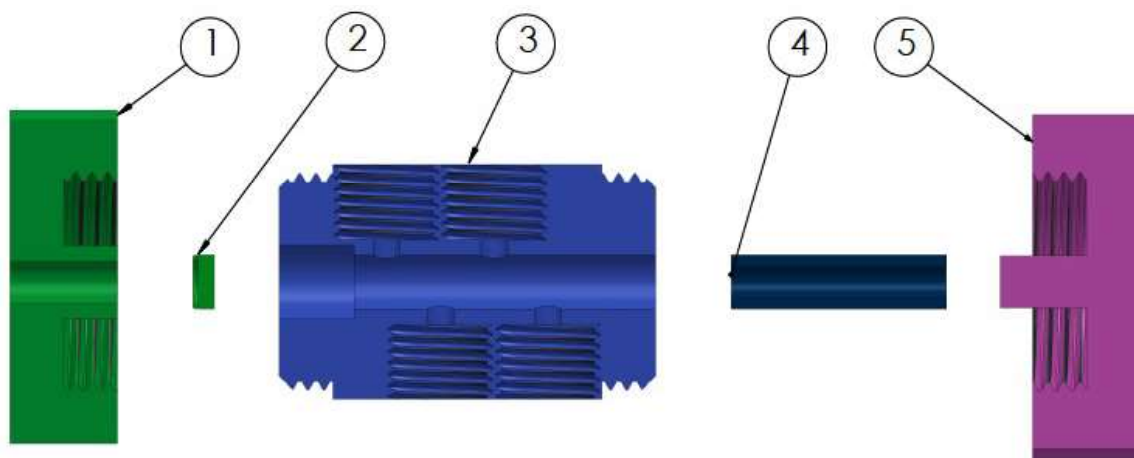
Rysunek 6: (A) Ideowy schemat układu wykorzystywanego do testu spalania na otwartym powietrzu, gdzie: (1) Kamera szybkoeklatkowa; (2) Osłona (3) Statyw; (4) Kolimator; (5) Płyta ceramiczna; (6) Badany materiał. (B) Przykładowe obrazy zarejestrowane w badaniach kompozycji C3-3NC. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E2].

Realizacja testu polega na umiejscowieniu naważki badanego materiału (5), na płycie ceramicznej (6) i jego zainicjowaniu z wykorzystaniem promieniowania laserowego, wraz z rejestracją procesu przez kamerę szybkoeklatkową (1). W badaniach wykorzystywano kamerę Phantom 9.1, umiejscowioną 500 mm od badanej próbki, dla szybkości nagrywania w zakresie 1250 - 6400 klatek/s.

3.3.3 Badanie prędkości spalania

Jako że jedną z kluczowych charakterystyk materiałów wysokoenergetycznych jest prędkość propagacji frontu przemiany wysokoenergetycznej, w ramach realizowanych prac badawczych wykonywano badania prędkości palenia. Początkowo w badaniach wy-

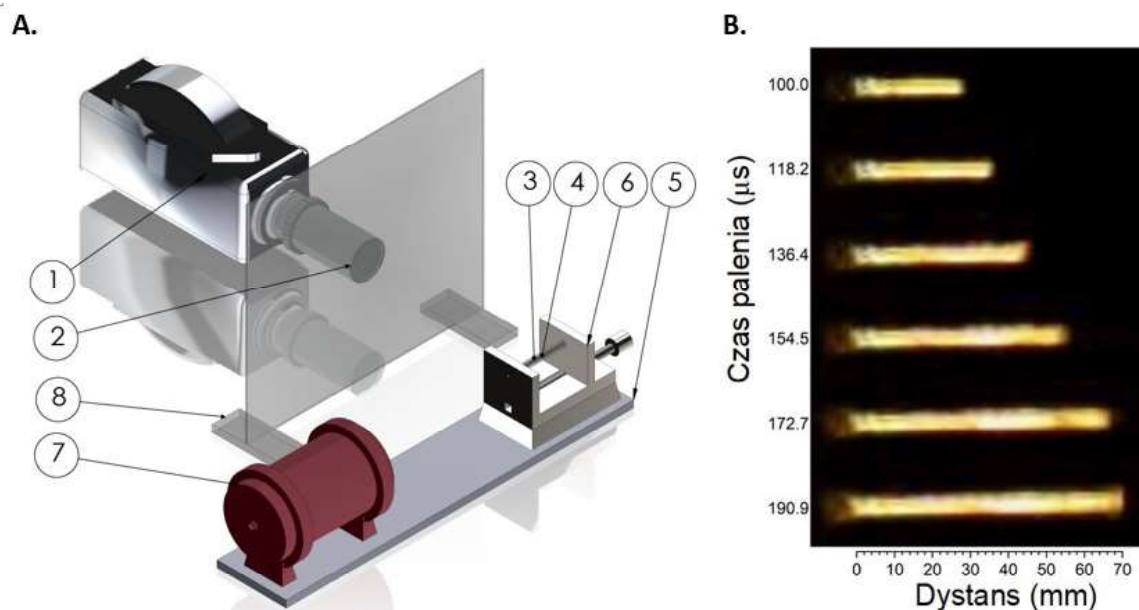
korzystywano samodzielnie zaprojektowany układ przedstawiony na poniższym rysunku (Rys. 7).



Rysunek 7: Ideowy schemat układu wykorzystywanego do badania prędkości palenia, gdzie: (1) Zamknięcie górne; (2) Przegroda z PMMA; (3) Korpus; (4) Badany ładunek; (5) Zamknięcie dolne.

W omawianym układzie po połączeniu podstawy dolnej (5) z korpusem (3), umieszczano otoczkę badanego ładunku (4) o średnicy 3x1 mm i długości 20 mm wewnątrz korpusu stalowego i elaborowano badanym materiałem. W kolejnym kroku wewnątrz korpusu zamykano przegrodą z PMMA, o wymiarze dobranym w sposób pozwalający na domknięcie układu przez zamknięcie górne (1). Następnie łączono gniazda korpusu (3) ze światłowodami kwarcowymi połączonymi z fotodetektorami (Thorlabs DET025AFC), sprzężonymi z oscyloskopem cyfrowym (Tektronix TBS2401B). Wyzwolenie układu następowało poprzez inicjowanie zapłonu termitu z wykorzystaniem promieniowania laserowego od strony przegrody (2). Propagujący się w osi badanego ładunku front palenia powodował reakcję kolejnych fotodetektorów, dzięki czemu na podstawie różnicy w czasie ich reakcji możliwe było określenie prędkości palenia.

W kolejnych badaniach opisany powyżej układ został zastąpiony przez układ przedstawiony ideowo na rysunku poniżej (Rys. 8).

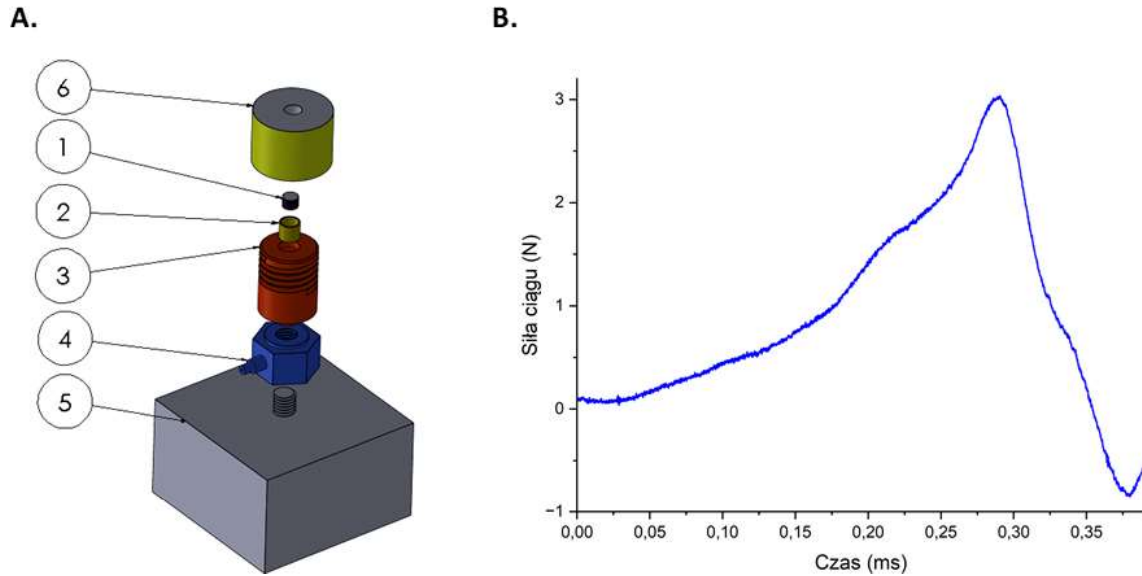


Rysunek 8: (A) Ideowy schemat układu wykorzystywanego do badania prędkości palenia, gdzie: (1) Kamera szybkoklatkowa; (2) Obiektyw (3) Korpus ładunku; (4) Badany materiał; (5) Podstawa; (6) Zacisk próbki; (7) Kolimator; (8) Osłona. (B) Przykładowe klatki zarejestrowane w badaniu prędkości palenia kompozycji 3NTO. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E4].

W układzie tym zwiększono wymiar badanych ładunków do średnicy 4x2 mm i długości 70 mm. Zwiększenie średnicy ładunków było podyktowane wstępnymi założeniami dotyczącymi geometrii opracowywanego zapłonika. Zwiększenie długości wynikało z konieczności zwiększenia liczby punktów pomiarowych dla każdego testu. Stosując analogiczny system inicjowania, proces palenia badanych ładunków rejestrowano z wykorzystaniem kamery szybkoklatkowej Phantom 9.1. z szybkością 110 000 klatek/s. Pozwoliło to na zwiększenie liczby punktów pomiarowych z 4 do 10-30, zależnie od prędkości palenia badanej kompozycji. Prędkość palenia była wyznaczana na podstawie analizy poklatkowej, z wykorzystaniem oprogramowania producenta kamery szybkoklatkowej.

3.3.4 Badanie siły ciągu i impulsu właściwego

Na podstawie przeglądu literaturowego zaobserwowano popularne wykorzystanie nanotermitów i kompozycji typu NSTEX w roli materiału pędnego [7, 28]. Pomiar siły ciągu oraz impulsu właściwego pozwala na ocenę zdolności napędowych badanych kompozycji oraz konstrukcji.



