WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA im. Jarosława Dąbrowskiego WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

Marcin Mateusz HARA

(imiona i nazwisko dyplomanta)

Wytwarzanie i badanie właściwości materiałów miotających o obniżonej wrażliwości

(tytuł rozprawy doktorskiej)

Nauki chemiczne, Chemia

(dziedzina nauki, dyscyplina naukowa)

prof. dr hab. inż. Waldemar TRZCIŃSKI

(stopień wojskowy/naukowy, imię i nazwisko promotora pracy)

WARSZAWA – 2020 r.

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu promotorowi prof. dr. hab. inż. Waldemarowi Trzcińskiemu za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania rozprawy doktorskiej, cierpliwość i wyrozumiałość związaną z rozwiązywaniem problemów związanych z wykonywanymi badaniami oraz motywację do krytycznego spojrzenia na problematykę badawczą. Chcę również podziękować za zaangażowanie i życzliwość okazane mi podczas opieki naukowej w trakcie studiów doktoranckich.

Szczególne wyrazy wdzięczności składam pracownikom Zakładu Materiałów Wybuchowych: prof. dr. hab. inż. Stanisławowi Cudziło, dr. inż. Mateuszowi Szali, dr. inż. Zbigniewowi Chyłkowi oraz Panu techn. Dariuszowi Marchwickiemu za praktyczną i merytoryczną pomoc podczas realizacji badań do pracy doktorskiej oraz niezliczone godziny rozmów i konsultacji.

Serdeczne słowa uznania kieruję w stronę dr. inż. Leszka Szymańczyka za całą wiedzę przekazaną mi przez lata studiów, wszelką pomoc związaną z pracami badawczymi oraz za zainteresowanie się problematyką mojej pracy doktorskiej, które z czasem przerodziło się w owocną współpracę.

Pragnę dodatkowo podziękować dr. inż. Krzysztofowi Kuśmierkowi oraz ppłk. dr. inż. Zbigniewowi Surmie za owocne dyskusje naukowe w trakcie powstania pracy oraz pomoc w realizacji badań.

Chciałbym również podziękować mojej rodzinie, dziewczynie Karolinie Raźnej, najbliższym przyjaciołom: Piotrowi Stecowi, Michałowi Stecowi oraz Maciejowi Melańczukowi, bliskim znajomym z Koła Naukowego Chemików WAT, w szczególności: Mateuszowi Gratzke, Szymonowi Borońskiemu, Karolowi Zalewskiemu, Konradowi Skrobiszowi, Wojciechowi Laskowi, podchorążym Dawidowi Porwańskiemu oraz Mateuszowi Szymańskiemu, a także serdecznemu przyjacielowi Łukaszowi Gutowskiemu, z którym dzieliłem pasję i wiedzę związaną z naukami chemicznymi w murach naszej Alma Mater przez prawie 10 lat trwania studiów. Wszystkim wam składam bezgraniczną wdzięczność za nieustanne wsparcie w chwilach zwątpienia, długotrwałe rozmowy oraz motywację do dalszego działania.

W szczególności dziękuję mojej Mamie za słowa wsparcia i nigdy niegasnącą wiarę we mnie.

Praca doktorska była wykonywana w ramach projektu nr DOB-BIO8/05/01/2016 współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w latach 2016-2019.

STRESZCZENIE

"Wytwarzanie i badanie właściwości materiałów miotających o obniżonej wrażliwości"

Celem rozprawy doktorskiej było otrzymanie i zbadanie charakterystyk termochemicznych i balistycznych nowych prochów opartych na heksogenie i wykazanie, że takie prochy można zaliczyć do materiałów miotających o obniżonej wrażliwości.

Dokonano przeglądu literatury dotyczącej materiałów wybuchowych miotających o obniżonej wrażliwości, opisano stosowane składniki prochów z uwzględnieniem materiałów wysokoenergetycznych, lepiszczy inertnych i energetycznych oraz plastyfikatorów. Opisano dotychczasowe metody otrzymywania prochów z zastosowaniem heksogenu i oktogenu oraz dokonano przeglądu podstawowych charakterystyk prochu dwubazowego JA-2, który stanowił proch odniesienia w części doświadczalnej. Dodatkowo przedstawiono metody zapłonu prochów o obniżonej wrażliwości stosowane w amunicji wielkokalibrowej, a także metody badania charakterystyk miotających materiałów wybuchowych.

Dokonano także przeglądu kodów obliczeniowych stosowanych do wyznaczania parametrów termochemicznych i balistycznych prochów. Opisano termodynamiczny modelu spalania stosowany w tych kodach.

Dokonano teoretycznej optymalizacji składu prochów zawierających składnik wysokoenergetyczny w postaci materiału wybuchowego pod kątem ich parametrów termochemicznych. Wyznaczono skład równowagowy dla mieszaniny reagentów oraz obliczono podstawowe charakterystyki termochemiczne i balistyczne.

Na podstawie wyników obliczeń termochemicznych wytypowano skład prochów gwarantujący wysokie parametry balistyczne. Opisano procedurę wytwarzania ciasta prochowego wraz z metodą jego formowania w ziarna o różnej geometrii. Przeprowadzono kalorymetryczne pomiary ciepła spalania wybranych prochów. Zaproponowano metodę obliczania ciepła spalania, która umożliwia otrzymanie wartości ciepła zbliżonego do ciepła kalorymetrycznego. Ponadto wykonano pomiary ciśnienia w komorze manometrycznej dla wybranych prochów, na podstawie których wyznaczono ich podstawowe parametry balistyczne nowych prochów. Porównano wyniki uzyskane z badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych. Wykonano badania wrażliwości na bodźce mechaniczne i cieplne w różnej skali. Przeprowadzono proces starzenia wybranych prochów celem ustalenia ich stabilności chemicznej. Oznaczenie ilościowe i jakościowe wykonano przy użyciu metody HPLC oraz spektrometrii UV-Vis i spektroskopii NMR. Dodatkowo zbadano wpływ temperatury początkowej na parametry spalania prochów.

SUMMARY

"Preparation and characterization of propellants with reduced sensitivity"

The purpose of this doctoral dissertation was to obtain and study thermochemical and ballistic characteristics of new propellants based on hexogen and to demonstrate that such propellants can be classified as propellants with reduced sensibility.

In the theoretical part, the review of the literature in terms of propellants with reduced sensitivity and the propellants' components used was performed, as well as including highenergetic materials, inert and energetic binders and plasticizers. Current methods of obtaining propellants using hexogen and octogen were described, as well as a review of the basic characteristics of JA-2 double-based propellant, which was the reference in the experimental part. In addition, methods of ignition of reduced-sensitivity propellants used in large-caliber ammunition, as well as methods of testing explosives propellants were presented.

The calculation codes used to determine thermochemical and ballistic parameters of propellants were also reviewed. The thermodynamic combustion model used in these codes was described.

The theoretical optimization of the composition of propellants containing the high-energetic component in the form of an explosive was made in terms of their thermochemical parameters. The equilibrium composition for the reagent mixture was determined and the basic thermochemical and ballistic characteristics were calculated.

Basing on the results of thermochemical calculations, the composition of propellants, that guarantees high ballistic parameters, was selected. The procedure of manufacturing propellant dough with the following method of its formation into grains of different geometry was described. Calorimetric measurements of the heat of combustion of selected propellants were carried out. A method of calculating the heat of combustion has been proposed, which allows to obtain the value of the heat close to the calorimetric heat. Furthermore, the pressure measurements in the manometric chamber were performed for selected propellants. The results allowed to determine their basic ballistic parameters. The results obtained from experimental studies and theoretical calculations were compared. Sensitivity tests to mechanical and thermal stimuli were performed on a different scale. The ageing process of selected propellants was carried out to determine their chemical stability. Quantitative and qualitative determination was performed using HPLC method and UV-Vis spectrometry and NMR spectroscopy. In addition, the influence of the initial temperature on the propellants combustion parameters was investigated.

Spis treści

1	-	Wst	ęp		7
2	•	Prze	egląd	l literatury poświęcony prochom LOVA	9
	2.	1.	Pod	ział prochów	9
	2.	2.	Skła	dniki prochów LOVA	. 13
		2.2.	1.	Materiały wysokoenergetyczne	. 15
		2.2.	2.	Lepiszcze nieenergetyczne	. 17
		2.2.	3.	Lepiszcze energetyczne	. 18
		2.2.	4.	Plastyfikatory	. 22
	2.	3.	Proc	ch dwubazowy JA-2 i jego modyfikacje	. 26
	2.	4.	Proc	chy LOVA na bazie heksogenu	. 27
	2.	5.	Proc	chy LOVA na bazie oktogenu	. 32
	2.	6.	Met	ody wytwarzania ciasta prochowego	. 35
	2.	7.	Met	ody zapłonu prochów typu LOVA	. 36
	2.	8.	Met	ody badań materiałów miotających (w tym typu LOVA)	. 38
		2.8.	1.	Badanie trwałości chemicznej miotających materiałów wybuchowych	. 38
		2.8.	2.	Badanie właściwości mechanicznych miotających materiałów wybuchowych	. 43
		2.8.	3.	Badanie wrażliwości miotających materiałów wybuchowych	. 46
	2.	9.	Pod	sumowanie	. 48
3	•	Para kode	amet ów ol	ry termochemiczne dla potrzeb balistyki wewnętrznej, przegląd bliczeniowych i opis termodynamicznego modelu spalania	49
	3.	1.	Para	ametry termochemiczne materiałów miotających	. 49
	3.	2.	Prze mat	egląd wybranych kodów do obliczania parametrów termochemicznych eriałów miotających	51
	3.	3.	Terr	nodynamiczny model spalania materiałów miotających	. 53
		3.3.	1.	Model termodynamiczny	. 53
		3.3.	2.	Wyznaczanie składu równowagowego mieszaniny reagentów	. 55
		3.3.	3.	Funkcje termodynamiczne dla wirialnego równania stanu	. 58
		3.3.	4.	Procedura obliczania parametrów termochemicznych materiałów	
				miotających	. 62
4	•	Tez	a i za	akres pracy	. 64
5	•	Тео	retyc	zna optymalizacja składu prochów o obniżonej wrażliwości	. 65
	5.	1.	Bad	anie wpływu rodzaju składnika wybuchowego	. 66
	5.	2.	Bad	anie wpływu zawartości nitrocelulozy	. 67
	5.	3.	Bad	anie wpływu zawartości materiału wybuchowego	. 69
	5.	4.	Bad	anie wpływu zawartości lepiszcza	.71
6	•	Skła	adnik	i i metoda wytwarzania prochów	.73
	6.	1.	Spo	rządzanie ciasta prochowego	.73

6.2	. Fo	ormowanie ziaren prochowych	76
6.3	. Si	uszenie i cięcie ziaren prochowych	78
7. E	Ekspe	rymentalne i teoretyczne wyznaczanie ciepła spalania prochów	79
7.1	. El	ksperymentalne wyznaczanie ciepła spalania	79
7.2	. Te	eoretyczne wyznaczanie ciepła spalania	82
7.3	. Po	odsumowanie	86
8. E	Ekspe	rymentalne i teoretyczne badanie właściwości balistycznych prochów	88
8.1	. Ва	adanie w bombie manometrycznej	88
8.2	. Po	orównanie wyników pomiarów oraz obliczeń z wynikami teoretycznymi	92
8.3	. Po	odsumowanie	96
9. E	Badan	ie wrażliwości prochów na bodźce mechaniczne, cieplne oraz	
۷	vybuc	howe	97
9.1	. Ва		97
9.2	. Ва	adanie wraźliwości na tarcie	101
9.3	5. AI	naliza termiczna	104
e e	9.3.1.	Roznicowa analiza termiczna (DTA)	104
e e	9.3.2.	Termograwimetria (TG)	106
9.4	. Ва	adanie przejścia palenia w detonację (zapłon wewnętrzny)	108
9.5	. Ва	adanie pobudzenia płomieniem (Fast Cook-off Test)	112
9.6	. Ва	adanie wrażliwości na oddziaływanie strumienia kumulacyjnego	115
9.7	. Ва	adanie wrażliwości na przestrzelenie pociskiem	120
9.8	6. Po		124
10. E	3adan	ie trwałości prochów	127
10.	1.	Wstępne badanie trwałości	127
10.	2.	Badania przyspieszonego starzenia kompozycji modelowych	133
10.	3.		134
	10.3.1	. Badania przy użyciu chromatografii kolumnowej	134
	10.3.2	. Badania przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego	138
	10.3.3	. Badania przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej	139
	10.3.4	. Ilościowe oznaczenie zawartości RDX oraz Akardytu II w prochach	143
10.	4.	Podsumowanie	146
11. E	Badan	ie wpływu temperatury początkowej na parametry spalania prochów	147
12. F	Podsu	mowanie i wnioski	151
13. L	iterat	ura	156

1. Wstęp

Materiały wybuchowe (MW) to indywidua chemiczne, bądź mieszaniny związków o małej stabilności, które pod wpływem odpowiednich bodźców zewnętrznych zdolne są do szybko przebiegającej, samopodtrzymującej się przemiany chemicznej. Towarzyszy jej wydzielanie znacznych ilości ciepła, a także powstawanie dużej ilości produktów gazowych. Z powodu wielu dziedzin, gdzie są one wykorzystywane, najczęściej stosuje się ich podział na inicjujące, miotające, kruszące materiały wybuchowe oraz mieszaniny pirotechniczne.

Materiały wybuchowe miotające są to materiały wybuchowe lub mieszaniny związków, które wykazują zdolność do wprawienia w ruch pocisku w przewodzie lufy broni palnej. Ważne jest, aby szybkość palenia w tych samych warunkach była zawsze taka sama. Pozwala to na uzyskanie jednakowych wyników balistycznych przy każdorazowym strzale. Materiałom miotającym stawia się wymaganie dotyczące ich szybkości spalania, aby przynajmniej część drogi pocisku w lufie odbywała się przy wzrastającym ciśnieniu. Częściowo osiąga się to poprzez zastosowanie materiału, którego reakcja przemiany jest deflagracją. Jest to szybsza formą palenia w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Ze względu na powyżej wymienione właściwości, miotające materiały wybuchowe znalazły zastosowanie w produkcji amunicji (czynnik miotający pociski) oraz paliw rakietowych (głównie w postaci stałej). Przykładami MW miotających są prochy oparte na nitrocelulozie (NC) i jej mieszaninach z nitroestrami.

W obecnych czasach coraz bardziej rosnące wymagania stawiane materiałom wybuchowym stosowanym w nowoczesnej amunicji oraz paliwach rakietowych powodują, że coraz intensywniej poszukuje się również zamienników klasycznych materiałów miotających, które częstokroć nie spełniają wysokich wymagań współczesnego pola walki. Ze względu na zastosowanie w prochach związków takich jak nitroceluloza czy nitrogliceryna (NG), amunicja zawierająca te składniki jest bardziej podatna na przypadkowe zainicjowanie przez bodźce zewnętrzne, takie jak fala uderzeniowa, otwarty ogień, uderzenie czy tarcie. Stwarza to poważne zagrożenie dla sprzętu, a przede wszystkim dla ludzi. Wysoka podatność na wyżej wymienione bodźce zewnętrzne związana jest głównie z niską temperaturą rozkładu nitroestrów. W celu zwiększenia bezpieczeństwa amunicji opracowano prochy o zmniejszonej wrażliwości, którą określa się akronimem LOVA (Low Vulnerability Ammunition). Kluczem do uzyskania takiej amunicji jest zastosowanie w kompozycjach prochów materiałów wysokoenergetycznych, w tym nitroamin heterocyklicznych heksogenu (RDX) i oktogenu (HMX) o wyższej temperaturze inicjowania, ale bez obniżenia wartości energetycznej prochów.

Idea materiałów miotających o obniżonej wrażliwości opiera się na zastosowaniu klasycznych kruszących materiałów wybuchowych rozproszonych w nieenergetycznym składniku polimerowym służącym jako flegmatyzator i lepiszcze. Zastosowanie

drobnoziarnistego materiału wybuchowego zdyspergowanego w nieenergetycznym polimerze zapewnia, że w zależności od bodźca czułość takiej kompozycji jest kilka razy mniejsza w porównaniu do konwencjonalnych prochów jedno- i dwubazowych. Inne problemy, które należy rozwiązać przy wytwarzaniu omawianych kompozycji, to uzyskanie materiału wybuchowego o odpowiedniej wielkości cząstek i opracowanie skutecznego sposobu formowania ziaren prochowych.

2. Przegląd literatury poświęcony prochom LOVA

Prochami nazywa się grupę materiałów wybuchowych miotających, które są stosowane jako źródło energii do nadawania prędkości początkowej pociskom, przy jednoczesnym braku oddziaływania niszczącego. Podstawową formą przemiany prochu, po uprzednim zainicjowaniu płomieniem, jest szybkie spalanie, które nie przechodzi w proces detonacji nawet przy bardzo wysokich wartościach ciśnienia. W innym przypadku może to spowodować rozerwanie lub wydęcie lufy broni miotającej. Podstawowym kryterium przydatności prochów do praktycznego ich zastosowania jest uzyskanie podczas spalania jak największej ilości gazowych produktów spalania z jednostki wagowej prochu. Ponadto, aby uzyskać duże ciśnienie gazów prochowych w lufie i dużą prędkość wylotową pocisku, ciepło właściwe gazowych produktów spalania powinno być jak najniższe. Zbyt duże ciepło właściwe skraca ich żywotność. Z tego powodu prochy powinny dawać dużą ilość gazowych produktów spalania wpływa niszcząco na lufy karabinów czy dział i zdecydowanie skraca ich żywotność. Z tego powodu prochy powinny dawać dużą ilość gazowych produktów spalania wpływa się w warunkach niskiej kaloryczności.

Podstawowa forma materiałów miotających typu LOVA zawiera około 75% związku wysokoenergetycznego. Pozostałe 25% to neutralny wypełniacz lub mało energetyczny środek wiążący i obojętny plastyfikator. Najczęściej stosowanymi materiałami wysokoenergetycznymi są RDX, HMX, triaminotrinitrobenzen (TATB), heksanitrostilben (HNS) lub azotan triaminoguanidyny (TAGN). W niektórych przypadkach stosuje się niewielkie dodatki w postaci NC. Ma ona przede wszystkim na celu zwiększenie energii, zwiększenie szybkości spalania, poprawę właściwości mechanicznych i poprawę powtarzalności otrzymywania ziaren [1].

2.1. Podział prochów

Stałe prochy można podzielić na homogeniczne i heterogeniczne (złożone). Z kolei prochy homogeniczne można dalej klasyfikować, jako jedno-, dwu- lub trójbazowe. Podstawowym składnikiem paliwa jednobazowego jest NC (stanowi około 95% całkowitej masy prochu). Najważniejszymi składnikami prochów dwubazowych oprócz nitrocelulozy jest nitrogliceryna, która jednocześnie pełni rolę plastyfikatora. Ponadto stosuje się dodatki stabilizatorów i modyfikatorów szybkości spalania. Materiały trójbazowe zawierają dodatkowo nitroguanidynę (NQ). Prochy złożone to zazwyczaj układy stałego nieorganicznego lub organicznego utleniacza (np. nadchloranu amonu, nitroamin) stanowiącego zazwyczaj ok. 70-90% masy całego prochu oraz wiążącego je lepiszcza.

Prochy LOVA to złożone kompozyty, które trudno jest jednoznacznie sklasyfikować. Niemniej można je podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich obejmuje prochy na bazie nitrocelulozy, w których w wrażliwość obniżono poprzez dodanie nitroamin, zastąpienie

nitrogliceryny, dodanie plastyfikatorów i optymalizację geometrii ziaren i procesu ich wytwarzania. Druga grupa to prochy z polimerową matrycą i wysokim udziałem nitroamin. Dzieli się ją zasadniczo na 4 ogólne podgrupy (typy). Podział ten wynika z rodzaju zastosowanego lepiszcza: nieenergetyczne lepiszcza sieciujące, lepiszcza termoplastyczne rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, lepiszcza energetyczne oraz termoplastyczne elastomery TPE, które też mogą być energetyczne (rys. 2.1).





- Typ 1 prochy, w których zastosowano nieenergetyczne lepiszcze, głównie HTPB (polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi). Te materiały miotające są wytwarzane przez ugniatanie i tłoczenie lub przez ciągłe wytłaczanie, a następnie utwardzenie. Proces ten jest technologicznie bardziej złożony niż technologia prochów konwencjonalnych.
- Typ 2 prochy, w których zastosowano niewybuchowe lepiszcze, głównie CAB. Zazwyczaj dodaje się również niewielką ilość NC (około 4%). Prochy oparte na CAB (z dodatkiem NC) produkowane są tak jak konwencjonalne prochy dwubazowe, tj. przez wytłaczanie z zastosowaniem rozpuszczalników. Przykładami tego typu prochów są XM-39 (RDX/CAB/NC + niewybuchowy plastyfikator) oraz analogiczny do niego M-43 (z energetycznymi plastyfikatorami).
- Typ 3 w tych typach prochów wykorzystuje się wysokoenergetyczne lepiszcze typu GAP, polyNIMMO, polyGLYN. Wytwarzanie tego typu prochu obejmuje ugniatanie

i tłoczenie albo wytwarzane są przez ciągłe wytłaczanie, a następnie utwardzanie (sieciowanie).

- Typ 4 w tym przypadku stosuje się energetyczne termoplastyczne elastomery (ETPE, np. poliAMMO) w roli lepiszcza. Prochy takie są bardzo łatwe do przygotowania np. w procesie ekstruzji na gorąco bez rozpuszczalnika czyli tak samo jak w przypadku tradycyjnych prochów dwubazowych. Główną zaletą prochów opartych na polimerowych termoplastycznych elastomerach jest znacznie wyższa temperatura pobudzenia (190-230°C, w porównaniu z 170 175°C w przypadku prochów konwencjonalnych). Wynika to z faktu, że wszystkie składniki (nitroaminy, lepiszcze i plastyfikatory) mają wyższe temperatury pobudzenia niż estry kwasu azotowego (NC i NG). Ponadto, większość z nich wykazuje znacznie lepszą stabilność chemiczną (za wyjątkiem polyNIMMO i polyGLYN).
- Na bazie nitrocelulozy wrażliwość konwencjonalnej amunicji wynika z obecności w jej składzie podatnej na zainicjowanie nitrocelulozy i gliceryny. W celu zmniejszenia wrażliwości konwencjonalnych kompozycji na bazie nitrocelulozy, stosuje się szereg modyfikacji istniejących już procesów technologicznych i składu prochów:
 - 1. Zastosowanie zoptymalizowanych typów nitrocelulozy.
 - 2. Wprowadzenie w matrycę prochu stałych nitroamin w odpowiednich ilościach.
 - 3. Wprowadzenie do matrycy prochu odpowiednich obojętnych plastyfikatorów lub wprowadzenie ich powierzchniowych powłok.
 - Stosowanie odpowiednich plastyfikatorów energetycznych o obniżonej wrażliwości w zastępstwie NG.
 - 5. Uzyskanie miękkich i elastycznych ziaren prochu (na przykład poprzez zastosowanie procesu produkcji bez rozpuszczalnika).
 - 6. Optymalizacja rozmiaru, porowatości i geometrii ziarna.

Ze względu na lepszą stabilność chemiczną proch typu LOVA uwalnia mniej ciepła w warunkach podwyższonych temperatur (mniejszy efekt samonagrzewania w złożu prochu). W rezultacie prochy LOVA charakteryzują się wysokimi stabilnościami termicznymi, na przykład wyższą odpornością termiczną w teście "*cook-off*".

Opracowanie prochu złożonego, który z powodzeniem mógłby zastąpić stosowane powszechnie prochy jedno- i dwubazowe jest poważnym wyzwaniem technologicznym i logistycznym. Zalety balistyczne ładunku prochu ocenia się poprzez m.in. prędkość wylotową oraz maksymalne ciśnienie, przy czym zasadniczym celem jest osiągnięcie możliwie wysokiej prędkości wylotowej przy bezpiecznym ciśnieniu maksymalnym.

Od ponad stu lat niemal wszystkie rodzaje prochów były oparte na odkrytej w 1845 roku nitrocelulozie. Odkrycie to doprowadziło do opracowania prochu bezdymnego, alternatywy do przestarzałego prochu czarnego. W tabeli 2.1 przedstawiono wybrane przykłady klasycznych prochów amerykańskich wraz z ich składami procentowymi.

Składnik					Syı	mbol pr	ochu				
[%]	M1	M2	M5	M6	M8	M10	M14	M26	M30	M31	IMR
NC	85,00	77,45	81,95	87,00	52,15	98,00	90,00	67,25	28,00	20,00	90,30
NG		19,50	15,00		43,00			25,00	22,50	19,00	
NQ									47,70	54,70	
DNT	10,00			10,00			8,00				8,00
DBP	5,00			3,00			2,00			4,50	
DEP					3,00						
DPA	1,00			1,00		1,00	1,00				0,70
EC		0,60	0,60		0,60			6,00	1,50		
Ba(NO ₃) ₂		1,40	1,40					0,75			
KNO₃		0,75	0,75		1,25			0,70			
PbCO ₃	1,00										
K₂S	1,00			1,00		1,00				1,50	1,00
Grafit		0,30	0,30			0,10		0,30	0,10		
Kriolit									0,30	0,30	
2-DPA										1,50	

Tabela 2.1. Wybrane przykłady prochów amerykańskich – składy (%) podane z pewnym przybliżeniem (jednobazowy proch M10 oraz IMR wykazują niską stabilność w trakcie przechowywania) [3].

W latach siedemdziesiątych w USA dopuszczono do użytku pierwszy proch typu LOVA, czyli m.in. proch M-43 na bazie heksogenu (RDX) i octanomaślanu celulozy (CAB) [1, 4-5]. Prochy tego typu będą omawiane szczegółowo w dalszej części pracy. Na rysunku 2.2. przedstawiono zestawienie wartości temperatury płomienia oraz siły prochów opartych na NC oraz nowych, bazujących na RDX i CL-20.



Rys. 2.2. Temperatura płomienia i teoretyczna siła prochu wybranych prochów stałych [4].

Z rysunku 2.2 wynika, że większość prochów nowszej generacji wykazuje znacznie wyższą energetyczność (siła prochu) oraz charakteryzują się wysokimi temperaturami płomienia i gazowych produktów spalania o niskiej masie cząsteczkowej. Jednocześnie także charakteryzują się zmniejszoną emisją światła podczerwonego. Zmniejszona emisja w podczerwieni wynika z eliminacji cząsteczek CO₂ i H₂O z produktów spalania [6]. Problem polega jednak na tym, że zwiększanie całkowitej energii prochu prowadzi zazwyczaj do wzrostu jego wrażliwości. Dodatkowo, bezpieczna i niezawodna metoda jednorodnego pobudzania ładunków o dużej gęstości ładowania zawsze pozostawała problematyczna, a przy gęstościach ponad 1,3 g/cm³ pobudzanie z wykorzystaniem podejść klasycznych jest bardzo trudne. Znacznie niższymi wartościami siły prochu i temperatury produktów spalania charakteryzują się prochy M-43 i XM-39.

2.2. Składniki prochów LOVA

Najczęściej występujące składniki prochów typu LOVA czyli materiały energetyczne, nieenergetyczne i składniki wiążące zostały podsumowane w tabeli 2.2. Stabilizatory zostały pominięte w tym podsumowaniu, ponieważ spełniają one jedynie funkcję pomocniczą i występują tylko w kompozycjach zawierających NC.

Nazwa składnika	Akronim	Funkcja	Temperatura topnienia [°C]
Heksogen	RDX		204
Oktogen	HMX		273 (rozkład)
Nitroguanidyna	NQ		245 (rozkład)
1,1-diamino-2,2-dinitroeten	DADNE, FOX-7	Składnik	240 (rozkład)
Etyleno di-N-nitroamina	EDNA	energetyczny	50
2,6-dinitro-2,4-diazaheksan	DNDNA6	Chergetyczny	33
Diazotan dietanolo nitroaminy	DINA		50
Guanylomocznik guanidyny	GUDN		220
2,6-dinitrotoluen	2,6-DNT		70
Nitroceluloza	NC	Lepiszcze,	183 (rozkład)
Azotan octanu celulozy	CAN	składnik energetyczny	Brak danych
Diazotan glikolu etylenowego	EGDN		-22
Diazotan glikolu dietylenowego	DEGDN		-12
Diazotan glikolu trietylenowego	TEGDN	Plastyfikator	-19
Nitrogliceryna	NG	energetyczny	14
Triazotan trimetyloetanu	TMETN		182 (rozkład)
Triazotan butanotriolu	BTTN		-27
Cytrynian trietylo acetylu	ATC		-45
Cytrynian tributylo acetylu	ATB		-75
Triacetin	TA	Plastyfikator	-78
Cytrynian trietylu	TC	nieenergetyczny	-50
Ftalan dioktylu	DOP		-35
Adypinian dioktylu	DOA		-68
Trioctan celulozy	CA		360 (rozkład)
Hydroksy propylo celuloza	HPC		345 (rozkład)
Polibutadien podstawiony grupami hydroksylowymi	HTPB		Około -40
Poli(glikol propylenowy)	PPG	Lepiszcze	Około -70
Kauczuki polisiarczkowe	Tiokol	nieenergetyczne	Właściwości silnie zależą od struktury
Kopolimer etylenu i octanu winylu	EVA	1	Około 50
Acetylo maślan celulozy	CAB	1	166

Tabela 2.2. Główne związki chemiczne stosowane w kompozycjach typu LOVA [7-19].

Pozostałymi składnikami, które są dodawane do prochów typu LOVA są stabilizatory, dodatki wpływające na reologię ziaren prochowych oraz substancje przeciwdziałające błyskowi podczas strzału. Stabilizatory mają za zadanie pochłanianie wydzielających się tlenków azotu, które są odpowiedzialne za przyspieszony rozkład związków wchodzących w skład prochów. Najczęściej stosowanymi są związki takie jak dinitrofenyloamina (DPA), 2-nitrodifenyloamina (2-NDPA) czy Akardyty lub Centrality. Dodatkami o charakterze "chłodzącym", czyli zmniejszającym płomień wylotowy w trakcie strzału są: kriolit ((Na₃[AIF₆])₄), dinitrotoluen (DNT) lub trinitrotoluen (TNT). Ponadto stosuje się modyfikatory powierzchniowe takie jak grafit, sadza czy kamfora, które przeciwdziałają elektryzowaniu się ziaren prochowych.

Wytwarzanie prochów LOVA uzależnione jest od wybranego rodzaju środka wiążącego. W przypadku stosowania materiałów o charakterze termoutwardzalnym, materiał wysokoenergetyczny, lepiszcze oraz plastyfikator miesza i ugniata się razem. Podobny proces stosuje się dla prochów zawierających substancje, które żelatynizuje się przy użyciu rozpuszczalników (zazwyczaj dodatek NC żelatynizowany przy użyciu mieszaniny alkoholu i eteru). Związki termoplastyczne, po połączeniu z materiałami wysokoenergetycznymi, są przetwarzane na gorących rolkach aż do uzyskania plastycznego ciasta prochowego. Późniejsze kształtowanie odbywa się na hydraulicznych prasach formujących i krajalnicach. W zależności od zastosowanego rodzaju materiału wiążącego, ziarna prochowe utwardza się (w przypadku tworzyw termoutwardzalnych), ochładza się (gdy stosowano materiał termoplastyczny) lub suszy się przez usunięcie rozpuszczalników (w przypadku żelatynizacji ciasta prochowego) [20].

2.2.1. Materiały wysokoenergetyczne

Głównym składnikiem prochów złożonych typu LOVA moga być materialy wysokoenergetyczne takie jak: RDX, HMX, triaminotrinitrobenzen (TATB), heksanitrostilben (HNS) czy azotan triaminoguanidyny (TAGN). Ze względu na niższe temperatury rozkładu nitroestrów (NC oraz NG), częściej stosowane są nitroaminy (RDX i HMX), ponieważ posiadają one dobrą stabilność termiczną, (temperatury rozkładu wynoszą powyżej 200°C). Dodatkowo nitroaminy posiadają znacznie większy impuls jednostkowy. Jest to uwarunkowane niską masą cząsteczkową produktów gazowych, a także dodatnim ciepłem tworzenia. Przydatność takich materiałów wysokoenergetycznych jak HNS czy TATB jako składników energetycznych dla prochów typu LOVA określono szczególnie na podstawie ich wysokich temperatur rozkładu (>300°C). Jednak są one o wiele mniej energetyczne niż nitroaminy. Z tego powodu często wykonuje się połączenie RDX lub HMX z HNS lub diaminotrinitrobenzenem (DATB) w celu osiągnięcia optymalizacji w zakresie zwiększenia energii i obniżenia wrażliwości [21].

Jednym z ciekawych materiałów wysokoenergetycznych stosowanym do otrzymywania prochów typu LOVA jest sól hydrazynowa nitroformu (HNF). Związek ten zawiera stosunkowo wysokie stężenie fragmentów pełniących rolę utleniacza. Gdy jako spoiwo cząstek HNF stosowany jest GAP, powstają prochy złożone, które charakteryzują się maksymalnym impulsem spalania wynoszącym 285 s oraz maksymalną temperaturą płomienia wynoszącą 3280 K [6]. Należy jednak zauważyć, że HNF jest wysoce higroskopijny, a jego wrażliwość na uderzenie i tarcie są wysokie w porównaniu z innymi materiałami wysokoenergetycznymi w postaci krystalicznej. Ponadto charakteryzuje się on ograniczoną stabilnością termiczną.

TAGN jest unikalnym materiałem wysokoenergetycznym, który charakteryzuje się stosunkowo wysokim udziałem molowym wodoru w cząsteczce związku. Najczęściej spotykane prochy złożone zawierające TAGN dodatkowo zawierają lepiszcze w postaci polimeru energetycznego. Takie prochy wytwarzają dużą ilość gazowych produktów spalania i posiadają niską temperaturę płomienia oraz duży impuls spalania. Najczęściej związek ten znajduje zastosowanie jako składnik prochów wytwarzających gaz w kanałowych silnikach rakietowych lub w celu zmniejszenia erozji lufy broni palnej [6].

Sól amonowa dinitroaminy (ADN) jest materiałem energetycznym o wysokiej gęstości (1,82 g/cm³), dodatnim bilansie tlenowym (+25,8%) i ujemnym cieple tworzenia (-150,60 kJ/mol) - wyższym niż ciepło tworzenia chloranu(VII) amonu (AP) oraz azotanu(V) amonu (AN) [21]. ADN posiada strukturę krystaliczną w postaci igieł, ale nie wykazuje żadnego przejścia fazowego ani zmiany objętości, w przeciwieństwie do AN. ADN jest bardziej higroskopijny niż AN i ma niższą krytyczną wilgotność względną (ADN \approx 55,2%, podczas gdy AN \approx 61,9% przy 25°C). ADN może być skutecznym utleniaczem dla wysokowydajnych prochów złożonych i jest obecnie uważany za odpowiedniego i lepszego następcę AP. Zastosowanie ADN w prochach oraz stałych paliwach rakietowych eliminuje emisję chlorowanych produktów gazowych z silników rakietowych i daje maksymalny impuls spalania o 5-10 s większy niż konwencjonalne materiały miotające na bazie AP [21].

