

ppłk rez. dr inż. Maciej MISZCZAK
mjr mgr inż. Wojciech GORYCA
kpt. rez. mgr inż. Marek PIECUCH
mgr inż. Sławomir GRYKA
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia

ANALIZA METOD BADANIA TRWAŁOŚCI FIZYKOCHEMICZNEJ KRUSZĄCYCH MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH I MIESZANIN PIROTECHNICZNYCH STOSOWANYCH W ARTYLERYJSKICH UKŁADACH ZAPALNIKOWYCH NA PODSTAWIE POLSKICH NORM

W artykule dokonano analizy znormalizowanych metod w zakresie badania i oceny oraz wymagań dotyczących trwałości/stałości fizykochemicznej dwóch istotnych grup materiałów wysokoenergetycznych wykorzystywanych w układach zapalnikowych amunicji artyleryjskiej. Są to kruszące materiały wybuchowe, stanowiące główne składniki pobudzaczy (tetryl, pentryt, heksogen i w mniejszym zakresie trotyl) oraz mieszaniny pirotechniczne, w tym proch czarny, stosowane w opóźniaczach pirotechnicznych, samolikwidatorach, wzmacniaczach i przekaźnikach impulsu ogniowego, stanowiących elementy tzw. „łańcucha ogniowego” układu zapalnikowego. Analizę tę wykonano na podstawie Polskich Norm (PN-EN [1,12-14], PN-V [2,7-11] oraz (PN-C) [3-6,15]). Wykazano przy tym potrzebę prowadzenia prac badawczych i normalizacyjnych w celu dalszego porządkowania, uzupełniania i precyzowania zakresu badań trwałości/stałości fizykochemicznej niniejszych materiałów wysokoenergetycznych, a także wymagań i kryteriów oceny oraz prognozowania ich trwałości.

1. Wstęp

Analiza polskiej dokumentacji normalizacyjnej dotyczącej badania, określania i oceny trwałości/stałości fizykochemicznej materiałów wysokoenergetycznych, stosowanych w artyleryjskich układach zapalnikowych, zazwyczaj pojęciowo zawężanej do oddziaływania temperatury otoczenia i nazywanej stałością/stabilnością termiczną, wynika z potrzeby dalszego porządkowania, uzupełniania i precyzowania zakresu tego typu badań, a także wymagań i kryteriów jej oceny, nie tylko w sensie naukowo-badawczym, lecz również normalizacyjnym.

Okazuje się, iż w wyżej omawianym zakresie metod badania trwałości/stałości fizykochemicznej substancji wysokoenergetycznych, zazwyczaj grupowanych w zależności od spełnianej przez nie funkcji oraz przeznaczenia, na materiały miotające, wybuchowe kruszące i mieszaniny pirotechniczne, istnieje szereg znormalizowanych metod określania/oznaczania tej stałości. W niniejszym artykule nie analizowano dokumentacji normalizacyjnej z zakresu badania trwałości fizykochemicznej materiałów miotających. Analiza obejmuje kruszące materiały wybuchowe wykorzystywane jako pobudzacze

(detonatory) oraz mieszaniny pirotechniczne, włącznie z prochem czarnym, stosowane jako elementy tzw. „łańcucha ogniowego” układów zapalnikowych amunicji artyleryjskiej. Niektóre z tych metod, zwłaszcza opisane w Polskich Normach wprowadzających normy europejskie (PN-EN) mają największe perspektywy zastosowania.

2. Badanie trwałości fizykochemicznej kruszących - pobudzających materiałów wybuchowych stosowanych w artyleryjskich układach zapalnikowych

Biorąc pod uwagę, iż kruszące materiały wybuchowe charakteryzują się generalnie wyraźnie większą trwałością/stałością fizykochemiczną w porównaniu z pozostałymi grupami materiałów wysokoenergetycznych, tj. materiałami miotającymi i pirotechnicznymi, zaskakującym faktem wydaje się występowanie stosunkowo dużej liczby znormalizowanych metod badania trwałości kruszących materiałów wybuchowych.

Najszerszą grupę kruszących materiałów wybuchowych w aspekcie badania ich trwałości opisują dwie Polskie Normy: norma PN-EN 13631-2: 2003 [1] obejmująca kruszące materiały wybuchowe do użytku cywilnego oraz PN-V-04011-21:1998 [2] obejmująca kruszące materiały wybuchowe, lecz o przeznaczeniu wojskowym.