Rysunek 9: A. Schemat układu do badania siły ciągu, gdzie: (1) Badana kompozycja; (2) Łuska miedziana; (3) Konektor; (4) Czujnik siły; (5) Podstawa; (6) Zamknięcie z dyszą.
 (B) Przykładowy wynik pomiaru siły ciągu kompozycji C4. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E2].

Zaprojektowany układ przedstawiono ideowo na powyższym rysunku (Rys. 9). Próbkę badanej kompozycji (1), przenoszono do łuski miedzianej (2) którą montowano w gnieździe konektora (3), łączonego z czujnikiem siły (4) zespolonym z płytą podstawową (5). W kolejnym kroku konektor (3), łączono z dyszą (6) o konstrukcji pozwalającej na zapewnienie ustalonej geometrii oraz uszczelnienie połączenia. Układ inicjowano z wykorzystaniem generatora promieniowania laserowego. Układ pomiarowy obejmował czujnik siły (PCB Piezotronics 208C02), kondycjoner sygnału (PCB Piezotronics 480E09) oraz oscyloskop cyfrowy (Tektronix TBS2401B). Na podstawie zarejestrowanych danych wyliczano: maksymalną siłę ciągu, czas palenia oraz impuls właściwy zgodnie z równaniem 1.

$$I_w = \frac{F \Delta t}{g \Delta m} \quad (1)$$

Gdzie:

I_w - Impuls właściwy s;

F - Siła ciągu N;

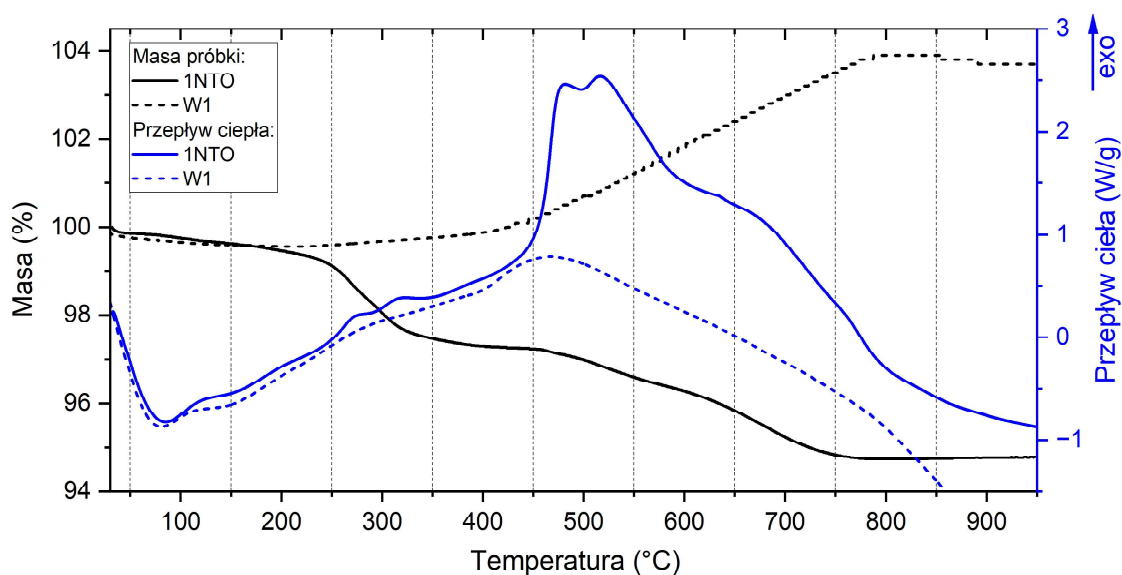
Δt - Czas palenia s;

g - Stała przyspieszenia grawitacyjnego = 9.81 m/s²;

Δm - Różnica między masą kompozycji a masą pozostałości w łusce kg.

3.3.5 DSC/TG

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) pozwala na badanie efektów termicznych towarzyszących ogrzewaniu lub chłodzeniu próbki oraz efektów zachodzących w trakcie przechowywania próbki w warunkach izotermicznych. Jest to jedna z metod kalorymetrycznych, tj. pozwalających na bezpośredni pomiar ciepła generowanego w trakcie reakcji chemicznych i procesów fizycznych. Uzyskana w wyniku badania krzywa, przedstawia zależność przepływu ciepła między próbką a otoczeniem w funkcji temperatury lub czasu. Technika pozwala na identyfikację, m.in. temperatury zapłonu, ciepła reakcji, przemian fazowych czy stabilności kompozycji. Technika ta często jest sprzężona z termogravimetrią (TG), tj. techniką pozwalającą na rejestrację zmiany masy próbki.



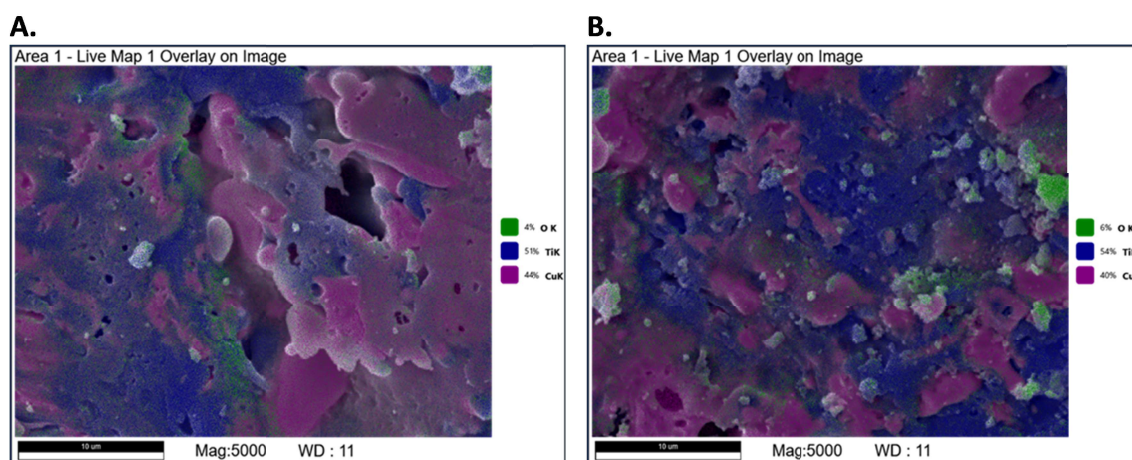
Rysunek 10: Krzywe DSC/TG dla kompozycji 1NTO i W1. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E1] oraz [E4].

W ramach badań realizowanych w trakcie doktoratu technikę wykorzystano do badania podstawowych właściwości termochemicznych preparowanych kompozycji, takich jak: identyfikacja kolejnych etapów reakcji, zbadanie ciepła reakcji spalania, określenie temperatury zapłonu, wyznaczenie energii aktywacji. Ograniczeniem w realizacji pomiarów była wysoka reaktywność nanometrycznego tytanu, który w przypadku badania układów o niższej reaktywności ulegał reakcji utleniania z tlenem dostającym się do komory aparatu w wyniku oddziaływań prądów wstecznych (Rys. 10). W badaniach wykorzystywano aparat TA Instruments SDT Q600, dla szybkości nagrzewania w zakresie 5-20 K/min, w atmosferze argonu 5.0 dla przepływu 200 cm³ i masy próbki w zakresie 1-10 mg. Badania realizowano we współpracy z Politechniką Warszawską.

3.4. BADANIA STRUKTURALNE

3.4.1 SEM-EDS

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest techniką służącą do obrazowania powierzchni. Idea techniki polega na skanowaniu powierzchni próbki z wykorzystaniem nanometrycznej wiązki elektronów uformowanej przez układ elektrooptyczny, i rejestracji efektów związanych z ich oddziaływaniem z badaną powierzchnią. Często aparaty SEM zaopatrzone są w przystawkę EDS (z ang. Energy Dispersive Spectroscopy), tj. detektor pozwalający na analizę jakościową i ilościową, a także na analizę rozmieszczenia pierwiastków na analizowanej powierzchni (Rys. 11).



Rysunek 11: Przykładowe mapy EDS dla produktów spalania kompozycji C2 i C4. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E3].

Technikę wykorzystywano w celu analizy morfologii zarówno otrzymanych kompozycji, jak i w badaniach produktów spalania. Badania prowadzono z wykorzystaniem aparatu FEI Inspect S50, sprzężonego z detektorem EDS Octane Elect Plus i analizatorem EDAX Z2-i7, dla dystansu roboczego równego 10 mm, gradientu napięć od 5 kV do 15 kV, intensywności prądu $95 \mu\text{A}$ oraz rozmiaru wiązki w zakresie od 3 nm do 5 nm.

3.4.2 XRD

Dyfraktometria rentgenowska (XRD) jest techniką pozwalającą na jakościową identyfikację składu fazowego danego materiału. Idea techniki opiera się na pomiarze kąta ugięcia monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego oddziałującego z badaną próbką. Wykorzystując obrót próbki zapewnia się zmienny kąt padania promieniowania na jej powierzchnię co umożliwia rejestrację zmian w obrazie dyfrakcyjnym.

W ramach prowadzonych prac, technikę wykorzystywano do weryfikacji jakości stosowanych surowców oraz analizy składu chemicznego produktów spalania, co było jednym z działań mających na celu określenie mechanizmu reakcji. Badania realizowane były w współpracy z Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych.

Badania wykonywane były z wykorzystaniem aparatu Rigaku D/teX Ultra 250 wyposażonego w lampę $\text{CuK}\alpha$ dla następujących parametrów pomiaru: zakres kątów wektora rozpraszania 2θ : $3\text{-}80^\circ$, natężenie prądu lampy: $15\text{-}40\text{ mA}$, napięcie zasilające: 15 kV , krok pomiarowy w skali 2θ : $0,01^\circ$, czas zliczania impulsów: $1,67\text{ s}$, szczelina IHS (Incident Horizontal Slit): 5 mm , szczelina Sollera: $2,5^\circ$, szczelina DS (Divergence Slit) = $1,25^\circ$.

3.4.3 Spektrometria Ramana

Ideą techniki jest wykorzystanie zjawiska nieelastycznego rozpraszania fotonów (tzw. rozproszenia Ramana), w celu weryfikacji struktury badanego związku. Poprzez oddziaływanie monochromatycznego promieniowania z badaną próbką oraz wykorzystanie odpowiednich detektorów możliwa jest rejestracja promieniowania stokesowskiego i antystokesowskiego.