Właściwości balistyczne TAGN, ADN, HNF i HNIW jako materiałów wysokoenergetycznych w prochach złożonych zostały szeroko zbadane. Ponieważ cząstki ADN, HNF i HNIW wytwarzają nadmiar tlenu wśród swoich produktów spalania, cząstki te są wykorzystywane jako materiały spełniające dodatkowo rolę utleniaczy w prochach typu LOVA. Wykładniki ciśnienia krystalicznych cząstek ADN i HNIW wynoszą w przybliżeniu 0,7. Jest to wartość zbliżona dla HMX i RDX, gdy są spalane w postaci sprasowanej [21]. Wykładnik ciśnienia HNF jest natomiast o 0,85-0,95 wyższy niż w innych krystalicznych materiałach wysokoenergetycznych. Gdy te cząstki utleniacza zmieszane są ze spoiwem, takim jak HTPB, nitropolimer lub GAP, szybkość spalania maleje wraz ze wzrostem ułamka masowego cząstek ADN lub HNF. Płonące powierzchnie prochów zawierających te związki pokrywane są stopioną warstwą, podobnie jak w przypadku prochów bazujących na HMX.

Uwzględnienie nitroamin w kompozycjach miotających i zwiększenie ich zawartości w prochu zazwyczaj prowadzi do zmniejszenia szybkości spalania. Różne środki wiążące mogą znacznie zmieniać morfologię powierzchni spalania, a tym samym powodować zmianę mechanizmu spalania. Ponadto obserwuje się wtedy problemy w doborze odpowiedniego katalizatora w takich układach oraz zauważalny wpływ topliwości utleniacza i lepiszcza na efekt katalityczny [22].

Zastosowanie nitroamin cyklicznych takich jak RDX oraz HMX oferuje wiele zalet: wysoką energię, duże ilości gazów w produktach spalania, wysokie wartości właściwego impulsu

(w odniesieniu do paliw rakietowych) i nietoksycznych produktów spalania, nie powodujących korozji lufy [23].

Porównując prochy typu LOVA do prochów dwubazowych należy stwiedzić, że te pierwsze korzystniej wpływają na długość życia lufy. Jest to spowodowane znacznie niższymi temperaturami płomienia podczas ich spalania, co jednocześnie wpływa na zmniejszenie promieniowania podczerwonego gazów wylotowych. Nowe prochy zaliczane są do ekologicznych, ponieważ nie zanieczyszczają środowiska tak jak prochy jedno- dwui trójbazowe.

2.2.2. Lepiszcze nieenergetyczne

Kolejnym składnikiem stosowanym do produkcji amunicji LOVA są lepiszcza. Odgrywają one ważną rolę w ograniczaniu przewodnictwa cieplnego od gorących części ziarna w głąb materiału. Prochy najbardziej wskazane do produkcji i zastosowania powinny zawierać lepiszcza, które wykazują rozkład endotermiczny. Z drugiej strony zaś, prochy z lepiszczami charakteryzującymi się egzotermicznym rozkładem zapalają się łatwiej, niż prochy zawierające NC i NG [21]. Klasyfikowane są na inertne i energetyczne. Najpopularniejszymi związkami z grupy lepiszczy inertnych są pochodne celulozy, elastomery termoplastyczne oraz pochodne polibutadienu.

Pochodne celulozy

Etyloceluloza (EC) jest ważną komercyjną pochodną celulozy, w której grupy hydroksylowe zostały zastąpione przez grupy etoksylowe w powtarzających się jednostkach glukozy. Chociaż możliwa jest całkowita eteryfikacja z wytworzeniem trietylocelulozy, zwykle eteryfikuje się tylko do 2 do 2,5 grup etoksylowych na jednostkę glukozy. Polimer ten ma doskonałą wytrzymałość w temperaturze pokojowej, ale jego wytrzymałość gwałtownie spada wraz ze wzrostem temperatury. Podobnie jak metyloceluloza, ma doskonałą odporność na promieniowanie UV i jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych, ale nie w rozpuszczalnikach niepolarnych [24].

Octan celulozy (AC) jest ważnym estrem celulozy, który jest otrzymywany przez reakcję celulozy z bezwodnikiem octowym i kwasem octowym w obecności kwasu siarkowego. Najczęstsza postać włókna octanu celulozy ma grupę octanową około 2–2,5 na każde trzy grupy hydroksylowe. Posiada on właściwości typowe dla termoplastów. W kontakcie z NG ester ten staje się miękki i zwiększa swoją objętość.

Acetylomaślan celulozy (CAB) to trwały, elastyczny, odporny chemicznie mieszany ester celulozy, który jest stosowany jako składnik prochów o obniżonej wrażliwości. Zazwyczaj stanowi on około 12% zawartości prochu. Wybór CAB jako składnika paliwa wpływa na jego właściwości mechaniczne i metody przetwarzania. Ponadto CAB jest również lepiszczem aktywnym podczas spalania prochów [25]. CAB jako środek sieciujący zapewnia wytrzymałość

fizyczną poprzez poprawę wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości. Dodatkowo jest bardzo dobrym zamiennikiem dla AC, maślanu celulozy oraz trimetylolopropanu.

• Elastomery termoplastyczne - takie jak Hycar i Kraton

Elastomery Hycar są to elastomery polietylenu lub poliakrylanu butylu, które można utwardzać i które posiadają dodatkowo właściwości termoplastyczne. Kraton jest kopolimerem blokowym, który w swojej strukturze zawiera końcowe bloki termoplastyczne (np. styren) i elastyczne bloki (etylen i butylen) w jego środkowej części [21],

• Polibutadieny

Powszechnie stosowanymi środkami wiążącymi na bazie polibutadienu są: olibutadien podstawiony grupami hydroksylowymi (HTPB), polibutadien podstawiony grupami karboksylowymi (CTPB), polibutadieno akrylonitryl (PBAN) oraz polibutadieno akrylonitryl podstawiony grupami karboksylowymi (CTBN). Spośród wymienionych wyżej związków PBAN ma bardziej powtarzalne właściwości i jest szeroko stosowany jako prepolimer paliwowy w stałych paliwach wysokoenergetycznych. Jednak dla lepszych właściwości w niskich temperaturach i lepszej wydajności stosowany jest CTPB [21].

HTPB oraz CTPB są szeroko stosowane w nowoczesnych prochach złożonych. Tworzą regularnie dystrybuowane matryce polimerowe poprzez reakcje sieciowania. Na przykład polimer HTPB można utwardzać diizocyjanianem izoforonu (IPDI) z wytworzeniem spoiwa polimerowego. Za pomocą tego spoiwa uzyskuje się wysoką gęstość ładunku cząstek utleniacza. W celu uzyskania lepszych właściwości mechanicznych ziaren paliwa, dodaje się niewielką ilość środka wiążącego w celu "przyklejenia" każdej cząstki utleniacza do spoiwa [6].

Materiały wybuchowe miotające zawierające CTBN są stosowane w przypadku konieczności otrzymania gotowych ziaren o dobrych właściwościach mechanicznych w niskiej temperaturze. Są spowodowane wtórnymi wiązaniami atomów azotu w strukturze łańcucha przy wyższych wartościach lepkości. Lepkości kompozycji opartych na CTBN są wyższe niż w przypadku kompozycji bazujących na CTPB [26].

2.2.3. Lepiszcze energetyczne

W przypadku lepiszczy energetycznych, najczęściej używane są takie, które przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej energii charakteryzują się małą wrażliwością na bodźce mechaniczne [21]. W celu poprawy właściwości mechanicznych, lepszej obróbki ciasta prochowego, a także prędkości palenia do niektórych prochów LOVA stosuje się dodatki NC. Niestety zabieg ten powoduje zwiększenie podatności prochu na bodźce termiczne. Obecnie jako lepiszcza energetyczne proponuje się stosowanie polimerów zawierających grupy eksplozoforowe.

Lepiszcze energetyczne można zdefiniować jako ciekłe materiały z dodatnim ciepłem spalania. Ciepło spalania to energia uwalniana przez spalanie paliwa w atmosferze obojętnej, a następnie ochłodzenie produktów do temperatury otoczenia w określonej objętości. Z tego powodu są one bardziej preferowane niż plastyfikatory nieenergetyczne do produkcji prochów. Ponadto substancje oparte na tych lepiszczach charakteryzują się lepszą elastycznością i sprężystością. Zawierają one grupy funkcyjne, takie jak nitro, fluoronitro, fluoroamino lub azydo [27]. Wdrożenie lepiszczy energetycznych jako substytutów powszechnie stosowanych lepiszczy obojętnych to nowatorskie rozwiązanie mające na celu zwiększenie poziomu energii prochów. Obecnie stosowanymi lepiszczami energetycznymi, które spełniają kryteria zastosowania w amunicji LOVA, są głównie polimery, takie jak: poliazydek glicydylu (GAP), azotan poliglicydylu (polyGLYN), poli(bisazydometylooksetan) (polyBAMO), poli(3-nitroksy)-3-metylooksetan) (poliNIMMO) i nitrohydroksypolibutadien (NHTPB). Oprócz polimerów stosuje się również etery azotanowe lub estry kwasu azotowego(V): eter 2,2,2-trinitroetylo-2-nitroloksyetylowy (TNEN) i triazotan trimetyloetylowy (TMETN).

Wśród lepiszczy energetycznych często używanym materiałem jest GAP (rys. 2.3). Jest to lepka ciecz o niskiej temperaturze zeszklenia, wynoszącej 45°C, dużej gęstości (1,3 g/cm³), mająca zdolność do obniżania wrażliwości nitrogliceryny [28]. Skutkiem obecności sztywnych, sprzężonych grup azydkowych jest znaczące zmniejszenie elastyczności w szkielecie polimeru. Z tego powodu w niskich temperaturach GAP staje się twardy i kruchy [29].



Rys. 2.3. Wzór strukturalny GAP.

Podczas utwardzania polimeru następuje uwolnienie tlenku węgla(IV), które powoduje reakcję wolnej grupy hydroksylowej z grupami izocyjanianowymi obecnymi w utwardzaczach. Dzięki temu wytworzony gaz zostaje uwięziony w pustej przestrzeni. Efektem tego jest redukcja właściwości mechanicznych oraz bezpieczeństwa mieszaniny wybuchowej. Z tego powodu prochy oparte na tym polimerze wymagają udoskonalenia. Zaletą GAP jest jego ciepło tworzenia, które ma wartość +117 kJ/mol, podczas gdy dla porównania, ciepło tworzenia HTPB wynosi -62 kJ/mol [30].

PoliGLYN to polimer oksiranowy (rys. 2.4), jasnożółta ciecz, którą można sieciować za pomocą izocyjanianów. Związek ten daje gotowym materiałom wybuchowym wysoką gęstość i energię, a jednocześnie niską wrażliwość. Jego temperatura zeszklenia wynosi -35°C [28]. Ponadto posiada bardzo niską wrażliwość na bodźce zewnętrzne i generuje ciepło o wartości 2661 kJ/kg, co znacznie przewyższa ilość ciepła wytwarzaną przez GAP i poliNIMMO.



Rys. 2.4. Wzór strukturalny poliGLYN.

PolyGLYN powstaje w wyniku nitrowania glicydylu, a następnie polimeryzacji, w wyniku czego powstaje prepolimer zakończony grupą hydroksylową. Jako inicjator polimeryzacji stosuje się kwas tetrafluoroborowy. Niepoddany obróbce prepolimer poliGLYN wykazuje dużą stabilność chemiczną. Jednak po związaniu izocyjanianu otrzymane gumy poliuretanowe wykazują słabą stabilność [29].

Polimery azydkowe są jednymi z najbardziej energetycznych lepiszczy o wysokim poziomie energii oraz małej wrażliwości. Wśród nich największą energią charakteryzuje się poli(BAMO) (rys. 2.5), będący polimerem oksetanowym [31]. PoliBAMO jest żółtym ciałem stałym o temperaturze topnienia bliskiej 80°C, jednak jego temperatura zeszklenia jest stosunkowo wysoka.



Rys. 2.5. Wzór strukturalny poliBAMO.

W porównaniu do GAP, poliBAMO posiada lepsze cechy kinetyczne i termodynamiczne do stosowania jako lepiszcze w miotających materiałach wybuchowych ze względu na wyższą zawartość grup azydkowych.

Najbardziej obiecującymi lepiszczami energetycznymi są polimery zawierające grupy nitrowe. Przykładem takiego polimeru jest poliNIMMO (rys. 2.6). Obecnie stosuje się liniowe oligomery poliNIMMO zawierające 1-10 jednostek monomeru. Aby zapobiec niepożądanej reakcji z izocyjanianami ze środków sieciujących, poliNIMMO poddaje się dodatkowemu nitrowaniu (co zwiększa bilans tlenowy) w celu usunięcia końcowych grup hydroksylowych [27].



Rys. 2.6. Wzór strukturalny poliNIMMO.

PoliNIMMO, jako struktura oparta na pierścieniach oksetanowych, posiada niską temperaturę zeszklenia oraz wykazuje dobrą mieszalność ze związkami o podobnej strukturze. W celu utwardzenia polimer sieciuje się w podwyższonej temperaturze w obecności izocyjanianów. W temperaturze wyższej niż 120°C następuje szybki beztlenowy rozkład, który obejmuje rozrywanie wiązań głównego łańcucha oraz pochodzących od środka sieciującego. W temperaturze około 60°C reakcja rozkładu przebiega wolniej, z większym udziałem tlenu atmosferycznego [29].

NHTPB (rys. 2.7) jest ciekłym polimerem, którego lepkość można modyfikować zmieniając zawartość procentową grup nitrowych przy podwójnych wiązaniach węgiel-węgiel. Temperatura zeszklenia wynosi poniżej -58°C i zależy również od liczby grup nitrowych. Polimer ten wykazuje mieszalność z innymi lepiszczami i plastyfikatorami energetycznymi (w przeciwieństwie do HTPB) [32]. Stwierdzono, że stopień znitrowania końcowego polimeru wpływa na jego stabilność termiczną i właściwości mechaniczne [29].



Rys. 2.7. Wzór strukturalny NHTPB.

NHTPB posiada niską lepkość i bardzo łatwo utwardza się w obecności izocyjanianów. Nitrowanie HTPB można przeprowadzić na dwa sposoby: w pierwszym stosuje się nitromerkurowanie i demerkurowanie, zaś w drugim epoksydowanie grup hydroksylowych polibutadienów, a następnie nitrowanie przy użyciu pięciotlenku diazotu [29].

W celu porównania poszczególnych lepiszczy energetycznych, w tabeli 2.3 zamieszczono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne.

Nazwa związku	Bilans tlenowy [%]	Entalpia tworzenia [kcal/mol]	Temperatura rozkładu [°C]	Temperatura zeszklenia [°C]	Gęstość [g/cm³]
GAP	-45,0	+27,86	224	-121,0	1,29
poliGLYN	-61	-188,60	222	-64,9	1,38
poliBAMO	-121,1	+88,79	258	-34,0	1,34
poliNIMMO	-114,0	-79,76	229	-25,0	1,26
NHTPB	-	-442,00	206	-58,0	1,20

Tabela 2.3. Podstawowe właściwości wybranych lepiszczy wysokoenergetycznych.

2.2.4. Plastyfikatory

Jednym ze składników stosowanym w produkcji prochów LOVA są plastyfikatory. Jako plastyfikatory wykorzystuje się związki, które charakteryzują się właściwościami energetycznymi, a jednocześnie znacznie zwiększają stabilność miotających materiałów wybuchowych na oddziaływanie bodźców zewnętrznych. Zazwyczaj są to wysokowrzące ciecze należące do grupy estrów organicznych, które dodaje się do paliw rakietowych oraz różnego rodzaju kompozycji wybuchowych w celu modyfikacji ich właściwości mechanicznych [21]. Dodatek plastyfikatora do materiałów wybuchowych miotających powoduje zmniejszenie ich lepkości podczas mieszania i jednocześnie sprawia, że zwiększa się żywotność takiego ładunku [27]. Plastyfikatory po dodaniu do polimeru, znacznie obniżają kruchość gotowego produktu. Spowodowane jest to głębokim wnikaniem w matryce polimerowa i zmniejszeniem siły kohezji pomiędzy cząsteczkami polimeru co skutkuje zwiększeniem objętości. Efektem tego jest obniżenie temperatury zeszklenia. Masa cząsteczkowa plastyfikatorów może zmieniać się od 200 do 2000 g/mol. Plastyfikatory o mniejszej masie cząsteczkowej są mniej stabilne, natomiast te o większym ciężarze posiadają większą lepkość. Z tego powodu najkorzystniej jest stosować plastyfikatory o masie cząsteczkowej z zakresu 400-1000 g/mol [27].

Plastyfikacja polega na wytworzeniu zdyspergowanego koloidu polimeru z plastyfikatorem. Przy stosowaniu podwyższonych temperatur po pewnym czasie składniki te tworzą twardą, elastyczną substancję stałą o konsystencji gumy. Tworzywa sztuczne ze względu na ich wytwarzanie można podzielić na plastyfikację wewnętrzną i zewnętrzną. Pierwszy typ powoduje plastyfikację w matrycy polimerowej, zwiększając elastyczność produktu, natomiast drugi rodzaj plastyfikacji obniża temperaturę zeszklenia. Zastosowanie plastyfikatorów jako składników miotających materiałów wybuchowych powoduje następujące zmiany:

- Obniża lepkość, co skutkuje większą skrawalnością i pozwala na zwiększenie ilości materiałów wysokoenergetycznych, wypełniaczy lub utleniaczy,
- Obniża moduł wytrzymałości na rozciąganie, co powoduje poprawę właściwości w niskich temperaturach,

• Zwiększa bezpieczeństwo podczas cyklu technologicznego.

Plastyfikatory można podzielić na dwie podstawowe grupy: plastyfikatory nieenergetyczne i plastyfikatory energetyczne.

Plastyfikatory nieenergetyczne, zwane także inertnymi, to zazwyczaj substancje o wysokiej masie cząsteczkowej i wysokiej temperaturze wrzenia, które są kompatybilne z innymi składnikami prochów. Stosuje się je głównie w celu zmniejszenia wrażliwości i poprawy właściwości mechanicznych gotowego produktu. Zastosowanie plastyfikatorów nieenergetycznych wiąże się z pogorszeniem bilansu tlenowego, a także spadkiem prędkości spalania miotającego materiału wybuchowego.

Najczęściej stosowanymi obojętnymi plastyfikatorami są trioctan glicerolu (Triacetin), ftalan dietylu (DEP), ftalan dibutylu (DBF), ftalan dioktylu (DOP), adypinian dioktylu (DOA) i sebacynian diizooktylu. Tabela 2.4 przedstawia wybrane właściwości wyżej wymienionych nieenergetycznych plastyfikatorów.

Nazwa związku	Wzór chemiczny	Bilans tlenowy [%]	Entalpia tworzenia [kcal/mol]	Temperatura zeszklenia [°C]	Gęstość [g/cm³]
Trioctan glicerolu	$C_{19}H_{14}O_6$	-184,615	-937,58	-	1,15
Ftalan dietylu	$C_{12}H_{14}O_4$	-194,594	-832,26	-90,0	1,12
Ftalan dibutylu	$C_{16}H_{22}O_4$	-224,460	-721,99	-90,0; -99,0; -95,5	1,04
Ftalan dioktylu	$C_{24}H_{38}O_4$	-258,461	-684,98	-86,5; -72,0	0,98
Adypinian dioktylu	$C_{22}H_{42}O_4$	-263,370	-290,20	-54,4	0,98
Sebacynian diizooktylu	$C_{26}H_{50}O_4$	-274,178	-	-104,0; -106,0	0,92

Tabela 2.4. Właściwości wybranych plastyfikatorów inertnych [27].

Zgodność chemiczna, mieszalność i temperatura zeszklenia są głównymi parametrami wyboru odpowiedniego plastyfikatora. Przede wszystkim plastyfikator nie powinien reagować z głównym polimerem podczas produkcji i dalszego użytkowania. Ponadto migracja plastyfikatora jest jednym z głównych problemów w materiałach miotających. W zależności od szybkości migracji polimer traci swoją elastyczność i nie spełnia założonych wymagań mechanicznych [33]. Jedną z zalet stosowania nieenergetycznych plastyfikatorów jest obniżenie temperatury zeszklenia polimeru poprzez utworzenie wolnej przestrzeni między cząsteczkami. Zwiększa to funkcjonalność i możliwość używania gotowego wyrobu w niskich temperaturach.

Plastyfikatory energetyczne podobnie jak plastyfikatory nieenergetyczne zwiększają także elastyczność gotowych wyrobów, a także zwiększają całkowitą energię układu i ułatwiają

zapłon. W materiałach wybuchowych miotających są one bardziej preferowane niż plastyfikatory nieenergetyczne ze względu na ich duży wkład w energetyczność gotowych mieszanin. Plastyfikatory energetyczne zawierają ugrupowania funkcjonalne, takie jak -nitro, -fluoronitro, -fluoroamino, -azydo itp. obok standardowych długich łańcuchów węglowo-węglowych [21].

Plastyfikatory nitroksyetylo nitroamin (NENA) to nowa rodzina plastyfikatorów energetycznych, które pojawiły się dość niedawno. Są to skuteczne plastyfikatory w mieszaninach energetycznych, szczególnie w układach zawierających NC. NENA zawierają zarówno funkcje estrów azotanowych, jak i nitroaminowych i mają ogólną strukturę: RN-(NO₂)-CH₂-CH₂-ONO₂ (rys. 2.8), gdzie R oznacza grypę metylową, etylową, propylową, izopropylową, butylową lub pentylową.

Rys. 2.8. Wzór strukturalny plastyfikatorów NENA.

Zainteresowanie zastosowaniem plastyfikatorów NENA pojawiło się z powodu kluczowych cech tych związków, tj. łatwo uplastyczniają NC i inne spoiwa celulozowe, posiadają dużą stabilność termiczną, podczas spalania generują gazowe produkty rozkładu o niskiej masie cząsteczkowej oraz są mniej wrażliwe na uderzenie niż konwencjonalne estry azotanowe [21]. Dodatkowo NENA zapewniają większy impuls w danej temperaturze płomienia niż wiele konwencjonalnych składników energetycznych i jest to uważane za ich najbardziej wyróżniającą się cechę. Ważne właściwości plastyfikatorów NENA wymieniono w tabeli 2.5.

Właściwości	MeNENA	EtNENA	PrNENA	BuNENA	PentylNENA
Gęstość [g/cm ³]	1,53	1,32	1,264	1,211	1,178
Temperatura topnienia [°C]	38-40	1-5	-2	-28 do -27	-8 do -5
Temperatura rozkładu [°C]	218	210	210	210	-
Bilans tlenowy [%]	-43,6	-67,0	-87,0	-104,0	-119,1
Entalpia tworzenia [kJ/mol]	1113	784	503	259	47

Tabela 2.5. Wy	brane właściwości	plastyfikatorów N	VENA [[34]	
----------------	-------------------	-------------------	--------	------	--

Jako plastyfikatory energetyczne stosuje się również estry kwasu azotowego(V). Przykładem takiego związku jest TMETN (rys. 2.9) o parametrach detonacyjnych podobnych do NG. Początkowo stosowany był jako dodatek do prochów bezdymnych ze względu na zmniejszanie erozji lufy oraz redukcję błysku podczas wystrzału.



Rys. 2.9. Wzór strukturalny TMETN.

Ze względu na łatwą żelatynizację NC, brak ubocznego oddziaływania na organizm człowieka (obniżanie ciśnienia krwi) i wyższą odporność na ciepło, związek ten jest idealnym zamiennikiem NG w prochach dwubazowych. Istotną wadą tego związku jest wysoka wrażliwość na wstrząsy, co czyni mieszaniny zawierające TMETN mniej bezpiecznymi w użyciu.

Inną grupą plastyfikatorów energetycznych są związki polinitroalifatyczne, które posiadają większą gęstość i wyższą zawartość tlenu. Najbardziej użytecznymi substancjami są bis(2,2-dinitropropylo) acetal (BDNPA) oraz bis(2,2-dinitropropylo) formal (BDNPF) (rys. 2.10).

Rys. 2.10. Wzory strukturalny BDNPF (po lewej) oraz BDNPA (po prawej).

Ważnym odkryciem jest fakt, że mieszanina składająca się z równych ilości tych plastyfikatorów (nazywana nitroplastyfikatorem), była bardziej skuteczna jako plastyfikator niż poszczególne związki. Nitroplastyfikator posiada wiele korzystnych właściwości: dobrą stabilność termiczną i chemiczną, niską ocenę zagrożenia, wygodę posługiwania się i zgodność z pozostałymi składnikami prochów. BDNPF jest ciałem stałym, podczas gdy BDNPA jest ciekły. Obydwa plastyfikatory stosuje się do utworzenia mieszaniny eutektycznej w stosunku 50/50 o niższej temperaturze topnienia niż BDNPF [21]. Mieszanina eutektyczna nadaje o wiele lepsze właściwości niskotemperaturowe dla miotających materiałów wybuchowych.

2.3. Proch dwubazowy JA-2 i jego modyfikacje

Ze względu na to, że proch JA-2 jest odnośnikiem do prochów typu LOVA został tutaj dokładniej opisany. JA-2 to dwubazowy proch niemiecki do amunicji czołgowej w którego skład wchodzi mieszanina NC i NG oraz diazotan glikolu dietylenowego (DEGDN). DEGDN podobnie jak NG pełni rolę konwencjonalnego plastyfikatora wysokoenergetycznego. Proch JA-2 charakteryzuje się siłą 1150 J/g. Niemniej wykazuje on dość dużą wrażliwość przy obecnie mało już zadowalających charakterystykach balistycznych. W celu zwiększenia siły prochu JA-2 do zastosowań w pociskach podkalibrowych opracowano na jego bazie serię prochów JA-X w których dodatkowo wprowadzano RDX (7,5 µm lub 4 µm) w ilości 6,5 - 30% [35]. Okazało się jednak, że proch JA-X jest bardziej wrażliwy niż JA-2. Jak zaobserwowano, RDX po dodaniu do prochu JA-2 rozpuszcza się w plastyfikatorze. Powolne parowanie plastyfikatora z powierzchni prochu powoduje migracje RDX z wnętrz ziaren prochu na jego powierzchnię oraz jego krystalizację na powierzchni ziaren prochowych, co w konsekwencji zwiększa wrażliwość prochów JA-X. Z tego powodu poszukiwano bardziej energetycznych oraz tak samo lub mniej wrażliwych zamienników prochu JA-2 [7]. Zaproponowano prochy analogiczne do JA-2, ale zawierające znaczne ilości RDX oraz azotanoetylonitroaminę (NENA) w roli wysokoenergetycznego plastyfikatora. Miało to na celu częściowe zastąpienie NC/NG i całkowite zastąpienie DEGDN. Przeanalizowano trzy rodzaje prochów (RPD-20, RPD-21 oraz RPD-22) z zawartością RDX około 25, 30 oraz 34% (tabela 2.6). Prochy te wykazywały większą energetyczność niż proch JA-2 przy zachowaniu podobnej wrażliwości. Niemniej, proch RPD-22 okazał się nieco bardziej wrażliwy na uderzenie niż proch JA-2. Wszystkie trzy prochy wykazywały znacznie wyższą siłę niż proch JA-2. Wykazano też, że najbardziej odpowiednią ilością RDX (o preferowanym wymiarze ziarna wynoszącym 5 µm) jest jego zawartość w granicach 30 - 40% podczas gdy dla NENA (etylo-, metylo-NENA) optymalna zawartość oscyluje w granicach 18-24%.

	-								
Składnik	Symbol prochu								
Skiauliik	JA-2	PRD-20	RPDS-21	RPDS-22					
NC (13,15% N)	59,50	-	-	-					
NC (12,6% N)	-	41,90	36,48	31,11					
RDX (5 µm)	-	25,71	30,33	34,08					
Metylo-NENA	-	14,00	13,44	12,57					
Etylo-NENA	-	10,00	9,57	8,94					
NG	14,90	7,69	9.46	12,58					
DEGDN	24,80	-	-	-					
Dodatki	0,80	0,70	0,72	0,72					
Parametry termochemiczne									
Temp. płomienia [K]	3394	3372	3451	3551					
Siła prochu [J/g]	1140,0	1205,6	1226,1	1249,1					

Tabela 2.6. Proch JA-2 oraz jego modyfikacje [36].

2.4. Prochy LOVA na bazie heksogenu

Prochy o obniżonej wrażliwości charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną – wyższą odpornością termiczną w teście "cook-off". Z drugiej strony wrażliwość nitroamin w osnowie polimerowej w przypadku bodźców innych niż ciepło i płomień często okazuje się być znacznie gorsza od przewidywanej. W celu określenia właściwości różnych rodzajów prochów poddano je w pracy [2] próbie przestrzelenia pociskiem, próbie przestrzelenia odłamkiem, oddziaływaniem strumienia kumulacyjnego i fali uderzeniowej. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.7.

Rodzaj prochu	Nitrocelulozo		ve		LOVA	
Mieszanina	NC/DNT	NC/NG/ DEGN	NC/DEGN/ NQ/RDX	70% RDX, CAB/4%NC/ plastyfikator	80-90% RDX/HTPB	75-88% RDX/GAP
Temperatura zapłonu	175°C	170°C	170°C	230 °C	205°C	205°C
Cook-Off	~130 °C	~125 °C	nie testowane	154 °C	nie testowane	152 °C
Przestrzelenie pociskiem	brak reakcji/ deflagracja	deflagracja	deflagracja	wybuch	brak reakcji	brak reakcji
Przestrzelenie odłamkiem	deflagracja	deflagracja	brak reakcji/ deflagracja	wybuch	brak reakcji	brak reakcji
Przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym	częściowa detonacja	deflagracja/ wybuch	brak reakcji/ deflagracja	częściowa detonacja	deflagracja	deflagracja/ wybuch
Oddziaływanie fali uderzeniowej	propagacja	brak propagacji	brak propagacji	propagacja	propagacja	propagacja
Właściwości mechaniczne	Pomiędzy jedno-, a dwu- i trójbazowymi prochami (produkowanymi z małym użyciem rozpuszczalnika), zauważalne niewielkie zmiany podczas starzenia			Często sz temperaturach się podc:	ztywne i kruche n; czasami ziarr zas starzenia (z utwardzania)	w niskich na usztywniają z powodu
Zachowanie podczas zapłonu	anie as Łatwe do zapalenia iu			Trudne do zapalenia		
Zachowanie podczas palenia	Wykładnik ci się v	śnienia α zazw v zakresie 0,7 -	yczaj mieści - 1,0	Wykładnik przy	ciśnienia α bar /jmuje wartości	dzo często >>1

Tabela 2.7. Wyniki testów wrażliwości prochów nitrocelulozowych i LOVA [2].

Jak wcześniej stwierdzono, głównymi kryteriami przy projektowaniu ładunku miotającego do amunicji są: najwyższa możliwa prędkość wylotowa, relatywnie niska temperatura płomienia i akceptowalne charakterystyki prędkości spalania.

Wyższa prędkość wylotowa jest wymagana, w celu osiągnięcia większego zasięgu, większej celności i większego prawdopodobieństwa trafienia celu, a także skutecznej penetracji nowoczesnych pancerzy przy użyciu zaawansowanych pocisków lub penetratorów. Ponadto niższa temperatura płomienia jest konieczna, aby zminimalizować zużycie broni, a tym samym do zwiększenia żywotności lufy.

Charakterystyki prędkości spalania w postaci współczynnika liniowej prędkości spalania oraz wykładnika ciśnienia są ważnymi parametrami wykorzystywanymi w rozwiązywaniu problemów związanych ze spalaniem i przydatnością prochów w amunicji oraz badaniu aspektów związanych z bezpieczeństwem (rys. 2.11).



Rys. 2.11. Właściwości balistyczne kompozycji opartych na RDX [37].

Z wykresów pokazanych na rysunku 2.11 można wywnioskować, że wraz ze wzrostem ilości RDX w składzie prochu (do wartości około 65% wagowych RDX) następuje wzrost temperatury płomienia, wzrost wartości współczynnika liniowej prędkości spalania, a także wykładnika ciśnienia [37].

W przypadku zwiększenia zawartości RDX do wartości nieco ponad 65%, obserwuje się nagłe zwiększenie współczynnika liniowej prędkości spalania oraz wykładnika ciśnienia co w przypadku zastosowania w amunicji wielkokalibrowej jest niepożądane.

Jeżeli w prochu zastosuje się drobniejsze ziarna RDX to niższe będą jego parametry balistyczne, natomiast prochy o grubszych ziarnach RDX posiadają znacznie wyższe parametry, między innymi parametr dp/dt, wykładnik ciśnienia i współczynnik liniowej prędkości spalania (rys. 2.12-2.13). Dodatkowo zaobserwowano obniżenie gęstości prochu

LOVA z 1,65 g/cm³ (RDX o wielkości ziaren 4,5 μm) do 1,45 g/cm³ (RDX o wielkości ziaren 32 μm) [38].



Rys. 2.12. Zmiana pochodnej w funkcji ciśnienia dla prochów o różnej wielkości cząsteczek RDX.





W pracy [39] przeprowadzono badania prochów trójbazowych poprzez częściowe zastąpienie NQ przez RDX w celu uzyskania wyższych wartości siły prochu (*f*) i niższego współczynnika ciepła właściwego (γ). Standardowa kompozycja (opisana jako STD) wybranego do tego badania prochu zawierała w swoim składzie: 28% NC (12,6% N), 22,5% NG, 48% NQ oraz 1,5% karbamitu (centralitu etylowego). Próbki czterech kompozycji modyfikowano przez zastąpienie NQ w kompozycji podstawowej drobnym RDX (wielkość cząstek 5-6 µm) w zakresie procentowym od 5 do 20%, co 5%. Badano również proch COMP5 składający się z 20,8% NC (13,1% N), 20,6% NG, 55% NQ oraz 3,6% karbamitu.

Na rysunku 2.14 można zaobserwować, że wraz ze wzrostem zawartości RDX w próbce prochu kosztem NQ, następuje zauważalny wzrost ciśnienia oraz parametru *dP/dt*. Oznacza to, że zastąpienie NQ przez RDX zwiększa szybkość spalania prochów.



Rys. 2.14. Wykres zależności dP/dt w stosunku od ciśnienia.

Na rysunku 2.15 przedstawiono zależność siły prochu od zawartości procentowej RDX w składzie prochu. Zaobserwowano liniowy wzrost siły prochu w funkcji zawartości RDX.



Rys. 2.15. Siła prochu w funkcji zawartości procentowej RDX w składzie prochu.

Wyniki badań wyraźnie wskazują, że zastosowanie drobnego RDX do prochów trójbazowych przez częściowe zastąpienie NQ może być skutecznym sposobem osiągnięcia wyższej siły prochu, a także poprawić ich właściwości balistyczne [39].

Porównanie zachowania się próbek prochu podczas spalania przeprowadzono dla dwóch rodzajów prochów złożonych opartych na RDX: prochu XM-39 i M-43 [40]. Te dwie kompozycje mają podobny skład chemiczny. Jedyna różnica między nimi polega na tym, że obojętny składnik prochu XM-39 (ATC) jest zastąpiony składnikiem energetycznym w prochu M-43 (mieszanina BNDPA i BNDPF). Podstawowe właściwości termochemiczne wyżej wspomnianych prochów zestawiono w tabeli 2.8. Poszczególne parametry w tabeli 2.8 przedstawiają: ρ_p – gęstość prochu, C_p – ciepło właściwe prochu, α_p – kowolumen prochu, k_p – przewodność cieplna ziarna, $E_{a,s}$ – energia aktywacji prochów, A_s – szybkość spalania ziarna.