Norma PN-EN 13631-2:2003 [1] podaje, iż kruszący materiał wybuchowy wykazuje stabilność termiczną, jeżeli w wyniku jego termostatowania w temperaturze 75 °C przez 48 h nie zachodzą następujące zjawiska:

- efekty dźwiękowe i wizualne, świadczące o zaistnieniu zapłonu i/lub spalania i/lub przemiany wybuchowej;
- uwolnienie gazowych produktów rozkładu powodujących rozerwanie przepony bezpieczeństwa usytuowanej nad badanymi próbkami materiałów wybuchowych albo wzrost ciśnienia gazowych produktów rozkładu i/lub spalania i/lub wybuchu, w tym detonacji, powyżej 60 kPa;
- samoogrzewanie badanej substancji, czyli wzrost jej temperatury względem temperatury próbki odniesienia o co najmniej 3 °C, termostatowanych w identycznych ww. warunkach.

Z kolei norma PN-V-04011-21:1998 [2] podaje w ramach pierwszej opisywanej metody badania trwałości, iż kruszący materiał wybuchowy jest stabilny termicznie, jeżeli różnica temperatur między próbką materiału badanego a próbką odniesienia, termostatowanych w 75 °C przez 48 h, w wyniku samoogrzewania próbki badanej nie przekroczy 3 °C. A więc norma ta dopuszcza różnicę temperatur wynoszącą 3 °C między próbką badaną a próbką odniesienia, w odróżnieniu od prezentowanej normy PN-EN 13631-2: 2003 [1]. Ponadto ubytek masy kruszącego materiału wybuchowego termostatowanego w powyższych warunkach, nie powinien być większy niż 0,3 % jego masy bezpośrednio przed termostatowaniem, chyba że norma dotycząca materiału/wyrobu stanowi inaczej.

Norma PN-C-86074: 1997 [3] zaleca badanie trwałości fizykochemicznej pobudzaczy heksogenowych w 75 °C, za pomocą dwóch metod – pierwszej opisanej powyżej oraz drugiej zwanej próbą Abla, opisanej w normie PN-C-86013:1994 [4]. Według pierwszej metody pobudzaczy heksogenowy jest trwały w sensie fizykochemicznym, jeżeli po termostatowaniu w 75 °C przez 48 h ubytek jego masy jest nie większy niż 0,2 % masy początkowej, nie zachodzi wydzielanie widocznych gazowych produktów rozkładu oraz zmiana pH wyciągu wodnego roztworu pobranego z nad badanej próbki, po jej ogrzewaniu, jest nie większa niż 1,0. A zatem, wymagania w zakresie dopuszczalnego ubytku masy pobudzaczy heksogenowych podane w normie PN-C-86074: 1997 [3] są bardziej rygorystyczne niż dopuszczalny ubytek masy kruszącego materiału wybuchowego według normy PN-V-04011-

21:1998 [2] po starzeniu izotermicznym; w obu przypadkach przeprowadzonym w identycznych warunkach.

Według próby Abła pobudzacze heksogenowe wykazują fizykochemiczną trwałość, gdy zabarwienie wskaźnikowego papierka jodko-potasowo-skrobiowego na kolor brunatny, spowodowane obecnością tlenków azotu, stanowiących istotne produkty termicznego rozkładu pobudzaczy, nie nastąpi wcześniej niż po co najmniej 15 min ogrzewania próbki w 75 °C.

Norma PN-C-86074: 1997 [3] opisuje również badanie termoodporności pobudzaczy heksogenowych, którą można traktować jako parametr trwałości termicznej. Badanie termoodporności polega na termostataowaniu przez 3 h w 160 °C pobudzaczy heksogenowo-cerezynowych (95 ± 2,5 % heksogen; 5–6,5 % cerezyna) oraz w 150 °C pobudzaczy heksogenowo-trotylowych (90 ± 4 % heksogen; 10 ± 3 % trotyl). Aby uznać pobudzacze za odporne termicznie, powinny one po termostataowaniu w powyższych warunkach zachować wyjściowy kształt, stan powierzchni, wrażliwość na zainicjowanie porównawczą splonąką pobudzającą, zdolność do przenoszenia detonacji oraz zdolność do wykonania pracy mierzonej wydęciem w ołowianym bloku (tzw. „próba Trauzla”).