Technikę wykorzystywano w celu analizy składu chemicznego produktów spalania badanych kompozycji. Badania były realizowane z wykorzystaniem mikroskopu Ramana Renishaw InVia Raman, sprzężonego z mikroskopem konfokalnym DM 2500 Leica, detektorem RenCAM CCD oraz laserem diodowym o długości fali równej 532 nm . Badania wykonywano dla mocy lasera mniejszej niż 1 mW , w zakresie pomiarowym $100\text{ - }1400\text{ cm}^{-1}$, z zachowaniem 10 s czasu integracji i uśrednianiu 5 pomiarów.

4. PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przedmiotem niniejszej pracy była weryfikacja możliwości zastosowania hybrydowych nanotermitów jako składowych środków inicjujących. Cel ten zrealizowano poprzez zbadanie serii kompozycji nanotermitowych i hybrydowych oraz opracowanie modelowego urządzenia inicjującego.

4.1. NANOTERMIT Ti/WO_3

Na podstawie studium literaturowego [T1] jako wstępną kompozycję nanotermitową wybrano kompozycję składającą się z tytanu oraz tlenku wolframu(VI). Kompozycje preparowano techniką mokrą z następczą depozycją poprzez elektrorozpylanie, dla 5 składów różniących się stosunkiem paliwo/utleniacz. Jednocześnie, na tym etapie zeweryfikowano poprawność doboru tej techniki, rozpuszczalnika oraz parametrów procesu. Uzyskane kompozycje badano pod kątem parametrów bezpieczeństwa (wrażliwość

na tarcie, uderzenie oraz promieniowanie laserowe), właściwości wysokoenergetycznych (badania w bombie manometrycznej, badania kalorymetryczne, test spalania na otwartym powietrzu) oraz strukturalnym (badania techniką XRD, SEM-EDS oraz spektrometrii Ramana). Wyniki prac, opisane w pracy [E1] wykazały następujące właściwości otrzymanych kompozycji: niską wrażliwość na bodźce mechaniczne, możliwą do regulacji poprzez stosunek paliwa do utleniacza wrażliwość na promieniowanie laserowe, silną zależność parametrów ciśnieniowych od stosunku równowagowego, wysokie rzeczywiste ciepło reakcji w odniesieniu do wartości teoretycznej oraz długi czas palenia na otwartej przestrzeni (Tab. 2). Zrealizowane testy wskazują na mechanizm reakcji kompozycji zbliżony do mechanizmu typu RS, niską gazowość kompozycji oraz wysoką temperaturę reakcji.

Tabela 2: Wyniki badań kompozycji Ti/WO₃.

Oznaczenie ¹	WT N	W J	Q J/g	T _z ms	T _p ms
W1	>360	>50	1256±74	46±9	128±6
W2	>360	>50	1367±58	37±2	158±2
W3	288	>50	1560±120	33±23	140±16
W4	216	>50	1774±20	46±14	177±9
W5	72	>50	1688±52	47±15	124±2

¹ Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E1]

WT - wrażliwość na tarcie

WU - wrażliwość na uderzenie

Q - ciepło reakcji

T_z - czas zapłonu dla mocy lasera o długości 520 nm równej 700 mW

T_p - czas trwania głównej fazy palenia w teście spalania na otwartym powietrzu

W trakcie przygotowań do realizacji opisanych prac, zaprojektowano i wykonano układ do badania wrażliwości na promieniowanie laserowe opisany we wnioskach patentowych [P1], [P2], [P3] oraz wnioskach o przyznanie wzoru użytkowego [W1], [W2], [W3]. Zaprojektowano na tym etapie bombę manometryczną wykorzystywaną również w kolejnych badaniach. Parametry kompozycji Ti/WO₃ pozwalają na jej zastosowanie w systemach mających na celu spawanie lub zgrzewanie wybuchowe, termicznych aktywatorów baterii lub bezgazowych urządzeniach dla przemysłu lotniczego i kosmicznego. Ze względu jednak na długi czas palenia kompozycji, zdecydowano o rezygnacji z dalszego rozwoju tej kompozycji i zmianie stosowanego utleniacza.

4.2. NANOTERMIT TI/CUO

W miejsce WO₃, zdecydowano się na zastosowanie CuO. Wybór ten był podyktowany wysoką dostępnością, niską temperaturą rozkładu oraz wysoką reaktywnością

w układach nanotermitowych [11]. Wykorzystując wcześniej opisaną technikę preparatyki, tj. z wykorzystaniem techniki elektrorozpylania przygotowano serię 5 kompozycji różniących się stosunkiem równowagowym. Dodatkowo, przygotowano 3 kompozycje zawierające dodatek NC celem weryfikacji wpływu tego dodatku na morfologię oraz parametry otrzymanych kompozycji. Kompozycje badano z wykorzystaniem technik weryfikujących bezpieczeństwo (wrażliwość na tarcie, uderzenie oraz promieniowanie), właściwości wysokoenergetyczne (badanie prędkości palenia, siły ciągu, DSC/TG oraz spalanie na otwartym powietrzu) oraz strukturalne (SEM-EDS, XRD). Wyniki prac, opisane w publikacji [E2] wykazały szeroki zakres wrażliwości na bodźce mechaniczne (0,5-324 N, 7,5-50 J), sterowalną w szerokim zakresie wrażliwość na promieniowanie laserowe (czasy zapłonu w zakresie 30-450 ms), niską temperaturę zapłonu (zapoczątkowanie głównej reakcji spalania w zakresie 440-445 °C), wysoką prędkość propagacji procesu palenia (do 594 m/s) oraz niezwykle wysokie parametry napędowe (impuls właściwy sięgający 18 s). Na etapie realizacji tych badań opracowano układ do badania prędkości palenia oraz układ do badania siły ciągu.

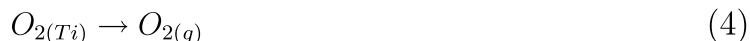
Wymienione kompozycje wykazują wieloetapowy proces palenia, zbliżony do mechanizmu reakcyjnego spiekania, wyróżniający się jednak istotnie kierunkiem transportu masy. Wykazano dyfuzję utleniacza i tlenu pochodzącego z jego rozkładu w głąb rdzenia paliwa oraz limitowanie procesu palenia w wyniku procesu uszczelniania/rozszerzania rdzenia paliwa przez pośrednie produkty palenia. W pracy wykazano również silny wpływ dodatku NC zarówno na parametry wysokoenergetyczne, morfologię jak i mechanizm palenia.

Jako że w ramach pracy [E2] uzyskano wstępne dane dotyczące mechanizmu palenia, zdecydowano się na kontynuację badań w celu pełnej weryfikacji mechanizmu palenia. W pracy [E3] grupę nanotermitów Ti/CuO otrzymaną techniką mieszania mokrego wraz z następczą depozycją poprzez elektrorozpylanie, wygrzewano w atmosferze obojętnej do temperatur wybranych na podstawie testów DSC/TG (350, 550 oraz 750 °C) - w celu zbadania składu kompozycji po kolejnych etapach reakcji spalania. Uzyskane próbki badano techniką XRD, spektrometrii Ramana oraz SEM-EDS. Dodatkowo zrealizowane zostały rozszerzone badania techniką DSC/TG, mające na celu oszacowanie energii aktywacji kolejnych etapów reakcji spalania oraz zbadanie wpływu rampy temperaturowej na proces palenia.

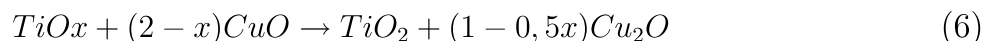
W wyniku prac potwierdzono założenia dotyczące mechanizmu palenia wysunięte w pracy [E2] oraz silny wpływ szybkości nagrzewania na parametry kompozycji. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż wykazano istotną odmienną w mechanizmie reakcji spalania kompozycji nanotermitowej, w stosunku do kompozycji aluminotermitowych.

Początkowo układ składa się z mieszaniny CuO, Ti oraz TiO₂ w formie anatazu (obecnego na powierzchni ziaren paliwa). Proces spiekania kompozycji i wstępnej reakcji

palenia rozpoczyna się poniżej 350 °C, zgodnie z poniższymi reakcjami (Równania 2 - 5):



W temperaturze rzędu 440-445 °C dochodzi do rozpoczęcia głównego etapu reakcji spalania. Sam proces utleniania, jak wykazano w pracy [E3] zachodzi w układzie ciało stałe-ciało stałe oraz ciecz-ciało stałe. Charakterystyczną cechą reakcji jest widoczny na prezentowanych w pracy [E3] krzywych DSC podwójny pik, potwierdzający wieloetapowość reakcji i jej limitowanie poprzez zróżnicowaną efektywność dyfuzji tlenu do paliwa poprzez pośrednie produkty palenia (TiO_x gdzie $x < 2$) oraz wspomniany efekt uszczelniania/rozszerzania rdzenia paliwa. Jednocześnie, ważnym czynnikiem wpływającym na proces palenia jest wysoka rozpuszczalność tlenu w tytanie. Główne reakcje zachodzące w układzie przedstawiono poniżej (Równania 6 - 7):



Trzeci etap reakcji związany jest zarówno z rozkładem resztkowego utleniacza jak i dopalaniem paliwa, do którego dostęp był ograniczony w poprzednich etapach reakcji przez warstwę tlenkową (Równania 8 - 9):