Właściwości	XM-39	M-43
$ ho_{ ho}$ [g/cm ³]	1,636	1,655
C _p [J(kg⋅K)]	1,338 · 10 ³	1,338 · 10 ³
α_{p} [m ² /s]	1,50 · 10 ⁻⁷	1,78 · 10 ⁻⁷
<i>k</i> _ℓ [J(m·s·K)]	3,28 · 10 ⁻⁷	3,94 · 10 ⁻⁷
E _{a,s} [J/mol]	1,67 · 10 ⁴	3,39 · 10 ⁴
A _S [m/s]	0,126	5,501
Ciepło wybuchu [J/kg]	3,47 · 10 ⁶	3,91 · 10 ⁶

Tabela 2.8. Właściwości termochemiczne prochów XM-39 i M-43 [40].

Na rysunku 2.16 przedstawiono zależność szybkości spalania badanych prochów od ciśnienia. Szybkość spalania prochu M-43 jest wyższa niż w przypadku prochu XM-39. Jest to spowodowane obecnością składnika energetycznego w składzie prochu M-43. Jego obecność zmienia reakcje powierzchniowe i zwiększa szybkość uwalniania ciepła z egzotermicznego procesu rozkładu na powierzchni spalania i powoduje zwiększenie szybkości spalania [40].



Rys. 2.16. Szybkości spalania prochów XM-39 i M-43 przy różnych ciśnieniach.

2.5. Prochy LOVA na bazie oktogenu

Podjęto próby zastosowania HMX jako materiału energetycznego w połączeniu z lepiszczami i plastyfikatorami wysokoenergetycznymi. Głównym powodem, dla którego postanowiono zastąpić RDX była lepsza stabilność termiczna HMX w wyższej temperaturze. Dodatkowo badania pokazały, że ładunki zawierające oktogen okazały się być mniej wrażliwe na przestrzelenie ładunkiem kumulacyjnym (w małej skali) oraz że jego temperatura rozkładu wynosi 270°C. HMX oferuje również lepszą wartość impulsu z powodu jego wyższej temperatury tworzenia (+17 kcal/mol) w porównaniu z RDX (+14 kcal/mol) [41].

HMX w porównaniu z RDX dodatkowo charakteryzuje się tym, że przy danej procentowej zawartości wagowej RDX zajmuje większą objętość (posiada niższą gęstość) niż HMX. Dlatego też lepiszcze zawsze skuteczniej flegmatyzuje HMX w porównaniu do RDX. Przy określonej sile prochu mieszaniny na bazie HMX są mniej wrażliwe niż ich odpowiedniki na bazie RDX, dlatego HMX uznaje się za mniej wrażliwy wypełniacz prochów LOVA niż RDX. Sugeruje się także, że z punktu widzenia ochrony środowiska należy dążyć do zamiany RDX na HMX (oktogen charakteryzuje się znacznie niższą rozpuszczalnością w wodzie).

Ładunki prochowe oparte na HMX wykazały znaczną poprawę pod względem wrażliwości, stabilności termicznej i wykazały nieznaczny spadek temperatury płomienia [41].

Ze względu na cenę RDX jest popularniejszym składnikiem prochów złożonych. Pomimo tego zaproponowano zastosować HMX w roli wysokoenergetycznego wypełniacza i postanowiono podjąć próby opracowania prochu typu LOVA, którego właściwości mechaniczne i balistyczne przewyższałyby parametry standardowego prochu jednobazowego opartego na NC/DNT z dodatkiem DPA. Głównymi składnikami opracowywanych prochów były NC (5,7–14%), CAB (3,7–12%), ATC (8,3–10,3%) oraz HMX w stałej ilości 72% (tabela 2.9).

Proch		Temp. płomienia [K]	Siła prochu [J/g]	Ciśnienie maksymalne [MPa]	Szybkość spalania (100 MPa, mm/s)	NC	САВ	ATC	нмх
M1-0,	025	2450,0	924,0	330,1	60,7	-	-	-	-
LOVA	306	3136,4	1223,5	375,5	56,7	10,8	8,8	8,3	
LOVA	307	3209,0	1221,4	394,4	66,0	14,0	5,7	8,3	
LOVA	308	3059,7	1220,7	372,1	45,5	7,7	12,0	8,3	
LOVA	309	3149,8	1215,7	395,1	59,6	12,2	7,0	8,8	
LOVA	310	3033,7	1191,8	387,3	52,0	9,8	7,8	10,3	
LOVA	311	3108,8	1199,6	393,7	59,2	12,2	6,0	9,8	72,0
LOVA	312	3126,8	1189,8	392,0	63,8	14,0	3,7	10,3	
LOVA	313	3168,0	1205,6	394,8	67,2	14,0	4,7	9,3	
LOVA	314	3082,4	1218,4	373,9	53,0	9,0	10,2	8,8	
LOVA	315	3021,1	1202,5	373,6	56,9	8,0	10,2	9,8	
LOVA	316	2955,0	1194,7	352,6	37,7	5,7	12,0	10,3	
LOVA	317	3082,4	1218,4	370,2	49,5	9,0	10,2	8,8	

Tabela 2.9. Skład prochu oraz wyniki analiz z zamkniętej komory (gęstość ładowania 0,275 g/cm³) [35].

W roli rozpuszczalnika stosowano mieszaninę etanolu i octanu etylu. Dużą uwagę przywiązywano do właściwości mechanicznych otrzymanego ziarna prochowego. Właściwości mechaniczne prochów mają kluczowe znaczenie gdyż pękanie ziaren może spowodować gwałtowny i niekontrolowany wzrost ciśnienia [42]. Właściwości mechaniczne otrzymanego prochu determinowane były głównie stosunkiem NC/CAB. Proch o optymalnych właściwościach mechanicznych (definiowanych przez moduł Younga) otrzymano przy składzie NC: \geq 14,0%, CAB: 3,7 – 5,7%, ATC: 8,3 – 10,3%.

W pracy [41] podjęto badania prochów, w których RDX zastąpiono HMX, w roli plastyfikatora użyto niskocząsteczkowy GAP, natomiast w roli lepiszcza zastosowano inertny octan celulozy. Zastosowano również dodatek nitrocelulozy o obniżonej zawartości azotu (12,2% N). W celach porównawczych przygotowano mieszaniny zarówno na bazie RDX jak i HMX (tabela 2.10). W roli stabilizatora wykorzystano Centralit I.

Proch otrzymywano w procesie dwuetapowym [43]: początkowo wszystkie składniki (bez Centralitu I) mieszano na mokro. Wilgotny HMX lub RDX mieszano przez 1h z plastyfikatorem w automatycznym mieszalniku typu sigma po czym dodano octan celulozy i wilgotny azotan celulozy dalej mieszając całość przez 30 minut. Otrzymaną mieszaninę poddano sezonowaniu (1 tydzień) i suszeniu w temperaturze 40°C. W następnym kroku otrzymaną mieszaninę wymieszano z stabilizatorem w celu otrzymania ciasta prochowego. Mieszanie realizowano na mokro przez 6 godzin stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę aceton/alkohol etylowy

w stosunku objętościowym 70/30. Ciasto prochowe poddano następnie ekstruzji (wytłaczaniu) uzyskując geometrię siedmiokanalikową. Obliczenia termochemiczne (ciśnienie maksymalne, temperatura płomienia, ilość generowanych produktów gazowych) wykonano programem "Thermo G1". Właściwości prochu oszacowano poprzez jego spalanie w zamkniętej komorze (700 cm³) przy gęstości ładowania 0,18 g/cm³.

Składniki (%)	I	Ш	III	IV
RDX (5 μm)	70-75	45-50	20-25	-
HMX (16,5 μm)	-	20-25	45-50	70-75
Nitroceluloza (N = 12,2%)	10-15	10-15	10-15	10-15
Octan celulozy	8,5	8,5	8,5	8,5
Centralit I	0,5	0,5	0,5	0,5
GAP (niskocząsteczkowy)	6	6	6	6
Doświadczalne wyniki pomiarów uzyskanych w komorze 700 cm ³ dla gęstości ładowania 0,18 g/cm ³				
Siła prochu [J/g]	1191	1193	1195	1198
Temperatura płomienia [K]	3200	3192	3185	3177
Kowolumen ciśnienia, <i>(α)</i>	0,83	0,88	0,95	0,99
Współczynnik liniowej szybkości spalania β [cm/s/MPa]	0,132	0,143	0,148	0,173
(<i>dP/dt</i>) _{max} [MPa/ms]	49	52	62	65

Tabela 2.10. Skład prochu LOVA na bazie HMX według pracy [41].

Zaobserwowano, że przy zamianie RDX na HMX siła prochu zmienia się tylko nieznacznie w granicach 1190 – 1200 J/g, natomiast znacznie wzrasta współczynnik liniowej szybkości spalania (od 0,132 do 0,173 cm/s/MPa), kowolumen ciśnienia α (od 0,83 do 0,99) oraz wartość maksymalna pochodnej d*P/dt* od 49 do 65 MPa/ms. Wzrost tych parametrów tłumaczono jednak nie strukturą chemiczną, ale wielkością ziarna HMX (16,5 µm), które było znacznie większe w porównaniu ze średnim rozmiarem ziarna RDX (5 µm). Prochy typu LOVA charakteryzują się wyższą wartością parametru α i niższą wartością współczynnika liniowej szybkości spalania (β) niż prochy konwencjonalne. Co ciekawe, temperatura płomienia prochu na bazie HMX (75%) jest o 23 K mniejsza niż mieszaniny na bazie RDX (75%) co jest wynikiem korzystnym. Prochy otrzymane z HMX okazały się też mniej wrażliwe niż te z RDX i charakteryzowały się temperaturą zapłonu >250°C. Ten wynik jest zbieżny z wcześniejszymi obserwacjami, wskazującymi, że prochy na bazie HMX są mniej wrażliwe niż te na bazie RDX [44].

2.6. Metody wytwarzania ciasta prochowego

Wytwarzanie prochów LOVA uzależnione jest od wybranego rodzaju środka wiążącego. W przypadku stosowania materiałów o charakterze termoutwardzalnym, materiał wysokoenergetyczny, lepiszcze oraz plastyfikator miesza się ze sobą i ugniata się razem. Podobny proces stosuje się dla prochów zawierających substancje, które żelatynizuje się przy użyciu rozpuszczalników (zazwyczaj dodatek NC żelatynizowany przy użyciu mieszaniny alkoholu i eteru).

Związki termoplastyczne, po połączeniu z materiałami wysokoenergetycznymi, są przetwarzane na gorących rolkach aż do uzyskania plastycznego ciasta prochowego. Późniejsze kształtowanie odbywa się na hydraulicznych prasach formujących i krajalnicach. W zależności od zastosowanego rodzaju materiału wiążącego, ziarna prochowe utwardza się (w przypadku tworzyw termoutwardzalnych), ochładza się (gdy stosowano materiał termoplastyczny) lub suszy się przez usunięcie rozpuszczalników (w przypadku żelatynizacji ciasta prochowego) [20].

Najważniejszym etapem w przygotowaniu ciasta prochowego jest proces mieszania składników przy użyciu mieszalników [29]. W celu efektywnej plastyfikacji (żelatynizacji) polimeru za pomocą ciekłego plastyfikatora, stosuje się mieszadła o dużym momencie obrotowym.

Prochy przetwarza się poprzez mieszanie ze sobą składników w temperaturze około 100°C lub 125°C w mieszalnikach zawierających poziome mieszadła typu sigma (rys. 2.17), mieszalniki planetarne lub mieszalniki dwuślimakowe. Następnie mieszaninę wytłacza się i kroi na określony kształt. Wytłaczanie odbywa się zazwyczaj w temperaturach od około 70°C do 130°C.



Rys. 2.17. (a) mieszalnik sigma; (b) wytłaczarka; (c) urządzenie do cięcia; (d) gotowe ziarna prochu LOVA [35].

Ziarna prochowe posiadają zwykle kształt cylindra z dużą ilością perforacji skierowanych wzdłuż osi. Typowym przykładem jest proch cylindryczny, posiadający perforację biegnącą wzdłuż osi cylindrycznej oraz sześć dodatkowych perforacji rozmieszczonych wokół, w połowie między perforacją środkową, a zewnętrzną cylindryczną ścianą [45] (rys. 2.18).



Rys. 2.18. Najczęściej wytwarzane kształty ziaren prochowych [45].

Jednym z procesów zachodzących podczas mieszania ciasta prochowego jest plastyfikacja. Z fizykochemicznego punktu widzenia proces ten polega na wprowadzeniu cząsteczek plastyfikatora pomiędzy łańcuchy polimerów. Plastyfikatory są zwykle związkami o małej masie cząsteczkowej. Jednym z zadań plastyfikatora jest zmniejszenie bezpośredniej interakcji między łańcuchami polimerów poprzez ich fizyczne rozdzielenie. Wprowadzenie małocząsteczkowego związku redukuje również tworzenie się fazy krystalicznej w polimerze. Plastyfikację przeprowadza się głównie w celu uzyskania bardziej użytecznych właściwości otrzymanego polimeru w porównaniu do materiału wyjściowego. Uzyskany polimer jest zwykle bardziej elastyczny i mniej łamliwy. Ponadto proces ten zwiększa zakres temperatur, w których materiał zachowuje swoje właściwości wytrzymałościowe.

2.7. Metody zapłonu prochów typu LOVA

Inicjowanie strzału w łusce następuje najczęściej poprzez odpalenie zapalnika, który przekazuje płomień do dalszych elementów układu zapłonowego, takich jak podsypka prochowa lub bezpośrednio na ładunek ziaren prochowych [46]. W zależności od tego, jak stymulowane zapłonniki można podzielić na: uderzeniowe, elektryczne oraz iskrowe (rys. 2.19).


Rys. 2.19. Zapłonniki elektryczne używane w amunicji kalibru 120 mm dla czołgów Abrams; od lewej: zapłonnik krótki, zapłonnik skrócony, zapłonnik długi.

Gazy z zapłonnika i gorące stałe cząstki spalania przedostają się do komory z ziarnami prochowymi i pod wysoką temperaturą i ciśnieniem (P_z = 2-5 MPa) zapalają ładunek prochowy. Zastosowanie podsypki prochowej (najczęściej w formie prochu czarnego) jest konieczne, gdy impuls pochodzący z zapłonnika jest niewystarczający, aby szybko zapalić cały ładunek. W obecnie używanych wyrobach materiałem zapalającym jest zwykle Benite (zamiennik czarnego prochu). Jest to mieszanina nitrocelulozy, czarnego prochu i ewentualnie niewielkich ilości domieszek cyrkonu i spoiw z tworzyw sztucznych. Siła Benite wynosi od 550 do 600 J/g. Dla porównania, siła czarnego prochu wynosi około 300 J/g [46]. Cyrkon przeznaczony jest do wytwarzania dużej ilości gorących cząstek stałych.

Zastosowanie nowych prochów typu LOVA z obecnie używanymi zapłonnikami powoduje nieoczekiwany wzrost ciśnienia podczas strzelania w ujemnych temperaturach. Może to uszkodzić sprzęt i zagrażać bezpieczeństwu osób. LOVA są znacznie trudniejsze do zainicjowania ogniowego niż klasyczne prochy jedno- lub dwubazowe. Jednym z najczęściej proponowanych sposobów zapłonu takich prochów jest zapłon plazmowy nazywany *ETC - electro-thermal-chemical* (elektryczno-termiczno-chemiczny). Ten rodzaj zapłonu jest interesujący ze względu na zdolność kontrolowania energii stymulacji. Ponadto istnieje możliwość głębszej penetracji stymulowanego paliwa w celu uzyskania zapłonu w całej objętości próbki, tak zwanego zapłonu jednorodnego [47]. Plazma uzyskana elektrycznie silnie wpływa na proces spalania stałych materiałów miotających. Następuje to poprzez intensywne promieniowanie plazmy, która inicjuje spalanie przy minimalnym czasie indukcji.

Promieniowanie emitowane z łuku plazmowego może znacznie skrócić czas opóźnienia zapłonu i zwiększyć szybkość spalania.

Zbadano również możliwość stymulacji prochów o obniżonej wrażliwości LOVA za pomocą światła laserowego. Zaobserwowano, że dodanie do mieszanin modyfikatorów spalania, takich jak tlenek miedzi(I) lub sadza [48], zwiększa wrażliwość mieszaniny na stymulację laserową.

2.8. Metody badań materiałów miotających (w tym typu LOVA)

Wszystkie miotające materiały wybuchowe po wyprodukowaniu poddawane są różnego rodzaju badaniom, które mają na w celu sprawdzenie ich trwałości chemicznej. Mają one za zadanie ocenić bezpieczeństwo podczas ich składowania, które często trwa latami. Dodatkowo pozwalają one na wyznaczanie kolejnych terminów badań dla poszczególnych partii prochów bądź paliw rakietowych.

W przypadku prochów metody ich badania różnią się ze względu na stosowane przyrządy, ich precyzję oraz powtarzalności wyników, a także w głównej mierze od sposobu prowadzenia pomiarów. Wyróżnić można metody dzielące się na 2 podstawowe grupy:

- pierwsza grupa to metody, w których bada się rozkład nitroestrów zawartych w naważce próbki prochu w wyniku jej ogrzewania,
- druga grupa to metody, w których ocenia się stopień przereagowania oraz zawartość stabilizatorów; próbki prochów są wtedy poddawane starzeniu naturalnemu i przyspieszonemu.

Miotające materiały wybuchowe (prochy i paliwa rakietowe) badane są w oparciu o dwa typy norm: obronne oraz polskie [49]. Pierwszy z nich skupia się na badaniu właściwości mechanicznych takich jak: oznaczanie cech wytrzymałościowych przy ściskaniu lub rozciąganiu statycznym, oznaczanie modułu sprężystości przy ściskaniu i rozciąganiu statycznym, oznaczanie udarności metodą Charpy'ego oraz oznaczania statycznej temperatury zeszklenia [49]. Drugi typ określa właściwości fizykochemiczne oraz termochemiczne takie jak: stabilność termiczna, wrażliwość na tarcie i uderzenie, liniowa szybkość spalania w mikrosilniku rakietowym oraz zwartość i jednorodność strukturalna ładunków prochów i paliw.

2.8.1. Badanie trwałości chemicznej miotających materiałów wybuchowych

Metody badań prochów znacząco różnią się między sobą. Główną różnicą jest prowadzenie pomiarów podczas ogrzewania próbek i badanie wydzielających się produktów rozkładu, w szczególności tlenków azotu.

Badanie stabilności materiałów miotających zawierających NC przedstawiono w normie AOP-48 [50] oraz STANAG 4260 [51]. Przeprowadza się je poprzez oznaczenie ubytku stabilizatora

38

po sztucznym starzeniu prochów w różnych temperaturach i różnym czasie trwania odpowiadającym 10 latom naturalnego starzenia w warunkach przechowywania w temperaturze otoczenia (25°C). Badanie to powinno zagwarantować, że ilość stabilizatora w gotowym produkcie nie spadnie poniżej poziomu bezpieczeństwa po przechowywaniu przez 10 lat [50]. Zawartość stabilizatora w próbkach materiałów miotających określa się za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) lub innej odpowiedniej metody, która zapewnia równoważną dokładność i jest w stanie rozróżnić różne stabilizatory, ich produkty pochodne oraz inne składniki.

Procedurę starzenia jednotemperaturowego stosuje się w przypadku prochów składających się ze znanych oraz ogólnie stosowanych składników i stabilizatorów określonych w tabeli 2.11. Starzenie można prowadzić w dowolnej temperaturze (od 50°C do 90°C).

Nazwa	Inne nazwy	Skrót
Difenyloamina	-	DPA
2-nitro difenyloamina	-	2NDPA
Controlit atylowy	Centralit I; Karbamit;	EC
Centrait etylowy	N,N'-dietylo-N,N'-difenylo mocznik	EC
Contralit motylowy	Centralit II;	MC
Centrain metylowy	N,N'-dimetylo-N,N'-difenylo mocznik	WC
Akardyt II	N-metylo-N',N'- difenylo mocznik	AKA II
p-nitro-N-metyloanilina	-	pNMA, MNA
Rezorcyna	1,3-dihydroksybenzen	-

Tabela 2.11. Lista stabilizatorów dogodnych do badania w procedurze starzenia jednotemperaturowego [50].

Tabela 2.12 określa odpowiadające czasy starzenia, które są uważane za równoważne dla 10 lat przechowywania w temperaturze 25°C. Czas starzenia jest znacznie krótszy w przypadku wyższych temperatur. Niższe temperatury jednak lepiej odzwierciedlają starzenie w warunkach otoczenia. Ze względu na bardzo konserwatywne założenie dotyczące energii aktywacji, obliczone dla czasów starzenia w tabeli 2.12 nawet prochy, które wstępnie wykazują zadowalającą trwałość chemiczną mogą nie spełnić kryteriów kwalifikacji procedury starzenia jednotemperaturowego. Zdarza się to w szczególności jeżeli są badane w wyższych zakresach temperatur. W takich przypadkach zaleca się dalsze badanie prochu: test należy powtórzyć w niższej temperaturze (np. 60°C lub 50°C), lub należy oznaczyć bezpieczny czas przechowywania za pomocą procedury wielotemperaturowej.

Temperatura [°C]	Czas starzenia [dni]
50	301
55	191
60	123
65	64,9
65,5	60,9
70	34,8
75	19
80	10,6
85	5,98
90	3,43

Tabela 2.12. Warunki dla jednotemperaturowej procedury starzenia (odpowiadające 10 lat) [50].

Wielotemperaturowe sztuczne starzenie stosuje się w przypadku prochów ze stabilizatorami, które nie zostały wymienione w tabeli 2.11, w przypadku próbek niespełniających kryteriów procedury starzenia w pojedynczej temperaturze, a także w celu uzyskania bardziej dokładnych ocen trwałości podczas przechowywania (ta ostatnia może być wykonana dla wszystkich różnych materiałów miotających, których skład jest oparty na NC).

W procedurze starzenia wielostopniowego, materiały miotające powinny być poddawane starzeniu przez co najmniej cztery różne czasy trwania w każdej z co najmniej trzech różnych temperatur. Wybrane temperatury powinny mieścić się w zakresie od 40°C do 80°C, a różnica pomiędzy każdą wybraną temperaturą powinna wynosić co najmniej 10°C [50]. Okresy starzenia są wybierane w taki sposób, aby możliwie jak najdokładniej obliczyć "optymalny obszar" ubytku stabilizatora od 10% do 90% (co oznacza, że większość starzejących się próbek powinna nie tylko znajdować się w tym zakresie, ale również być rozłożona w całym zakresie) w szczególności jeśli wybrano tylko trzy temperatury. Jeśli starzenie przeprowadza się w więcej niż trzech temperaturach, dopuszczalne jest, że próbki poddane starzeniu w najniższej temperaturze pokrywają tylko część optymalnego zakresu (na przykład ze współczynnikiem konwersji między 10% a 50%).

Wyniki badań wyraźnie pokazują, że zarówno szybkość starzenia jak i mechanizm reakcji starzenia się materiałów miotających w dużym stopniu zależą od warunków starzenia, w szczególności od:

- gęstości ładowania (pojemniki całkowicie wypełnione/częściowo napełnione),

 szczelności zamknięcia (pojemniki nieszczelne/luźno zamknięte/hermetycznie zamknięte),

40

 wielkości ziaren/bloków materiału miotającego (proch lub paliwo w oryginalnym rozmiarze/pocięte na kawałki/zmielone).

Dlatego też warunki przygotowania próbek i sztucznego starzenia powinny być jak najbardziej zbliżone do rzeczywistego stanu starzenia się odpowiedniego materiału zastosowanego w systemie amunicyjnym. O ile to możliwe, proch powinien być postarzany w oryginalnym stanie. Ponadto gęstość załadunku powinna być jak najbardziej realistyczna [50].

Aby uwzględnić różne okoliczności, opisano kilka możliwych sposobów starzenia się paliwa:

- w nabojach odpowiedniego kalibru, zamkniętych obojętnym pociskiem,

- w zamkniętych szklanych lub metalowych fiolkach (na przykład w fiolkach kalorymetrycznych z przepływem ciepła lub w większych zamkniętych fiolkach),

- w szklanych rurkach z korkami,

- w zamkniętych workach aluminiowych pokrytych polimerem,

- w pudełkach do kondycjonowania lub owiniętych w folię.

Starzenie odbywa się w odpowiedniej termostatowanej łaźni grzejnej, bloku grzejnym lub piecu, który jest w stanie utrzymać określoną średnią temperaturę do ±0,2°C przez wymagany czas dla wszystkich starzonych próbek.

Po pobraniu próbek z kąpieli grzewczej, bloku grzejnego lub pieca należy sprawdzić skuteczność zamknięcia podczas starzenia (np. ważąc napełnione pojemniki przed i po procesie starzenia).

Innymi bardzo często stosowanymi metodami badawczymi są: próba Abla, próba Vieille'a, próba Bergmanna-Junka, Surveillance oraz Metyl Violet [52] dla wcześniej wspomnianej grupy pierwszej, natomiast dla grupy drugiej stosuje się próbę Woolwich i metodę NATO [53].

Metody pierwszej grupy charakteryzują się niższą elastycznością, a także precyzją pomiaru (nie wliczają się tutaj test Bergmanna-Junka). Jedyną informacją jaką otrzymujemy w tej grupie metod jest przekroczenie lub przekroczenie wartości granicznej w warunkach testu. Powodem tego jest brak możliwości określenia stopnia stabilności badanej próbki. W przypadku metod drugiej grupy, pomiary są wykonywane na podstawie kinetyki przemian stabilizatorów, dlatego można powiedzieć, że metody te mają charakter ilościowy [53].

Próba Abla zwana często próbą jodoskrobiową, polega na badaniu trwałości chemicznej wszelkiego rodzaju materiałów wybuchowych które w swoim składzie posiadają nitrozwiązki. Na rysunku 2.20 przedstawiono podstawowe elementy aparatury, w której przeprowadza się tę próbę.



Rys. 2.20. Aparatura do przeprowadzania próby Abla: a) Termostatowana komora do badań, b) Probówka z papierkiem jodoskrobiowym.

Polega ona na pomiarze czasu zmiany zabarwienia papierka jodoskrobiowego na kolor niebieskobrunatny pod wpływem produktów rozkładu badanego materiału. Norma trwałości chemicznej dla prochów polega na ogrzewaniu próbki w przedziale czasowym 10 do 30 minut w temperaturze 65,5°C [53].

Kolejną metodą badań, pozwalającą określić stabilność chemiczną prochów zawierających w swoim składzie nitrocelulozę i/lub nitroglicerynę jest próba Vieille'a. Wykonuje się ją w termostatowanym i szczelnie zamkniętym naczyniu. Badaną próbkę prochu ogrzewa się w temperaturze 110,0 lub 106,5°C przez 70 godzin [53]. Na rysunku 2.21 przedstawiono budowę aparatury do przeprowadzania próby Vieille'a.



Rys. 2.21. Aparatura do przeprowadzania próby Vieille'a: a) termostatowane naczynie, b) papierek lakmusowy umieszczany w naczyniu.

W metodzie tej mierzonym sygnałem jest czas konieczny do zmiany barwy papierka lakmusowego. Jest ona spowodowana jest reakcją pomiędzy wydzielającymi się różnymi tlenkami azotu oraz parą wodną, w wyniku której powstaje kwas azotowy(III) oraz kwas azotowy(V). Próbkę prochu uznaje się za stabilną termicznie, gdy papierek po 2 godzinach

przyjmuje barwę fioletową, po 4-5 godzinach barwę różową, a po 6-7 godzinach ogrzewania barwę czerwoną.

Metoda Surveillance jest próbą trwałości prochów, która polega na ogrzewaniu próbki w temperaturze 65,5 lub 80,0°C przez 150 godzin. Sygnałem mierzonym w tej metodzie jest czas pojawienia się brunatnych tlenków azotu [53].

Do pierwszej grupy metod należy również próba Bergmanna-Junka. Badaną próbkę ogrzewa się w temperaturze wynoszącej 132,0°C przez 2 godziny. Sygnałem mierzonym jest ilość wydzielających się z próbki tlenków azotu, a następnie ich analiza jodometryczna lub pH-metryczna. Dopuszczalne normy wydzielonych produktów w przeliczeniu na tlenek azotu(II) (NO) wynoszą:

a) dla nitrocelulozy 3,5 cm³ NO na 1g (po 2 godzinach),

- b) dla moździerzowego prochu nitroglicerynowego 5-9 cm³ NO na 1g (po 5 godzinach),
- c) dla artyleryjskiego prochu nitroglicerynowego 6-7 cm³ NO na 1g (po 5 godzinach).

Zawartość stabilizatorów w prochach oraz stopień ich przereagowania można wykonać przy użyciu dwóch metod:

a) NATO – wykonuje się ją w temperaturze 65,5°C w ciągu 60 dni,

b) Woolwich – próbka jest ogrzewana w temperaturze 80,0°C przez 3 tygodnie [53].
 W przypadku metody NATO ubytek masy stabilizatora ocenia się przy użyciu metody spektrofotometrycznej, natomiast dla metody Woolwich stosuje się technikę chromatografii cieczowej i/lub gazowej.

2.8.2. Badanie właściwości mechanicznych miotających materiałów wybuchowych

W przypadku norm obronnych bada się głównie właściwości mechaniczne materiałów miotających. Próbki prochów lub paliw do poszczególnych badań muszą być termostatowane przez 5 godzin w temperaturach: (-40±2)°C, (20±2)°C i (50±2)°C, a wilgotność atmosfery musi zawierać się w przedziale (65±5)%.

Maksymalne naprężenia rozciągające uzyskane bezpośrednio z krzywej jednoosiowego naprężenia powodującego rozciągnięcie i odkształcenie próbki definiuje się jako sumę jednoosiowej wytrzymałości na rozciąganie badanego materiału. Właściwości mechaniczne elastomerów o wysokim stopniu wypełnienia cząsteczkami, takich jak stałe materiały miotające, są wrażliwe na szybkość odkształcania (obciążenia) i temperaturę. Dlatego przy konstruowaniu kryterium wytrzymałości tych materiałów należy wziąć pod uwagę wpływ prędkości odkształcania oraz temperatury. Innymi słowy, zachowanie lepkosprężyste materiałów w wysokiej temperaturze i przy dużej szybkości ładowania może być równoważne z zachowaniem w niskiej temperaturze i przy niskiej prędkości ładowania [54]. Wymiary i kształt próbki do badania wytrzymałościowego na rozciąganie opisuje rysunek 2.22.

43



Rys. 2.22. Próbka do badania dla jednoosiowego kryterium wytrzymałości na rozciąganie.

Obecnie podejmowane są znaczne wysiłki w celu opracowania odpowiedniej próbki do badań na rozciąganie, która nie wykazuje zmiennej długości pomiarowej. Najpopularniejsza jest forma próbki wiązanej na końcu. Rysunek 2.23 pokazuje niektóre konfiguracje próbek obecnie używanych lub w fazie rozwoju. Próbki z wiązaniem na końcach były w wielu przypadkach całkiem zadowalające do pomiarów, ale tendencja do uszkodzenia jednego z końców powoduje, że wiele konfiguracji jest niedopuszczalnych do ostatecznego określenia właściwości [53].



Rys. 2.23. Konfiguracje próbek do badania dla jednoosiowego kryterium wytrzymałości na rozciąganie: a) konfiguracja Thiokol połączony końcowo, b) cylindryczny, c) konfiguracja Stanford Research Institute, d) konfiguracja z hybrydowym zakończeniem, e) konfiguracja z prostokątnym końcem, f) konfiguracja z płynnym przejściem końcowym.

Do tej pory nie było standardu określającego wytrzymałość na ściskanie materiałów miotających. Z tego powodu zaproponowano nową metodę, którą pokazano na rysunku 2.24, w celu określenia dynamicznej jednoosiowej wytrzymałości na ściskanie materiałów miotających.



Rys. 2.24. Próbka do badania dla jednoosiowego kryterium wytrzymałości na ściskanie.

Stwierdzono doświadczalnie, że wartości tego parametru wskazują na łatwiejsze uszkodzenie materiału miotającego z powodu dynamicznego obciążenia rozciągającego przy tej samej szybkości odkształcania i temperaturze niż podczas jego ściskania. Ponadto wpływ temperatury na ten parametr jest bardziej zauważalny [54].

Rysunek 2.25 ilustruje próbkę testową, która zostały użyta do badania w wieloosiowej charakterystyce stałych materiałów miotających. Strzałki wskazują kierunek przyłożenia obciążenia. Można zauważyć, że próbka jest ograniczona przez długą związaną krawędź, dzięki czemu zapobiega się skurczowi bocznemu i powstaje naprężenie w dwóch osiach jednocześnie [54].





Paliwa rakietowe bada się metodą Charpy'ego w celu oznaczenia ich udarności. Badanie to polega na umieszczeniu próbek, które są obustronnie podparte, a następnie na ich złamaniu jednym uderzeniem młota wahadłowego. Dzięki temu można ocenić kruchość, a także plastyczność paliwa. Próbki powinny posiadać kształt prostopadłościanu z karbem i bez karbu lub walca bez karbu.

Badanie paliw rakietowych pod kątem oznaczania statycznej temperatury zeszklenia ma na celu wyrażenie przydatności eksploatacyjnej w zakresie niskich temperatur. Przeprowadza się je za pomocą konsystometru Hoepper'a, poprzez określenie względnego odkształcenia przy ściskaniu próbek paliwa pod stałym obciążeniem i w stałym przedziale czasu. Próbka powinna mieć kształt cylindra o wysokości oraz średnicy wynoszącej 10 mm [49].

W przypadku badań miotających paliw rakietowych według norm polskich bardzo ważnym kryterium badań jest także jednorodność strukturalna. Przeprowadza się ją przy użyciu promieniowani rentgenowskich bądź gamma. Badania są bardzo korzystne, ponieważ sposób bezinwazyjny dla próbki można zaobserwować wady występujące w strukturze ziaren: pęcherze, pęknięcia, niejednorodność struktury, naderwania czy porowatości.

2.8.3. Badanie wrażliwości miotających materiałów wybuchowych

W materiałach wybuchowych ze względu na to, że są uważane za substancje metastabilne, można w nich zainicjować egzotermiczną przemianę poprzez oddziaływania szeregu inicjujących bodźców zewnętrznych. Minimalna ilość energii dostarczona do próbki (ładunku) materiału wybuchowego, która wywołuje wybuchową przemianę, nazywa się impulsem inicjującym lub bodźcem inicjującym [52]. Energia może być dostarczona do materiału wybuchowego w postaci bardzo różnych bodźców [55-56]:

- mechanicznych (uderzenie, tarcie, przestrzelenie pociskiem, nakłucie);
- cieplnych (ogrzewanie, otwarty płomień);
- wybuchowych (oddziaływanie fali uderzeniowej, bezpośrednia detonacja ładunku innego MW);
- typu elektromagnetycznego (strumień elektronów, promieniowanie rentgenowskie, promień laserowy);
- elektrycznych (iskra elektryczna).