Innym, ważnym parametrem świadczącym o trwałości termicznej pobudzaczy heksogenowych jest temperatura rozkładu, która nie powinna być niższa niż 160 °C.

Metoda Abła [4] stosowana jest również do oznaczania trwałości trotylu, który uznawany jest jako trwały termicznie, jeżeli zabarwienie wskaźnikowego papierka jodko-potasowo-skrobiowego na kolor brunatny pod wpływem tlenków azotu zachodzi nie wcześniej niż po upływie 30 min (dla gatunku trotylu E, I, II i IV) albo 15 min (dla gatunku III trotylu) [5].

Próba Abła, podobnie jak inne ww. metody badania trwałości, wykorzystujące papierki wskaźnikowe, posiada wadę wynikającą z subiektywnego odczytu zmiany zabarwienia papierka.

Próba Hansena opisana w normie PN-C-86049:1994 [6] polega na oznaczeniu wskaźnika pH wodnego roztworu pobranego z próbki pentrytu po jego ogrzewaniu w temperaturze 110 °C przez 8 h. Wzrost kwasowości roztworu wodnego spowodowany obecnością w nim tlenków azotu powstałych w wyniku rozkładu termicznego pentrytu wyrażony wskaźnikiem pH nie powinien być mniejszy niż 5,5.

Pełny zestaw znormalizowanych metod badania trwałości fizykochemicznej kruszących materiałów wybuchowych uzupełniają dwie następne metody opisane w normie PN-V-04011-21:1998 [2].

Jedną z metod badania trwałości polega na ogrzewaniu badanego kruszącego materiału wybuchowego w temperaturze 100 °C, dwa razy po 48 h, oznaczeniu ubytku masy próbki (po każdym 48-godzinnym cyklu ogrzewania, po jej uprzednim wystudzeniu do temperatury pokojowej) oraz na nieprzerwanym 100 h ogrzewaniu drugiej próbki tego samego materiału w identycznej temperaturze, w celu stwierdzenia, czy nastąpi zapłon i/lub wybuch. W przypadku dwuetapowego ogrzewania, za wynik oznaczenia trwałości należy uznać wartość ubytku masy próbki kolejno po pierwszym, drugim oraz po dwóch ogrzewaniach, przy czym od masy próbki po pierwszych 48 h ogrzewania należy odjąć oznaczoną przed ogrzewaniem zawartość wilgoci w próbce.

Kruszący materiał wybuchowy jest uważany jako trwały, gdy obliczony ubytek masy nie przekracza 0,3 %, chyba że wymagania na wyrób zawierający kruszący materiał wybuchowy stanowią inaczej. A zatem dopuszczalny, identyczny ubytek masy próbki kruszącego materiału wybuchowego podany jest przy wyraźnie zróżnicowanych warunkach termostataowania w odniesieniu do temperatury (75 °C, 100 °C) oraz czasu trwania termostataowania (odpowiednio 48 h, 96 h).

Druga z tych metod polega na oznaczeniu zmian entalpii badanego materiału wybuchowego w funkcji temperatury przy stałym, zaprogramowanym wzroście temperatury, za pomocą różnicowej analizy termicznej (DTA) z jednoczesnym pomiarem termogravimetrycznym (TGA) i możliwością zastosowania opcji pochodnej DTG termogramu DTA.

W ramach pomiaru DTA/TGA, za wynik oznaczenia trwałości należy uznać temperaturę, w której zachodzi egzotermiczny rozkład badanej substancji, któremu odpowiada ostry pik na termogramie DTA i stosunkowo gwałtowny ubytek masy na wykresie TGA. Badany materiał uważa się za trwały termicznie, jeżeli przebieg krzywych DTA, TGA (DTG) pokrywa się z odpowiednimi termogramami wzorcowych (o odpowiedniej fizykochemicznej trwałości) próbek kruszących materiałów wybuchowych odpowiadających badanym materiałom.