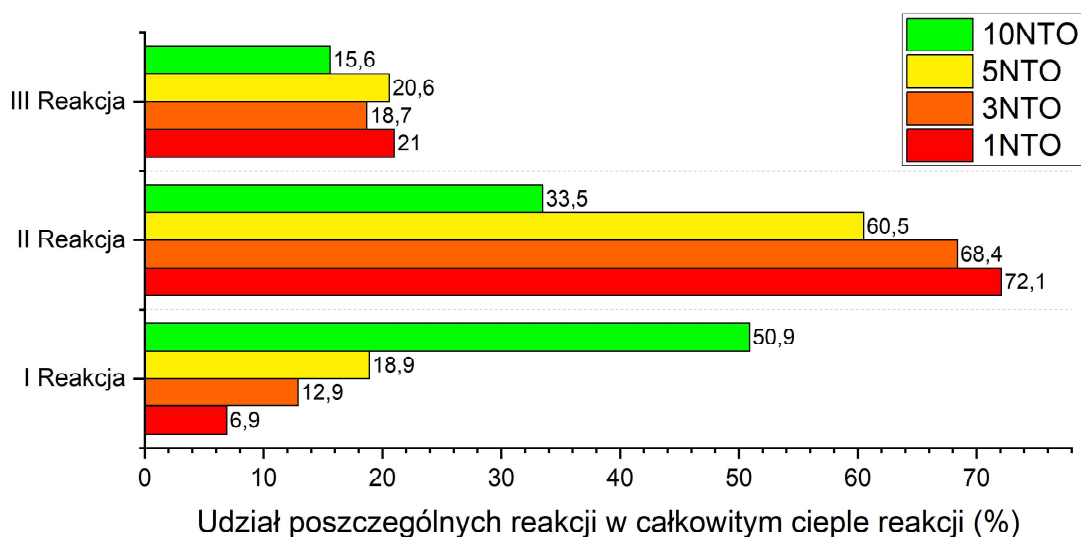
W pracach [E2] oraz [E3] wykazano istotny wpływ NC na mechanizm reakcji. Dodatek tego związku prowadzi do ograniczenia procesu aglomeracji nanometrycznych ziaren i spiekania reagentów. Obserwowane zależności związane z dodatkiem nitrocelulozy wynikają z efektów makroskopowych, szczególnie zjawiska formowania tzw. reaktywnych "mikroklastrów" [54], poruszonego w pracach [E2] i [E3]. Nie można wykluczyć również

reakcji redukcji warstwy tlenkowej przez produkty rozkładu azotanu(V) celulozy jak i ich reakcji z tytanem (Równania 10 - 11).



4.3. KOMPOZYCJA HYBRYDOWA

W kolejnym etapie realizowanych prac zdecydowano się na zastosowanie w roli dodatku wysokoenergetycznego 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO). Wybór tego materiału wybuchowego wynika z jego niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne, wysokiej średnicy krytycznej, wysokiej zawartości azotu, niskiej toksyczności oraz dobrej rozpuszczalności w propan-2-olu [55, 56]. Na tej podstawie, zaproponowano i wykonano syntezę czterech kompozycji typu NSTEX, bazujących na wyselekcjonowanym wcześniej nanotermicie różniących się zawartością NTO, wykorzystując analogiczną do poprzednich prac technikę preparatyki.



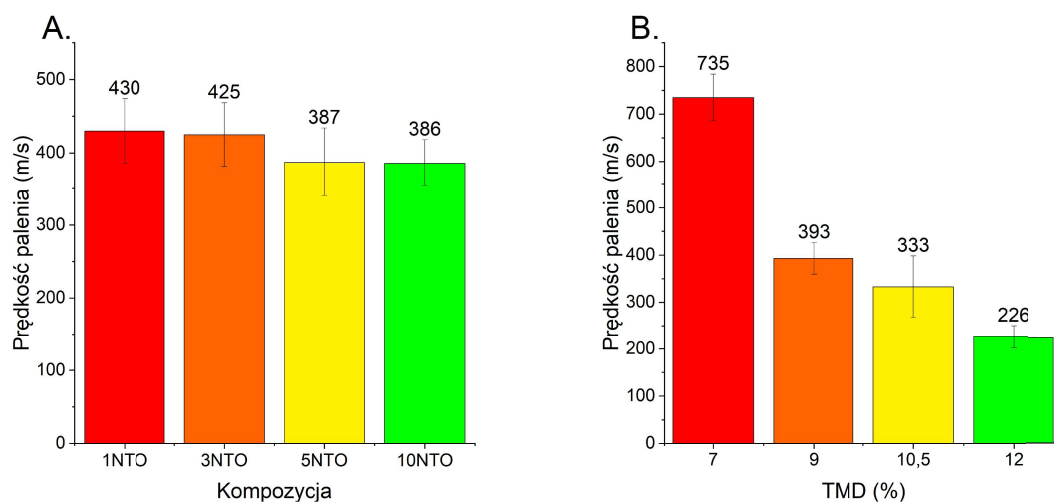
Rysunek 12: Udział poszczególnych reakcji w całkowitym cieple reakcji. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E4].

Otrzymane kompozycje badano pod kątem bezpieczeństwa (wrażliwość na tarcie, uderzenie oraz promieniowanie), właściwości wysokoenergetycznych (DSC/TG, badanie prędkości palenia, siły ciągu, parametrów ciśnieniowych i rejestracja spalania na otwartym powietrzu) oraz strukturalnym (techniką SEM-EDS oraz XRD). Na podstawie wcześniejszych badań, na tym etapie zdecydowano się na zmianę techniki pomiaru

prędkości palenia. W miejsce wcześniej wykorzystywanego układu, zastosowano układ w którym proces palenia rejestrowany jest z wykorzystaniem kamery szybkoobrotowej, co pozwoliło na zwiększenie liczby punktów pomiarowych.

Wyniki badań, opisane w pracy [E4] wskazują na umiarkowaną wrażliwość kompozycji na bodźce mechaniczne (40-128 N, >50 J), sterowalną wrażliwość na promieniowanie laserowe (czas zapłonu w zakresie 32-311 ms), wieloetapowy proces rozkładu, silny wpływ dodatku NTO na całkowite ciepło reakcji i udział poszczególnych etapów reakcji w tej wartości (Rys. 12).

Jednocześnie wykazano umiarkowany wpływ wielkości dodatku NTO (w badanym zakresie) na prędkość palenia badanych kompozycji oraz silny, odwrotnie proporcjonalny wpływ gęstości ładunku na ten parametr (Rys. 13).



Rysunek 13: (A) Wpływ zawartości NTO na prędkość palenia. (B) Wpływ gęstości kompozycji 3NTO na prędkość palenia. Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E4].

Na podstawie przedstawionych w wymienionej wyżej pracy wyników, wybrano jako optymalną do dalszych zastosowań kompozycję 3NTO, tj. kompozycję zawierającą Ti/CuO/NTO/NC w stosunku masowym 28/68/3/1. Wybór ten był podyktowany niską wrażliwością na bodźce mechaniczne (96 N, >50 J), oczekiwaną wrażliwością na promieniowanie laserowe (czas zapłonu w zakresie 39-233 ms), wysoką prędkością palenia (do 735 m/s) oraz wysokimi parametrami ciśnieniowymi (nadciśnienie maksymalne do 271 kPa, szybkość narastania ciśnienia do 92,6 kPa/s) i najwyższym ciepłem reakcji (625 J/g).

4.4. WERYFIKACJA POPRAWNOŚCI DOBORU DODATKU WYSOKOENERGETYCZNEGO

Pomimo wyszeregowania docelowej kompozycji do zastosowania w urządzeniu inicjującym (3NTO), zdecydowano się na dodatkową weryfikację poprawności doboru dodatku wysokoenergetycznego. Z tego względu, przygotowano serię kompozycji bazujących na kompozycji nanotermitowej C3-1NC (Oznaczenie zgodne z pracą [E2]), zawierających 15 %mas. dodatek: RDX, HMX, NTO oraz PETN. Zastosowanie zwiększonej w stosunku do poprzednich prac zawartości dodatku wysokoenergetycznego, miało na celu uwypuklenie różnic wynikających z właściwości zastosowanego dodatku. Kompozycje uzyskiwano wykorzystując analogiczny ciąg preparatyki jak w poprzednich pracach, z wyjątkiem zastosowania acetonu w miejsce propan-2-olu w kompozycjach zawierających dodatek RDX, HMX i PETN, co wynika z ich niskiej rozpuszczalności w propan-2-olu (odpowiednio 0,05 g/dm³, 0,7 g/dm³ i 0,2 g/dm³ [57–59]). Otrzymane kompozycje badano pod kątem bezpieczeństwa (wrażliwość na tarcie, uderzenie, promieniowanie laserowe), struktury (SEM-EDS) oraz właściwości wysokoenergetycznych (prędkość palenia, spalanie na otwartym powietrzu, siła ciągu, temperatura zapłonu).

Wyniki badań, przedstawione w pracy [E5] potwierdziły że kompozycja zawierająca dodatek NTO wykazuje umiarkowaną wrażliwość na promieniowanie laserowe o niewielkiej mocy (150-250 mW), a jednocześnie najkrótszy czas zapłonu dla promieniowania o wysokiej mocy (700 mW), najniższą prędkość palenia oraz najwyższą temperaturę zapłonu.

Tabela 3: Wyniki badań kompozycji hybrydowych.

Oznaczenie ¹	v m/s	T _z °C	F _{max} N	I _w s	t _{pa} ms
NT-N	785 ±78	220,4±2,3	9,10±1,91	11,59±1,21	1,70±0,20
NT-H	1092±57	193,8±0,8	10,87±1,80	15,42±1,55	2,27±0,23
NT-P	1006±68	274,6±2,8	9,37 ±1,04	19,58±0,43	2,87±0,06
NT-R	1034±78	244,9±1,4	16,49±1,79	97,53±13,6	1,46±0,20

¹ Użyto identycznych oznaczeń jak w pracy [E5]

v - prędkość palenia

T_z - temperatura zapłonu

F_{max} - maksymalna zarejestrowana siła ciągu

I_w - impuls właściwy

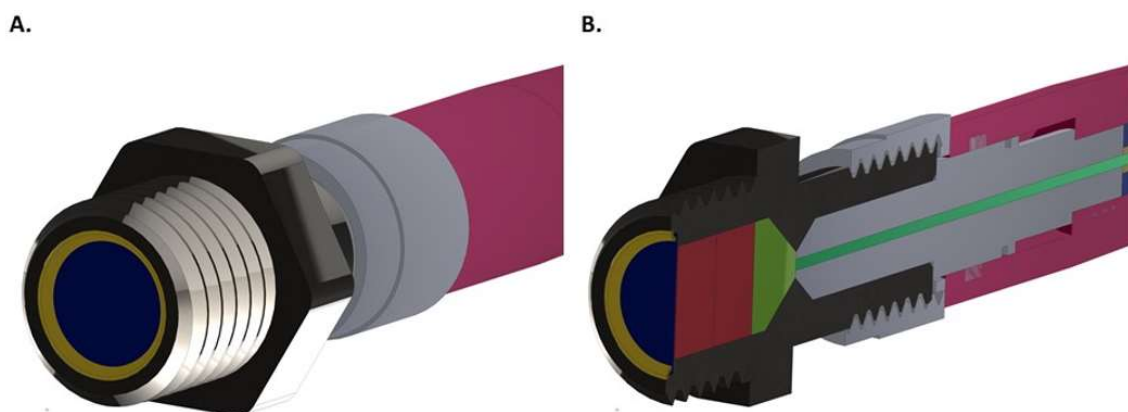
t_{pa} - czas palenia w układzie do badania ciągu