Podstawowym dokumentem NATO określającym metody badania amunicji małowrażliwej jest STANAG 4439 [57]. Do podstawowych metod do oceny amunicji małowrażliwej należą: Fast Cook-Off (FCO) [58] jako imitacja pożaru i Slow Cook-Off (SCO) [59] czyli imitacja pożaru w pobliżu badanej próbki. Zagrożenia związane z uderzeniem obejmują przestrzelenie pociskiem [60] w wyniku strzelania z karabinu oraz przebicie odłamkiem [61] w wyniku wybuchu amunicji znajdującej się w pobliżu. Inną metodą jest test przeniesienia detonacji [62], które imituje zdarzenie, gdy jeden z ładunków wybuchnie podczas przechowywania gotowej amunicji. Dodatkowo, przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym [63] może potencjalnie spowodować detonację, jeśli amunicja zostanie trafiona przez głowicę przeciwpancerną. Dla każdego z sześciu zagrożeń amunicji niewrażliwej istnieje powiązana znormalizowana procedura testowa. Od każdego z testów wymagany jest określony typ odpowiedzi niezbędnych do spełnienia wymagań dla amunicji o obniżonej wrażliwości. Tabela 2.12 przedstawia procedurę testową NATO STANAG dla każdego z zagrożeń, a także wymaganego rodzaju reakcji.

Rodzaj zagrożenia dla amunicji małowrażliwej	STANAG	Wymagana reakcja
Fast Cook-Off (FCO)	4240	V
Slow Cook-Off (SCO)	4382	V
Przestrzelenie pociskiem	4241	V
Przestrzelenie odłamkiem	4496	V
Przeniesienie detonacji	4396	III
Przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym	4526	Ш

Tabela 2.12. Zagrożenia dla amunicji o obniżonej wrażliwości, procedury testowe i wymagane typy reakcji [64].

I typ reakcji – detonacja

Najbardziej gwałtowny rodzaj reakcji wybuchowej. Naddźwiękowa reakcja rozkładu rozprzestrzeniająca się w materiale wybuchowym, powoduje bardzo szybkie odkształcenie plastyczne metalowych obudów, po którym następuje rozległa fragmentacja. Skutki będą obejmować duże kratery naziemne na amunicję, perforację, deformację plastyczną lub fragmentację sąsiadujących płyt metalowych oraz zniszczenie pobliskich konstrukcji w wyniku fali nadciśnienia [64].

II typ reakcji – częściowa detonacja

Niektóre, ale nie wszystkie, materiały wysokoenergetyczne reagują jak w reakcji typu I. Część elementów obudowy amunicji jest podzielona na małe fragmenty. Może utworzyć się krater naziemny, metalowe płyty w bliskim sąsiedztwie ładunku mogą zostać uszkodzone, jak w reakcji typu I, a w pobliżu konstrukcji pojawią się uszkodzenia spowodowane falą nadciśnienia. Reakcja typu II może również powodować powstawanie dużych fragmentów obudowy, w wyniku kruchego pękania. Ilość uszkodzeń, w stosunku do reakcji typu I, zależy od ilości detonowanego materiału [64].

III typ reakcji – wybuch

Samozapłon i szybkie spalanie materiału wybuchowego wytwarzają wysokie ciśnienie lokalne, co prowadzi do gwałtownego rozerwania obudowy. Ulega ona kruchemu pękaniu na duże kawałki, które często są wyrzucane na duże odległości. Odłamki o dużej prędkości mogą powodować powstawanie drobnych kraterów gruntowych i uszkodzenia (rozbicie, rozdarcie, żłobienie) metalowych płyt w bliskim sąsiedztwie ładunku. Ciśnienia fal podmuchowych są niższe niż dla reakcji typu I i II [64].

IV typ reakcji – deflagracja

Zapłon i spalanie materiału wysokoenergetycznego w zamkniętej obudowie prowadzi do łagodnego uwolnienia ciśnienia w wyniku jej pęknięcia. Niespalony lub płonący materiał

energetyczny może zostać rozrzucony i może rozprzestrzenić się ogień. Nie występuje efekt podmuchu lub znacznego uszkodzenia otoczenia w wyniku fragmentacji obudowy [64].

V typ reakcji – palenie

Najmniej gwałtowny typ reakcji materiału wybuchowego. Materiał zapala się i pali bez napędzania obudowy. Może ona pękać w mniej gwałtowny sposób lub wystarczająco się osłabić, aby umożliwić powolne uwalnianie gazowych produktów spalania. Ciśnienie wewnętrzne może wyprzeć pokrywy skrzyń, które mogą być rozrzucone na odległość do 15 metrów. Elementy te raczej nie powodują ran śmiertelnych u człowieka [64].

VI typ reakcji – brak reakcji

Nie następują reakcja materiału wybuchowego na zastosowany bodziec.

Metodyka badania wrażliwości na bodźce mechaniczne (uderzenie, tarcie oraz przestrzelenie pociskiem), cieplne (ogrzewanie otwartym płomieniem; Fast Cook-Off) oraz na przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym będą szczegółowo opisane w dalszej części pracy.

2.9. Podsumowanie

Postęp w dziedzinie prochów złożonych o obniżonej wrażliwości spowodował zatarcie różnic pomiędzy klasycznymi prochami, paliwami rakietowymi a materiałami typu PBX. Jak wykazano powyżej klasyfikacja prochów typu LOVA jest bardzo niejednoznaczna. Jest to w istocie nowa, ale niezwykle zróżnicowana grupa miotających materiałów wysokoenergetycznych.

Nowe prochy powinny charakteryzować się siłą f>1200 J/g w celu maksymalizacji prędkości wylotowej, temperaturą płomienia poniżej 3000°C i kowolumenem α <1,0. Podstawowe parametry, które należy bezwzględnie brać pod uwagę przy opracowywaniu nowych typów prochów to m.in.:

- 1. wrażliwość na różne bodźce,
- charakterystyki termochemiczne (temperatura produktów gazowych, ciepło spalania, ciśnienie maksymalne) i balistyczne (siła prochu, kowolumen, żywość prochu, prędkość wylotowa pocisku), stabilność oraz właściwości reologiczne i mechaniczne,
- 3. toksyczność składników,
- 4. cena oraz możliwości techniczne uzyskania produktu (dostępność substratów, linii technologicznych, stopień złożoności procesu).

3. Parametry termochemiczne dla potrzeb balistyki wewnętrznej, przegląd kodów obliczeniowych i opis termodynamicznego modelu spalania

3.1. Parametry termochemiczne materiałów miotających

Poniżej przedstawiono podstawowe parametry termochemiczne wykorzystywane w balistyce wewnętrznej [65-66]:

• Siła materiału miotającego f

$$f = n_g R T_v \tag{3.1}$$

gdzie T_{v} jest izochoryczną temperaturą spalania, n_{g} jest liczbą moli produktów gazowych powstałych z 1 kg materiału, a R uniwersalną stała gazową. Siła przedstawia zdolność do wykonania pracy materiału miotającego i jest proporcjonalna do energii uwalnianej z jednostki masy materiału w warunkach spalania w stałej objętości.

• Kowolumen gazowych produktów spalania α występujący w równaniu Nobla-Abela

$$p(V - \alpha) = n_g \operatorname{R} T_v, \tag{3.2}$$

gdzie V to objętość produktów gazowych powstałych z 1 kg materiału, a p to ciśnienie.

• Stosunek "zamrożonych" ciepeł właściwych κ

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \tag{3.3}$$

jest to stosunek ciepła właściwego mieszaniny gazowej przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości w warunkach "zamrożenia" składu produktów spalania w temperaturze spalania.

Stosunek ciepeł właściwych w warunkach równowagi (wykładnik izentropy produktów spalania) γ

Stosunek ciepeł właściwych w stanie równowagi jest definiowany jako pochodna cząstkowa logarytmu naturalnego ciśnienia względem logarytmu naturalnego gęstości w warunkach stałej entropii:

$$\gamma = \left(\frac{\partial lnp}{\partial ln\rho}\right)_{S} \tag{3.4}$$

• Energia balistyczna Eb

$$E_b = \frac{f}{\kappa - 1} \tag{3.5}$$

gdzie γ jest wykładnikiem izentropy produktów spalania. Energia balistyczna jest energią wewnętrzną produktów spalania traktowanych jak gaz doskonały.

- Ciśnienie produktów spalania w stałej objętości *p*_v.
- Ciepło spalania w stałej objętości **Q**_v

$$Q_{\nu} = -\left[\sum_{i} n_{i} \left(\Delta U_{(298,15)}^{0} \right)_{i} - \Delta U_{s}^{0} \right]$$
(3.6)

gdzie n_i jest liczbą moli *i*-tego składnika produktów spalania, $\left(\Delta U^0_{(298,15)}\right)_i$ jest energią tworzenia *i*-tego składnika w warunkach stałej objetości, a ΔU^0_s jest energią tworzenia substratów (materiału miotającego, woda jest w stanie gazowym.

Ciepło spalania w stałej objętości Q_v można również policzyć ze wzoru:

$$Q_{\nu} = -\left[\sum_{i} n_{i} \left(\Delta H^{0}_{(298,15)}\right)_{i} - \Delta H^{0}_{s} - n_{g} R \ 298,15\right]$$
(3.7)

gdzie $(\Delta H^0_{(298,15)})_i$ jest entalpią tworzenia *i*-tego składnika w warunkach stałego ciśnienia, a ΔH^0_s jest entalpią tworzenia substratów. W równaniu (3.7) konieczne jest odjęcie pracy, której produkty spalania nie wykonują w warunkach stałej objętości. Woda jest w stanie gazowym.

Tak zdefiniowane parametry termochemiczne materiałów miotających wykorzystywane są do obliczania parametrów balistycznych prochów [67] oraz w termodynamicznym modelu balistyki wewnętrznej [68].

Niektóre charakterystyki termochemiczne materiałów miotających (siła f, kowolumen α) można wyznaczyć z danych eksperymentalnych z badania ich spalania w bombie manometrycznej, czy z pomiaru ciepła spalania Q_{ν} w bombie kalorymetrycznej. Do teoretycznego określania parametrów spalania oraz wyznaczania równowagowego składu produktów spalania w oparciu o fizyczne i chemiczne właściwości materiałów miotających (skład atomowy, energia lub entalpia tworzenia i gęstość) wykorzystuje się zasadę minimum funkcji termodynamicznych sformułowaną przez Gibbsa oraz termodynamiczne równania stanu produktów spalania, opisujace ich właściwości fizyczne w szerokim zakresie zmian ciśnienia i temperatury. Zasady te wykorzystano do opracowania szeregu modeli numerycznych i programów (tzw. kodów termochemicznych) służących do wykonywania termodynamicznych obliczeń parametrów spalania skondensowanych materiałów wysokoenergetycznych, takich jak BLAKE [66], BAGHEERA [69] i ZMWSpal [70]. Również w programach przeznaczonym głównie do wyznaczania charakterystyk detonacji materiałów i gazów wybuchowych, takich jak CHEETAH [71] i EXPLO5 [72], zaproponowano opcję umożliwiającą obliczenie parametrów termodynamicznych produktów spalania materiałów miotających. W związku z pojawieniem się wielu kodów termochemicznych stworzono umowę standaryzacyjną STANAG 4400 [65], której celem było znormalizowanie metod obliczania parametrów termodynamicznych dla potrzeb balistyki wewnętrznej. W porozumieniu tym zdefiniowano i opisano sposoby wyznaczania wielkości termodynamicznych niezbednych do rozwiązywania problemów balistyki wewnętrznej oraz uzgodniono dane wykorzystywane w obliczeniach. Wybór metody rozwiązania równań podanych w normie [65] pozostawiono jej użytkownikom.

3.2. Przegląd wybranych kodów do obliczania parametrów termochemicznych materiałów miotających

Wśród pierwszych programów do obliczania równowagi chemicznej reagujących substancji w warunkach wysokiego cienienia i temperatury, które nie zakładały równania gazu doskonałego do modelowania właściwości fizycznych gazowych produktów reakcji, były BKW oraz RUBY. W obydwu zastosowano równanie stanu Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW), które zostało wcześniej opracowane do obliczania parametrów ciśnienie-objętość-temperatura (*p*-*V*-*T*) w falach detonacyjnych w skondensowanych materiałach wybuchowych. RUBY był trudny w użyciu, ponieważ wymagał znacznego nadzoru i interwencji użytkownika. Aby poprawić tę sytuację opracowano całkowicie nowy kod, który docelowo miał być znacznie łatwiejszy w użyciu i w którym byłoby możliwe wprowadzenie innych równań stanu dla nieidealnych gazów i składników skondensowanych. Rezultatem był kod TIGER, z którego po modyfikacji uzyskano kod BLAKE do obliczania charakterystyk spalania w warunkach stałej objętości.

TIGER to program komputerowy napisany w języku FORTRAN IV do obliczania stanu termodynamicznego osiąganego w heterogenicznym układzie o znanym składzie atomowym, zawierającym gazy, ciecze i ciała stałe opisywane arbitralnie przyjętymi równaniami stanu. Skład wyjściowego układu chemicznego określany jest przez wyszczególnienie substratów i podanie ich zawartości molowej lub wagowej. Rodzaj pożądanych obliczeń termodynamicznych określany jest poprzez odpowiednią instrukcję. Produkty reakcji, które mogą pojawić się w końcowym składzie, ograniczone są do związków zawartych w odpowiedniej bibliotece programu TIGER. Biblioteki takie zostały opracowane na podstawie przewidywanych reakcji chemicznych i wyników wcześniej wykonanych obliczeń.

Pierwotnie TIGER zawierał tylko dwa gazowe równania stanu: gazu idealnego oraz gazu nieidealnego BKW, z których żaden nie ma zastosowania do obliczeń dla gazów w warunkach występujących w czasie spalania materiałów miotających w zamkniętych objętościach. Zazwyczaj są to ciśnienia do 700 MPa i temperatury w zakresie 1500 – 3000 K, zbyt wysokie dla idealnego równania gazu, ale zbyt niskie dla równania BKW. Bardziej odpowiednim równaniem dla takich warunków jest równanie wirialne, które lepiej opisuje właściwości fizyczne produktów spalania:

$$pV = n_g RT \left[1 + \left(\frac{n_g}{V}\right) B(T) + \left(\frac{n_g^2}{V^2}\right) C(T)\right]$$
(3.8)

gdzie B(T) i C(T) są drugim i trzecim molowym współczynnikiem wirialnym mieszaniny gazowej, V – objętością zajmowaną przez mieszaninę. Ze względu na to, że przemysł kładł duży nacisk na produkcję materiałów miotających i ich zastosowanie, pierwotne możliwości

kodu TIGER obliczania parametrów Chapmana-Jougueta i krzywych Hugoniota zostały usunięte i dzięki czemu powstał kod BLAKE [66].

Kod BLAKE został opracowany do zastosowań wojskowych z udziałem materiałów wybuchowych miotających oraz kruszących, lontów i zapalników. Ponieważ ciśnienia i gęstości mieszanin produktów reakcji w takich zastosowaniach są na ogół wysokie, kod BLAKE wykorzystuje model mieszaniny składników nieidealnych z równaniem stanu dla gazu niedoskonałego (równaniu wirialne) oraz uwzględniającym ściśliwość składników skondensowanych. Mimo faktu, że można stosować go w szerokim zakresie do obliczeń równowagi chemicznej, jest on specjalnie przeznaczony do obliczania właściwości termochemicznych materiałów miotających w warunkach panujących w komorze spalania [73].

W kodzie BLAKE są do wyboru cztery równania stanu do opisu właściwości p-v-T mieszaniny gazowej: równanie gazu doskonałego, uproszczone równanie wirialne, równanie BKW i równanie stanu Powell-Wilmot-Haar-Klein (PWHK). Zastosowanie równania stanu gazu doskonałego równoważne jest to z modelowaniem spalania lub wybuchu mieszaniny gazowej (ciśnienie do 30 MPa). Ponadto w kodzie tym empiryczne równanie stanu typu wielomianowego służy do opisu właściwości p-v-T produktów skondensowanych. Jeśli zakłada się, że substancja może wystąpić w różnych fazach, to na podstawie podanych w bibliotece równań stanu przyjmuje się, że w danych warunkach termodynamicznych substancja występuje tylko w jednej fazie. Granica przejścia między fazą stałą a ciekłą substancji zależna jest od ciśnienia (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Granica przejścia fazowego fazy stałej i fazy ciekłej produktu w kodzie BLAKE dla substancji skondensowanych.

Kod termochemiczny BAGHEERA został opracowany we Francji dla podobnych celów jak poprzednie kody. Jest on oparty na modelu idealnej mieszaniny, zmodyfikowanym wirialnym równaniu stanu i uwzględnia objętości skondensowanych produktów reakcji. Na początku lat 90. kod BAGHEERA zastąpił kod BLAKE jako standardowy kod w zastosowaniach wojskowych w krajach NATO do analizy właściwości termodynamicznych materiałów miotających.

W przypadku kodu BAGHEERA zakłada się, że właściwości fizyczne produktów gazowych opisywane są zmodyfikowanym, wirialnym równaniem stanu, podczas gdy sama mieszanina gazowa jest nadal modelowana jako mieszanina idealna. Zakłada się, że produkty skondensowane mają skończoną, stałą objętość molową. Kod BAGHEERA zapewnia również opcję użycia idealnego równania stanu dla opisu gazów. Zmodyfikowane równanie wirialne stanu zastosowane w kodzie BAGHEERA odnosi się do 1 mola mieszaniny gazowej i opisane jest równaniem:

$$v = \frac{RT}{p} + \frac{\beta_1}{1 + \alpha_1 p} - \frac{\beta_2}{1 + \alpha_2 p}$$
(3.9)

Parametry β_1 , β_2 , α_1 oraz α_2 są zdefiniowane w kategorii drugiego i trzeciego współczynnika wirialnego *B* i *C*.

Kod termochemiczny ZMWSpal umożliwia obliczenie parametrów termodynamicznych spalania materiałów wysokoenergetycznych [70]. Do określenia składu produktów przemiany wykorzystano metodę minimalizacji potencjału termodynamicznego, w której wyniki uzyskuje się z rozwiązania układu równań liniowych poprzez zastosowanie metody najszybszego spadku. Do opisu właściwości fizycznych gazów zastosowano wirialne równanie stanu, a zachowanie się faz skondensowanych w warunkach wysokich temperatur i ciśnień opisano równaniem stanu we współrzędnych *V-p-T*.

Kody CHEETAH i EXPLO5 są w zasadzie przeznaczone do obliczania charkterystyk detonacyjnych materiałów wybuchowych. Rozbudowano je jednak o możliwość obliczania parametrów termochemicznych procesu spalania w stałej objętości z wykorzystaniem wirialnego równania stanu (3.10). W kolejnym punkcie przedstawiony zostanie model termodynamiczny spalania materiałów miotających. Jego główne założenia są zgodne z założeniami przyjętymi w modelach zastosowanych w kodach ZMWSpal [70], CHEETAH [71] i EXPLO5 [72].

3.3. Termodynamiczny model spalania materiałów miotających

3.3.1. Model termodynamiczny

Materiał miotający traktowany jest jako układ wieloskładnikowy, w którym przebiegają reakcje chemiczne przy określonych więzach. Określenie równowagowej kompozycji produktów spalania dla danego stanu *p-V-T* jest pierwszym krokiem w obliczaniu parametrów spalania. Wyznaczanie stanu równowagowego produktów można opisać matematycznie jako minimalizację odpowiedniego potencjału termodynamicznego. W przypadku procesów przebiegających przy stałej temperaturze i stałej objętości potencjałem tym jest energia swobodna Helmhotza *F*. Odpowiednim potencjałem termodynamicznym opisującym

53

właściwości układu przy stałej temperaturze i stałym ciśnieniu jest energia Gibbsa *G* (entalpia swobodna). W przypadku spalania w stałej objętości, ze względów praktycznych (dostępność danych termodynamicznych dla skladników reakcji) lepiej jest znajdować punkt równowagi układu izobaryczno-izotermicznego wykorzystując warunek osiągnięcia minimum energii Gibbsa. Ale skład równowagowy trzeba poszukiwać tak długo, aż spełniony zostanie warunek stałej objętości.

Energię Gibbsa można wyrazić w sposób następujący:

$$G = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \mu_i \tag{3.10}$$

gdzie n_i oraz μ_i oznaczają odpowiednio ilość moli i potencjał chemiczny składnika *i*, zaś N_c jest liczbą składników mieszaniny. Zakładając, że właściwości fizyczne układu opisuje *model gazu doskonałego*, różniczkę zupełną potencjału chemicznego składników gazowych możemy opisać związkiem ([74])

$$d\mu_i = RTd\ln p_i \tag{3.11}$$

gdzie p_i to ciśnienie parcjalne składnika *i*.

Całkując wzór (3.11) od ciśnienia standardowego p_0 do ciśnienia cząstkowego p_i , otrzymujemy:

$$\mu_{i}(T, p_{i}) = \mu_{i}^{0}(T) + \int_{p_{0}}^{p_{i}} RTd \ln p = \mu_{i}^{0}(T) + \int_{p_{0}}^{p_{i}} \frac{RT}{p} dp = \mu_{i}^{0}(T) + (RT \ln p_{i} - RT \ln p_{0}) = \mu_{i}^{0}(T) + RT \ln \frac{p_{i}}{p_{0}}$$
(3.12)

gdzie $\mu_i^0(T)$ jest standardowym potencjałem chemicznym substancji *i*. Ponieważ:

$$p_i = p \cdot x_i \tag{3.13}$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym składnika *i*, otrzymujemy relację:

$$\mu_i(T, p_i, x_i) = \mu_i^{0}(T) + RT \ln x_i \frac{p}{p_0}$$
(3.14)

Podstawiając wzór (3.14) do (3.10) otrzymujemy wzór opisujący energię Gibbsa składników gazowych

$$G(T,p) = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln x_i \frac{p}{p_0} \right)$$
(3.15)

gdzie N_g jest ilością składników gazowych mieszaniny.

W przypadku układów gazów nieidealnych wyrażenie w nawiasach występujące w energii Gibbsa ulegnie zmianie. Jeśli w układzie występować będą stałe reagenty, to wzór (3.15) rozszerzony zostanie o energię Gibbsa składników stałych

$$G_{x}(T,p) = \sum_{i=N_{a}+1}^{N_{c}} n_{i} \mu_{i}^{0}$$
(3.16)

gdzie N_c jest całkowitą ilością składników w mieszaninie.

W każdym momencie przebiegu reakcji w układzie musi być spełnione prawo zachowania masy poszczególnych pierwiastków

$$b_i = \sum_{i=1}^{N_c} a_{ij} n_i \tag{3.17}$$

gdzie b_j jest ilością moli atomów pierwiastka *j* w mieszaninie (*j* = 1, 2,.. *m*; *m* – liczba pierwiastków w mieszaninie), zaś a_{ij} to ilość atomów pierwiastka *j* w związku *i*.

Całkowita ilość moli składników gazowych wynosi

$$n_g = \sum_{i=1}^{N_g} n_i$$
 (3.18)

Określenie składu równowagowego reagujących składników w punkcie (p, T) wymaga znalezienia minimum funkcji Gibbsa przy ograniczeniach wynikających z (3.17) i (3.18).

3.3.2. Wyznaczanie składu równowagowego mieszaniny reagentów

Najbardziej rozpowszechnionym sposobem poszukiwania równowagowego składu mieszaniny jest metoda polegająca na znajdowaniu minimum energii Gibbsa [75]. Metoda ta i jej różne modyfikacje znalazły szerokie zastosowanie w kodach komputerowych do obliczeń termochemicznych. Poniżej przedstawiono ideę metody dla mieszaniny gazowych i skondensowanych składników.

Wzór (3.15) można przekształcić do postaci

$$G(T,p) = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{n_i \ p}{n_g \ p_0}\right) \right)$$

Dzieląc obie strony równania przez *RT* oraz oznaczając $\mu_i^0 \equiv G_i^0(T)$ otrzymujemy

...

N 7

$$\frac{G(T,p)}{RT} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(\frac{G_i^{\ 0}(T)}{RT} + \ln \frac{p}{p_0} + \ln \frac{n_i}{n_g} \right)$$

Ponieważ przy założonych więzach *p*, *T* = *const* zachodzi

$$c_i \equiv \frac{G_i^{0}(T)}{RT} + \ln \frac{p}{p_0} = const$$

możemy zapisać

$$\frac{G(T,p)}{RT} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{n_g} \right)$$
(3.19)

Wzór (3.19) opisuje energię Gibbsa dla mieszaniny składników gazowych. Jeśli zawartość fazy skondensowanej jest niewielka w porównaniu z fazą gazową, a cząstki stałe mogą być traktowane jako nieściśliwe, to człon opisujący je we wzorze ogólnym na energię swobodną przyjmie postać

$$\frac{G(T)}{RT} = \sum_{i=N_c-N_g}^{N_c} n_i \frac{G_i^0(T, p_0)}{RT}$$
(3.20)

Wzór na całkowitą energię Gibbsa wieloskładnikowego układu faz doskonałych przyjmie postać

$$G^{*}(T,p) = \frac{G(T,p)}{RT} = \sum_{i=1}^{N_{g}} n_{i} \left(c_{i} + ln \frac{n_{i}}{n_{g}} \right) + \sum_{i=N_{c}-N_{g}}^{N_{c}} n_{i} \frac{G_{i}^{0}(T)}{RT}$$
(3.21)

Rozpatrzmy dwa stany układu: założony stan **Y**, w którym ilość moli składnika *i* wynosi n_i oraz stan **X** będący przybliżeniem rozwiązania w kierunku minimum energii Gibbsa, w którym ilość moli tego składnika wynosi n'_i . Rozwijając funkcję (3.21) w szereg Taylora otrzymamy

$$Q(\mathbf{X}) = G^*(\mathbf{Y}) + \sum_k \frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_k} \bigg|_{N'=N_g} \Delta_k + \sum_i \frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i} \bigg|_{N'=N_g} \Delta_i$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_i \partial n'_j} \bigg|_{N'=N_g} \Delta_i \Delta_j$$

gdzie **Y**, **X** oznaczają wektory ilości moli poszczególnych składników, zaś $\Delta_i = n'_i - n_i$. Ponieważ dla składników gazowych mamy

$$\frac{\partial G^*(Y)}{\partial n'_i} = c_i + \ln \frac{n'_i}{n'_g}$$
$$\frac{\partial^2 G^*(Y)}{\partial^2 n'_i} = \frac{1}{n'_i} - \frac{1}{n'_g}, \qquad \frac{\partial^2 G^*(Y)}{\partial^2 n'_j} = \frac{1}{n'_j} - \frac{1}{n'_g}, \qquad \frac{\partial^2 G^*(Y)}{\partial n'_i \partial n'_j} = -\frac{1}{n'_g} \quad i \neq j$$

oraz dla składników stałych

$$\frac{\partial G^*(\mathbf{Y})}{\partial n'_k} = \frac{G^0(T)}{RT}$$

to funkcja Q(X) przyjmie postać

$$Q(\boldsymbol{X}) = G^*(\boldsymbol{Y}) + \sum_k \frac{G^0(T)}{RT} + \sum_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{n_g} \right) \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i n_i \left(\Delta_i / n_i - \bar{\Delta} / n_g \right)$$
(3.22)

gdzie sumowanie po k dotyczy składników stałych, a sumowanie po i składników gazowych.

Przy występowaniu dodatkowych ograniczeń, jakim jest związek (3.17), można zastosować metodę mnożników Lagrange`a, polegającą na pomnożeniu równań dodatkowych więzów dla wszystkich składników przez mnożniki λ_j i dodaniu do równania podstawowego. Otrzymujemy wówczas tak zwaną funkcję Lagrange'a

$$F(\mathbf{X}) = Q(\mathbf{X}) + \sum_{j} \lambda_{j} \left(\sum_{k} a_{kj} n'_{k} + \sum_{i} a_{ij} n'_{i} - b_{j} \right)$$
(3.23)

Dla tak skonstruowanej funkcji można wyznaczyć punkty stacjonarne, oznaczające wartości współrzędnych niezależnych, dla których zerują się pierwsze pochodne cząstkowe:

$$\frac{\partial F(Y)}{\partial n'_{i}} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N_{g} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F(Y)}{\partial n'_{i}} = \left[c_{i} + \ln \frac{n_{i}}{n_{g}}\right] + \left[\frac{\Delta_{i}}{n_{i}} - \frac{\overline{\Delta}}{n_{g}}\right] + \sum_{j} a_{ij}\lambda_{j} = 0 \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial F(Y)}{\partial n'_{i}} = 0 \quad i = N_{g} + 1, \dots, N_{c} \Rightarrow \quad \frac{\partial F(Y)}{\partial n'_{i}} = \left(\frac{G^{0}(T)}{RT}\right)_{i} + \sum_{j} a_{ij}\lambda_{j} = 0$$
(3.25)

Równania (3.17), (3.18), (3.24) i (3.25) stanowią układ $N_c + m + 1$ równań liniowych zawierających nieznane N_c wartości n'_i , m mnożników λ_j oraz całkowitą ilość moli gazowych w mieszaninie n'_g . Przekształcając wzór (3.24) uzyskujemy

$$\frac{n'_{i}}{n_{i}} - \frac{n'_{g}}{n_{g}} + \sum_{j=1}^{m} a_{ij}\lambda_{j} = -f_{i}(\mathbf{Y})$$

$$f_{i}(\mathbf{Y}) = c_{i} + ln\frac{n_{i}}{n_{g}}$$
(3.26)

Po przekształceniu wzoru (3.25) uzyskujemy

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij} \lambda_j = -\frac{G_i^0(T)}{RT}$$
(3.27)

Zestawiając wzory (3.18), (3.26) i (3.27) uzyskuje się układ równań liniowych, który można przedstawić w postaci macierzowej

$$A \cdot {}^{t}X = B \tag{3.28}$$

gdzie

$$\boldsymbol{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n_g} & a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ 0 & \frac{1}{n_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n_g} & a_{1,2} & \cdots & a_{m,2} \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n_g} & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{n_{N_g}} & 0 & 0 & -\frac{1}{n_g} & a_{1,N_g} & \cdots & a_{m,N_g} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{1,N_c} & \cdots & a_{m,N_c} \\ a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,N_g} & \cdots & a_{1,N_c} & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & 0 & 0 & 0 \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \cdots & a_{m,N_g} & \cdots & a_{m,N_c} & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} n_1^{'}, n_2^{'}, \dots, n_{N_c}^{'}, n_g^{'}, \lambda_1, \dots, \lambda_m \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{B} = \begin{bmatrix} -\left(c_1 + ln\frac{n_1}{n_g}\right) \\ -\left(c_2 + ln\frac{n_2}{n_g}\right) \\ \vdots \\ -\left(c_{N_g} + ln\frac{n_{N_g}}{n_g}\right) \\ \frac{G_{N_g+1}^*}{RT} \\ \vdots \\ \frac{G_{N_c}^*}{RT} \\ b_1 \\ \vdots \\ b_j \\ 0 \end{bmatrix}$$

Po rozwiązaniu układu równań (3.28) uzyskuje się nowe punkty n'_i spełniające ograniczenie (3.18) i jednocześnie przesuwające rozwiązanie w kierunku antygradientu funkcji $F(\mathbf{X})$. Ten nowy zestaw **X** staje się punktem startowym w kolejnej iteracji poszukiwania końcowego rozwiązania.

Ponieważ ilości moli poszczególnych składników w kolejnej iteracji muszą być dodatnie, a uzyskane rozwiązanie układu równań może nie spełniać tego warunku, konieczny jest wybór odpowiedniego zestawu substancji chemicznych biorących udział w przemianie. Jednocześnie nowe przybliżenie powinno przesuwać się w kierunku rozwiązania odpowiadającego minimum globalnemu. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu metodę najszybszego spadku [75].

3.3.3. Funkcje termodynamiczne dla wirialnego równania stanu

Do opisu właściwości fizycznych produktów spalania stosuje się często, na przykład w [66, 70-72], wirialne równanie stanu (3.8). Wirialne równanie stanu ma jasny sens fizyczny: pierwszy człon odpowiada zachowaniu się gazu doskonałego, drugi człon opisuje oddziaływanie między dwoma cząsteczkami a trzeci uwzględnia oddziaływanie między trzema cząsteczkami.

Wirialne współczynniki całej mieszaniny można obliczyć z wirialnych współczynników składników za pomocą relacji ([76])

$$n_g B = \sum_i n_i B_i \tag{3.29}$$

$$n_g C = \sum_i n_i C_i \tag{3.30}$$

Z klasycznej mechaniki statystycznej wynika, że drugi współczynnik wirialny dla sferycznych, niepolarnych cząsteczek jest bezpośrednio związany z energią oddziaływania ($\varphi(r)$) pomiędzy parą cząsteczek za pomocą całki

$$B(T) = \frac{2\pi N_A}{3kT} \int_0^\infty r^3 \frac{d\phi(r)}{dr} exp(-\phi(r)/kT) dr$$
(3.31)

gdzie N_A – stała Avogadra,

k – stała Boltzmana,

r – odległość między cząsteczkami,

 ϕ – energia oddziaływania.

Aby wyrazić zależność energii oddziaływania pary cząsteczek od odległości między nimi stosowane są różne równania. Najbardziej rozpowszechnionym jest równanie Lennarda-Jonesa, w którym występują dwa parametry potencjału oddziaływania pary cząstek *r_m* oraz ε:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right]$$
(3.32)

W tabeli (3.1) przedstawiono wartości tych parametrów dla potencjalnych gazowych produktów spalania materiałów miotających zaczerpnięte z [65] i [77].

Tabela 3.1. Parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla produktów spalania.

Składnik	r _m	ε/k
gazowy	[nm]	[K]
CO ₂	0,407	205
N ₂	0,370	95
СО	0,376	100
H ₂	0,293	37
NO	0,317	131
O ₂	0,358	118
CH ₄	0,382	148
HCI	0,336	328
NH₃	0,315	358
H ₂ O	0,252	775
CH₃CN	0,402	400
N ₂ O	0,385	229
ОН	0,042	80
C_2H_2	0,422	185
CCl ₄	0,588	327
C ₂ N ₂	0,438	339
H, N, O	0,035	80

Stosując potencjał Lennarda-Jonesa można obliczyć drugi współczynnik wirialny za pomocą następującego równania:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty [1 - exp(-\phi(r)/kT)] r^2 dr$$
(3.33)

W wyniku całkowania otrzymuje się bardzo złożone wyrażenie w postaci szeregu nieskończonego. Podobną postać funkcji otrzymuje się dla C(T) [65]. Dlatego wykorzystuje się następujące równania do obliczenia współczynników wirialnych w uproszczonej postaci:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*) \tag{3.34}$$

$$C(T) = b_0^2 C^*(T^*)$$
(3.35)

gdzie $T^* = k T/\epsilon$ jest zredukowaną temperaturą,

ε – minimalna energia oddziaływania,

$$b_0 = (2/3)\pi N_A r_m^2$$
,

 B^* - zredukowany drugi współczynnik wirialny ($B^* = B/b_0$),

 C^{*} - zredukowany trzeci współczynnik wirialny ($C^{*} = C/b_{0}^{2}$),

Zależność zredukowanych współczynników wirialnych od zredukowanej temperatury podawane są w formie stabelaryzowanej [65] funkcji (3.34-3.35).