Zaletą niniejszych dwóch metod badania fizykochemicznej trwałości kruszących materiałów wybuchowych jest ich uniwersalność przejawiająca się bardzo szerokim zakresem badanych materiałów wysokoenergetycznych.

Wadą metod DTA, TGA (DTG) jest stosowanie do analiz termicznych próbek o stosunkowo małych masach (naważkach), co wpływa niekorzystnie na powtarzalność wyników pomiaru, zwłaszcza w przypadku badania materiałów niejednorodnych. Wymusza to bardzo staranne przygotowanie próbek do analiz termicznych, w celu zapewnienia powtarzalności wyników tych analiz.

3. Badania trwałości fizykochemicznej mieszanin pirotechnicznych stosowanych w artyleryjskich układach zapalnikowych

Parametry opisujące trwałość fizykochemiczną mieszanin pirotechnicznych można pogrupować następująco:

- higroskopijność mieszaniny [7];
- zawartość metalu aktywnego w mieszaninie [8-10];
- zmiany własności fizykochemicznych badanej substancji (przyjętych w sensie badawczym i normalizacyjnym jako parametry trwałości fizykochemicznej) przed i po przyspieszonym starzeniu w warunkach cykli zmiennotemperaturowych [11], polegających na starzeniu próbki mieszaniny pirotechnicznej podczas wielocyklicznego oziębiania w temperaturze $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 6 h, sezonowaniu próbki w temperaturze pokojowej przez 18 h, a następnie jej ogrzewaniu w temperaturze $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 6 h (w ramach jednego cyklu starzenia).

Higroskopijność jako parametr stałości/trwałości wszelkiego rodzaju mieszanin pirotechnicznych podana jest w Polskiej Normie PN-V- 04002-2 [7]. Własność ta wyraża zdolność pochłaniania wody przez mieszaninę pirotechniczną. Higroskopijność obliczana jest na podstawie procentowego przyrostu masy mieszaniny pirotechnicznej w funkcji czasu jej nawilżania wodą w temperaturze $(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$, przy czym czasy nawilżania wynoszą kolejno: 4 h, 8 h, 1 dzień, 2 dni, 5 dni oraz 10 dni.

Innym, standardowym parametrem określającym trwałość fizykochemiczną mieszanin pirotechnicznych zawierających składnik palny w postaci metali aktywnych – glinu, magnezu lub ich stopu, jest zawartość metalu aktywnego w mieszaninie pirotechnicznej tj. metalu zdolnego wziąć udział w reakcji spalania mieszaniny [8-10]. Zawartość metalu aktywnego w mieszaninie pirotechnicznej jest obliczana na podstawie zmierzonej objętości wodoru powstającego w wyniku reakcji metalu z wodą.

Odrębną grupę dokumentów opisujących metody badania trwałości tworzą normy obejmujące swym zakresem proch czarny traktowany w niektórych normach jako materiał

miotający [12-14], albo rozumiany w szerszym znaczeniu jako materiał wysokoenergetyczny (mieszanka pirotechniczna) [15].

Norma PN-EN 268:1993 [12], opisuje sposób badania i ocenę trwałości/stałości prochu czarnego jako materiału miotającego (nazywając ją stabilnością termiczną) na podstawie termostatowania w temperaturze 75 °C, w celu określenia, czy badany materiał jest bezpieczny podczas transportu.

Badania te są zgodne z grupą badań oznaczonych kodem 3(c), zalecanych przez ONZ dla materiałów niebezpiecznych przeznaczonych do transportu [16].

Trwałość fizykochemiczna w temperaturze 75 °C określana jest dwuetapowo. Pierwsza część badań ma wykazać, czy badany materiał jest stabilny albo niestabilny termicznie, odpowiednio na podstawie braku albo występowania oznak jego rozkładu w postaci np. zmiany zabarwienia materiału, jego zapłonu, wybuchu, wydzielania gazowych produktów rozkładu w czasie termostatowania do 48 h (analogicznie jak w przypadku badania trwałości kruszących materiałów [1,2]). Jeżeli przed upływem 48 godzin ogrzewania próbka nie ulegnie spaleni i/lub nie wybuchnie, wówczas obliczany jest jej procentowy ubytek masy, w dużej mierze odpowiadający masie substancji lotnych próbki. W zakresie pierwszej części badań próbkę uznaje się za niestabilną termicznie, gdy nastąpi jej zapłon i/lub wybuch.