Mimo wykazywania niższych parametrów wysokoenergetycznych od innych kompozycji (Tab. 3), należy zwrócić uwagę na wysokie bezpieczeństwo kompozycji zawierającej dodatek NTO, szczególnie pod kątem wrażliwości na promieniowanie laserowe o niewielkiej mocy oraz na wysoką temperaturę rozkładu. Dodatkowo, kompozycja tego typu może być preparowana z wykorzystaniem mniej szkodliwego rozpuszczalnika. Ograniczona prędkość palenia również może być interpretowana jako zaleta kompozycji,

pod kątem jej potencjalnego zastosowania w układzie przeznaczonym do oddziaływania bodźcem zapalającym. Pozostałe badane kompozycje wykazały prędkość palenia zbliżoną do rozwinięcia procesu do reżimu detonacyjnego, co nie jest korzystne z punktu widzenia urządzenia mającego oddziaływać bodźcem zapalającym. W przypadku zaburzeń procesu produkcyjnego, obecność obszarów o podwyższonej zawartości NTO nie generuje tak znacznego zagrożenia rozwoju procesu palenia w detonację, jak w przypadku pozostałych badanych dodatków wysokoenergetycznych.

4.5. ZAPROJEKTOWANIE URZĄDZENIA INICJUJĄCEGO

Jako że głównym celem realizacji doktoratu było zbadanie możliwości zastosowania kompozycji hybrydowych w systemach inicjujących, znaczną częścią realizacji prac było zaprojektowanie i wykonanie urządzenia inicjującego. Na podstawie prac [T1], [E4] oraz [E5] jako docelową kompozycję stosowaną w urządzeniu inicjującym wybrano kompozycję 3NTO. Cykl prac, związanych ze stworzeniem urządzenia inicjującego obejmował etapy: konceptualizacji, doboru metody wykonania i sposobu zadziałania, projektowania, wykonywania wstępnych prototypów (techniką druku 3D), wykonania prototypów z materiałów docelowych, zaprojektowania finalnego korpusu urządzenia, doboru parametrów produkcji urządzenia (np. warunki procesu elaboracji), badania zadziałania i parametrów pracy urządzenia. Rzut urządzenia i jego przekrój przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 14).



Rysunek 14: (A) Widok zapłonika. (B) Widok przekroju zapłonika.

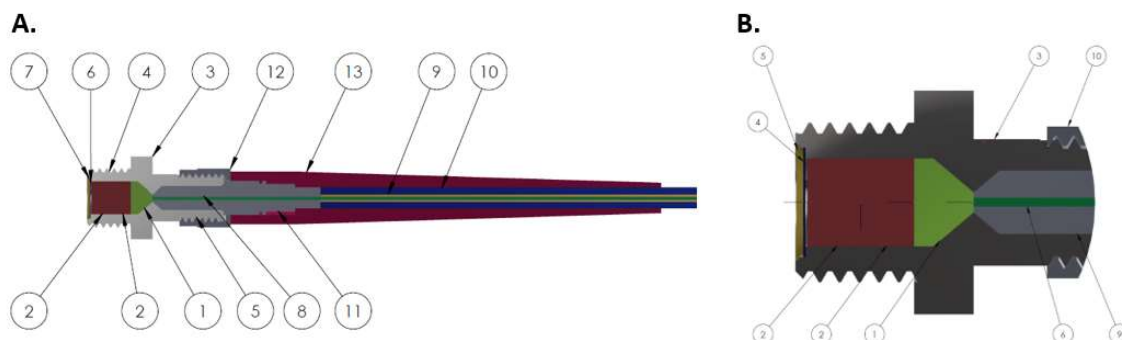
Efektom prac jest zgłoszenie patentowe [P4], w którym opisano konstrukcję urządzenia. Wytworzone urządzenie pozwala na zapłon kompozycji pirotechnicznych i paliw raketowych, cechując się jednocześnie podwyższonym bezpieczeństwem. Wynika to z konieczności inicjowania urządzenia z wykorzystaniem promieniowania laserowego i zastosowania odpowiednich światłowodów i konektorów (SMA905 lub SMA906). Dzięki

zastosowaniu metrycznego gwintu montażowego, możliwym jest łatwe dostosowanie danej konstrukcji do wykorzystania tego zapłonika. Jednocześnie, urządzenie pozwala na regulację jego parametrów na etapie produkcji (poprzez regulację obładowania materiałem wysokoenergetycznym) i regulację czasu zadziałania poprzez wymuszenie zapłonu z wykorzystaniem promieniowania o różnej mocy, jak przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4: Wpływ mocy promieniowania na czas zadziałania urządzenia inicjującego.

Moc mW	800±1	600±1	400±1	200±1
Czas zadziałania ms	0,79±0,2	1,65±0,8	1,55±0,6	5,55±1,4

Ideowy schemat wytworzonego urządzenia inicjującego przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 15.)



Rysunek 15: (A) Ideowy schemat zapłonika,

(B) Widok szczegółowy schematu zapłonika gdzie: (1) Warstwa materiału wysokoenergetycznego o niskiej gęstości (10-40 %TMD), (2) Warstwa materiału wysokoenergetycznego o wysokiej gęstości (20-90 %TMD), (3) Korpus, (4) Gniazdo montażowe w układzie inicjowanym, (5) Gniazdo przyłączeniowe typu SMA905 lub SMA906, (6) Krążek nitrocelulozowy, (7) Krążek stalowy, (8) Włókno światłowodowe, (9) Płaszcz światłowodu, (10) Pancierz kewlarowo-gumowy, (11) Łącznik, (12) Nakrętka łącząca, (13) Osłona gumowa.

Proces produkcji inicjatora obejmuje elaborację korpusu (3), metodą wielostopniowego prasowania. W pierwszej kolejności prasowana jest warstwa kompozycji NSTEX o gęstości w zakresie 10% do 40%TMD i kolejno warstwy kompozycji NSTEX (2) o gęstości w zakresie 20% do 90%TMD. W następnym etapie, w podfazowaniu korpusu (3) umiejscowiany jest krążek nitrocelulozowy (6) oraz krążek stalowy (7). Z wykorzystaniem prasy hydraulicznej deformuje się krążek stalowy (7), zamykając jednocześnie korpus (3). Włókno światłowodowe (8), umiejscowione wewnątrz płaszcza światłowodu (9), pokrytego pancierzem kewlarowo gumowym (10) wewnątrz osłony gumowej (13) łączy się z konektorem stalowym (11), zaopatrzonem w nakrętkę łączącą (12).

Uzbrojenie inicjatora polega na jego połączeniu z układem inicjowanym, z wykorzystaniem gniazda montażowego (4), a następnie konektora stalowego (11) z gniazdem przyłączeniowym inicjatora wykorzystując nakrętkę łączącą (12). Po połączeniu światłowodu z generatorem promieniowania laserowego, zadawane są parametry promieniowania wyzwalającego (czas trwania i moc impulsu). Promieniowanie, oddziałując na warstwę (1) powoduje jej zapłon, który przenosi się na kolejne warstwy kompozycji, co prowadzi do zerwania krążka nitrocelulozowego (6) i oddziaływania na ładunek inicjowany.

Dodatkowo ze względu na planowane wdrożenie, zrealizowano badania mające na celu określenie wpływu zaburzeń parametrów procesu preparatyki kompozycji na parametry otrzymanej kompozycji hybrydowej oraz badania odporności na skrajne temperatury kompozycji wykorzystywanej w zapłonniku.

W tym celu przygotowano serię kompozycji typu 3NTO, regulując w procesie preparatyki natężenie przepływu oraz obładowanie zawiesiny kompozycją, symulując w ten sposób niepoprawne przygotowanie kompozycji lub niepoprawne prowadzenie procesu depozycji poprzez elektrorozpylanie. W poniższej tabeli przedstawiono wyniki badań (Tab. 5).

Tabela 5: Wpływ parametrów procesu produkcyjnego na wybrane parametry kompozycji hybrydowej.

Oznaczenie ¹	WT N	WU J	T _z ms	T _p ms
75-1	128	>50	14,7±0,4	23,5±2,8
75-3	128	>50	18,6 ±1,3	23,3±1,9
75-5	120	>50	21,3±1,5	24,7±1,8
100-1	112	>50	20,7±3,2	23,4±3,0
100-3	112	>50	19,7±1,5	24,1±1,1
100-5	108	40	27,1±3,2	25,5±0,5
125-1	108	>50	19,0±2,7	26,1±1,9
125-3	80	>50	21,3±1,6	21,7±1,1
125-5	80	>50	27,8±4,3	24,3±2,6

¹ - gdzie kompozycje oznaczano zgodnie z kluczem: "obładowanie zawiesiny w mg/cm³ - natężenie przepływu w trakcie procesu elektrorozpylania w cm³/h