Wyrażenia ogólne opisujące entalpię, entropię i energię wewnętrzną dla gazów rzeczywistych przyjmują następującą postać ([78]):

- entalpia

$$H(T,p) = H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT - \int_0^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp$$
(3.36)

- entropia

$$S(T,p) = S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT - R \ln \frac{p}{p_0} - \sum_i x_i \ln x_i + \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$
(3.37)

- energia wewnętrzna

$$U(T,v) = U_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T C_v(T) dT - \int_{\infty}^v \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv$$
(3.38)

indeks 0 odnosi się do stanu początkowego w warunkach standardowych ($p_0 = 1$ atm.), $T_0 = 298,15$ K, $x_i = n_i/n_g$. Wielkości $H_{T_0}^0$, $S_{T_0}^0$ i $U_{T_0}^0$ oznaczają odpowiednie funkcje stanu gazu doskonałego przy temperaturze T_0 i ciśnieniu p_0 . Przyjmuje się, że entalpia i energia wewnętrzna w stanie standardowym równe są odpowiednio entalpii tworzenia $\Delta H_{(298,15)}^0$, entropii tworzenia $\Delta S_{(298,15)}^0$ i energii tworzenia $\Delta U_{(298,15)}^0$ substancji w tych warunkach.

Dla wirialnego równania stanu mieszaniny gazowej (3.8) otrzymamy ze wzoru (3.38) następujące wyrażenie na energię wewnętrzną odniesioną do jednego mola mieszaniny:

$$U(T,V) = U(T,V^{0}) - \frac{RT}{n_g} \left(\frac{n_g^2}{V} \frac{\partial B(T)}{\partial T} + \frac{n_g^3}{V^2} \frac{\partial C(T)}{\partial T} \right)$$
(3.39)

gdzie

 $U(T, V^{0}) = \frac{1}{n_{a}} \left[\sum_{i} n_{i} \left(U_{T_{0}}^{0} \right)_{i} + \sum_{i} n_{i} \int_{T_{0}}^{T} c_{vi}(T) dT \right]$ Przyjęcie równania opisujących właściwości fizyczne substancji będących składnikami mieszaniny produktów przemiany pozwala wyznaczyć równanie opisującego potencjał

chemiczny. Potencjał chemiczny składnika i można wyznaczyć z zależności:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(n_g F)}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial(n_g G)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$
(3.40)

gdzie F jest energią swobodną (Helmholtza) mieszaniny a G energię Gibbsa (entalpią swobodna).

Wykorzystując wzory (3.8) oraz (3.34-3.35) można wyznaczyć entropię wykorzystując zależność (3.37). Następnie podstawiając energię wewnętrzną i entropię do równania opisującego zależność energii Helmholtza

$$F_g = U_g - TS_g \tag{3.41}$$

można policzyć potencjał chemiczny składnika i ze wzoru (2.32). Potencjał ten opisany jest zależnością [70-71]:

$$\mu_{ig} = G_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{(n_i/n_g)p}{p_0}\right) + RT \left[\frac{n_g(B_i(T)+B)}{V} + \frac{n_g^2(C_i(T)+C)}{2V^2}\right]$$
(3.42)

gdzie $G_i^0(T)$ jest standardową energią Gibbsa substancji:

$$G_i^0(T) = H_i^0(T) - T \cdot S_i^0(T)$$

W przypadku składników skondensowanych w produktach spalania zakłada się, że są one nieściśliwe. Do obliczenia potencjału chemicznego składników skondensowanych wykorzystuje się równanie:

$$\mu_{is} = G_i^0(T) \tag{3.43}$$

Potencjał chemiczny mieszaniny produktów spalania opisuje następujący wzór:

$$\mu = \sum_{N_g}^{i=1} n_i \mu_{ig} + \sum_{N_c}^{i=N_g+1} n_i \mu_{is}$$
(3.44)

Standardowe funkcje termodynamiczne dla substancji wchodzących w skład badanej mieszaniny są obliczane z zależności pojemności cieplnej pod stałym ciśnieniem (C_p) od temperatury przedstawionej w postaci wielomianu

$$C_p = R(C_1 + C_2\theta + C_3\theta^2 + C_4\theta^3 + C_5\theta^{-1} + C_6\theta^{-2} + C_7\theta^{-3})$$
(3.45)

gdzie $C_1, C_2, ..., C_7$ to stałe liczbowe, $\theta = T/1000$. Podstawiając (3.45) do wzorów v c określających entalpię i entropię składnika idealnego dla danej temperatury ([78])

$$H^{0}(T) = \Delta H^{0}_{(298,15)} + \int_{298,15}^{T} C_{p} dT$$
$$S^{0}(T) = \Delta S^{0}_{(298,15)} + \int_{298,15}^{T} C_{p} d \ln T$$

uzyskujemy następujące wyrażenia:

$$H^{0}(T) = RT(C_{1} + \frac{c_{2}\theta}{2} + \frac{c_{3}\theta^{2}}{3} + \frac{c_{4}\theta^{4}}{4} + \frac{c_{5}\ln\theta}{\theta} - C_{6}\theta^{-2} - \frac{c_{7}\theta^{-3}}{2}) + C_{8}$$
(3.46)

$$S^{0}(T) = R(C_{1}\ln\theta + C_{2}\theta + \frac{C_{3}\theta^{2}}{2} + \frac{C_{4}\theta^{3}}{3} - C_{5}\theta^{-1} - \frac{C_{6}\theta^{-2}}{2} - \frac{C_{7}\theta^{-3}}{3}) + C_{9}$$
(3.47)

gdzie

$$C_{8} = \Delta H_{(298,15)}^{0} - RT(C_{1} + \frac{C_{2}\theta_{0}}{2} + \frac{C_{3}\theta_{0}^{2}}{3} + \frac{C_{4}\theta_{0}^{3}}{4} + \frac{C_{5}\ln\theta_{0}}{\theta_{0}} - C_{6}\theta_{0}^{-2} - \frac{C_{7}\theta_{0}^{-3}}{2})$$

$$C_{9} = \Delta S_{(298,15)}^{0} - R(C_{1}\ln\theta_{0} + C_{2}\theta_{0} + \frac{C_{3}\theta_{0}^{2}}{2} + \frac{C_{4}\theta_{0}^{3}}{3} - C_{5}\theta_{0}^{-1} - \frac{C_{6}\theta_{0}^{-2}}{2} - \frac{C_{7}\theta_{0}^{-3}}{3})$$

 $\Delta H^0_{(298,15)}$ to entalpia tworzenia substancji w temperaturze 298,15K pod ciśnieniem normalnym, $\Delta S^0_{(298,15)}$ jest entropią tworzenia substancji w temperaturze 298,15K pod ciśnieniem normalnym.

Powyższe równania i związki stanowią podstawę metody pozwalającej na określenie równowagowego stanu układu przy zadanych p, T lub innej pary parametrów po ich obliczeniu zgodnie z równaniem stanu. Do obliczenia minimum potencjału chemicznego (3.44) stosuje się zmodyfikowaną metodę White-Johnson-Dantzig [75] opisaną w punkcie 3.3.2.

3.3.4. Procedura obliczania parametrów termochemicznych materiałów miotających

W przypadku spalania w stałej objętości V₀ warunkiem, jaki musi spełniać układ jest brak zmiany energii wewnętrznej:

$$U - U_0 = 0. (3.48)$$

Ponieważ dla zadanej objętości nieznanym parametrem jest temperatura, obliczenia ograniczają się do poszukiwania takiej wartości tego parametru oraz takiego składu produktów, przy którym spełniona jest zasady zachowania energii wewnętrznej układu, a potencjał chemiczny osiąga minimum. Obliczenie składu równowagowego jest realizowane poprzez następujący algorytm:

- 1. zakłada się początkową wartość $T = T_{\rho}$,
- 2. dla danej temperatury *T* znajdowana jest taka wartość ciśnienia *p* i skład produktów, aby spełniony był warunek $V V_0 = 0$,
- 3. przy znanych T, p obliczana jest wartość U i sprawdzany warunek (3.48),
- jeśli warunek (3.48) nie jest spełniony, obliczane jest kolejne przybliżenie T i powrót do punktu 2,
- 5. jeśli warunek (3.48) jest spełniony, obliczane są kolejne parametry spalania.

Obliczenia realizowane są w ten sposób, że wszystkie przewidziane produkty gazowe i skondensowane są obecne w mieszaninie równowagowej, a ich ułamki molowe dobierane tak, aby mieszanina charakteryzowała się najniższym potencjałem chemicznym.

Po wyznaczenie temperatury spalania T_{ν} , ciśnienia p_{ν} i równowagowego składu produktów spalania wyznaczane są parametry termodynamiczne wymienione w punkcie 3.1. Wzory do obliczania parametrów α i γ podane są w normie [65], zaś ciepła właściwego c_{ν} i c_{p} w pracy [76].

Podobny model termodynamiczny procesu spalania i metoda wyznaczania stanu równowagowego produktów spalania zostały implementowane do kodu CHEETAH [71]. Autor kodu uprościł równanie wirialne (3.8) i założył, że drugi współczynnik wirialny *C* nie zależy od temperatury. Kod CHEETAH był wykorzystywany do obliczeń termochemicznych wykonywanych w tej pracy.

4. Teza i zakres pracy

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury poświęconej materiałom miotającym o obniżonej wrażliwości można sformułować następującą tezę: *możliwe jest otrzymanie* prochów do amunicji typu LOVA bazujących na nitroaminach o parametrach termochemicznych i balistycznych zbliżonych do parametrów prochów opartych na nitrocelulozie ale o mniejszej wrażliwości na bodźce cieplne i mechaniczne oraz wydłużonej trwałości.

Aby udowodnić powyższą tezę zrealizowano następujące zadania:

- 1. Dokonano teoretycznej optymalizacji składu prochów z dominującym składnikiem wysokoenergetycznym pod kątem ich parametrów termochemicznych i balistycznych.
- 2. Wytworzono złożone prochy oparte na heksogenie i zbadano ich parametry termochemiczne i balistyczne.
- 3. Wyznaczono wrażliwość nowych prochów na bodźce cieplne i mechaniczne.
- 4. Zbadano wpływ temperatury na parametry balistyczne prochu.
- 5. Oceniono trwałość nowych prochów.

5. Teoretyczna optymalizacja składu prochów o obniżonej wrażliwości

Na drodze teoretycznej dokonano optymalizacji składu prochów o potencjalnie obniżonej wrażliwości. Celem optymalizacji było uzyskanie maksymalnych wartości wybranych parametrów termochemicznych i balistycznych. Do obliczeń wykorzystano kod termochemiczny CHEETAH.

Jako wyjściowy proch do badań optymalizacyjnych wybrano proch XM-39 o następującym składzie: RDX – 76%, lepiszcze (CAB) – 12%, plastyfikator (ATC) – 8%, nitroceluloza (NC; N=12,6%) – 4%. Dane dotyczące wytypowanych składników mieszanin niezbędne do wykonania obliczeń termochemicznych zebrano w tabeli 5.1. Podano również ich źródło.

Składnik	Wzór chemiczny	Wzór chemiczny [g/cm³]		Objętość molowa [cm³/mol]	Entalpia tworzenia [cal/mol]
Acetylomaślan celulozy (CAB)	C147H237O77 [79]	1,25 [80]	3236,4 [79]	2589,20	-3 207 700
Cytrynian acetylotrietylu (ATC)	C14H22O8	1,136 [82]	318,22	280,21	-400 000 [81]
Triacetin (TA)	$C_9H_{14}O_6$	1,16 [80]	218,2 [80]	188,10	-318 070 [65]
Nitroceluloza 12,6% N (NC 12,6)	$C_6H_{7,549}O_{9,901}N_{2,451}$	1,655	272,73	164,79 [83]	-169 171 [65]
Nitroceluloza 13,3% N (NC 13,3)	C ₆ H _{7,312} O _{10,376} N _{2,688}	1,660	283,90	171,02 [83]	-163 460 [65]
Heksogen (RDX)	$C_3H_6O_6N_6$	1,81	222,12	122,99	+14 710 [71]
Oktogen (HMX)	$C_4H_8O_8N_8$	1,91	296,15	155,46	+17 930 [71]
Heksanitrostilben (HNS)	$C_{14}H_6O_{12}N_6$	1,74 [83]	450,23	258,75	+18 684 [20]
Triaminotrinitrobenzen (TATB)	C6H6O6N6	1,895 [83]	258,15	136,23	-35 756 [86]
Azotan triaminoguanidyny (TAGN)	CH9N7O3	1,47 [84]	167,13	113,69	-11 498 [20]
Diaminoazoksyfurazan (DAAF)	C4H4N8O3	1,70	212,17	124,81	+126 673 [85]
Diaminodinitroeten (FOX-7)	$C_2H_4O_4N_4$	1,89 [83]	148,08	78,35	-31 071 [86]

Tabela 5.1. Dane do obliczeń termochemicznych prochów.

Należy podkreślić, że dane termochemiczne podane w literaturze dla niektórych składników różniły się zdecydowanie, w szczególności entalpia tworzenia składników różniła się znakiem. W związku z tym konieczna była weryfikacja niektórych danych poprzez wykonanie badań własnych. Dokonano pomiaru ciepła spalania tych składników i na tej

podstawie obliczono ich entalpie tworzenia. W tym etapie badań zweryfikowano w ten sposób entalpię tworzenia CAB.

5.1. Badanie wpływu rodzaju składnika wybuchowego

Zbadano wpływ rodzaju materiału wybuchowego na parametry prochu. Wykorzystując wyniki przeglądu literatury dotyczące prochów z materiałami wysokoenergetycznymi, jako materiał wybuchowy wybrano do obliczeń: RDX, HMX, heksanitrostilben (HNS), triaminotrinitrobenzen (TATB), azotan triaminoguanidyny (TAGN), diaminoazoksyfurazan (DAAF) oraz diaminodinitroeten (FOX-7). Badany materiał wybuchowy zastępował RDX w składzie prochu XM-39.

Parametry balistyczne i termochemiczne wyznaczono dla gęstości ładowania prochu $\rho = 0.2$ g/cm³. Obliczanymi parametrami były: siła prochu, końcowe ciśnienie spalania w stałej objętości, kowolumen gazów prochowych, stosunek ciepeł właściwych, średnia masa molowa gazów prochowych, adiabatyczna temperatura spalania, energia balistyczna oraz ilość produktów gazowych. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 5.2.

Parametr	Rodzaj materiału wysokoenergetycznego							
i didineti	RDX	HMX	HNS	ТАТВ	TAGN	DAAF	FOX-7	
Siła prochu f _p [J/g]	1092,1	1087,3	836,0	705,3	848,6	979,2	860,6	
Ciśnienie p _v [MPa]	284,5	283,3	198,5	172,5	224,8	240,5	223,7	
Kowolumen gazów prochowych α [cm³/g]	1,162	1,162	0,760	0,890	1,225	0,907	1,154	
Stosunek ciepeł właściwych <i>c_p/c_v</i>	1,268	1,268	1,247	1,252	1,275	1,248	1,276	
Adiabatyczna temperatura spalania <i>T</i> _v [K]	2720	2709	2189	1836	1891	2461	2166	
Średnia masa molowa gazów prochowych <i>M</i> s [g/mol]	20,711	20,713	21,769	21,640	18,532	20,901	20,927	
Energia balistyczna <i>E</i> _b [J/g]	4080	4059	3390	2796	3081	3943	3088	
llość produktów gazowych <i>n_g</i> [mol/kg]	48,28	48,28	42,15	43,55	53,96	44,81	47,79	

Tabela 5.2. Obliczone parametry balistyczne i termochemiczne dla prochów zawierających różne materiały wysokoenergetyczne.

Analizując wyniki z tabeli 5.2 można zauważyć, że związki które zawierają w swojej budowie pierścienie benzenowe oraz należące do grupy C-nitro posiadają o wiele niższą siłę prochu, ciśnienie produktów spalania oraz energię balistyczną niż prochy ze związkami z grupy N-nitro. Wartości adiabatycznej temperatury spalania dla prochów z RDX oraz z HMX są wprawdzie wyższe, niż dla pozostałych materiałów wybuchowych, ale są niższe niż dla prochu JA-2 (3410 K – [87], 3397 K – [88]). Jedynie ze spalania prochu z TAGN powstaje więcej produktów spalania niż w przypadku prochów z RDX i HMX. Siła prochu, ciśnienie

produktów i energia balistyczna obliczone dla RDX są nieznacznie wyższe od wartości tych parametrów otrzymanych dla HMX. Z tych powodów do dalszych obliczeń wytypowano heksogen. Dodatkowym kryterium takiego wyboru była niższa cena RDX.

5.2. Badanie wpływu zawartości nitrocelulozy

Zbadano wpływ rodzaju nitrocelulozy na parametry prochu w zależności od liczby azotowej (NC 12,6% oraz NC 13,2%) oraz zawartości nitrocelulozy. Wyjściowy skład prochu był następujący: RDX – 82%, CAB – 6%, triacetin (TA) – 8%, nitroceluloza – 4%. Zawartość nitrocelulozy zwiększano kosztem RDX. Zawartość nitrocelulozy zmieniano w przedziale od 4% do 16% z krokiem co 2%. Zawartości CAB oraz TA były stałe. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelach 5.3 i 5.4.

	Skład badanego prochu (NC 12,6% N)						
Parametr	NC 4%	NC 6%	NC 8%	NC 10%	NC 12%	NC 14%	NC 16%
	RDX 82%	RDX 80%	RDX 78%	RDX 76%	RDX 74%	RDX 72%	RDX 70%
Siła prochu f _p [J/g]	1193,1	1184,7	1176,3	1167,9	1159,5	1151,0	1142,5
Ciśnienie <i>p</i> _v [MPa]	306,8	304,6	302,4	300,2	298,0	295,8	293,6
Kowolumen gazów prochowych α [cm ^{3/} g]	1,111	1,111	1,110	1,110	1,109	1,109	1,108
Stosunek ciepeł właściwych <i>c_p/c_v</i>	1,253	1,253	1,253	1,253	1,254	1,254	1,254
Adiabatyczna temperatura spalania <i>T_v</i> [K]	3149	3127	3106	3083	3061,5	3039,5	3017,5
Średnia masa molowa gazów prochowych <i>M</i> s [g/mol]	21,943	21,946	21,949	21,952	21,954	21,957	21,960
Energia balistyczna <i>E_b</i> [J/g]	4723,1	4685,0	4646,7	4608,4	4570,0	4531,4	4492,8
llość produktów gazowych <i>n_g</i> [mol/kg]	45,57	45,57	45,56	45,55	45,55	45,54	45,53

Tabela 5.3. Obliczone parametry dla prochów z różną zawartością nitrocelulozy NC 12,6%.

	Skład badanego prochu (NC 13,3% N)						
Parametr	NC 4%	NC 6%	NC 8%	NC 10%	NC 12%	NC 14%	NC 16%
	RDX 82%	RDX 80%	RDX 78%	RDX 76%	RDX 74%	RDX 72%	RDX 70%
Siła prochu f _p [J/g]	1195,7	1188,6	1181,5	1174,5	1167,4	1160,3	1153,2
Ciśnienie p _v [MPa]	307,4	305,5	303,6	301,7	299,8	297,9	296,0
Kowolumen gazów prochowych α [cm ^{3/} g]	1,110	1,109	1,108	1,107	1,106	1,105	1,104
Stosunek ciepeł właściwych <i>c_p/c_v</i>	1,252	1,252	1,253	1,253	1,253	1,253	1,253
Adiabatyczna temperatura spalania <i>T_v</i> [K]	3159,5	3143,2	3127,0	3110,5	3094,0	3078,0	3061,0
Średnia masa molowa gazów prochowych <i>M</i> s [g/mol]	21,971	21,988	22,005	22,022	22,039	22,055	22,072
Energia balistyczna <i>E_b</i> [J/g]	4739,2	4709,2	4679,1	4649,0	4618,8	4588,6	4558,4
llość produktów gazowych <i>n_g</i> [mol/kg]	45,52	45,48	45,44	45,41	45,38	45,34	45,31

Tabela 5.4. Obliczone parametry dla prochów z różną zawartością nitrocelulozy NC 13,3%.

Porównując wyniki z tabel 5.2 oraz 5.3 można dostrzec, że wraz ze wzrostem liczby azotowej NC następuje nieznaczne zwiększenie wartości siły prochu, ciśnienia gazów i energii balistycznej. Wartości pozostałych parametrów są zbliżone. W celu porównania wpływu zmiany zawartości nitrocelulozy na wielkość zmian parametrów obliczono względną zmianę danego parametru według wzoru:

$$\delta_x = \frac{x_p - x_k}{x_p} \ 100\% \tag{5.1}$$

gdzie x_p i x_k oznaczają wartości początkowe i końcowe parametru *x*. W tabeli 5.5 pokazano zmianę δ poszczególnych parametrów dla prochu dla założonej zmiany NC 12,6% (tabela 5.3).

Parametr x	Względna zmiana parametru δ_x [%]				
zawartość nitrocelulozy	+250				
zawartość RDX	-14,6				
f	-4,2				
ρ_{v}	-4,3				
α	-0,3				
$c_{ ho}/c_{ m v}$	+0,08				
Τ _v	-4,2				
Ms	+0,8				
E _b	-4,9				
n _g	-0,07				

Tabela 5.5. Względne zmiany parametrów prochu dla założonej zmiany zawartości NC 12,6%.

Z tabeli 5.5 wynika, że zmiana w prochu zawartości nitrocelulozy (12,6% N) z 4 do 16 % wagowych kosztem materiału wybuchowego prowadzi do względnego zmniejszenia parametrów *f*, p_v , T_v i E_b od 4,2 do 4,9%. Zmiana pozostałych parametrów nie przekracza 1%. Oznacza to, że zawartość nitrocelulozy w prochu z tego przedziału będzie zależała od innych uwarunkowań, na przykład żywości prochu czy właściwości ciasta prochowego i ziaren prochowych.

5.3. Badanie wpływu zawartości materiału wybuchowego

Zbadano wpływ zwiększania zawartości RDX kosztem lepiszcza (CAB) i plastyfikatora. Wyjściowy skład prochu był następujący: RDX – 70%, CAB – 18%, TA – 11%, nitroceluloza 12,6% – 8%. Zawartość RDX zmieniano w zakresie od 72% do 80% z krokiem co 2%. Zawartość CAB oraz triacetinu zmniejszano o 1% w każdym kroku. Zawartość NC 12,6% pozostawała niezmienna. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 5.6.

W tabeli 5.7 pokazano względne zmiany parametrów prochu dla założonej zmiany zawartości RDX.

	Skład badanego prochu					
Parametr	RDX 70%	RDX 72%	RDX 74%	RDX 76%	RDX 78%	RDX 80%
	CAB 11%	CAB 10%	CAB 9%	CAB 8%	CAB 7%	CAB 6%
	TA 11%	TA 10%	TA 9%	TA 8%	TA 7%	TA 6%
Siła prochu f _p [J/g]	1024,9	1065,7	1105,1	1142,9	1178,9	1212,9
Ciśnienie pv [MPa]	267,0	276,8	286,1	294,9	303,2	310,9
Kowolumen gazów						
prochowych	1,162	1,150	1,137	1,124	1,112	1,099
α [cm³/g]						
Stosunek ciepeł	1 071	1 267	1 262	1 259	1 252	1 240
właściwych <i>c_p/c_v</i>	1,271	1,207	1,202	1,200	1,200	1,243
Adiabatyczna						
temperatura spalania	2549	2686	2825	2966	3106,1	3246
$T_{v}[K]$						
Średnia masa molowa						
gazów prochowych	20,681	20,956	21,258	21,576	21,908	22,250
M _s [g/mol]						
Energia balistyczna	2770.0	2006 6	1216 /	1125 7	1652.2	1961 6
<i>E</i> _b [J/g]	3779,9	3990,0	4210,4	4435,7	4052,5	4004,0
llość produktów						
gazowych	48,35	47,72	47,04	46,35	45,65	44,94
<i>n_g</i> [mol/kg]						

Tabela 5.6. Obliczone parametry dla prochów z różną zawartością RDX kosztem lepiszcza i plastyfikatora.

Tabela 5.7. Względne zmiany parametrów prochu dla założonej zmiany zawartoś	ci RDX.
---	---------

Parametr x	Względna zmiana parametru δ_x [%]
zawartość RDX	+14,3
zawartość CAB	-45,5
zawartość TA	-45,5
f	+18,3
p _v	+16,4
α	-5,4
$c_{ ho}/c_{ m v}$	-1,7
T _v	+27,3
Ms	+7,6
E _b	+28,7
ng	-7,1

Jak należało oczekiwać wraz ze wzrostem ilości RDX kosztem plastyfikatora i lepiszcza następuje znaczące zwiększenie wartości adiabatycznej temperatury spalania, energii balistycznej a także siły prochu i ciśnienia gazowych produktów spalania. Wartości

kowolumenu, stosunku ciepeł właściwych oraz ilości produktów gazowych maleją wraz ze wzrostem zawartości RDX, ale w znacznie mniejszym stopniu. Z punkty widzenia parametrów termochemicznych i balistycznych llość plastyfikatora i lepiszcza w prochu należy minimalizować.

5.4. Badanie wpływu zawartości lepiszcza

Zbadano wpływ zmniejszania zawartości lepiszcza (CAB) i zwiększania zawartości nitrocelulozy NC 12,6%. Wyjściowy skład prochu był następujący: RDX – 76%, CAB – 12%, triacetin – 7,6%, nitroceluloza NC 12,6% – 4%. Zawartość CAB zmieniano od 12% do 6% z krokiem co 2%. Zawartości RDX i TA nie zmieniały się. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 5.8.

Parametr	Skład badanego prochu (NC 12,6%)			
	CAB 12% NC 4%	CAB 10% NC 6%	CAB 8% NC 8%	CAB 6% NC 10%
Siła prochu f _p [J/g]	1088,4	1116,4	1142,9	1167,9
Ciśnienie p _v [MPa]	283,0	289,2	294,9	300,2
Kowolumen gazów prochowych α [cm³/g]	1,154	1,139	1,124	1,110
Stosunek ciepeł właściwych <i>c_p/c_v</i>	1266	1,262	1,258	1,253
Adiabatyczna temperatura spalania <i>T</i> _v [K]	2733	2849	2966	3083
Średnia masa molowa gazów prochowych <i>M</i> s [g/mol]	20,877	21,217	21,576	21,952
Energia balistyczna <i>E_b</i> [J/g]	4087,5	4261,6	4435,7	4608,4
llość produktów gazowych ng [mol/kg]	47,90	47,13	46,35	45,55

Tabela 5.8. Obliczone parametry dla prochów z różną zawartością lepiszcza kosztem NC 12,6%.

W tabeli 5.9 pokazano względne zmiany parametrów prochu dla założonej zmiany zawartości CAB.

Parametr x	Względna zmiana parametru δ_x [%]
zawartość CAB	-50
zawartość NC 12,6%	+140
f	+7,3
ρ_{v}	+6,1
α	-3,8
$C_{ ho}/C_{ m V}$	-1,0
Τ _v	+12,8
Ms	+5,2
E _b	+12,7
ng	-4,9

Tabela 5.9. Względne zmiany parametrów prochu dla założonej zmiany zawartości lepiszcza CAB.

Analizując wyniki z tabelach 5.8 i 5.9 można zauważyć, że wraz ze zmniejszeniem ilości CAB w składzie prochu następuje znaczące zwiększenie wartości siły prochu, ciśnienia produktów gazowych, adiabatycznej temperatury spalania, średniej masy molowej gazów oraz energii balistycznej. Wartości kowolumenu, stosunku ciepeł właściwych oraz ilość produktów gazowych dla prochów posiadających mniejszą zawartość lepiszcza ulegają zmniejszeniu.

Przedstawione wyniki teoretycznej optymalizacji składu prochów bazujących na heksogenie zostały wykorzystane do doboru składu prochów w badaniach eksperymentalnych. Jednak dominujący wpływ na ilościowy udział poszczególnych składników w nowych prochach miały właściwości reologiczne ciasta prochowego, właściwości ziaren prochowych i wyniki badania żywotności prochów.
6. Składniki i metoda wytwarzania prochów

6.1. Sporządzanie ciasta prochowego

W celu przygotowania odpowiednich próbek prochów jako materiał wysokoenergetyczny zastosowano heksogen o obniżonej wrażliwości (RDX RS; Reduced Sensibility). Charakteryzuje się on zaokrąglonymi cząsteczkami zbliżonymi do sfer o wielkości w zakresie 2,5 - 5µm (rys. 6.1).



Rys. 6.1. Zdjęcia SEM ziaren RDX RS stosowanego przy produkcji ciasta prochowego.

Pozostałymi składnikami były: nitroceluloza (12,6% N), lepiszcze w postaci octanomaślanu celulozy (CAB) o średniej masie cząsteczkowej 30 000 lub 70 000 g/mol. Jako plastyfikator nieenergetyczny zastosowano trioctan gliceryny (TA) lub cytrynian trietyloacetylu (ATC). Dodatkowymi składnikami był Akardyt II (stabilzator), sadza oraz zasadowy stearynian ołowiu(II) pełniący rolę modyfikatora szybkości spalania. W jednym ze składów zastosowano ponadto Dantocol (DMDM), który miał na celu modyfikację właściwości reologicznych gotowego ciasta prochowego. Prochem wyjściowym do stworzenia nowych składów był XM-39 o składzie: RDX (5µm) - 76%, CAB - 12%, NC - 4%, ATC - 7,6% oraz cetralit etylowy - 0,4% [40]. Skład kolejnych prochów określano przede wszystkim na podstawie właściwości reologicznych prochów wytworzonych wcześniej, ich wrażliwości, parametrów termochemicznych oraz balistycznych. Podstawowe badane prochy wraz ze składnikami przedstawiono w tabeli 6.1.

Skladnik				Udz	iał masov	vy [%]			
Skiaurik	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
NC (12,6% N)	4,0	4,0	16,0	10,0	19,8	10,0	10,0	10,0	10,0
RDX RS	75,8	75,8	76,0	76,0	67,2	75,5	76,0	75,0	75,3
CAB (30 000)	12,1	12,1	-	-	-	-	-	-	-
CAB (70 000)	-	-	-	6,0	5,0	6,0	6,00	6,0	6,0
ATC	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-
TA	-	7,7	7,6	7,6	7,6	7,1	7,6	6,6	6,4
Akardyt II	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Sadza	-	-	-	-	-	1,0	-	0,3	0,3
Zasadowy									
stearynian	-	-	-	-	-	-	-	1,7	1,5
ołowiu(II)									
DMDM	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1

Tabela 6.1. Składy prochów przygotowywanych do badań.

Prochy P4 oraz P7 posiadały ten sam skład, lecz różniła je forma końcowa. Prochy od P1 do P4 były jednorodne w przekroju ziarna, prochy od P5 do P9 miały kanaliki. Wymiary gotowych ziaren prochowych zestawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Kształt oraz wymiary otrzymanych ziaren.

Parametr	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Kształt					Cylinder				
ziarna					Cymruer				
llość		(n				7		
kanalików		,	J				1		
Długość ziarna <i>L</i> [mm]	Nie dotyczy	35,0	35,0	37,0	14,9	5,0	15,0	5,0	8,7
Średnica ziarna D [mm]	4,7	4,7	5,0	4,6	7,6	5,0	7,6	9,0	6,3
Średnica kanalika [mm]		Nie de	otyczy		0,5	0,5	0,7	0,5	0,6

Pierwszym etapem było przygotowanie mieszaniny suchych składników ciasta prochowego. W tym celu odważano określoną porcję materiału wybuchowego. Podczas tej operacji kładziono duży nacisk na to, aby materiał był jak najbardziej rozdrobniony (RDX-RS ma tendencję do zbrylania się). Następnie dodawano lepiszcza (CAB) o średniej masie cząsteczkowej 30 000 lub 70 000 g/mol, po czym wstępnie mieszano oba składniki przez 10 minut. Kolejnym krokiem było dodawanie nitrocelulozy, a jeżeli skład zawierał dodatki stałe (sadza i/lub zasadowy stearynian ołowiu(II)), wprowadzano je razem z NC i całość dokładnie mieszano przez 15 minut.

Ciekłe składniki prochu oraz rozpuszczalniki procesowe odmierzano w osobnym naczyniu. Po odważeniu określonej masy plastyfikatora (ATC lub TA) dodawano stabilizator w postaci Akardytu II. Następnie dodawano aceton oraz etanol w stosunku objętościowym 3/7. W przypadku prochu P9 dodatkowo zastosowano Dantocol. Całość mieszano w celu całkowitego rozpuszczenia się stabilizatora oraz uzyskania roztworu jednorodnego i szczelnie zamykano.

Wstępnie wymieszana sucha masa była wprowadzana do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło typu sinusoidalnego, a następnie dodawano ciekłe składniki ciasta prochowego (rys. 6.2). W celu rozpoczęcia cyklu mieszania zakładano pokrywę zabezpieczającą i zdalnie uruchamiano mieszalnik z pomieszczenia znajdującego się w bezpiecznej odległości.



Rys. 6.2. Od lewej: mieszalnik z mieszadłami typu sinusoidalnego; sucha masa prochowa wprowadzona do mieszalnika; masa prochowa po dodaniu rozpuszczalników procesowych (na przykładzie prochu P8).

Mieszanie dzielono na dwie fazy - wstępną oraz zasadniczą. Mieszanie wstępne trwające 15 minut prowadzono przy szybkości mieszania równej 30 obr./min., natomiast fazę mieszania zasadniczego prowadzono przez 90 minut przy szybkości mieszania 60 obr./min. Po skończeniu fazy wstępnego wymieszania składników prochu dokonywano kontroli ciasta prochowego, polegającej na wizualnej ocenie jednolitości ciasta, po czym kontynuowano mieszanie przez następne 90 minut (rys. 6.3). Po zakończonym mieszaniu powstałe ciasto prochowe było wyjmowane z mieszalnika z zachowaniem wszelkich starań, aby nie doszło do nadmiernego odparowania rozpuszczalników.



Rys. 6.3. Od lewej: ciasto prochowe po wstępnej fazie mieszania; ciasto prochowe po całym cyklu mieszania (na przykładzie prochu P8).

Kolejnym etapem było przygotowanie układu do wytłaczania ziaren prochowych o wybranej geometrii.

6.2. Formowanie ziaren prochowych

Celem wytłoczenia ciasta prochowego o określonym kształcie ziaren należało zastosować odpowiedni zestaw formujący składający się z 3 części (rys. 6.4). W przypadku prochów P1-P4 używano zestawu, który formował ziarna o średnicy 5mmm, natomiast dla prochów P5-P9 stosowano zestaw formujący ziarna 7-kanalikowe o średnicy 6-9 mm.



Rys. 6.4. Od lewej: złożony zestaw formujący; rozłożony zestaw do formowania ziaren 7-kanalikowych.

Wilgotne ciasto było umieszczane w matrycy o średnicy 50 mm z umieszczonym na końcu zestawem formującym (rys. 6.5).



Rys. 6.5. Złożony zestaw formujący ziarna 7-kanalikowe umieszczony w matrycy 50 mm.