Drugi etap badań jest przeprowadzany, gdy na podstawie pierwszego etapu badań nie można dokładnie wywnioskować o stabilności albo niestabilności termicznej badanego materiału. W drugiej części badań określa się za pomocą termopar różnicę temperatury między próbką badaną a próbką odniesienia, termostatowanych w takich samych warunkach przez 48 h. Po drugim etapie, badaną próbkę uważa się za niestabilną termicznie, jeżeli nastąpi jej zapłon i/lub wybuch albo gdy przyrost temperatury badanej próbki względem temperatury próbki odniesienia (inercyjnej termicznie) jest nie mniejszy niż 3 °C.

W identycznych warunkach termostatowania określana jest również stałość termiczna (lecz już nie zawężona tylko do celów transportowych) w zbiorze materiałów miotających [12-14], obejmującym prochy bezdymne, stałe paliwa raketowe (homogeniczne i heterogeniczne) oraz prochy czarne przeznaczone do użytku cywilnego, przy czym wprowadzona zostaje górna granica dopuszczalnego ciśnienia gazowych produktów termicznego rozkładu próbki w zamkniętej objętości, które nie powinno przekroczyć 60 kPa, co jest zgodne również z zaleceniami ONZ w zakresie badania stałości w ramach instrumentalnej części badań do celów transportowych według testów z grupy 3(c) [16].

Norma PN-C-86203:1997 [15] w zbiorze prochów czarnych wprowadza stosunkowo dokładnie sprecyzowane wymagania na ich stałość termiczną, według których prochy te uważa się za trwałe termicznie, jeżeli nie zachodzi wydzielanie gazowych produktów rozkładu, ubytek masy próbki jest nie większy niż 2 %, zaś wskaźnik pH wodnego wyciągu prochu ulega zmianie najwyżej w zakresie $\pm 1,0$ w wyniku jego termostatowania w 75 °C przez 48 h. Jako parametr spoza zakresu chemicznej trwałości, podana jest również w niniejszej normie temperatura rozkładu tego rodzaju prochu, która powinna wynosić co najmniej 180 °C. Wydaje się, iż temperaturę rozkładu warto traktować jako parametr trwałości fizykochemicznej biorąc pod uwagę, iż stanowi ona według normy PN-V-04011-21: 1998 [2] jedną z najważniejszych właściwości przy określaniu trwałości szerokiej grupy materiałowej, jaką tworzą kruszące materiały wybuchowe, na podstawie termogramów DTA, TGA i/lub DTG.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy standardowych metod oraz wymagań dotyczących badań trwałości fizykochemicznej kruszących (pobudzających) materiałów wybuchowych i mieszanin pirotechnicznych stosowanych w artyleryjskich układach

zapalnikowych, zwłaszcza ich łańcuchach ogniowych, wynika, że istnieje kilkanaście znormalizowanych metod i parametrów opisujących i/lub określających i/lub oceniających tę trwałość. Fizykochemiczna trwałość niniejszych materiałów wysokoenergetycznych określana jest poprzez zmiany masy, temperatury, w tym poprzez temperaturę termicznego rozkładu, ilość/objętość/ciśnienie, intensywność wydzielania gazowych produktów rozkładu badanych próbek materiałowych, wyrażaną czasem, po jakim zachodzi zmiana zabarwienia papierka wskaźnikowego, zmianą wskaźnika kwasowości roztworu próbki po jej przyspieszonym starzeniu, zawartością metalu aktywnego i wilgotnością. Ponadto, trwałość opisywana jest istnieniem albo brakiem występowania zjawisk wizualnych i akustycznych towarzyszących przyspieszonemu starzeniu, świadczących o gwałtownym rozkładzie fizykochemicznym badanego materiału, takich jak zapłon, palenie i wybuch materiału, widoczne, intensywne wydzielanie, głównie gazowych produktów rozkładu oraz zmiany wyglądu zewnętrznego badanej próbki, na przykład w postaci zmiany jej zabarwienia, wyglądu powierzchni, czy też rozwarstwień.