WT - wrażliwość na tarcie

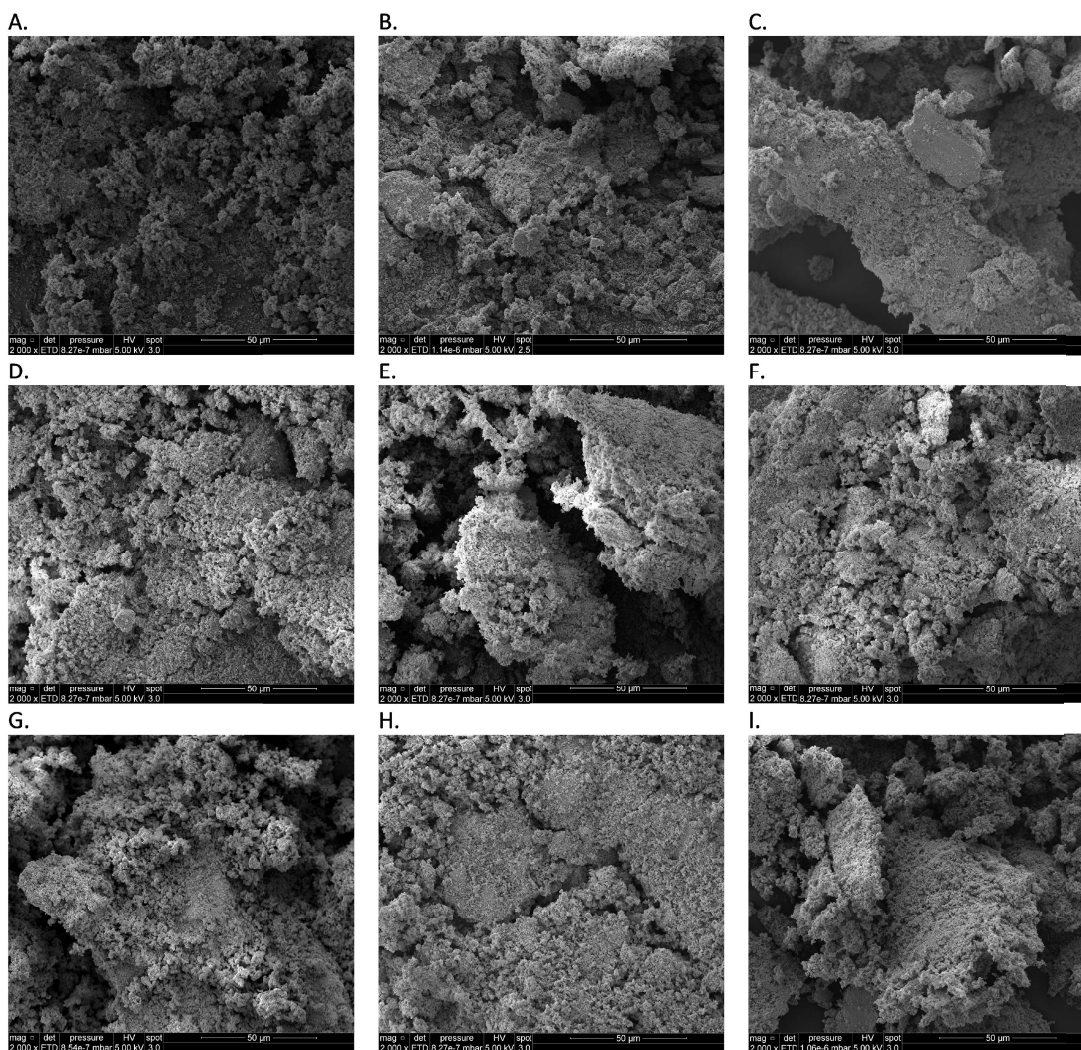
WU - wrażliwość na uderzenie

Q - ciepło reakcji

T_z - czas zapłonu dla mocy lasera o długości 520 nm równej 700 mW

T_p - czas trwania głównej fazy palenia w teście spalania na otwartym powietrzu

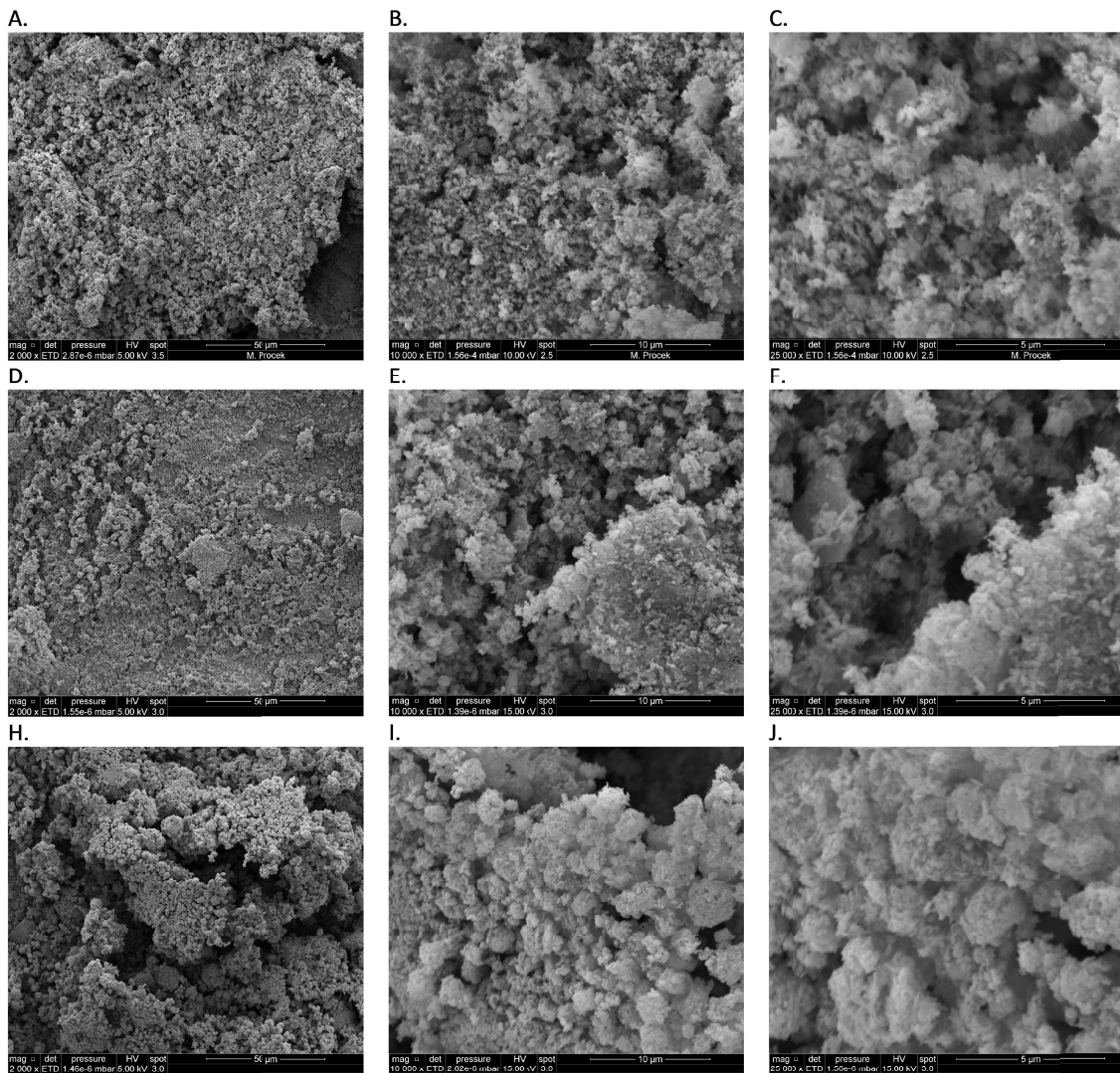
Uzyskane wyniki wskazują na umiarkowany wpływ regulowanych parametrów na wrażliwość na bodźce mechaniczne i czas palenia kompozycji, jednak wpływ na czas zapłonu z wykorzystaniem promieniowania laserowego jest istotny. Dodatkowo, zdecydowano się na zbadanie wpływu preparatyki na morfologię uzyskanych kompozycji. Wyniki analiz SEM-EDS wskazują na pogorszenie stopnia homogenizacji, zwiększenie średniego rozmiaru ziaren oraz wzrost rozrzutu wielkości uzyskanych ziaren wraz ze wzrostem szybkości przepływu oraz obciążenia kompozycji. Przykładowe wyniki badań techniką SEM przedstawiono poniżej (Rys. 16).



Rysunek 16: Obrazy SEM kompozycji: (A) 75-1; (B) 75-3; (C) 75-5; (D) 100-1; (E) 100-3; (F) 100-5; (G) 125-1; (H) 125-3; (I) 125-5.

Dla docelowej, stosowanej w urządzeniu inicjującym kompozycji dodatkowo zrealizowano wstępne badania przyspieszonego starzenia, mające na celu określenie wpływu na analogiczne jak w przypadku weryfikacji zaburzeń procesu rozpylania parametry. Proces

obejmował przechowywanie kompozycji w temperaturze 60 °C przez 24 h, a następnie przez kolejne 24 h w temperaturze -20 °C. Badania prowadzono dla kompozycji bezpośrednio po przygotowaniu, kompozycji sezonowanej przez 2 tygodnie (14 cykli) oraz 4 tygodnie (28 cykli). Kompozycje oznaczono odpowiednio jako 3NTO (niestarzona), 3NTO-2T (14 cykli) oraz 3NTO-4T (28 cykli). Na poniższym rysunku przedstawiono obrazy badanych kompozycji SEM (Rys. 17).



Rysunek 17: Obrazy SEM kompozycji: (A) 3NTO; (B) 3NTO; (C) 3NTO; (D) 3NTO-2T; (E) 3NTO-2T; (F) 3NTO-2T; (G) 3NTO-4T; (H) 3NTO-4T; (I) 3NTO-4T.

Tabela 6: Wpływ procesu starzeniowego na wybrane parametry kompozycji hybrydowej.

Oznaczenie	WT N	WU J	T _z ms	T _p ms
3NTO	96	>50	30,6±4,8	24,3±3,0
3NTO-2T	64	>50	26,1±43,8	38,7±5,0
3NTO-4T	84	>50	23,0±3,0	35,6±3,8

WT - wrażliwość na tarcie

WU - wrażliwość na uderzenie

Q - ciepło reakcji

T_z - czas zapłonu dla mocy lasera o długości 520 nm równej 700 mW

T_p - czas trwania głównej fazy palenia w teście spalania na otwartym powietrzu

Wyniki badań (Tab. 6) wskazują na wzrost wrażliwości kompozycji, zarówno na bodźce mechaniczne jak i na zapłon promieniowaniem laserowym. Jednocześnie, wykazano wzrost całkowitego czasu palenia kompozycji, a uzyskane dane wskazują na aglomerację ziaren uzyskanej kompozycji w czasie procesu starzenia (Rys. 17).

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

5.1. PODSUMOWANIE

W oparciu o stan wiedzy omówiony w przeglądzie literaturowym [T1], jako metodę preparatyki kompozycji wybrano metodę mieszania mokrego wspomaganego ultradźwiękami, wraz z następczą depozycją poprzez elektrozpylanie. Jako pierwszą kompozycję nanotermitową wybrano kompozycję składającą się z tytanu i tlenku wolframu(VI). Kompozycja ta mimo wykazywania szeregu interesujących i korzystnych właściwości, została odrzucona z dalszych badań ze względu na brak możliwości zastosowania w projektowanym urządzeniu inicjującym.