Następnie w matrycy wprowadzano tłok i ustawiano układ na specjalnie przygotowanym stoliku i wyciskano sznury prochowe o długości około 1 m przy użyciu automatycznej prasy hydraulicznej. Wyciskanie odbywało się w sposób zdalny, z osobnego pomieszczenia w celach bezpieczeństwa. Tak otrzymane sznury odcinano ręcznie i przenoszono do suszenia. Siła nacisku podczas wytłaczania wynosiła 4,8 t, natomiast szybkość wyciskania wynosiła 0,1 mm/s.



Rys. 6.6. Proces wytłaczania ziaren prochowych. Po lewej: proch P7, po prawej proch P9.

6.3. Suszenie i cięcie ziaren prochowych

Suszenie sznurów prochowych trwało 3 h i odbywało się w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej. Każdy ze sznurów był podwieszany w pozycji pionowej na statywie z przygotowanymi łapami (rys. 6.7). Taka forma suszenia miała na celu minimalizację zapadania się kanałów (w przypadku prochów 7-kanalikowych).



Rys. 6.7. Proces wstępnego suszenia sznurów prochowych (na przykładzie prochu P8).

Po wysuszeniu wstępnym sznury prochowe cięto ręcznie na ziarna o odpowiedniej długości i przenoszono do suszarki. Zasadnicze suszenie odbywało się przez 7 dni w temperaturze 40°C. Gotowe ziarna prochowe przeznaczono do dalszych badań (rys 6.8).



Rys. 6.8. Gotowe ziarna prochowe: P2, P7, P8 oraz zbliżenie ziarna prochu P7.

7. Eksperymentalne i teoretyczne wyznaczanie ciepła spalania prochów

Jednym z podstawowych parametrów termochemicznych prochów jest ciepło spalania. Może być wyznaczane w sposób eksperymentalny z wykorzystaniem układu kalorymetrycznego lub obliczone. Spalanie próbki prochu w bombie kalorymetrycznej wypełnionej gazem obojętnym ma miejsce w warunkach zmiennego ciśnienia, a samemu pomiarowi towarzyszy schładzanie produktów spalania i tym samym możliwa zmiana ich składu. Metody obliczania ciepła spalania nie uwzględniają tych warunków. Dlatego w tym rozdziale omówiono szczegółowo sposób pomiaru ciepła spalania i zaproponowano nową metodę obliczania ciepła spalania. Do pomiarów i weryfikacji metody obliczeniowej wybrano prochy P1-P6.

7.1. Eksperymentalne wyznaczanie ciepła spalania

Cieplny efekt spalania mierzy się w układach kalorymetrycznych, których podstawowym elementem jest stalowy pojemnik zwany bombą kalorymetryczną. Bombę umieszcza się w stalowym naczyniu wypełnionym wodą destylowaną. Naczynie wraz z bombą umieszcza się wewnątrz odpowiedniego płaszcza termoizolującego. Temperaturę płaszcza kontroluje się za pomocą termostatu, utrzymując ją na stałym, określonym poziomie. Bomba posiada elektrody służące do przesłania impulsu elektrycznego inicjującego reakcję spalania próbki. Inicjowanie realizowane jest poprzez pirotechniczny zapłonnik elektryczny lub rozżarzony drut oporowy. Spalająca się próbka przekazuje ciepło bombie kalorymetrycznej, a ta z kolei wodzie w naczyniu. Termopara umieszczona w wodzie rejestruje wszelkie zmiany temperatury układu. Prawidłowe wyznaczenie ciepła spalania wymaga znajomości pojemności cieplnej układu pomiarowego czyli tzw. stałej kalorymetrycznej. Określana jest ona najczęściej poprzez spalenia próbek kwasu benzoesowego. Dla uzyskania prawidłowego wyniku istotne jest umieszczenie stanowiska pomiarowego z dala od źródeł ciepła oraz w nieprzewiewnych, najlepiej izolowanych pomieszczeniach. Schemat układu kalorymetrycznego stosowanego do badania efektu cieplnego spalania przedstawiono na rysunku 7.1.



Rys. 7.1. Schemat układu kalorymetrycznego: 1 – bomba kalorymetryczna, 2 – naczynie kalorymetryczne, 3 – woda destylowana, 4 – elektrody, 5 – termopara, 6 – płaszcz termoizolacyjny, 7 – mieszadło, 8 – pokrywa.

Efekt termiczny towarzyszący reakcji spalania badanych prochów mierzono i rejestrowano za pomocą kalorymetru wodnego KL-10 wyprodukowanego przez firmę PRECYZJA-BIT z Bydgoszczy. Pomiar ciepła spalania prochów odbywał się w bombie wypełnionej argonem pod ciśnieniem 0,5 MPa. Próbkę prochu o masie ok. 3 g stanowiły 4 cylindryczne ziarna, które ważono przy użyciu wagi analitycznej. Spalanie inicjowano termoelektrycznie za pomocą skręconych ze sobą 2 drutów oporowych o grubości 0,1 mm i długości 6-7 cm. W przypadku prochów w postaci cylindrycznej drut umieszczano w taki sposób, żeby przylegał do jak największej powierzchni ziaren. Dodatkowo ziarna obwiazywano bardzo cienką nicią bawełnianą, żeby ziarna prochu nie ulegały przemieszczaniu. Miało to na celu pewny zapłon próbki. W przypadku prochów w postaci 7-kanalikowej skrętkę z drutu oporowego przeplatano przez kanały, umieszczano w tyglu kwarcowym i podwieszano całość w bombie kalorymetrycznej. Następnie powietrze w bombie usuwano poprzez trzykrotne przepuszczenie argonu i pozostawiano atmosferę gazu pod ciśnieniem 0,5 MPa. Nie uwzględniano ciepła spalania drutu oporowego oraz nici bawełnianej jako znikomo małych w porównaniu z ciepłem spalania prochu. Kolejnym etapem przygotowań było napełnienie naczynia kalorymetrycznego wodą destylowaną w ilości 2750 g, umieszczano w płaszczu kalorymetru i wprowadzano wcześniej przygotowaną do badań bombę kalorymetryczną na 45 minut z uruchomionym mieszadłem. Miało to na celu wyrównanie temperatury całego układu. Ostatnim krokiem było uruchomienie cyklu pomiarowy sterowanego do końca przez mikroprocesor kalorymetru. Składy badanych prochów przedstawiono w tabeli 7.1.

80

Symbol	Zawartość skladników [%]						
prochu	RDX	САВ	ATC	Triacetin	NC (12,6%N)	Akardyt II	Sadza
P1	75,8	12,1	7,7	-	4,0	0,4	-
P2	75,8	12,1	-	7,7	4,0	0,4	-
P3	76,0	-	-	7,6	16,0	0,4	-
P4	76,0	6,0	-	7,6	10,0	0,4	-
P5	67,2	5,0	-	7,6	19,8	0,4	-
P6	75,5	6,0	-	7,1	10,0	0,4	1,0

Tabela 7.1. Skład badanych prochów złożonych.

Wykonano po trzy próby dla każdego rodzaju prochu. W tabeli 7.2 przedstawiono wyniki dla każdej próby. Dodatkowo jako próbkę odniesienia badano proch JA-2 o składzie podanym wcześniej.

Tabela 7.2. Wyniki pomiaru ciepła spalania próbek prochów.

Symbol prochu	Ciepło spalania [J/g]	Średnie ciepło spalania Q _{exp} [J/g]
	3452	
P1	3534	3500 ± 50
	3518	
	3504	_
P2	3492	3520 ± 50
	3570	
	4547	_
P3	4554	4560 ± 20
-	4585	
	3941	
P4	4002	3960 ± 40
	3946	
	3877	
P5	3906	3900 ± 30
	3925	
	3817	
P6	3865	3850 ± 40
	3869	
	4655	
JA-2	4666	4660 ± 20
	4646	

Ze względu na sposób inicjowania powierzchnia płomienia miała złożony kształt. Produkty spalania o temperaturze rzędu 2500-3000 K mieszały się argonem, a ich temperatura obniżała

się. Należy oczekiwać, że skład produktów ulegał zmianie. Końcowa temperatura produktów spalania i argonu była temperaturą bliską temperaturze wody w kalorymetrze.

Z tabeli 7.2 wynika, że ciepło spalania prochu P3 jest porównywalne z ciepłem spalania JA-2. Proch P1 ma najmniejszą wartość ciepła spalania, natomiast pozostałe prochy mają porównywalne do siebie wartości ciepła spalania, mniejsze niż ciepło zmierzone dla JA-2. Zastosowana metoda i warunki pomiaru ciepła spalania prochów pozwalają uzyskać powtarzalne wyniki (maksymalne odchylenie od średniej wartości ciepła spalania nie przekracza 1,5%).

7.2. Teoretyczne wyznaczanie ciepła spalania

Spalanie próbki prochu o masie ok. 3 g w bombie kalorymetrycznej o objętości 0,35 dm³ wypełnionej argonem pod ciśnieniem 0,5 MPa jest problemem złożonym. Próbka spalając się stopniowo powoduje, że gorące produkty spalania o temperaturze ok. 4000 K mieszają się z argonem. Temperatura produktów maleje aż do temperatury otoczenia z powodu przekazywania ciepła do płaszcza wypełnionego wodą. W czasie tego procesu skład produktów spalania może się zmieniać. Pojawia się pytanie, jaka jest relacja między zmierzonym ciepłem spalania i teoretycznym ciepłem spalania policzonym dla gęstości ładowania 0,2 g/cm³. Dla takiej gęstości ładowania wykonuje się najczęściej obliczenia podstawowych parametrów balistycznych prochów.

Obliczenia termochemiczne dla prochów wykonywano za pomocą kodu CHEETAH. W pierwszej kolejności wykonano obliczenia spalania prochu w stałej objętości dla gęstości ładowania 0,2 g/cm³. Skład produktów spalania w tych warunkach był podstawą obliczenia ciepła spalania Q_v zgodnie ze wzorem (3.7) z rozdziału 3. Dane do obliczeń przedstawiono w tabeli 7.3.

Składnik	Wzór chemiczny	Gęstość [g/cm³]	Masa molowa [g/mol]	Objętość molowa [cm³/mol]	Entalpia tworzenia [cal/mol]
САВ	C ₁₄₇ H ₂₃₇ O ₇₇ [89]	1,25 [80]	3236,4 [89]	2589,2	-3 207 700 [90]
Akardyt II	$C_{14}H_{14}O_1N_2$	1,236	226,27	183,07	-25 500 [91]
ТА	C ₉ H ₁₄ O ₆	1,16 [80]	218,2 [80]	188,10	-318 070 [91]
RDX	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	1,81	222,1	122,99	14 710 [71]
NC (12,6% N)	C ₆ H _{7,549} O _{9,901} N _{2,451}	1,655	272,73	164,79 [82]	-169 171 [91]
NC (13,2% N)	C ₆ H _{7,347} O _{10,306} N _{2,653}	1,656	281,67	170,14	-164 300 [91]
ATC	C ₁₄ H ₂₂ O ₈	1,136 [82]	318,22	280,21	-400 000 [81]
DNDG	$C_4H_8O_7N_2$	1,41	196,12	139,09	-99 400 [65]
NG	C ₃ H ₅ O ₉ N ₃	1,60	227,1	142,29	-88 600 [65]
Tlenek magnezu	MgO	6,38	40,3	11,26	-143700
Grafit/sadza	С	2,25	12,0	5,34	0

Tabela 7.3. Dane do obliczeń termochemicznych prochów.

W obliczeniach założono, że w produktach spalania woda jest w stanie gazowym (Q_{v1}) lub ciekłym (Q_{v2}). Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 7.4.

W celu porównania ciepła spalania z obliczeń termochemicznych (Q_v) z eksperymentalnym ciepłem spalania (Q_{exp}) obliczono względną różnicę między nimi według wzoru:

$$\delta = \frac{q_v - q_{exp}}{q_{exp}} \ 100 \ [\%]$$
 (7.1)

Tabela 7.4 Różnice m	niedz	v teoretvczr	wmi i eks	nerv	mentaln	/mi wa	rtościami	cienła	snalania
	nęuz	y leorelyczi	туппі скэ	pery	mentainy	/IIII wa	luscianii	ciepía :	spaiarlia

Symbol prochu	Q _{v1} [J/g]	δı	Q _{v2} [J/g]	δ_2
P1	3191	-8,8	3421	-2,3
P2	3181	-9,6	3418	-2,9
P3	4102	-10,0	4460	-2,0
P4	3663	-9,8	3973	-2,1
P5	3594	-7,8	3913	+0,3
P6	3554	-7,7	3834	-0,4
JA-2	4209	-9,7	4694	+0,2

Jak można było oczekiwać, lepszą zgodność między obliczonym ciepłem spalania w stałej objętości (dla gęstości ładowania 0,2 g/cm³) i ciepłem kalorymetrycznym uzyskano zakładając, że woda jest w stanie ciekłym. Ta zgodność jest dobra, chociaż skład produktów spalania jest w obu przypadkach zdecydowanie inny, ponieważ warunki (temperatura, ciśnienie) panujące w bombie kalorymetrycznej i warunki przyjęte w obliczeniach są zdecydowanie różne. W tabeli 7.5 pokazano przykładowe składy produktów spalania obliczone dla warunków stałej objętości. Uwzględniono związki, których udział w produktach spalania jest większy niż 1,0e-4 mol/kg. Wiele związków, np. H, OH, NO, CHO, HNCO nie występują w warunkach zbliżonych do normalnych.

Produkty	Zawarto	ość produktu	[mol/kg]
spalania	P2	P5	P6
N ₂	10,40	9,944	10,61
H ₂	12,04	8,410	9,260
H ₂ O	5,674	7,655	6,75
CO ₂	1,256	1,910	1,570
CO	18,74	17,12	17,49
Н	3,8e-2	5,7e-2	5,5e-2
OH	4,6e-3	1,8e-2	1,3e-2
NH ₃	3,5e-2	4,6e-2	5,5e-2
HCN	2,4e-2	2,9e-2	4,0e-2
CHO	2,3e-3	6,6e-3	6,7e-3
NO	3,5e-4	2,0e-3	1,5e-3
CH ₂ O	3,9e-3	7,2e-3	8,2e-3
HNCO	1,7e-3	4,4e-3	4,8e-3
CH ₄	6,9e-3	3,6e-3	6,0e-3
NH ₂	3,7e-4	1,1e-3	1,1e-3
CH ₃	4,9e-4	6,9e-4	1,0e-3

Tabela 7.5. Obliczony skład produktów spalania dla wybranych prochów w warunkach stałej objętości (ρ = 0,2 g/cm³).

W trakcie pomiaru ciepła spalania obniża się temperatura produktów. Z równowagowych obliczeń termochemicznych wynika, że wraz z temperaturą zmienia się skład produktów spalania. Nie wiadomo dokładnie dla jakiej temperatury w kalorymetrze reakcje zostają przerwane. Tymczasem efekt cieplny spalania zależy od temperatury zamrożenia reakcji.

W celu zbadania wpływu temperatury zamrożenia na skład produktów i efekt cieplny spalania wykonano obliczenia dla różnych temperatur w bombie kalorymetrycznej. Tym razem założono, że stan początkowy mieszaniny w bombie odpowiada równowagowemu stanowi produktów spalania próbki i argonu. Obliczona temperatura równowagowa *T_{eq}* waha się od 2284 K (proch P1) do 2932 K (proch JA-2). Skład produktów spalania zmieniał się w trakcie schładzania mieszaniny gazowej w kalorymetrze i był zamrażany w różnych temperaturach. Zakładano, że woda jest w stanie ciekłym. Obliczone liczby moli głównych produktów spalania i odpowiadające ich efekt cieplny dla prochu P1 w funkcji temperatury zamrożenia pokazano na rysunku 7.2.





Z wykresów pokazanych na rysunku 7.2 wynika, że skład produktów spalania ulega znacznej zmianie poniżej temperatury równowagowej T_{eq} . Fakt ten wpływa na wartości ciepła spalania obliczone na podstawie składu produktów reakcji. W literaturze do obliczania ciepła spalania prochów jako parametru balistycznego przyjmuje się temperaturę zamrożenia składu produktów równą 1700 K [92].

Mimo zmian składu produktów spalania w trakcie ich schładzania, różnica między wartościami δ w tabeli 7.4 nie przekracza 4% dla danego prochu. Można to wyjaśnić zbliżonym efektem cieplnym dwóch konkurencyjnych reakcji:

$$CO + 0,5 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 281,8 J$$

 $H_2 + 0,5 \text{ } \text{O}_2 \leftrightarrow H_2\text{O} + 240,8 \text{ } \text{J}$

Z tego powodu, mimo relatywnie dużych zmian liczby moli CO₂ i H₂O na rysunku 7.2, zmiana efektu cieplnego jest mała.

Dla wszystkich badanych prochów obliczono efekt cieplny dla składów produktów spalania zamrożonych w temperaturze $T_{z1} = T_{eq}$ (ciepło Q_{z1}), $T_{z2} = 1700$ K (ciepło Q_{z2}) i $T_{z3} = 1300$ K (ciepło Q_{z3}). Temperatura 1300 K została wybrana dlatego, że poniżej tej temperatury w obliczonych produktach pojawia się węgiel w postaci stałej, zaś w bombie kalorymetrycznej nie stwierdzono jego obecności. Obliczenia termochemiczne wykonano dla próbki prochu umieszczonej w bombie kalorymetrycznej wypełnionej argonem. W celu porównania otrzymanych wyników obliczeń i pomiarów wyznaczono ze wzoru (7.1) względną różnicę między nimi. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.6.

Symbol prochu	Q _{z1} [J/g]	δ1	Q _{z2} [J/g]	δ2	Q _{z3} [J/g]	δ3
P1	3395	-3,0	3402	-2,8	3535	+1,0
P2	3418	-2,9	3424	-2,7	3541	+0,6
P3	4459	-2,2	4530	-0,7	4548	-0,3
P4	3963	-2,4	3988	-1,8	4040	-0,5
P5	3907	+0,2	3928	+0,7	3974	+1,9
P6	3824	-0,7	3844	-0,2	3905	+1,4
JA-2	4664	+0,1	4763	+2,2	4770	+2,4

Tabela 7.6. Różnice między obliczonymi wartościami ciepła reakcji i zmierzonym ciepłem spalania.

Na podstawie analizy danych zawartych w tabeli 7.6 można stwierdzić, że względne różnice miedzy obliczonymi dla różnych temperatur zamrożenia i zmierzonymi ciepłami spalania są podobnej skali. Maksymalne różnice nie przekraczają 3%. Jednakże średnie względne różnice obliczone zgodnie ze wzorem $\bar{\delta} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \delta_{ki}^2} / n$, gdzie *n* oznacza liczbę testowanych prochów (*n* = 7), *k* = 1, 2, 3, wynoszą 0,76%, 0,70% i 0,51% odpowiednio dla T_{eq} , 1700K i 1300 K. Zatem najlepszą zgodność między kalorymetrycznym ciepłem spalania i ciepłem teoretycznym uzyskano przy założeniu, że skład produktów spalania uległ zamrożeniu przy temperaturze 1300 K. Ten sposób obliczania ciepła spalania był stosowany w niniejszej pracy.

7.3. Podsumowanie

Zmierzono ciepło spalania wybranych prochów bazujących na heksogenie wykorzystując metodę kalorymetryczną. Różnice między wynikami otrzymanymi dla danego prochu nie przekraczały 1,5%. Ciepło spalania obliczono wykorzystując kod termochemiczny CHEETAH

z biblioteką danych z kodu BLAKE. Ciepło spalania prochów obliczono zakładając spalanie w stałej objętości i uwzględniając argon wypełniający bombę kalorymetryczną. Skład produktów spalania zamrażano w różnych temperaturach. Na podstawie analizy zmierzonych i obliczonych wartości ciepła spalania stwierdzono, ze najlepszą zgodność wyników eksperymentalnych i teoretycznych otrzymano przy założeniu, że w obliczeniach produkty spalania zamrażane są w temperaturze 1300 K.

Uzyskane wyniki wskazują, że ciepło spalania nowych prochów jest nieco mniejsze od ciepła spalania prochu dwubazowego JA-2.

8. Eksperymentalne i teoretyczne badanie właściwości balistycznych prochów

8.1. Badanie w bombie manometrycznej

Znajomość podstawowych charakterystyk energetyczno-balistycznych prochu jest niezbędna do określenia ciśnienia *p* gazów prochowych w komorze nabojowej. Do wyznaczenia siły prochu *f* i kowolumenu *α* gazów prochowych korzysta się określonej doświadczalnie zależności ciśnienia od czasu zmierzonej w komorze manometrycznej o objętości W_0 po spaleniu w niej próbki prochu o masie ω . Z zależności *p*(*t*) wyznacza się ciśnienie maksymalne p_m dla różnych gęstości ładowania $\Delta = \frac{\omega}{W_0}$. Zależność ciśnienia maksymalnego od gęstości ładowania opisuje wzór Nobla - Abela [93].

$$p_m = \frac{f \cdot \Delta}{1 - \alpha \cdot \Delta} \tag{8.1}$$

Najprostszym sposobem wyznaczania wartości *f* i α jest pomiar ciśnienia dla dwóch gęstości ładowania Δ_1 i Δ_2 i zastosowanie równania (8.1).

Pomiar ciśnienia gazów prochowych realizowany jest przy użyciu komory manometrycznej, której budowa została przedstawiona na rysunku 8.1.



Rys. 8.1. Budowa komory manometrycznej: 1 – elektroda, 2 – korek zapłonowy, 3 – korpus, 4 – ładunek zapłonowy, 5 – badana substancja, 6 – piezoelektryczny czujnik ciśnienia.

Komora manometryczna jest to szczelne, zamknięte i grubościenne naczynie w kształcie walca, o określonej pojemności umożliwiające spalanie w nim prochu w warunkach stałej objętości bez wymiany masy z otoczeniem oraz wykonywania prac zewnętrznych przez gazowe produkty spalania. Zastosowanie ładunku zapłonowego w postaci prochu czarnego ma na celu jego zapalenie poprzez działanie cieplne produktów spalania na powierzchnię ziaren badanej próbki prochu. Ciśnienie jest rejestrowane przez układ pomiarowy, w którego skład wchodzi: przetwornik analogowo-cyfrowy, piezoelektryczny czujnik ciśnienia oraz wzmacniacz sygnału [93].

Testy w bombie manometrycznej przeprowadzono dla dwóch wartości gęstości ładowania: $\Delta_1 = 100 \text{ kg/m}^3 \text{ i}$ $\Delta_2 = 200 \text{ kg/m}^3$, przy użyciu komory o pojemności 200 cm³. Ciśnienie zmierzono za pomocą piezoelektrycznego przetwornika 5QP 60000M produkcji HPI-GmbH. Sygnał z przetwornika był wzmacniany przez wzmacniacz TA-3/D i nagrywany na 12-bitowym przetworniku analogowo-cyfrowym Keithley DAS-50 o częstotliwości próbkowania 1 MHz. Ładunki badanych prochów były odpalane za pomocą zapłonnika o masie 1,998 g (dla Δ_1) oraz 1,865 g (dla Δ_2) złożonego z prochu czarnego D-2 umieszczonego w małej torebce foliowej, która ulegała całkowitemu spaleniu. Zapłon prochu czarnego był inicjowany za pomocą impulsu termicznego emitowanego z główki zapalczej uruchamianego impulsem elektrycznym. Przebiegi ciśnienia próbkowano z krokiem czasowym równym 25 µs.

Do badań w bombie manometrycznej wytypowano badane prochy o potencjalnie najlepszych parametrach termochemicznych i balistycznych. Wykonano co najmniej po dwa testy dla danego prochu. Nie wszystkie próby zakończyły się sukcesem. Zmiany ciśnienia aż do osiągnięcia maksymalnej wartości pokazano na rysunkach 8.2 i 8.3 dla wcześniej wymienionych gęstości ładowania. Przebiegi ciśnienia określone dla prochów P8 i P9 są najbliższe krzywej prochu JA-2.



Rys. 8.2. Zmierzone przebiegi ciśnienia dla gęstości ładowania 100 kg/m³.



Rys. 8.3. Zmierzone przebiegi ciśnienia dla gęstości ładowania 200 kg/m³.

W tabeli 8.1 zebrano wartości maksymalne P_m zmierzone i skorygowane ze względu na straty cieplne występujące w trakcie pomiaru. Wszystkie ciśnienia zostały zmniejszone o wartość 3 MPa z powodu zastosowania podsypki prochu czarnego do inicjowania spalania podanego prochu.

Symbol prochu	Gęstość ładowania ∆ [kg/m]	Ciśnienie maksymalne [MPa]	Skorygowane ciśnienie maksymalne [MPa]
	100	103,5	116,3
50	100	102,0	114,0
F2	200	261,8	271,9
	200	262,0	272,3
	100	131,8	135,7
D2	100	131,5	135,2
P3	200	311,3	314,1
	200	311,1	314,0
	100	114,2	123,6
D4	100	114,6	123,4
F4	200	283,6	292,1
	200	286,1	295,1
	100	112,2	124,2
P7	100	114,4	126,4
	200	287,9	298,2
	100	116,1	127,4
P8	100	117,4	129,0
	200	285,0	292,8

Tabela 8.1. Zmierzone ciśnienia maksymalne I skorygowane ciśnienia maksymalne dla badanych prochów.

P9	100	114,7	125,5
	100	116,5	126,6
	2 100 - 200	281,3	287,1
	100	118,3	127,4
14.2	100	117,8	126,7
JAZ	200	280,2	287,6
	200	280,0	287,3

Przekształcając wzór Nobla – Abela można obliczyć wartości kowolumenu α (8.2) oraz siły prochu *f* (8.3).

$$\alpha = \frac{p_{m_2} \Delta_1 - p_{m_1} \Delta_2}{\Delta_1 \Delta_2 (p_{m_2} - p_{m_1})}$$
(8.2)

$$f = \frac{p_{m_1} p_{m_2}(\Delta_1 - \Delta_2)}{\Delta_1 \Delta_2(p_{m_1} - p_{m_2})}$$
(8.3)

gdzie p_{m1} i p_{m2} to skorygowane wartości ciśnienia maksymalnego odpowiednio dla gęstości ładowania $\Delta_1 = 100 \text{ kg/m}^3$ i $\Delta_2 = 200 \text{ kg/m}^3$. W tabeli 8.2 zebrano średnie wartości skorygowanego ciśnienia maksymalnego dla dwóch gęstości ładowania oraz obliczonych wartości kowolumenu i siły prochu.

Tabela 8.2. Średnie wartości skorygowanego	ciśnienia maksymalnego or	az obliczone wartości
kowolumenu α i siły prochu <i>f</i> .		

Symbol prochu	<i>р</i> _т [MPa]	<i>р</i> _{m2} [MPa]	α [cm³/g]	f [J/g]
P2	115,2	272,1	1,332	998
P3	135,5	314,1	1,208	1191
P4	123,5	293,6	1,370	1066
P7	125,3	298,2	1,377	1081
P8	128,2	292,8	1,106	1140
P9	126,1	287,1	1,087	1124
JA-2	127,1	287,5	1,040	1138

Dynamiczna żywość prochu jest to wielkość definiująca intensywność wypływu gazów podczas jego spalania. Jest ona wykorzystana do oceny zachowania powierzchni ziaren paliwa podczas spalania [94]. Zależność *dp/dt* od ciśnienia dla badanych próbek prochów uzyskano metodą interpolacji funkcjami sklejanymi trzeciego stopnia (spline). Zależności tej użyto do określenia żywości dynamicznej prochu [67] opisanej równaniem (8.4):

$$L = \frac{dp}{dt} \frac{1}{p \cdot p_{max}} \tag{8.4}$$

gdzie p_{max} to maksymalne ciśnienie gazu wygładzonej krzywej ciśnienia w czasie. Zależność żywości od ciśnienia względnego dla gęstości ładowania 200 kg/m³ pokazano na rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Dynamiczna żywość prochów dla gęstości ładowania 200 kg/m³.

Maksymalna żywość dla prochu oznaczonego symbolem P2 jest najmniejsza, a żywość prochu P3 jest największa. Żywości prochów P4, P7, P8 i P9 są mniejsze niż żywość określona dla prochu JA-2. Są one jednak porównywalne z żywością innych materiałów wybuchowych miotających typu LOVA, np. XM-39, M-43 zawierających w swoim składzie RDX.

8.2. Porównanie wyników pomiarów oraz obliczeń z wynikami teoretycznymi

Wykonano obliczenia parametrów balistycznych prochów, dla których badano eksperymentalnie ciepło spalania oraz wyznaczano podstawowe charakterystyki balistyczne. Do obliczeń używano kodu CHEETAH. Teoretyczne parametry balistyczne badanych prochów porównano z parametrami wyznaczonymi na podstawie wyników badania ich spalania w bombie manometrycznej. W przypadku ciepła spalania założono, że temperatura "zamrożenia" składu produktów spalania wynosi 1300 K. Porównanie przedstawiono w tabeli 8.3.

Symbol	Q _v [J/g]		<i>p</i> _m [MPa] (∆=100 kg/m³)		<i>p</i> _m [MPa] (∆=200 kg/m³)		f _ρ [J/g]		α [cm³/g]	
procina	obl.	eksp.	obl.	eksp.	obl.	eksp.	obl.	eksp.	obl.	eksp.
P2	3541	3520	123,6	115,2	282,0	272,1	1083	998	1,158	1,332
P3	4548	4560	138,4	135,5	313,6	314,1	1233	1191	1,070	1,208
P4	4040	4060	132,2	123,5	300,3	293,6	1167	1066	1,112	1,370
P7	4040	3960	132,2	125,3	300,3	298,2	1167	1081	1,112	1,377
P8	3880	3900	128,9	128,2	293,0	292,8	1137	1140	1,118	1,106
P9	3891	3780	129,6	126,1	294,6	287,1	1144	1124	1,117	1,087
JA-2	4694	4660	128,5	127,1	289,0	287,5	1161	1138	0,983	1,040

Tabela 8.3. Porównanie wartości teoretycznych i eksperymentalnych parametrów balistycznych badanych prochów.

Wyniki z tabeli 8.3 wskazują, że istnieje dość dobra zgodność między parametrami eksperymentalnymi i obliczonymi. Oznacza to, że model termochemiczny zastosowany w kodzie CHEETAH można z powodzeniem wykorzystać do optymalizacji składu prochów z punktu widzenia pożądanych parametrów balistycznych.

Wyniki obliczeń termochemicznych wskazują, że badane prochy złożone charakteryzują się parametrami balistycznymi porównywalnymi z parametrami prochu JA-2. O ich potencjalnym zastosowaniu w amunicji będą dodatkowo charakterystyki użytkowe prochów, takie jak szybkość spalania, trwałość czy wrażliwość na bodźce mechaniczne oraz cieplne.

W tabeli 8.4 podano względne różnice między teoretycznymi i eksperymentalnymi wartościami danego parametru. Zostały one obliczone według wzoru:

$$\delta = \frac{P_{obl} - P_{eksp}}{P_{eksp}} \ 100 \ [\%] \tag{8.5}$$

gdzie *P_{obl}* i *P_{eksp}* oznaczają odpowiednią wartość teoretyczną i eksperymentalną parametru balistycznego.

Symbol prochu	f _p	α	P _m				
			Δ=100 kg/m ³	Δ=200 kg/m ³			
P2	+8,5	-13,1	+7,3	+3,6			
P3	+3,5	-11,4	+2,1	-0,2			
P4	+9,5	-18,8	+7,0	+2,3			
P7	+8,0	-19,2	+5,5	+0,7			
P8	-0,3	1,1	+0,5	+0,1			
P9	+1,8	2,8	+2,8	+2,6			
JA-2	+2,0	-5,5	+1,1	+0,5			

Tabela 8.4. Różnice między teoretycznymi i eksperymentalnymi wartościami parametrów balistycznych.

Dobrą zgodność parametrów teoretycznych i eksperymentalnych uzyskano dla ciśnienia maksymalnego dla gęstości ładowania 200 kg/m³. Największe różnice występują dla wartości siły prochu i kowolumenu. Duże różnice między teoretycznymi i eksperymentalnymi wartościami siły prochu i kowolumenu są wynikiem metodologii stosowanej do określenia tego parametru przy użyciu eksperymentalnych wartości maksymalnego ciśnienia dla gęstości ładowania 100 i 200 kg/m³, w której zakłada się stałość tych parametrów.

W celu zbadania wpływu gęstości ładowania na wybrane parametry balistyczne wykonano obliczenia dla prochu P9 dla różnych gęstości ładowania (rys. 8.5-8.9). Dla porównania obliczenia wykonano również dla prochu JA-2 oraz dla prochu XM-39. Do obliczeń przyjęto następujący skład prochu XM-39: RDX – 74,8%, CAB – 12,0%, NC (12,6% N) – 4,0%, ATC – 7,6%, Centralit I – 0,4%, siarczan potasu – 1,2%.



Rys. 8.5. Zależność ciśnienia spalania w stałej objętości od gęstości ładowania.



Rys. 8.6. Zależność temperatury spalania w stałej objętości od gęstości ładowania.



Rys. 8.7. Zależność siły prochu od gęstości ładowania.



Rys. 8.8. Zależność kowolumenu gazowych produktów spalania od gęstości ładowania.



Rys. 8.9. Zależność energii balistycznej od gęstości ładowania.

Jak należało oczekiwać, ciśnienie produktów spalania w stałej objętości gwałtownie rośnie wraz z gęstością ładowania (rys. 8.5). Zależność ciśnienia od gęstości ładowania dla prochu P9 jest bardziej zbliżona do zależności obliczonej dla prochu JA-2 niż dla prochu XM-39. Z kolei izochoryczna temperatura spalania zmienia się niewiele wraz z gęstością ładowania (rys. 8.6). Temperatura ta dla prochu P9 jest nieco wyższa niż dla XM-39, ale zdecydowanie niższa niż dla JA-2. Wartości pozostałych trzech parametrów balistycznych (rys. 8.7-8.9) maleją wraz z gęstością ładowania, przy czym najszybszy spadek obserwuje się dla kowolumenu (rys. 8.8). Tymczasem przy wyznaczaniu wartości kowolumenu i siły wybuchu na podstawie maksymalnego ciśnienia spalania zmierzonego w bombie manometrycznej dla dwóch gęstości ładowania (0,1 i 0,2 g/cm³) zakłada się, że zarówno kowolumen jak i siła wybuchu są stałe. Z tego powodu różnice między teoretycznymi i eksperymentalnymi wartościami siły wybuchu i kowolumenu są znacznie wyższe niż różnice między obliczonymi i zmierzonymi wartościami ciśnienia dla danego prochu (tabela 8.4).

Na podstawie analizy wyników z tabel 8.2 i 8.3 oraz wykresów pokazanych na rysunkach 8.2-8.4 można wywnioskować, że prochy P8 i P9 mają właściwości balistyczne najbardziej zbliżone do prochu JA-2, jednak ich żywość jest znacznie mniejsza. O ich potencjalnym zastosowaniu w amunicji będą decydować dodatkowo charakterystyki użytkowe prochów, takie jak trwałość czy wrażliwość na bodźce mechaniczne oraz cieplne.

8.3. Podsumowanie

Dla wybranych prochów z heksogenem w bombie manometrycznej wykonano pomiary zmiany ciśnienia podczas ich spalania. Przebiegi ciśnienia były podstawą do wyznaczenia parametrów balistycznych, takich jak maksymalne ciśnienie, siła prochu oraz kowolumen gazowych produktów spalania. Parametry te obliczono również za pomocą kodu termochemicznego CHEETAH. Stwierdzono dość dobrą zgodność parametrów eksperymentalnych i teoretycznych. Na podstawie zarejestrowanych przebiegów ciśnienia wyznaczono żywość dla badanych prochów.