Najczęściej powoływanymi w polskiej dokumentacji normalizacyjnej warunkami przyspieszonego starzenia, na podstawie których określana jest trwałość/stałość termiczna materiałów wysokoenergetycznych stosowanych w amunicji, są warunki termostatowania w 75 °C przez 48 h w odniesieniu do kruszących materiałów wybuchowych i prochu czarnego. Jednocześnie warto zauważyć, że metody te nie obejmują szeroko rozumianych mieszanin pirotechnicznych. W związku z powyższym, należy pilnie opracować normę albo poszerzyć normę lub normy istniejące, które obejmą swym zakresem badania trwałości fizykochemicznej mieszanin pirotechnicznych na podstawie przyspieszonego starzenia w temperaturze 75 °C przez 48 h.

Najbardziej uniwersalnymi parametrami fizykochemicznej trwałości i zjawiskami opisującymi tę trwałość, obejmującymi najszerszy zakres omawianych materiałów wysokoenergetycznych są:

- ubytek masy badanej próbki podczas jej przyspieszonego starzenia;
- przyrost temperatury próbki badanej względem próbki odniesienia w warunkach ogrzewania w stałej temperaturze (w 75 °C) albo w warunkach zmiennej temperatury przy stałej szybkości jej przyrostu (DTA, TGA), wyrażony przebiegiem termogramu DTA;
- temperatura termicznego rozkładu badanej próbki;
- widoczne wydzielanie, głównie gazowych produktów rozkładu;
- zapłon i/lub palenie się i/lub wybuch ogrzewanej próbki.

Niniejszy artykuł powstał podczas realizacji pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2006-2008 w ramach Projektu Badawczego Nr O TOOC 030 30, przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Polska Norma PN-EN 13631-2: 2003; Materiały wybuchowe do zastosowań cywilnych. Materiały wybuchowe kruszące. Część 2: Oznaczanie stabilności termicznej materiałów wybuchowych.
- [2] Polska Norma PN-V-04011-21:1998; Kruszące materiały wybuchowe o przeznaczeniu wojskowym. Metody badań. Oznaczanie stabilności.
- [3] Norma Polska PN-C-86074:1997; Materiały wybuchowe. Pobudzacze wybuchowe heksogenowe.

- [4] Norma Polska PN-C-86013:1994; Materiały wybuchowe. Oznaczanie stałości. Próba Abła.
- [5] Norma Polska PN-C-86050:1994; Materiały wybuchowe. Trójnitrotoluen.
- [6] Norma Polska PN-C-86049:1994; Materiały wybuchowe. Pentryt.
- [7] Polska Norma PN-V- 04002-2:1996; Mieszaniny pirotechniczne i wyroby pirotechniczne. Trwałość fizyczna i chemiczna. Oznaczanie higroskopijności.
- [8] Polska Norma PN-V- 04002-5:1997; Mieszaniny pirotechniczne i wyroby pirotechniczne. Trwałość fizyczna i chemiczna. Oznaczanie aktywności glinu.
- [9] Polska Norma PN-V- 04002-6:1997; Mieszaniny pirotechniczne i wyroby pirotechniczne. Trwałość fizyczna i chemiczna. Oznaczanie aktywności magnezu.
- [10] Polska Norma PN-V- 04002-7:1997; Mieszaniny pirotechniczne i wyroby pirotechniczne. Trwałość fizyczna i chemiczna. Oznaczanie aktywności stopów glinu i magnezu.
- [11] Polska Norma PN-V- 04002-8:1996; Mieszaniny pirotechniczne i wyroby pirotechniczne. Trwałość fizyczna i chemiczna. Badania odporności na długoletnie składowanie za pomocą zmiennych cykli temperaturowych.
- [12] Polska Norma PN-EN 268: 1993; Materiały wybuchowe miotające do amunicji handlowej. Wymagania i metody badań.
- [13] Polska Norma PN-EN 13938-7:2005; Materiały wybuchowe do użytku cywilnego. Materiały miotające i paliwa raketowe. Część 7: Oznaczanie właściwości prochu czarnego.
- [14] Polska Norma PN-EN 13938-1:2005; Materiały wybuchowe do użytku cywilnego. Materiały miotające i paliwa raketowe. Część 1: Wymagania.
- [15] Polska Norma PN-C-86203:1997; Prochy czarne.
- [16] Recommendations on TheTransport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria, Edition 3, New York, 1999.