Kolejne kompozycje nanotermitowe preparowano wykorzystując tytan i tlenek miedzi(II), dodatkowo badając wpływ dodatku lepiszcza wysokoenergetycznego - NC (nitrocelulozy). Wykazano zarówno wysokie parametry wysokoenergetyczne pozwalające na prowadzenie dalszych prac na bazie tych kompozycji, jak i zweryfikowano wstępnie mechanizm palenia. Stało się to przyczynkiem do kolejnej pracy, skupionej na dokładnej weryfikacji mechanizmu palenia i jego poszczególnych etapów. Szczególną uwagę należy zwrócić na ustalony mechanizm palenia kompozycji, który będąc zgodnym z mechanizmem typu RS wyróżnia się dyfuzją utleniacza do ziaren paliwa i limitowaniem procesu palenia przez wielokrotne ograniczanie i umożliwianie dopływu tlenu do reaktywnego rdzenia paliwa w wyniku złożonego, wieloetapowego procesu utleniania.

Wykorzystując kompozycje na bazie tytanu, tlenku miedzi(II), NC oraz NTO zrealizowano badania mające na celu oszacowanie wpływu dodatku NTO na parametry otrzymanych kompozycji hybrydowych. Uzyskane wyniki, pozwoliły na wyselekcjonowanie docelowej kompozycji do zastosowania w urządzeniu inicjującym. Prace mające na celu weryfikację poprawności doboru dodatku wysokoenergetycznego potwierdziły poprawność wyboru, w kontekście projektowanego urządzenia inicjującego.

W toku realizacji niniejszej pracy doktorskiej zaprojektowano, wykonano oraz zbadano urządzenie inicjujące oddziaływujące bodźcem zapalającym, cechujące się: regulowanym czasem zadziałania, regulowanymi parametrami pracy, wysokim bezpieczeństwem stosowania, zdolnością do zainicjowania zarówno kompozycji pirotechnicznej jak i paliwa raketowego.

5.2. WNIOSKI

Główne wnioski wynikające z realizacji opisanych badań obejmują:

- Układy zawierające tytan oraz tlenek wolframu(VI) dzięki niskiej produkcji produktów gazowych i wysokim temperaturom reakcji mogą znaleźć zastosowanie w układach bezgazowych do zastosowań w przemyśle kosmicznym i lotniczym czy w układach do spawania;
- Układy zawierające tytan oraz tlenek miedzi(II) dotowane NC, dzięki wysokim prędkością palenia, sterowalnej wrażliwości na promieniowanie i stosunkowo wysokim parametrom napędowym są predysponowane do zastosowań w układach inicjujących i napędowych;
- Układy NSTEX zawierające NTO pozwalają na ich zastosowanie w układach inicjujących, przekaźnikowych czy gazotwórczych. Główną zaletą badanych kompozycji jest niezwykle szeroki zakres sterowalności parametrami wysokoenergetycznymi, poprzez regulację składu kompozycji;
- Nanotermity zawierające tytan w roli paliwa wykazują istotnie odmienny mechanizm palenia od kompozycji aluminotermitowych, mimo częściowej zgodności z mechanizmem reaktywnego spiekania;
- Mechanizm palenia badanych kompozycji jest wieloetapowy. Proces limitowany jest głównie zróżnicowaną efektywnością dyfuzji tlenu przez pośrednie tlenki tytanu, zjawiskiem redukcji warstwy tlenkowej, rozpuszczalnością tlenu w tytanie oraz makroskopowym efektem uszczelniania/rozszerzania reaktywnego rdzenia paliwowego;
- Niewielki dodatek czynnika gazotwórczego silnie zaburza mechanizm reakcji poprzez ograniczenie procesu spiekania i aglomeracji nanometrycznych ziaren. Wpływ

ten intensywnie wzrasta ze wzrostem zawartości dodatku, prowadząc do kompletnej zmiany mechanizmu reakcji. Jednocześnie, zjawisko formowania reaktywnych "mikroklasterów" wpływa na zwiększenie parametrów wysokoenergetycznych. Analogiczne zależności zauważono dla dodatku NC oraz NTO;

- Opracowane kompozycje nanotermitowe i NSTEX wykazują cechy pozwalające na ich szerokie zastosowanie w praktyce przemysłowej i dalszą optymalizację składu oraz właściwości. Wskazać tutaj należy przede wszystkim: niskie czasy zapłonu, szeroki zakres wrażliwości na promieniowanie laserowe, wysokie prędkości palenia oraz umiarkowaną wrażliwość na bodźce mechaniczne co silnie wpływa na bezpieczeństwo produkcji;
- Wykazano silny wpływ rodzaju zastosowanego dodatku wysokoenergetycznego zarówno na strukturę, jak i na parametry wysokoenergetyczne kompozycji. Kompozycje zawierające dodatek RDX/HMX/PETN cechują się prędkością propagacji frontu przemiany wysokoenergetycznej zbliżonym do reżimu detonacyjnego, co pozwala na postulowanie o zdolności takich układów do detonacji dla nieznacznie zwiększonej zawartości KMW;
- Możliwe jest wytworzenie urządzenia inicjującego zawierającego kompozycję typu NSTEX, wyzwalanego promieniowaniem laserowym. Wytworzone w ramach realizacji doktoratu urządzenie spełnia założone wymagania użytkowe;
- Możliwa jest adaptacja opracowanego rozwiązania do wdrożenia przemysłowego. Wdrożenie takie jest stosunkowo proste do realizacji, jako że wymaga zaledwie częściowej rozbudowy parku maszynowego i dostosowania oprzyrządowania. Jednocześnie, zaproponowane rozwiązanie umożliwi przynajmniej częściową automatyzację produkcji, co oprócz zwiększenia wydajności i redukcji kosztów, wydatnie zwiększy bezpieczeństwo produkcji.

6. ZNACZENIE PRACY I WPŁYW JEJ WYNIKÓW NA ROZWÓJ NAUKI I TECHNIKI

Opracowanie hybrydowej kompozycji nanotermitowej oraz wykorzystującego ją urządzenia inicjującego nakierowane było na zapewnienie oczekiwanych parametrów pracy, z zachowaniem wysokich parametrów bezpieczeństwa. Osiągnięcie przyjętych założeń takich jak sterowalny czas zapłonu, regulowane obładowanie urządzenia inicjującego czy zdolność do zapłonu ładunku wtórnego stwarzają możliwość szerszego zastosowania opracowanego rozwiązania. Jako potencjalne zastosowania należy wymienić zapłonniki silników korekcyjnych, zapłonniki systemów gaśniczych czy zapłonniki wykorzystywane w sektorze lotniczym - jak inicjatory flar termicznych.

Opracowane rozwiązanie ze względu na zastosowanie laserowego systemu wyzwolenia cechuje się wysokim bezpieczeństwem stosowania. Wynika to z konieczności zainicjowania zapłonu promieniowaniem laserowym o zadanej długości i stosunkowo wysokiej mocy, wykorzystując również odpowiedniej konstrukcji konektory.

Jednocześnie, opracowane rozwiązanie nie wykorzystuje w żadnym etapie produkcji związków metali ciężkich takich jak azydek ołowiu(II), DNOKO, TNRO czy azotan(V) baru(II), związków szkodliwych i toksycznych (chloran (VII) amonu, chloran(VII) potasu) czy toksycznych rozpuszczalników organicznych (heksan, cykloheksan). Dodatkowo, zarówno korpus urządzenia jak i pozostałe części składowe wykonane są z materiałów mogących zostać poddanych recyklingowi, nie zawierających ołowiu i jego stopów.

Oprócz powyższych, niniejsza praca pozwoliła na wstępną weryfikację mechanizmu palenia kompozycji nanotermitowych wykorzystujących tytan w roli paliwa, weryfikację modelu reakcyjnego spiekania, a także na zbadanie kompozycji hybrydowych cechujących się niewielką zawartością dodatku wysokoenergetycznego. Wszystkie te działania pozwoliły na rozpoczęcie prac mających na celu redukcję istniejącej luki badawczej.

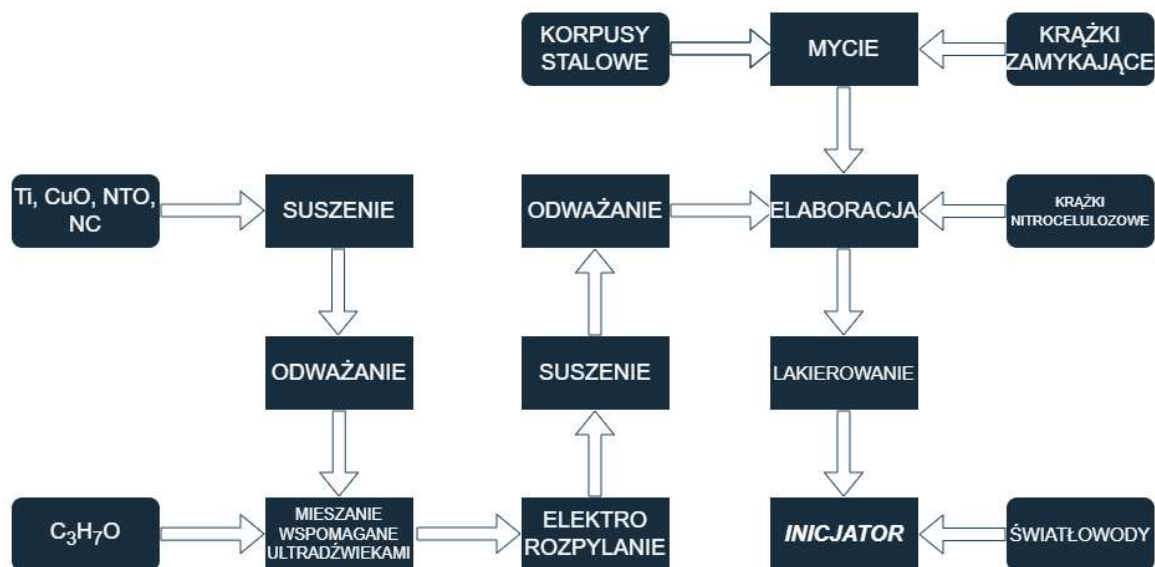
7. WDROŻENIOWY POTENCJAŁ UZYSKANYCH WYNIKÓW

Opracowane w ramach niniejszej pracy rozwiązanie wprowadza nowe dla przedsiębiorstwa techniki produkcyjne - takie jak depozycja poprzez elektrorozpylanie i mieszanie wspomagane ultradźwiękami. Implikacją tego jest konieczność przeskalowania laboratoryjnych stanowisk do preparatyki kompozycji do skali wielkolaboratoryjnej, dalej półtechnicznej i technicznej. Jednocześnie, możliwe jest wykorzystanie obecnego parku maszynowego do prowadzenia procesu elaboracji, z zaznaczeniem jednak konieczności zapewnienia odpowiedniego oprzyrządowania. Alternatywnym rozwiązaniem, wymagającym jednak znacznej skali produkcyjnej jest zaprojektowanie i wykonanie półautomatycznej lub w pełni automatycznej instalacji produkcyjnej. Należy podkreślić, że konieczne jest zapewnienie dostaw lub rozbudowa możliwości przygotowywania przewodów światłowodowych oraz korpusów urządzenia inicjującego.