Wyniki badań wskazują, że niektóre z badanych prochów mają parametry balistyczne zbliżone do parametrów prochu JA-2. Mogą więc być rozważane jako potencjalne materiały miotające w amunicji artyleryjskiej.

96

9. Badanie wrażliwości prochów na bodźce mechaniczne, cieplne oraz wybuchowe

Zdolność materiału wybuchowego do reagowania na impuls inicjujący (początkujący szybką przemianę chemiczną) nazywana jest jego wrażliwością. Każdy materiał wybuchowy ma w odpowiednich warunkach granicę odporności na bodźce zewnętrzne, po przekroczeniu której rozpoczyna się reakcja wybuchowa. Mogą one mieć charakter mechaniczny, termiczny lub elektryczny. Do bodźców mechanicznych należy uderzenie, tarcie oraz strumień kumulacyjny.

9.1. Badanie wrażliwości na uderzenie

Badanie wrażliwości na uderzenie prowadzone jest za pomocą urządzeń zwanych kafarami. Najczęściej stosowany jest kafar Kasta. Pomiar polega na ocenie efektów uderzenia ciężarka o określonej masie spadającego ze znanej wysokości na daną próbkę materiału wybuchowego umieszczonego w zestawie uderzeniowym. Skutki pojedynczego pomiaru ocenia się słuchowo i wizualnie. W przypadku zainicjowania wybuchu słyszany jest wyraźny trzask, a na powierzchni cylinderków widoczne są ślady rozkładu próbki. Często daje się też wyczuć charakterystyczny zapach spalonego związku wysokoenergetycznego. Schemat kafaru Kasta oraz zdjęcie używanego w badaniu urządzenia przedstawia rysunek 9.1. Budowa kafaru jest zgodna z normą PN-EN 13631-4: Materiały wybuchowe do użytku cywilnego – oznaczanie wrażliwości na uderzenie [95]. Metodykę badań oparto na zapisach normy, która stosowana jest głównie w ocenie wrażliwości materiałów wybuchowych wprowadzanych do obrotu. W metodyce badań zmieniono jedynie zakres stosowanych energii uderzenia (wysokości spadku ciężarka).



Rys. 9.1. Budowa kafaru Kasta: 1– szyna prowadząca, 2 – układ blokujący, 3 – ciężarek, 4 –zestaw uderzeniowy.

W badaniach zwiększono dokładność uzyskiwanych wyników, wprowadzając dodatkowe wysokości spadku ciężarka tak, aby w zakresie energii uderzenia od 1 J do 6,5 J zmieniała się ona co 0,5 J (stosując ciężarek o masie 1 kg), w zakresie od 7 J do 30 J zmieniała się co 1 J (stosując ciężarek o masie 5 kg).

Na rysunku 9.2 przedstawiono szczegółowy schemat zestawu uderzeniowego wraz z umieszczoną w nim próbką badanego materiału. Zgodnie z metodyką normy próbkę materiału wybuchowego o objętości 40 mm³ (1) umieszcza się pomiędzy dwoma stalowymi cylinderkami (2) w stalowym pierścieniu (3). Cylinderki z materiałem powinny znajdować się na kowadełku (5) z pierścieniem centrującym (4), w którym znajdują się otwory umożliwiające wydostawanie się gazów po przereagowaniu próbki. Zmontowany zestaw uderzeniowy umieszcza się w odpowiednim zagłębieniu bloku stalowego podstawy kafaru.



Rys. 9.2. Schemat zestawu uderzeniowego: 1 – próbka materiału wybuchowego, 2 – cylinderki, 3 – stalowy pierścień, 4 – pierścień centrujący, 5 – kowadełko

Substancje sypkie należy przesiać przez sito o boku oczka 0,5 mm. Do badania należy użyć przesiewu. Substancje sprasowane, odlewane lub w inny sposób zestalone należy rozdrobnić na małe cząstki i przesiać. Do badania należy użyć frakcji przesianej przez sito o boku oczka 1 mm i pozostałej na sicie o boku oczka 0,5 mm. Jeżeli substancje zawierają więcej niż jeden składnik, to do badań używa się frakcji ziarnowej reprezentatywnej dla próbki oryginalnej. Substancje uplastycznione i inne stałe, trudne do rozdrobnienia, należy badać w postaci krążków o średnicy około 4 mm i grubości około 3 mm.

Próbkę umieszcza się bezpośrednio w otwartym zestawie uderzeniowym. Następnie górny cylinder stalowy umieszcza się w zestawie uderzeniowym i delikatnie wciska, aż dotknie substancji badanej, co rozpoznaje się po zauważalnym oporze.

Dla jednej wysokości spadku młota wykonano do 6 pomiarów. Do wykonania prób zastosowano młot o masie 1 lub 5 kg. Wysokość spadku młota zmieniano co 2 cm (ciężarek 1 kg) lub 1 cm (ciężarek 5 kg), w zależności od reakcji danej próbki.

Ze względu na postać badanych materiałów, próbki miały postać krążków o średnicy 5 mm i wysokości ok. 2 mm, co stanowi objętość próbki ok. 40 mm³. Przykład próbki stosowanej w badaniach przedstawiono na rysunku 9.3.





W tabeli 9.1 zawarto wyniki wrażliwości na uderzenie, badanych materiałów wybuchowych oraz dla porównania: heksogenu krystalicznego i flegmatyzowanego oraz prochu JA-2. Wynik negatywny (brak wybuchu, trzasku, błysku, dymu) oznaczono znakiem "-". Wynik pozytywny (wybuch i/lub trzask i/lub błysk i/lub dym) oznaczono znakiem "+".

Badana	Masa ciężarka	Wys.	Energia	Numer próby						
próbka	próbka [kg] [cm] uderzenia [J		uderzenia [J]	1	2	3	4	5	6	
	5	16	8	+						
RDX	1	50	5	-	+					
NDA	1	30	3	-	-	+				
	1	25	2,5	-	-	-	-	-	-	
	5	20	10	+						
PDV.	5	18	9	-	-	+				
	5	14	7	-	-	-	-	-	+	
	1	65	6,5	-	-	-	-	-	-	
	5	26	13	+						
P1	5	22	11	+						
	5	20	10	+						
	5	18	9	-	-	-	-	-	-	
	5	44	22	-	+					
	5	38	19	-	-	-	+			
P2	5	34	17	-	-	-	-	-	+	
	5	32	16	-	-	-	+			
	5	30	15	-	-	-	-	-	-	
	5	30	15	+						
РЗ	5	26	13	+						
13	5	24	12	+						
	5	22	11	-	-	-	-	-	-	
	5	26	13	+						
P4	5	24	12	+						
	5	20	10	-	-	+				
	5	18	9	-	-	-	-	-	-	
	5	22	11	-	-	+				
P5	5	28	14	+						
	5	20	10	+						
	5	16	8	-	-	-	-	-	-	
	5	22	11	+						
P6	5	20	10	-	-	-	+			
10	5	18	9	+						
	5	14	8	-	-	-	-	-	-	
	5	26	13	+						
P7	5	24	12	+						
	5	20	10	-	-	+				
	5	18	y .	-	-	-	-	-	-	
	5	24	12	-	-	+				
P8	5	22	11	-	-	-	+			
-	5	20	10	-	-	-	-	-	+	
	5	18	y .	-	-	-	-	-	-	
P9	5	28	14	-	-	-	+			
	5	24	12	-	-	+				
-	5	20	10	-	-	-	+			
	5	18	9	-	-	-	-	-	-	
		60	6	+						
JA-2		50	5	-	-	-	-	-	+	
		45	4,5	-	-	-	-	-	+	
	1	40	4	-	-	-	-	-	-	

Tabela 9.1. Wyniki pomiaru wrażliwości na bodźce mechaniczne przy zastosowaniu kafaru Kasta. Pogrubioną czcionką oznaczono wrażliwość badanego materiału.

Wrażliwość na uderzenie badanych próbek prochów jest niższa niż w przypadku prochu JA-2 oraz flegmatyzowanego RDX. Dodatkowo proch oznaczony symbolem P2 ma wrażliwość porównywalną z trotylem (16J).

9.2. Badanie wrażliwości na tarcie

Badanie wrażliwości na tarcie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 13631-3: Materiały wybuchowe do użytku cywilnego – oznaczanie wrażliwości materiałów wybuchowych na tarcie [96]. Polega ono na umieszczeniu próbki badanego materiału wysokoenergetycznego pomiędzy trącymi powierzchniami wykonanymi z materiałów ceramicznych. Zwiększając siłę docisku trących powierzchni, zwiększa się siłę tarcia i rośnie prawdopodobieństwo zainicjowania przemiany wybuchowej w badanym materiale. Jako wynik pomiaru podaje się najmniejszą wartość siły docisku, przy której na 6 prób zaszła co najmniej 1 próba pozytywna. Do tego pomiaru używa się urządzenia zwanego aparatem tarciowym Petersa – rysunek 9.4.





Rys. 9.4. Aparat tarciowy Petersa: 1 – podstawa, 2 – porcelanowy stempel, 3 – porcelanowa płytka, 4 – ramię, 5 – przeciwwaga, 6 – ciężarek.

Substancje stałe łatwe do rozdrobnienia i proszkowe należy przesiać przez sito o wymiarze oczka 0,5 mm. Substancje sprasowane, odlane lub w inny sposób zestalone należy rozdrobnić przed przesianiem. Do badania należy użyć przesiewu. W przypadku substancji zawierających więcej niż jeden składnik przesiew powinien być reprezentatywny dla

próbki oryginalnej. Próbkę pobiera się za pomocą cylindrycznej miarki o objętości 10 mm³. Substancje z plastycznym lepiszczem oraz substancje stałe trudne do rozdrobnienia należy badać w formie krążka lub wiórków o objętości 10 mm³ i minimalnej średnicy 4 mm.

Badania prowadzono zgodnie z normą. Dla jednej wartości siły nacisku wykonano do 6 pomiarów. Ze względu na postać dostarczonych materiałów oraz wymagania normy, próbki powinny mieć postać krążków o grubości 0,5 mm. Jednak ze względu na problemy z uzyskaniem równomiernych krążków, początkowo uzyskiwano drobny proszek, ścierając walce pilnikiem do metalu. Uzyskany proszek charakteryzował się niską gęstością nasypową i elektryzował się, co powodowało duże trudności z nabieraniem próbki łyżką miarową 10 mm³ i nakładaniem na porcelanową płytkę (rys. 9.5).



Rys. 9.5. Od lewej: proszek uzyskany z próbki; elektrostatyczne rozrzucenie próbki na porcelanowej płytce po wykonaniu próby (brak reakcji).

Niezadowalające próby z uzyskiwanym proszkiem spowodowały wytypowanie krążków na postać próbek do badań. Jednakże problemy z uzyskiwaniem krążków o bardzo małej grubości powodowały odstępstwa od wymagań normy, co do objętości badanej próbki (rys. 9.6). Jednak nie mają one istotnego wpływu na wynik końcowy badania.



Rys. 9.6. Przykłady próbek stosowanych w badaniach.

Próby wykonane z tak uzyskanymi krążkami nie wykazywały nieprawidłowości podczas rozcierania próbki pomiędzy porcelanową płytką, a stemplem. W tabeli 9.2 zestawiono wyniki badań wrażliwości na tarcie próbek prochów.

Badana	Siła nacisku	Numer próby					
próbka	[N]	1	2	3	4	5	6
	280	-	+				
	230	+					
RDA	$\begin{array}{ c c c c c c c c c } \hline 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 280 & - & + & & & & & \\ \hline 230 & + & & & & & & \\ \hline 165 & - & + & & & & \\ \hline 165 & - & + & & & & \\ \hline 110 & - & - & - & & & & \\ \hline 110 & - & - & - & & & & \\ \hline 110 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 280 & - & - & - & & & & \\ \hline 280 & - & - & - & & & & \\ \hline 280 & - & - & - & & & & \\ \hline 218 & - & - & - & & & & \\ \hline 218 & - & - & - & & & & \\ \hline 250 & - & - & - & & & & \\ \hline 280 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & + & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & & & \\ \hline 330 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & + & & & \\ \hline 330 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & + & & & \\ \hline 330 & - & - & - & & & & \\ \hline 360 & - & + & & & \\ \hline 330 & - & - & - & & & \\ \hline 360 & - & - & - & & \\ \hline 360 & - & - & - & & \\ \hline 360 & - & - & - & & \\ \hline 360 & - & - & - & & \\ \hline 360 & - & - & - & & \\ \hline 360 & - & - & - & & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & \\ \hline 360 & - & - & - & \\ \hline 360 &$						
	110	-	-	-	-	y 5 - - - - - - - - - - - - - - - - - -	-
	360	I	-	-	+		
PDY.	280	I	-	-	-	-	+
	250	-	-	-	-	-	+
	218	-	-	-	-	-	-
D1	360	-	+				
ГТ	330	I	-	-	-	-	-
P2	360	-	-	-	-	-	-
P3	360	-	-	-	-	-	-
P4	360	-	-	-	-	-	-
	360	-	+				
P5	330	I	-	-	+		
	280	-	-	-	-	-	-
De	360	I	-	-	-	+	
FU	330	-	-	-	-		-
P7	360	I	-	-	-	-	1
Do	360	-	+				
го	330	-	-	-	-	-	-
P9	360	-	-	-	-	-	-
	360	+					
14.2	330	+					
JA-Z	230	-	+				
	180	-	-	-	-	-	-

Tabela 9.2. Wyniki pomiaru wrażliwości na bodźce mechaniczne przy zastosowaniu aparatu tarciowego Petersa. Pogrubioną czcionką oznaczono wrażliwość badanego materiału.

Testowane prochy można uznać za niewrażliwe na tarcie. Ich czułość jest znacznie niższa niż czułość prochu JA-2 oraz flegmatyzowanego RDX.

9.3. Analiza termiczna

Analizę termiczną można zdefiniować jako zespół metod badania zmian wybranych właściwości fizycznych substancji w wyniku zmiany temperatury otoczenia. Metody analizy termicznej są najczęściej wykorzystywane do badania przemian fazowych zachodzących w czasie ogrzewania bądź chłodzenia substancji. Niekiedy stosuje się je do badania reakcji chemicznych zachodzących w różnych układach. Niektóre z metod pozwalają na wyznaczenie parametrów kinetycznych oraz termodynamicznych reakcji zachodzących w substancji [97]. Zapis wyników pomiaru w funkcji temperatury lub czasu nosi nazwę krzywej termicznej. Dostarcza ona takich informacji jak termiczna stabilność substancji, efekty cieplne przemian wraz z szybkością ich przebiegu.

Ogrzewanie lub chłodzenie materiałów wywołuje w nich zmiany chemiczne bądź fizyczne, takie jak: topnienie, krystalizacja, zeszklenie, przemiany polimorficzne, reakcje chemiczne i rozkład termiczny. Procesom tym towarzyszą m.in. zmiany masy próbki oraz efekty cieplne [98].

9.3.1. Różnicowa analiza termiczna (DTA)

Różnicowa analiza termiczna (DTA) to instrumentalna metoda analityczna oparta na rejestracji różnicy temperatur (ΔT) między substancją badaną (T_s) i substancją odniesienia (T_R) względem czasu lub temperatury, jako dwóch próbek znajdujących się w identycznych warunkach w środowisku ogrzewanym lub chłodzonym w kontrolowany sposób [97]. Liniową funkcją czasu najczęściej jest temperatura. Substancją odniesienia musi być związek chemiczny, który w wyniku ogrzewania oraz chłodzenia (w założonym interwale temperatur) nie wykazuje reakcji związanych z pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła. Najczęściej stosowanymi wzorcami wykazującym posiadającymi takie właściwości są tlenek magnezu (MgO) lub szafir (α -Al₂O₃).

Schemat aparatury służącej do przeprowadzania badań DTA przedstawiono na rysunku 9.7. Jego głównym elementami jest piec, układ kontroli temperatury pieca, głowica w której umieszcza się tygle i odnośnik, układ do obróbki danych pomiarowych oraz urządzenia do regulacji ciśnienia i składu atmosfery pieca. Aparat DTA może pracować w zakresie temperatur od -180 do 1600°C [98].



Rys. 9.7. Schemat blokowy przyrządu do badań DTA: 1 – piec, 2 i 3 – tygle, 4 – termopara, 5 – układ regulacji i kontroli temperatury pieca, 6 i 7 – termopary do pomiaru różnicy temperatur między próbką i odnośnikiem, 8 i 9 – układy akwizycji danych, 10 – układ kontroli atmosfery pieca, 11 – układ obróbki sygnałów, 12 – termopara odniesienia, 13 – podłączenie pompy próżniowej, 14 – podłączenie gazów, 15 – układ zasilania.

Najważniejszym mierzonym sygnałem podczas prowadzenia badania jest napięcie pochodzące z termoelementu różnicowego. Z krzywej DTA można wyznaczyć wielkości charakteryzujące dany proces czyli m.in. temperaturę rozpoczęcia przemiany, temperaturę maksimum piku oraz jego powierzchnię. Parametry krzywej takie jak kształt, wielkość pola i temperatura maksimum piku są zależne od warunków prowadzenia pomiaru.

Dla próbek wybranych prochów (P2, P8 oraz JA-2) przeprowadzono analizę termiczną DTA. Badania wykonano na aparacie Labsys firmy Setaram. Badania prowadzono w atmosferze powietrza przy wzroście temperatury 10 K/min. Wyniki przedstawiono na rysunku 9.8.



Rys. 9.8. Termogramy DTA dla prochów P2, P8 i JA-2.

Wykresy DTA wskazują, że wszystkie próbki zachowują się stabilnie do temperatury około 160°C. Pierwszy zauważalny rozkład następuje dla prochu JA-2 i zaczyna się w temperaturze 165,7°C, a temperatura dla piku na krzywej wynosi 181,6°C. Gwałtowny wzrost sygnału DTA wskazuje, że reakcja rozkładu próbki następuje w sposób autokatalityczny.

Drugi widoczny rozkład następuje dla prochu P8 w temperaturze 177,1°C, a temperatura maksymalna wynosi 237,8°C. Niewielki pik endotermiczny związany jest z topnieniem heksogenu. Jako ostatni rozkładowi ulega proch P2. Początek procesu następuje w temperaturze 193,2°C, natomiast najwyższa zarejestrowana temperatura wynosi 235,1°C. Warto zwrócić uwagę, że prochy zawierające w swoim składzie RDX posiadają znacznie mniej nachyloną krzywą rozkładu niż proch dwubazowy. Oznacza to, że prochy P2 i P8 nie ulegają gwałtownej reakcji rozkładu, lecz proces ten jest wolniejszy i złożony.

Warto dodać, że temperatura rozkładu NC wynosi około 170-180°C. W badanych próbkach, najmniejsza zawartość NC jest w prochu P2, natomiast największa w prochu JA-2. Może to oznaczać, że właśnie ten związek wysokoenergetyczny inicjuje rozkład próbek.

9.3.2. Termograwimetria (TG)

Termograwimetria (TG) jest instrumentalną metodą analityczną, której działanie opiera się na rejestrowaniu zmian masy próbki badanej substancji przy wzroście bądź obniżaniu temperatury według ściśle kontrolowanego programu [97]. Wynik badania przedstawiany jest graficznie za pomocą termogramu. Budowę przyrządu stosowanego do prowadzenia badań termograwimetrycznych przedstawiono na rysunku 9.9. Składa się on z podstawowych podzespołów takich jak mikrowaga do pomiaru zmian masy, pieca połączonego z układem programowania oraz kontroli temperatury. Dodatkowo sprzężony jest on z układem zbierania i przetwarzania danych pomiarowych [98].



Rys. 9.9. Schemat blokowy przyrządu do badań TG: 1 – mikrowaga, 2 – piec, 3 – układ programowania i kontroli temperatury, 4 – układ zbierania i przetwarzania danych pomiarowych, 5 – układ kontroli atmosfery pieca, 6 – tygiel z badaną próbką, 7 – termopara.

Zakresy temperatur prowadzenia badań termograwimetrycznych mieszczą się zazwyczaj w przedziale od 0 do 1200°C. Czułość mikrowagi zależna jest od aparatu i może się zmieniać w szerokich granicach od 0,02 do 500 mg, zależnie od dopuszczalnej masy naważki. Przyrządy są zwykle wyposażone w układ kontroli atmosfery pieca. Zastosowanie tego elementu umożliwia prowadzenie badań zarówno w powietrzu jak i w wybranej atmosferze gazowej (azot, wodór, tlen, gazy szlachetne) [98].

Najczęściej stosuje się badania dynamiczne, które prowadzi się w warunkach liniowego wzrostu lub obniżania temperatury. W wyniku takiej analizy otrzymuje się krzywą termograwimetryczną, na której osi rzędnych rejestrowana jest zmiana masy próbki, a na odciętych czas lub temperatura. Na krzywej TG można zaobserwować stopnie związane z ubytkiem lub przyrostem masy próbki podczas jej ogrzewania lub chłodzenia. Można też wyciągnąć wnioski o stabilności termicznej badanej substancji, składzie substancji, procesie rozkładu termicznego i jego produktach.

Badanie TG prowadzono dla wybranych prochów (P2, P8 i JA-2) przeprowadzono równolegle z badaniem DTA na aparacie Labsys. Badania prowadzono w atmosferze powietrza przy wzroście temperatury 10 K/min. Wyniki przedstawiono na rysunku 9.10.





Wykres TG wskazuje, że próbka prochu JA-2 zachowuje się stabilnie do temperatury około 140°C. Wyraźny ubytek masy następuje przy temperaturze około 180°C. Przy tej temperaturze widoczny jest też skok, najprawdopodobniej spowodowany gwałtowną gazyfikacją próbki. Całkowity ubytek masy podczas badania TG dla prochu JA-2 wynosi -103,34%.

W przypadku prochu P8 na wykresie TG pierwszy ubytek masy obserwuje się w temperaturze około 190°C. Poniżej tej temperatury proch zachowuje się stabilnie. Całkowity ubytek masy wynosi -97,99%. Krzywa TG dla tego prochu wskazuje, że ubytek masy nie jest gwałtowny lecz rozciągnięty jest w czasie.

Podobnie jak w przypadku badań DTA możliwą przyczyną różnic rozkładów próbek może być zawartość NC w próbkach prochów oraz duża zawartość RDX w prochu P2. Nie udało się zarejestrować przebiegu krzywej dla prochu P8. Było to spowodowane uszkodzeniem jednego z elementów pomiarowych sprzętu.

9.4. Badanie przejścia palenia w detonację (zapłon wewnętrzny)

Podstawową przemianą związków chemicznych lub mieszanin klasyfikowanych jako materiały wybuchowe jest spalanie. W określonych warunkach spalanie materiału wybuchowego (lub mieszaniny) może przejść w przemianę detonacyjną. Ta cecha odróżnia materiały wybuchowe kruszące od np. materiałów wybuchowych miotających, w których przejście w detonację nie powinno występować. Podstawowymi czynnikami sprzyjającymi przejściu spalania w detonację jest wzrost ciśnienia i temperatury. Podatność na przejście w detonację zależy również od: gęstości, geometrii ładunku, masy ładunku i rodzaju otoczki, w której znajduje się materiał wybuchowy. Określenie warunków, jakie muszą być spełnione aby dany materiał przeszedł z palenia w detonację jest kluczowym elementem oceny bezpieczeństwa i warunkiem stosowania form użytkowych materiałów wybuchowych.

Badanie zdolności do przejścia z palenia w detonację w wyniku wewnętrznego zapłonu zwykle wykonuje się w bezszwowych rurach stalowych o średnicy wewnętrznej 32,0 mm, średnicy zewnętrznej 42,0 mm i długość 254,0 mm. Rurę zamyka się z jednej strony kołpakiem stalowym, wypełnia badanym materiałem wybuchowym po czym z drugiej strony nakręca się kołpak, w którym przez mały otwór wprowadza się główkę zapalczą z podsypką wykonaną z prochu czarnego (rys. 9.11).




Rys. 9.11. U góry: Schemat układu do testu przejścia palenia w detonację: 1 – zapłonnik z podsypką prochu czarnego, 2 – badany materiał, 3 – bezszwowa rura stalowa z nakrętkami; Na dole: Zdjęcie układu podczas składania i gotowego do badania.

Ładunek umieszcza się w bunkrze i wyzwala zapłon główki zapalczej (zapłon wewnętrzny). Po zakończeniu testu odszukuje się wszystkie fragmenty rury testowej i zbiera MW, który mógł ulec rozrzuceniu. Odnalezione elementy rury oraz materiału wybuchowego należy zważyć. Na podstawie stanu układu eksperymentalnego po badaniu, określa się rodzaj przemiany jaka zaszła w badanym materiale. W tabeli 9.3 przedstawiono dane ułatwiające klasyfikację przemian zachodzących w ładunkach MW podczas testu.

Typ przemiany	Rodzaj reakcji	Obserwacje
0	Brak reakcji	Brak zmiany masy MW i rury po teście
0/1	Spalanie	Rura nie została rozerwana
1	Wzrost ciśnienia w wyniku spalania	Rura została rozerwana, ale pozostała w jednym kawałku; rura przed i po teście ma taką samą masę
2	Deflagracja	Rura została rozerwana na 2 – 9 fragmentów
3	Wybuch	Rura została rozerwana na 10 – 100 fragmentów
4	Detonacja	Rura została rozerwana na ponad 100 fragmentów

Tabela 9.3. Rodzaje przemian obserwowanych podczas testu przejścia palenia w detonację [99].

Badaniom przejścia palenia w detonację, a w następnej kolejności testowi szybkiego ogrzewania (Fast Cook-Off Test) oraz testom przestrzelenia pociskiem i strumieniem kumulacyjnym poddano próbki 2 prochów: JA-2 oraz P8. Proch JA-2 był w postaci ziaren o wyraźnym połysku, średnicy 8,8 mm, długości 14,3 mm i średniej masie ziarna ok. 1,3 g. W przypadku prochu P8 ziarna były matowe, o średnicy 6 mm, długości 11 mm oraz średniej masie ziarna ok. 0,9 g. Obydwa rodzaje prochów były w postaci 7-kanalikowej. Poglądowe zdjęcia prochów przedstawiono na rysunku 9.12.



Rys. 9.12. Wygląd ziaren prochów JA-2 (po lewej) oraz P8 (po prawej) poddanych badaniu.

Bezszwową rurę stalową napełniono całkowicie badanym prochem i ustawiono na wytrząsarce wibracyjnej (rys. 9.13). Po 5 minutach wytrząsania, uzupełniono kolejną porcją prochu wolną przestrzeń w rurze i poddano ponownemu wytrząsaniu przez 5 minut. Po drugim wytrząsaniu nie nastąpiło opadnięcie poziomu ziaren prochu.



Rys. 9.13. Rura ustawiona na wytrząsarce wibracyjnej.

Wyjęto kilka ziaren prochu celem utworzenia wolnej przestrzeni dla umieszczenia podsypki z prochu czarnego i zapłonnika. Masa podsypki z prochu czarnego (KB-2) dla każdego z testów wynosiła 1,5 g (rys. 9.14).



Rys. 9.14. Podsypka 1,5 g z prochu czarnego wraz z zapłonnikiem elektrycznym.

Napełnioną rurę wraz z zapłonnikiem prochowym umieszczono pionowo w pojemniku stalowym wypełnionym piachem (rys. 9.15). Wokół badanej rury zapewniono wolną przestrzeń poprzez zastosowanie obudowy kartonowej (ok. 10 cm w każdą stronę), celem zapewnienia swobodnej deformacji rur.



Rys. 9.15. Pojemnik stalowy wypełnionym piachem wraz z zasypaną rurą do badań z widocznym pojemnikiem kartonowym (do swobodnego rozlotu ewentualnych odłamków).

Masy rur przed i po eksperymencie, użytego prochu oraz procentowy odzysk przedstawiono w tabeli 9.4. Wartości odzysku dla rury po badaniu prochu P8 przekracza 100%, ze względu na możliwe zanieczyszczenie piachem po teście.

Badany proch	Masa prochu [g]	Początkowa masa rury [g]	Masa rury po badaniu [g]	Odzysk rury [%]	llość fragmentów
P8	152,8	2068,6	2071,2	100,13	1
JA-2	175,3	2135,0	2135,0	100,00	1

Tabela 9.4. Masy prochu, rur oraz odzysk podczas testu przejścia palenia w detonację.

W wyniku zainicjowania prochu JA-2 oraz P8 zapłonnikiem z prochu czarnego nastąpiło rozerwanie rury, ale nie wystąpiła jej fragmentacja w obydwu przypadkach. Wynik eksperymentu przedstawiono na rysunku 9.16. Świadczy on o 1 typie reakcji, czyli rozerwanie rur nastąpiło przez wzrost ciśnienia w wyniku spalania. Ten typ reakcji wymagany jest dla małowrażliwej amunicji [100].



Rys. 9.16. Zdjęcie rur po eksperymencie przejścia palenia w detonację: JA-2 (po lewej) oraz P8 (po prawej).

9.5. Badanie pobudzenia płomieniem (Fast Cook-off Test)

Zachowanie się materiału wybuchowego w trakcie ogrzewania jest bardzo ważnym czynnikiem decydującym o jego przydatności w technice wojskowej. Z punktu widzenia bezpieczeństwa przechowywania i użytkowania amunicji istotne jest, czy zastosowany w niej materiał wybuchowy poddany oddziaływaniu termicznemu spala się wolno lub szybko, wybucha, detonuje częściowo lub całkowicie. Odpowiedzi na to pytanie udzielają wyniki różnych odmian testu reakcji na ogrzewanie (ang. Cook-off Test). W testach tych bada się reakcję materiału wybuchowego na ogrzewanie w temperaturach większych od temperatury zapłonu. W próbach termicznych materiał wybuchowy może być swobodny lub zamknięty w otoczce, najczęściej stalowej.

Test reakcji na ogrzewanie opisany jest w normie STANAG 4491 [101]. Próbka materiału wybuchowego umieszczana jest w stalowej rurze o promieniu wewnętrznym od 30 do 50 mm, długości od 200 do 254 mm i grubości ścianki od 4 do 6 mm. Elementy zamykające rurę muszą charakteryzować się wytrzymałością na rozerwanie większą od wytrzymałości materiału rury. Jeśli rura umieszczona jest w otwartym pojemniku zawierającym 2 I benzyny lub określoną ilość drewna opałowego, to po zapaleniu paliwa materiał wybuchowy poddany zostanie szybkiemu ogrzewaniu. Reakcję badanego materiału wybuchowego określa się na podstawie ilości fragmentów stalowego pojemnika. rodzaje reakcji materiału i odpowiadające im ilości fragmentów pojemnika są analogiczne jak w badaniu przejścia palenia w detonację (tabela 9.3).





Rys. 9.17. U góry: schemat układu do pobudzania płomieniem: 1 – pojemnik z łatwopalną cieczą, 2 – badany proch, 3 – bezszwowa rura stalowa z nakrętkami; Na dole: zdjęcie stanowiska do przeprowadzenia badania wrażliwości na płomień.

Badane prochy (JA-2 oraz P8) elaborowano do rur stalowych o tych samych wymiarach jak w przypadku badania przejścia palenia w detonację (rys. 9.17). Wytrząsanie ziaren odbywało się w analogiczny sposób jak podczas poprzedniego testu, jednakże nie usuwano

żadnych ziaren prochu. Do stalowego pojemnika o wymiarach 50x50x10 cm wlano 2 dm³ benzyny bezołowiowej o liczbie oktanowej 95. Rurę z ładunkiem prochowym umieszczono na stalowych wspornikach o wysokości około 30 cm nad powierzchnią paliwa (rys. 9.17). W pojemniku umieszczono materiał nasączony łatwopalną cieczą, obok którego znajdowała się główka zapalcza podpięta do linii strzałowej. Po zapaleniu benzyny mierzono czas do reakcji badanego prochu. Czas od zainicjowania palenia paliwa w zbiorniku do wystąpienia efektu dźwiękowego wynosił 52 sekundy dla prochu JA-2 oraz 119 sekund dla prochu P8.

Masy rur przed i po eksperymencie, użytego prochu oraz procentowy odzysk przedstawiono w tabeli 9.5.

Badany proch	Masa prochu [g]	Początkowa masa rury [g]	Masa rury po badaniu [g]	Odzysk rury [%]	Czas reakcji [s]	llość fragmentów
P8	158,0	2122,6	2122,6	100,00	119	3
JA-2	177,9	2148,1	2143,8	99,80	52	2

Tabela 9.5. Masy prochu, rur oraz odzysk w teście szybkiego ogrzewania.

Wynikiem próby jest odkształcenie lub rozerwanie rury stalowej w wyniku reakcji materiału wybuchowego na szybkie ogrzewanie. Uzyskany wynik oddziaływania produktów spalania prochów na rury stalowe przedstawiono na rysunku 9.18. W przypadku prochu JA-2 rura uległa częściowemu rozerwaniu i silnemu wygięciu oraz powstał także jeden mniejszy odłamek. Przy prochu P8 rura uległa częściowemu rozerwaniu i silnemu i silnemu wygięciu. Dodatkowo powstały także dwa odłamki małej wielkości. Świadczy to o 2 typie reakcji, czyli deflagracji obu prochów.



Rys. 9.18. Efekt oddziaływania płomienia na rurę z prochem JA-2 (po lewej) oraz prochem P8 (po prawej).

Czas reakcji prochów świadczą o tym, że proch P8 zareagował znacznie później, co oznacza, że temperatura prochu w momencie rozerwania rury była wyższa. Stąd nieco bardziej gwałtowna reakcja prochu P8 (dwa odłamki). Tym niemniej można stwierdzić, że obydwa prochy zachowują się podobnie i ich odpowiedzią jest deflagracja. Dla porównania, odpowiedzią trotylu w teście szybkiego ogrzewania była detonacja [102].

Według normy AOP-39 [100] wymaganą reakcją amunicji w tym teście jest palenie, natomiast ilość odłamków świadczy o procesie deflagracji badanych prochów. Należy jednak pamiętać, że prochy zostały umieszczone w stalowej rurze o grubości ścianki 5 mm. W naboju artyleryjskim proch znajduje się w łusce, najczęściej mosiężnej, o mniejszej grubości 1-2 mm. Tak więc wynik tego testu nie dyskwalifikuje badanych prochów jako elementów amunicji małowrażliwej. Wcześniejsze rozerwanie łuski naboju może spowodować, że palenie nie przejdzie w deflagrację.

9.6. Badanie wrażliwości na oddziaływanie strumienia kumulacyjnego

Materiały wybuchowe zamknięte w metalowej osłonie i poddane działaniu strumienia kumulacyjnego mogą wykazywać różną podatność na zainicjowanie detonacji w zależności od konfiguracji układu. Materiały wybuchowe o wiele łatwiej ulegają detonacji w układach zawierających przestrzeń powietrzną między testowanym ładunkiem, a metalową osłoną niż w przypadku, gdy ładunki są w bezpośrednim kontakcie z osłoną (obudową). Przyczyną mniejszej wrażliwości materiału wybuchowego w drugim przypadku jest jego kompresja w wyniku oddziaływania fali uderzeniowej, która propaguje się w metalowej przegrodzie i w materiale wybuchowym przed strumieniem kumulacyjnym. Fala ta posiada właściwości obniżające wrażliwość materiału wysokoenergetycznego [103].