Dzięki wdrożeniu opracowanego urządzenia do produkcji, możliwa stanie się sprzedaż produktów na rynku cechującym się niewielką liczbą wykonawców, co może pozwolić na sprzedaż wyrobu nowym klientom, szczególnie związanym z branżą lotniczą oraz militarną. Konstrukcja urządzenia, dzięki niewielkim rozmiarom, regulowanym parametrom i zastosowaniu metrycznego gwintu przełączeniowego pozwala na łatwą adaptację do istniejących rozwiązań i ewentualną modernizację.

W takim wypadku, przełoży się to tak na korzyści finansowe i wizerunkowe, jak i na możliwość nawiązania długofalowej współpracy produkcyjnej i naukowo-badawczej z wiodącymi podmiotami produkcyjnymi, a przez to na dalszy rozwój zaproponowanego, innowacyjnego rozwiązania.

Poniżej (Rys. 18) przedstawiono ideowy schemat procesu produkcyjnego oraz szacunkową kalkulację kosztu wytworzenia zapłonnik przy obecnej (eksperymentalnej) skali produkcyjnej.



Rysunek 18: Ideowy schemat cyklu produkcji inicjatora.

Do kalkulacji kosztów produkcji pojedynczego zapłonnik na podstawie dotychczasowych kosztów przyjęto następujące ceny surowców:

- Nanoproszek Ti - 3,4 €/g (15,3 PLN/g);
- Nanoproszek CuO - 0,6 €/g (2,7 PLN/g);
- NTO - 2 PLN/g;
- NC - 2 PLN/g;
- Propan-2-ol - 11 PLN/dm³.

Dla założonego składu kompozycji koszt surowców niezbędnych do wytworzenia 1 g kompozycji wynosi około 7 PLN/kg. Zakładając koszt roboczogodziny na poziomie 140 PLN/h (uwzględniając koszty pośrednie, amortyzacje gruntów i budynków, koszty administracji etc.), dzienne oddelegowanie 2 pracowników (16 roboczogodzin) i dzienną wydajność procesu preparatyki kompozycji na poziomie 4 g dziennie (uwzględniając 85% wydajność procesu preparatyki) koszt wytworzenia 1 g kompozycji wynosi około 560 PLN/g.

Założony koszt pozostałych elementów składowych przedstawiono poniżej:

- Korpus stalowy oraz krążek stalowy - 60 PLN/zestaw;

- Krążek nitrocelulozowy - 5 PLN/sztuka;
- Elementy składowe światłowodu (włókno światłowodowe, pancerz, złącza) - 25 euro/zestaw (112,5 PLN/zestaw).

Przyjmując wyprodukowanie 20 kompletnych światłowodów w ciągu 8 roboczogodzin, oraz zaelaborowanie 60 zapłonników w ciągu 16 roboczogodzin (8h roboczych, 2 pracowników dziennie) generuje to koszt odpowiednio rzędu 56 PLN za pełen montaż jednego światłowodu oraz około 40 PLN za elaborację jednego inicjatora. Sumaryczne koszty wyprodukowania jednego zapłonnika, zawierającego 120 mg kompozycji hybrydowej przedstawiono poniżej (Tab. 7).

Tabela 7: Koszt produkcji pojedynczego inicjatora

Kategoria	Szacowana wartość PLN
Surowce	0,8
Preparatyka kompozycji	67,2
Części stalowe	60,0
Krążek nitrocelulozowy	5,0
Elaboracja	40,0
Światłowod (wraz z kosztem wytworzenia)	168,5
Suma	341,5

Należy podkreślić że kalkulacja ta powstała na bazie obecnej, eksperymentalnej skali produkcji. Nie uwzględnia ona również inwestycji w zakup aparatury produkcyjnej, a zakłada wykorzystanie dotychczas skonstruowanych i zakupionych maszyn i urządzeń. W przypadku przeskalowania produkcji do skali rzędu kilku tysięcy sztuk wyrobu rocznie, możliwa jest gwałtowna redukcja kosztów.

Dzięki efektowi skali wykonalne jest obniżenie kosztów elementów do preparatyki światłowodów (redukcja rzędu 30-40%) i korpusów stalowych (redukcja rzędu 20-40%). Ograniczenie kosztów preparatyki wymagałoby przede wszystkim wytworzenia nowego stanowiska do procesu elektrorozpylania, cechującego się większą wydajnością, kiedy przeskalowanie procesu mieszania na mokro jest relatywnie proste i tanie. Zwiększając jednak dzienną zdolność produkcyjną do 20 g kompozycji, możliwa jest około 4 krotna redukcja kosztów preparatyki kompozycji. Zmniejszenie całkowitych kosztów elaboracji może być związane z częściowym lub całkowitym zautomatyzowaniem procedury oraz operacji pomocniczych (naważanie, mierzenie, zamykanie). W takim wypadku jednak, początkowy koszt zaprojektowania, wytworzenia i wdrożenia instalacji produkcyjnej może być szacowany na kilkaset tysięcy PLN. Podsumowując, jedynie zwiększenie skali

produkcyjnej bez inwestycji w nowy sprzęt produkcyjny może obniżyć koszt produkcji pojedynczej sztuki do wartości rzędu 260-300 PLN. Zwiększając jednocześnie skalę produkcji do 20 g kompozycji dziennie (nie uwzględniając kosztów aparatury), możliwa jest redukcja kosztów do wartości rzędu 220 PLN / sztukę. Dalsze korzyści mogłyby wynikać z wspomnianej wcześniej automatyzacji procesu prasowania lub optymalizacji procesu produkcji światłowodów.

8. WYKAZ POWIĄZANYCH TEMATYCZNIE PRAC WCHODZĄCYCH W SKŁAD DYSSERTACJI

Wykaz publikacji

[T1] Polis M., Stolarczyk A., Glosz K., & Jarosz T., *Quo Vadis, Nanothermite? A review of recent progress* **Materials**, 2022, **15(9)**, 3215

DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15093215>, IF=3,4 (140 pkt MNSiW) data publikacji, 29 kwiecień 2022

[E1] Polis, M., Stolarczyk, A., Szydło, K., Jarosz, T., Procek, M., Sławski, S., & Hawełek, L., *Ti/WO₃, a nanothermite for special purposes: An experimental study*. **Defence Technology**, 2024, **10**, 1064

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dt.2024.06.010>, IF=5,0 (100 pkt MSWIA), data publikacji, 20 czerwiec 2024

[E2] Polis M., Stolarczyk A., Szydło K., Jarosz T., Procek M., Sławski S., Gołofit T., Lisiecka B., & Hawełek Ł., *Ti/CuO and Ti/CuO/Cellulose Nitrate Nanothermites: An Early Insight into Their Combustion Mechanism* **Energies**, 2024, **17(17)**; 4333

DOI: <https://doi.org/10.3390/en17174333>, IF=3.0 (140 pkt MNSiW) data publikacji, 29 sierpień 2024

[E3] Polis, M., Szydło, K., Lisiecka, B., Procek, M., Gołofit, T., Jarosz, T., Hawełek, Ł., & Stolarczyk, A., *Ti/CuO Nanothermite—Study of the Combustion Process*. **Molecules**, **29(16)**, 3932.

DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29163932>, IF=4,2 (140 pkt MNSiW) data publikacji, 20 sierpień 2024

[E4] Polis, M., Stolarczyk, A., Szydło, K., Lisiecka, B., Procek, M., Sławski, S., Gołofit, T., Hawełek, Ł., & Jarosz, T., *Novel NSTEX System Based on Ti/CuO/NC Nanothermite Doped with NTO*. **Energies**, 2024, **17(15)**: 3675.

DOI: <https://doi.org/10.3390/en17153675>, IF=3,0 (140 pkt MNSiW) data publikacji, 25 lipca 2024

[E5] Polis, M., Stolarczyk, A., Szydło, K., Lisiecka, B., Procek, M., Sławski, S., Doma-
gała, W., Iksal, J., & Jarosz, T., *Ti/CuO Nanothermite Doped with Secondary Energetic
Materials: A Study of Combustion Parameters*. **Molecules**, **29(15)**, 3664.

DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29153664>, IF=4,2 (140 pkt MNSiW) data pu-
blikacji, 2 sierpień 2024

Wykaz zgłoszeń patentowych oraz zgłoszeń wzorów użytkowych

[P1] Zgłoszenie patentowe nr P.449405, Polis, M., Stolarczyk, A., & Jarosz, T., *Układ do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024*

[P2] Zgłoszenie patentowe nr P.449409, Polis, M., Stolarczyk, A., & Jarosz, T., *Układ do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024*

[P3] Zgłoszenie patentowe nr P.449410, Polis, M., Stolarczyk, A., & Jarosz, T., *Układ do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024*

[P4] Zgłoszenie patentowe nr P.449206, Polis, M., Stolarczyk, A., Szydło, K., & Jarosz, T., *Inicjator oddziaływający bodźcem zapalającym wyzwalamy promieniowaniem laserowym z dnia 11.07.2024*

[W1] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132302, Polis, M., Stolarczyk, A., & Jarosz, T., *Dysza cylindryczna do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024*

[W2] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132303, Polis, M., Stolarczyk, A., & Jarosz, T., *Dysza zbieżna do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024*

[W3] Zgłoszenie wzoru użytkowego nr W.132304, Polis, M., Stolarczyk, A., & Jarosz, T., *Dysza zbieżno-rozbieżna do badania materiałów wybuchowych z dnia 30.07.2024*