Wrażliwość badanych prochów na uderzenie strumienia kumulacyjnego wyznaczono według metodyki opracowanej w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT dla potrzeb badań w skali laboratoryjnej. Układ do przeprowadzenia testu pozwalającego na określenie wrażliwości badanych prochów na oddziaływanie strumienia kumulacyjnego, przedstawiono schematycznie na rysunkach 9.19 i 9.20.



Rys. 9.19. Schemat układu do testu wrażliwości na strumień kumulacyjny prostopadle do osi ładunku: 1 – ładunek kumulacyjny, 2 – badany proch, 3 – bezszwowa rura stalowa z nakrętkami.



Rys. 9.20. Schemat układu do testu wrażliwości na strumień kumulacyjny wzdłuż osi ładunku: 1 – ładunek kumulacyjny, 2 – badany proch, 3 – bezszwowa rura stalowa z nakrętkami.

Proch elaborowano do bezszwowych rur stalowych. W rurze umieszczano proch tworząc ładunek wypełniający całą rurę. Podobnie jak w poprzednich badaniach proch utrząsano dwukrotnie. Do próby wykorzystano ładunek kumulacyjny ŁOKTC H-Pp-32-130 wyprodukowany w Instytucie Przemysłu Organicznego w Warszawie. Ładunek kumulacyjny zawierał 21,5 g oktoflenu (flegmatyzowanego oktogenu). Wkładka o masie 14 g, średnicy 32 mm i kącie rozwarcia 60° wykonana została z miedzi spiekanej ECu 160. Oszacowana prędkość czoła strumienia generowanego przez te ładunki wynosiła 5750 m/s. Prochy poddano próbie oddziaływania strumienia kumulacyjnego prostopadle do osi ładunku i wzdłuż osi ładunku. Przykładowe zdjęcia układów gotowych do eksperymentu przedstawiono na rysunkach 9.21 i 9.22.



Rys. 9.21. Zdjęcie układu przygotowanego do testu wrażliwości na strumień kumulacyjny prostopadle do osi ładunku.



Rys. 9.22. Zdjęcie układu przygotowanego do testu wrażliwości na strumień kumulacyjny wzdłuż osi ładunku.

Następnie rury umieszczono w plastikowej osłonie gdzie pozostawiono około 10 cm wolnej przestrzeni w każdą stronę, celem zapewnienia swobodnej deformacji rury. Tak przygotowane układy z ładunkami kumulacyjnymi umieszczano w stalowym pojemniku i zasypywano piachem (rys. 9.23).



Rys. 9.23. Zdjęcie układu w bunkrze do testu wrażliwości na strumień kumulacyjny prostopadle do osi ładunku (po lewej) oraz wzdłuż osi ładunku (po prawej).

Wynikiem próby było odkształcenie lub rozerwanie rury stalowej w wyniku reakcji prochu pod wpływem oddziaływania strumienia kumulacyjnego. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 9.24 dla prochu JA-2 oraz na rysunku 9.25 dla prochu P8.



Rys. 9.24. Efekt oddziaływania strumienia kumulacyjnego na rurę z prochem JA-2, prostopadle do osi ładunku (po lewej) oraz wzdłuż osi ładunku (po prawej).



Rys. 9.25. Efekt oddziaływania strumienia kumulacyjnego na rurę z prochem P8, prostopadle do osi ładunku (u góry) oraz wzdłuż osi ładunku (na dole).

Masy rur przed i po eksperymencie, masę użytego prochu oraz procentowy odzysk materiału rury przedstawiono w tabeli 9.6. Odzysk dla jednej z prób wynosi 99%. Jest to

prawdopodobnie spowodowane możliwym nieodnalezieniem małego elementu rury stalowej. Dla pozostałych prób masy rur po teście są większe niż przed testem. Jest to spowodowane zanieczyszczeniem w postaci piachu lub proszku miedzianego pochodzącego z wkładki kumulacyjnej.

Badany proch	Masa prochu [g]	Początkowa masa rury [g]	Masa rury po badaniu [g]	Odzysk rury [%]	llość fragmentów
P8 (prostopadle do osi ładunku)	153,8	2161,6	2163,5	100,09	1
P8 (wzdłuż osi ładunku)	155,4	2125,3	2105,3	99,05	9
JA-2 (prostopadle do osi ładunku)	177,5	2135,5	2136,6	100,05	1
JA-2 (wzdłuż osi ładunku)	176,8	2038,3	2041,4	100,15	2

Tabela 9.6. Masy prochu, rur oraz odzysk podczas badania wrażliwości na przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym.

W przypadku prochu JA-2 rura uległa rozdęciu (przy przestrzeleniu prostopadle do ładunku) i rozerwaniu z oderwaniem 1 odłamka (przy przestrzeleniu wzdłuż osi ładunku). Dla prochu P8 zaobserwowano częściowe rozerwanie i silne wygięcie rury dla ładunku przyłożonego prostopadle do rury oraz rozerwanie rury na 1 duży i 8 mniejszych odłamków dla testu z ładunkiem umieszczonym wzdłuż osi rury. Oznacza to, że w przypadku obydwu prochów prostopadłe przestrzelenie ładunkiem kumulacyjnym powoduje reakcję 1 typu, (wzrost ciśnienia w wyniku spalania), natomiast wzdłużne przestrzelenie ładunkiem kumulacyjnym powoduje reakcję 2 typu czyli deflagrację. Proch P8, zawierający dużą ilość kruszącego materiału wybuchowego, jakim jest RDX, jest bardziej wrażliwy na uderzenie strumienia kumulacyjnego niż proch JA-2 bazujący na nitrocelulozie.

Według normy AOP-39 reakcją amunicji małowrażliwej na uderzenie strumienia kumulacyjnego uderzającego prostopadle do pocisku może być wybuch. Kryterium to odnosi się jednak do testu ze strumieniem kumulacyjnym o prędkości czoła strumienia od 8 do 9,5 km/s i średnicy od 5,1 do 5,9 mm. W zastosowanym teście prędkość czoła strumienia wynosi 5,75 km/s, a średnica strumienia 1,2 mm [103]. Dlatego nie można jednoznacznie powiedzieć, że badane prochy spełniają wymagania stawiane amunicji małowrażliwej. Tym niemniej ich

odpowiedź na uderzenie strumienia jest słabsza niż trotylu, który w podobnym teście detonował [102].

9.7. Badanie wrażliwości na przestrzelenie pociskiem

Badanie wrażliwości na przestrzelenie pociskiem służy do oceny reakcji na transfer energii kinetycznej związanej z uderzeniem i penetracją pocisku kalibru 12,7 mm, poruszającego się z określoną prędkością [104]. W teście używa się karabinów kalibru 12,7 mm z użyciem amunicji przeciwpancernej o masie pocisku 46 g i standardowym ładunkiem prochowym. Strzał jest inicjowany za pomocą pilota zdalnego sterowania. Lufa broni strzelającej powinna znajdować się w odległości od 3 do 20 m od przedmiotu testowanego, w zależności od ciężaru ładunku wybuchowego. Badany przedmiot powinien być zabezpieczony w urządzeniu przytrzymującym zdolnym do jego unieruchomienia przed dotarciem pocisku. Test może być rejestrowany wizualnie, fotograficznie lub w inny sposób.

Próbki badanego materiału wybuchowego umieszcza się w bezszwowych rurach stalowych o długości 200 mm, średnicy wewnętrznej 45 mm (± 10%) i grubości ścianki 4 mm (± 10%). Rury powinny być zamknięte zaślepkami stalowymi lub żeliwnymi, co najmniej tak wytrzymałymi jak rura.

Test polega na wystrzeleniu jednego pocisku w każdą badaną próbkę. Powinny być przeprowadzone wstępne trzy testy w celu kalibracji, aby długa oś próbki była prostopadła do linii lotu (dla próby przestrzelenia przez bok rury). Dodatkowo, powinny być również przeprowadzone co najmniej trzy testy z próbką, aby jego długa oś była równoległa do linii lotu (dla próby przestrzelenia przez zaślepkę).

Układy do przeprowadzenia testu pozwalającego na określenie wrażliwości badanych prochów na przestrzelenie pociskiem, przedstawiono schematycznie na rysunkach 9.26 i 9.27.



Rys. 9.26. Schemat układu do testu wrażliwości na przestrzelenie pociskiem wzdłuż osi ładunku: 1 – stanowisko karabinu kal. 12,7 mm, 2 – badany proch, 3 – bezszwowa rura stalowa z nakrętkami.



Rys. 9.27. Schemat układu do testu wrażliwości na przestrzelenie pociskiem prostopadle do osi ładunku: 1 – stanowisko karabinu kal. 12,7 mm, 2 – badany proch, 3 – bezszwowa rura stalowa z nakrętkami.

Proch elaborowano do bezszwowych rur stalowych o średnicy wewnętrznej 46,0 mm, długości 200,0 mm i grubości ścianki 4 mm. W rurze umieszczano proch tworząc ładunek wypełniający całą rurę. Podobnie jak w poprzednich badaniach proch utrząsano dwukrotnie przy użyciu wytrząsarki. Do próby wykorzystano amunicję kalibru 12,7x108 mm z pociskiem B-32 GŁ (przeciwpancerno-zapalającym) (rys. 9.28).



Rys. 9.28. Amunicja kalibru 12,7x108 mm używana podczas testów.

Stanowisko strzeleckie składało się ze specjalnie przygotowanego nieruchomego stołu, na którym umieszczona była lufa z komorą nabojową dostosowaną do miotania pocisków kalibru 12,7 mm. Układ elektroniczny do wyzwalania strzału był połączony z serwomechanizmem, który naciskał spust zwalniający iglicę inicjując wystrzał. Strzał oddawano z odrębnego pomieszczenia, przez otwory wykonane w ścianie bunkra (rys. 9.29).



Rys. 9.29. Stanowisko strzeleckie do testu wrażliwości na przestrzelenie pociskiem w postaci lufy z komorą nabojową na specjalnie przygotowanym stole (z prawej) oraz widok na otwór w ścianie bunkra (z lewej).

Kolejnym etapem było wyśrodkowanie toru lotu pocisku, aby uderzył on prostopadle w badaną próbkę. W tym celu wykorzystano celownik laserowy umieszczony w komorze nabojowej i celowano nim w środek metalowej płyty znajdującej się na stelażu w bunkrze. Na brzegu płyty zaznaczono jej górną krawędź w celu późniejszego ustalania kierunku poprawki strzeleckiej. Kalibracja odbywała się poprzez oddanie strzału i sprawdzenie czy punkt celowania pokrywa się z trafieniem (rys. 9.30). Po kolejnych 2 oddanych strzałach centrowanie lufy karabinu względem stelażu, na którym miały być umieszczane rury z badanymi prochami zostało zakończone powodzeniem.



Rys. 9.30. Płyta stalowa po oddaniu pierwszego strzału próbnego. Widoczne odchylenie od środka płyty w kierunku: dół, prawo.

Prochy poddano próbie na przestrzelenie pociskiem prostopadle i wzdłuż osi ładunku. Każdy z ładunków był umieszczony na specjalnie przygotowanym stelażu, zamontowanym na ścianie bunkra w taki sposób, aby rura nie mogła się przemieszczać w trakcie trwania testu. Przykładowe zdjęcia układów gotowych do eksperymentu przedstawiono na rysunku 9.31.



Rys. 9.31. Stanowisko z umieszczonymi rurami do testu wrażliwości na przestrzelenie pociskiem: prostopadle do osi ładunku (po lewej) oraz wzdłuż osi ładunku (po prawej).

Wynikiem próby było odkształcenie lub rozerwanie rury stalowej w wyniku reakcji prochu po przestrzeleniu pociskiem. Uzyskane wyniki dla prochu JA-2 przedstawiono na rysunku 9.32 oraz dla prochu P8 na rysunku 9.33.



Rys. 9.32. Efekt przestrzelenia pociskiem rury zawierającej proch JA-2, prostopadle do osi ładunku (po lewej) oraz wzdłuż osi ładunku (po prawej).



Rys. 9.33. Efekt przestrzelenia pociskiem rury zawierającej proch P8, prostopadle do osi ładunku (po lewej) oraz wzdłuż osi ładunku (po prawej).

Masy rur przed i po eksperymencie, użytego prochu oraz procentowy odzysk materiału rury przedstawiono w tabeli 9.7. Odzysk dla wszystkich prób wynosi prawie 100%.

Badany proch	Masa prochu [g]	Początkowa masa rury [g]	Masa rury po badaniu [g]	Odzysk rury [%]	llość fragmentów
P8 (prostopadle do osi ładunku)	291,4	2095,6	2095,4	99,99	4
P8 (wzdłuż osi ładunku)	286,6	2090,7	2089,9	99,96	6
JA-2 (prostopadle do osi ładunku)	320,0	2096,1	2095,3	99,96	1
JA-2 (wzdłuż osi ładunku)	316,0	2084,6	2084,0	99,97	2

Tabela 9.7. Masy prochu, rur oraz odzysk podczas badania wrażliwości na przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym.

W przypadku prochu JA-2 rura uległa rozdęciu przy przestrzeleniu prostopadle do ładunku, natomiast przy przestrzeleniu wzdłuż osi ładunku nastąpiło oderwanie 1 odłamka. Dla prochu P8 zaobserwowano silne wygięcie rury oraz jej rozerwanie na 4 elementy przy przestrzeleniu prostopadłym do osi ładunku. W przypadku przestrzelenia wzdłuż osi ładunku nastąpiło rozerwanie rury na 1 duży i 5 mniejszych kawałków. Oznacza to, że w przypadku prochu JA-2 prostopadłe przestrzelenie pociskiem spowodowało reakcję 1 typu czyli palenie zaś po równoległym uderzeniu deflagrację. W przypadku prochu P8 zarówno poprzeczne jak i wzdłużne przestrzelenie pociskiem spowodowało reakcję typu 2 (deflagracja). Wrażliwość prochu P8 na przestrzelenie jest, podobnie jak wrażliwość na uderzenia strumienia kumulacyjnego, większa niż prochu JA-2. Według AOP-39 [100] odpowiedzia na prostopadłe przestrzelenie amunicji w tym teście powinno być palenie. Proch JA-2 spełnia ten warunek, proch P8 nie spełnia. Podobnie jak w przypadku poprzednich testów z prochami w rurze stalowej należy jednak pamiętać, że łuska artyleryjska, w której znajduje się proch, jest znacznie mniej wytrzymała niż stalowa rura o grubości 5 mm. Wydaje się, że testy na uderzenia strumienia kumulacyjnego i przestrzelenie powinny być powtórzone w układach z cienkościennymi rurami mosiężnymi.

9.8. Podsumowanie

Dla wszystkich prochów zawierających RDX wykonano badania wrażliwości na tarcie i uderzenie. Wyniki wskazują, że prochy te są o wiele mniej wrażliwe niż heksogen w postaci krystalicznej i flegmatyzowanej. Proch dwubazowy JA-2 jest bardziej wrażliwy niż wszystkie prochy zawierające RDX. Powodem tego może być odpowiednia ilość zastosowanego

lepiszcza i plastyfikatora w składach prochów, a także bardzo dobra homogenizacja próbek wynikająca z odpowiednio przeprowadzonego procesu mieszania ciasta prochowego.

Wyniki analizy termicznej DTA i TG wskazują, że w przypadku prochu JA-2 rozkład zaczyna się w temperaturze 165,7°C, a temperatura dla piku na krzywej wynosi 181,6°C. Rozkładu próbki JA-2 następuje w sposób gwałtowny (autokatalityczny). Rozkład dwóch badanych prochów z RDX, P2 i P8, rozpoczyna się odpowiednio w temperaturze 193,2°C i 177,1°C, a temperatury maksymalne wynoszą 235,1°C i 237,8°C.. Prochy zawierające w swoim składzie RDX posiadają znacznie mniej nachyloną krzywą rozkładu niż proch dwubazowy. Prochy P2 i P8 nie ulegają gwałtownej reakcji rozkładu, lecz proces ten jest bardziej złożony.

Dla prochów P8 oraz JA-2 przeprowadzono szereg badań w większej skali pod kątem zbadania ich wrażliwości na bodźce cieplne i mechaniczne: przejście palenia w detonację, test szybkiego ogrzewania, przestrzelenie strumieniem kumulacyjnym oraz przestrzelenie pociskiem.

W przypadku pierwszego z testów badane prochy zachowują się bardzo podobnie. Efektem testu rurowego jest rozcalenie stalowej rury w wyniku wzrostu ciśnienia spowodowanego spalaniem prochu. Impuls cieplny pochodzący od gorących produktów spalania prochu czarnego z łatwością powoduje zapłon prochu dwubazowego oraz prochu zawierającego RDX. Jednak wynik testu wskazuje, że po zainicjowaniu palenia ziaren wzrost ciśnienia wewnątrz rury prowadzi do jej rozcalenia a nie do wybuchu i rozerwania rury na kawałki. Oznacza to, ze proces palenia badanych prochów jest wystarczająco wolny by nie przejść w deflagrację i wybuch do momentu rozcalenia rury.

Czasy zarejestrowane podczas testu szybkiego ogrzewania (Fast Cook-off Test) wskazują, że proch P8 reaguje później i nieco bardziej gwałtownie niż proch nitroglicerynowy JA-2 na pobudzenie przez ogrzewanie płomieniem. Wynika to z faktu, że nitroaminy, takie jak RDX, które zastosowano w prochu P8, posiadają wyższą temperaturę oraz inną kinetykę rozkładu niż nitroestry takie jak NG czy DEGDN, które są jednymi ze składników prochu dwubazowego JA-2. Temperatura rozkładu RDX wynosi ok. 204°C, natomiast NG ulega powolnemu rozkładowi już w temperaturze ok. 50°C, a DEGDN w temperaturze 197°C. Oznaczać to może, że nitrogliceryna zawarta w prochu JA-2 początkuje rozkład całego prochu. W obydwu przypadkach stopniowe zwiększanie się temperatury układu jest przyczyną rozkładu wysokoenergetycznych składników prochu i wzrost ciśnienia powoduje rozcalenie rury i powstanie odłamków. Według normy STANAG 4439 wymaganą reakcją gotowej amunicji w tym teście jest palenie, natomiast ilość odłamków w układzie z rurą stalową świadczy o zajściu procesu deflagracji.

Porównując wyniki testów przestrzelenia strumieniem kumulacyjnym można stwierdzić, że w przypadku jego oddziaływania prostopadle do osi badanego ładunku dla obydwu prochów

nastąpiło rozdęcie stalowej rury. Oznacza to, że strumień kumulacyjny zainicjował palenie prochów, natomiast powstały w wyniku przebicia otwór spowodował uwolnienie gazowych produktów spalania, co poskutkowało jedynie rozcaleniem rury. W przypadku badania wzdłuż osi ładunku dla prochu JA-2 zaobserwowano powstanie 2 odłamków, natomiast dla prochu P8 9 odłamków. Prawdopodobnie jest to spowodowane faktem, że nie zaobserwowano przebicia rury na drugim końcu nakrętki stalowej, dlatego wzrost ciśnienia w wyniku spalania ziaren był znacznie większy niż dla testu w układzie prostopadłym. Dodatkowo fala uderzeniowa generowana przez strumień kumulacyjny w teście równoległym działała na znacznie większą objętość prochu, co mogło spowodować zapłon większej ilości prochu.

W wyniku badań przestrzelenia pociskiem można stwierdzić, że wrażliwość prochu zawierającego RDX jest nieco większa niż wrażliwość prochu dwubazowego JA-2. W układzie prostopadłym reakcją prochu P8 była deflagracja zaś prochu JA-2 było to palenie. W przypadku badania w układzie równoległym zaobserwowano proces deflagracji zarówno dla prochu P8 jak i JA-2. Według normy AOP-39 wymaganą reakcją amunicji w tym teście jest palenie. Proch JA-2 w rurze stalowej spełnia kryterium dla testu z zastosowaniem układu prostopadłego, proch P8 tego kryterium nie spełnia.

Podsumowując przeprowadzone badania wrażliwości można stwierdzić, że prochy z RDX są mniej wrażliwe na uderzenie i tarcie od prochu JA-2, przedstawiciel tych prochów, proch P8, reaguje podobnie jak proch JA-2 w testach na wewnętrzny impuls cieplny (test rurowy przejścia palenia w detonację) i szybkie ogrzewanie, a jego reakcja na uderzenie strumienia kumulacyjnego i przebicie pociskiem jest bardziej gwałtowna. Wybrany do badań proch P8 w rurze stalowej nie spełnia wszystkich wymagań stawianym amunicji małowrażliwej. Należy jednak pamiętać, że wymagania te dotyczą gotowej amunicji, w której najczęściej stosuje się specjalne systemy wentylowania pocisku, które uaktywniają się w przypadku zainicjowania reakcji wybuchowego wypełnienia pocisku. Ponadto łuska w naboju artyleryjskim jest zdecydowanie mniej wytrzymała na ciśnienie niż zastosowana rura stalowa i reakcja prochów na bazie RDX w testach z amunicją może być mniej gwałtowna.

10. Badanie trwałości prochów

W celu wyznaczenia trwałości prochów niezbędne jest przeprowadzenie badań, polegających na oznaczeniu ubytku stabilizatora po sztucznym starzeniu prochów w różnych temperaturach i różnym czasie trwania odpowiadającym 10 latom naturalnego starzenia w warunkach przechowywania w temperaturze otoczenia (25°C). Badanie to powinno zagwarantować, że ilość stabilizatora w gotowym produkcie nie spadnie poniżej poziomu bezpieczeństwa po przechowywaniu przez okres 10 lat [50]. Jego zawartość w próbkach materiałów miotających określa się za pomocą metod, które zapewniają równoważną dokładność i są w stanie rozróżnić różne stabilizatory, ich produkty pochodne oraz inne składniki. Bardzo często stosowana jest metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Na podstawie wyników szacuje się ubytek stabilizatora przed i po procesie starzenia. Prochy zawierające w swoim składzie nitrocelulozę oraz nitroaminy są oceniane według następujących kryteriów:

- Kryterium 1: Maksymalne zmniejszenie skutecznego stabilizatora podczas starzenia (od początkowego poziomu) musi wynosić ≤ 80%,
- Kryterium 2: Minimalny procent skutecznego stabilizatora pozostałego po starzeniu musi wynosić ≥ 0,2%.

W rozdziale 2, w tabeli 2.12 określono odpowiadające czasy starzenia, które są uważane za równoważne dla 10 lat przechowywania w temperaturze 25°C. Czas starzenia jest znacznie krótszy w przypadku wyższych temperatur. Wskazane jest stosowanie niższych temperatur, które lepiej odzwierciedlają starzenie w warunkach otoczenia. Proch uznaje się za trwały, jeżeli po starzeniu w procedurze jednotemperaturowej spełnione są oba kryteria.

10.1. Wstępne badanie trwałości

Wstępne badanie trwałości przeprowadzono dla prochu P7. Przeprowadzono trzy badania: pierwsze w temperaturze 70°C, drugie w temperaturze 80°C oraz trzecie w temperaturze 90°C.

Próbki prochu odważano na wadze analitycznej, umieszczano w szklanych fiolkach o dwóch objętościach i szczelnie zamykano przy użyciu plastikowej zatyczki. Tak przygotowane układy umieszczano w suszarce o odpowiedniej temperaturze. Czas starzenia zależał od zastosowanej temperatury (tabela 2.12). W tabeli 10.1 przedstawiono ubytki procentowe mas próbek prochu poddane starzeniu jednotemperaturowemu. Wygląd ziaren przed oraz po starzeniu przedstawiono na rysunku 10.1.

	Tempera	tura 70°C	Tempera	tura 80°C	Temperatura 90°C		
Wielkość pojemnika	Mały	Duży	Mały	Duży	Mały	Duży	
Czas starzenia [dni]	34	1,8	10),6	3,4		
Masa prochu przed starzeniem [g]	5,2047	7,2044	5,7158	7,5211	5,6971	8,3508	
Masa prochu po starzeniu [g]	5,1773	7,1649	5,6919	7,4885	5,6818	8,3229	
Ubytek masy [%]	0,53	0,55	0,42	0,44	0,27	0,33	

Tabela 10.1. Ubytek masy prochu P7 po starzeniu w różnych warunkach temperaturowych.

Zmierzone ubytki masy są stosunkowo nieduże. Znikoma część ubytku masy może być spowodowana odparowaniem rozpuszczalników procesowych zawartych w ziarnach prochowych. Mniejszy ubytek masy prochu dla wyższej temperatury wynika z krótszego czasu wygrzewania (tabela 2.12). Jak można zaobserwować w tabeli 10.1 ubytki masy dla fiolek o małej i dużej objętości są bardzo zbliżone do siebie. Świadczy to o dobrej powtarzalności starzenia próbek, bez względu na masę próbki.



Rys. 10.1. Od lewej: Próbki prochu P7 przed starzeniem i po starzeniu w temperaturach 70°C, 80°C oraz 90°C.

Zauważalna zmiana barwy z białej na żółtą świadczy o tym, że składniki prochu (RDX oraz NC) ulegają powolnemu rozkładowi. Produkty tego rozkładu wchodzą w reakcję ze stabilizatorem, którym jest Akardyt II. Z tego powodu kolejnym krokiem badań było przeprowadzenie badań z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej (TLC) w celu sprawdzenia czy stabilizator uległ całkowitemu zużyciu oraz ile różnych produktów powstaje w jego reakcji z produktami rozkładu RDX oraz NC.

W tym celu ziarna prochu starzone w temperaturze 90°C dokładnie rozdrobniono, przeniesiono do kolby szklane w ilości 5 g i dodano 15 ml chloroformu. Całość umieszczono na 24 godziny w wytrząsarce celem rozpuszczenia jak największej ilości składników prochu oraz produktów jego rozkładu. Po upływie tego czasu przygotowano płytki chromatograficzne marki Silicagel 60 F254. Przycięto je do wymiarów 100x30 mm. Dodatkowo brzegi płytki na

jednym z końców były ucinane pod kątem 45°, aby proces rozdziału był jak najbardziej równomierny na całej powierzchni. Na tak przygotowaną płytkę przy pomocy kapilary nanoszono 5 kropel roztworu chloroformu z produktami rozkładu prochu oraz wzorcowego roztworu Akardytu II w odległości 1 cm od ściętego brzegu płytki. Następnie gotowy układ chromatograficzny umieszczano w roztworze heksanu i chloroformu w stosunku objętościowym 5/1. Przeprowadzono to w taki sposób, aby poziom cieczy nie dotknął miejsca, w którym nałożone zostały krople badanych roztworów. Na rysunku 10.2 przedstawiono płytkę TLC po badaniu oświetloną światłem ultrafioletowym o długości fali 254 nm.



Rys. 10.2. Rozdział starzonego prochu P7 (na górze) oraz wzorcowego roztworu Akardytu II (na dole) metodą TLC w mieszaninie heksan/chloroform 5/1.

Na zdjęciu można zaobserwować, że w próbce starzonego prochu nadal znajduje się Akardyt II, ponieważ plamka znajdująca się u góry i na dole płytki pokrywają się ze sobą. Ponadto można stwierdzić, że oprócz stabilizatora w starzonej próbce prochu znajduje się przynajmniej 5 innych związków chemicznych, prawdopodobnie produkty reakcji między stabilizatorem, a produktami rozkładu RDX oraz NC. Świadczy o tym ilość plamek na płytce chromatograficznej.

Badanie wstępne przeprowadzono również dla prochu P9. Starzenie prowadzono w temperaturze 90°C przez 15 oraz 30 dni. Miało to na celu dodatkowe sprawdzenie, czy badany proch będzie trwały w bardziej rygorystycznych warunkach. Jeżeli po takim czasie starzenia ilość stabilizatora będzie zawierała się we wcześniej opisanych kryteriach, będzie to świadczyć to o dużej stabilności prochu podczas jego długoletniego przechowywania w temperaturze pokojowej.

Analogicznie jak w przypadku prochu P7, próbki prochu odważano na wadze analitycznej i umieszczono w szklanych pojemnikach, a następnie szczelnie zamknięto przy użyciu plastikowych nakrętek. Tak przygotowane układy umieszczono w suszarce o temperaturze 90°C. W tabeli 10.2 przedstawiono ubytki procentowe mas próbek prochu P9 poddane starzeniu jednotemperaturowemu. Wygląd ziaren przed oraz po starzeniu przedstawiono na rysunku 10.2.

Czas starzenia [dni]	Masa prochu przed starzeniem [g]	Masa prochu po starzeniu [g]	Ubytek masy [%]
15	100,41	100,21	0,19
30	100,33	99,88	0,45

Tabela 10.2. Ubytek masy prochu P9 po starzeniu jednotemperaturowym.

Jak można zaobserwować w tabeli 10.2 ubytki mas różnią się od siebie o około 0,25%. Świadczy to o tym, że wraz z upływem czasu większa część składników prochu (RDX i NC) ulega rozkładowi. Substancje te nie są w pełni pochłaniane przez stabilizator i ulatniają się w formie gazowej. Potwierdzał to charakterystyczny zapach po otwarciu pojemników ze starzonymi próbkami prochu. Bardzo mały procent ubytku masy może być spowodowany odparowaniem rozpuszczalników procesowych zawartych w ziarnach prochowych.

W pracy [105] przedstawiono kryterium trwałości wykorzystujące wyniki badania ubytku masy próbki, które można zastosować dla wszystkich rodzajów materiałów wybuchowych miotających. Badania przeprowadza się w 2 wariantach. Ogrzewanie próbki w temperaturze 90°C przez okres 18 dni jest równoważne przechowywaniu prochu w temperaturze 25°C przez 50 lat, natomiast przez ogrzewanie przez 5,4 dnia odpowiada 15 latom składowania w temperaturze 25°C. Aby daną próbkę uznać za stabilną jej ubytek masy musi być równy lub mniejszy niż 3%. Dodatkowo nie może być zauważalne wydzielanie się brunatnych oparów tlenków azotu (NO_X) podczas badania. Dane z tabeli 10.2 wskazują, że proch P9 pomimo zastosowanych dłuższych czasów starzenia okazuje się być stabilny względem tego kryterium, pomimo zastosowania znacznie dłuższego czasu starzenia.

Zobrazowanie różnic stabilności różnego rodzaju prochów przedstawiono na rysunku 10.3. W pracy [105] badaniom poddano proch dwubazowy JA-2, proch trójbazowy Q5560 o składzie: NC (13,1% N) – 75%, DEGDN – 18%, Akardyt II – 1%, woda – 0,5% (skład prochu zaczerpnięto z pracy [106]) oraz proch nowego typu zawierającego RDX o ogólnym składzie: NC (12,3-12,6% N) – od 30 do 40%, DNDA (plastyfikator zawierający grupy dinitro oraz diaza w jednej cząsteczce) – od 20 do 30%, RDX – od 25 do 40%, stabilizator – od 1 do 2% oraz grafit.



Rys. 10.3. Wykres zależności ubytku masy od czasu starzenia w temperaturze 90°C [105].

Na powyższym wykresie można zaobserwować, że wszystkie prochy wykazują stabilność biorąc pod uwagę kryterium, które wynosi 18 dni ogrzewania. Natomiast zauważalny jest nagły wzrost ubytku masy dla dwubazowego prochu JA-2 po około 22 dniach. W przypadku prochu trójbazowego Q5560 przekroczenie granicznej wartości ubytku masy powyżej 3% następuje po około 28 dniach ogrzewania. Najbardziej stabilny jest proch zawierający w swoim składzie RDX. Ubytek masy, który nie spełni kryterium następuje dopiero po około 60 dniach. Świadczy to o tym, że prochy zawierające w swoim składzie znaczne ilości NC są mniej trwałe niż prochy zawierające RDX. Prochy P7 i P9 zawierają w swoim składzie odpowiednio 76% i 75,3% RDX i wyniki podane w tabeli 10.2 świadczą o ich bardzo dobrej trwałości (po 30 dniach ubytek masy prochu P9 wynosił tylko 0,45%, to jest dwa razy mniej niż dla prochu z RDX w pracy [105] – rysunek 10.3).

Po procesie starzenia, próbki prochu pokruszono w celu zwiększenia powierzchni wnikania rozpuszczalnika w głąb mieszaniny. Do kolb stożkowych z korkiem wprowadzono około 3 g rozdrobnionego prochu, a następnie dodano 10 ml chloroformu (rys. 10.4). Całość umieszczono na 24 godziny w wytrząsarce celem rozpuszczenia jak największej ilości składników prochu oraz produktów jego rozkładu.



Rys. 10.4. Od lewej: Próbki prochu przygotowane do badań starzeniowych; Rozdrobniona próbka prochu; Próbki prochu po 15 dniach oraz 30 dniach starzenia zalane chloroformem.

Nie zaobserwowano zauważalnej zmiany barwy ziaren prochowych, nawet po ich rozdrobnieniu. Dopiero po wlaniu chloroformu do kolb roztwory przyjęły barwę żółto-zieloną co świadczy o rozkładzie składników prochu, których produkty przereagowały ze stabilizatorem. Podobnie jak w przypadku prochu P7 wykonano badania TLC dla prochu P9 w celu sprawdzenia czy stabilizator uległ całkowitemu zużyciu oraz ile jaka ilość związków chemicznych powstaje w wyniku reakcji pomiędzy Akardytem II oraz produktami rozkładu składników prochu. Przygotowano 3 płytki chromatograficzne, w celu sprawdzenia powtarzalności pomiaru. Następnie gotowe układy chromatograficzne umieszczano w roztworze heksanu i chloroformu w stosunku objętościowym 7/1. Na rysunku 10.5 przedstawiono płytki TLC po badaniu oświetlone światłem ultrafioletowym o długości fali 254 nm.



Rys. 10.5. Rozdziały starzonego prochu P9 metodą TLC w mieszaninie heksan/chloroform 7/1.

Na zdjęciu można zaobserwować, że w próbce starzonego prochu nadal znajduje się Akardyt II, ponieważ obserwuje się szerokie plamy znajdujące się na samym dole płytki, podobnie jak obserwowano dla prochu P7. Ponadto można stwierdzić, że oprócz stabilizatora w starzonej próbce prochu znajduje się przynajmniej 5 innych związków chemicznych, którymi prawdopodobnie są produkty reakcji między stabilizatorem, a produktami rozkładu RDX oraz NC. Świadczy o tym ilość plamek na płytce chromatograficznej.

10.2. Badania przyspieszonego starzenia kompozycji modelowych

Aby wykluczyć lub potwierdzić udział RDX i pozostałych składników prochów kompozytowych w procesie starzenia nitrocelulozy wykonano modelowe kompozycje zawierające:

1) nitrocelulozę i Akardyt II (90/10),

2) heksogen i Akardyt II (90/10),

3) heksogen, nitrocelulozę i Akardyt II (68/22/10).

Do zlewek wprowadzano odważone wcześniej składniki i dodawano rozpuszczalnik procesowy, którym była mieszanina etanolu oraz acetonu w stosunku objętościowym 7/3. Całość mieszano w celu uzyskania jednorodnej masy (rys. 10.6).



Rys. 10.6. Wygląd modelowych kompozycji po wymieszaniu.

Kompozycje następnie poddano przyspieszonemu starzeniu w temperaturze 90°C przez okres 3,4 dni odpowiadający 10 latom przechowywania w 25°C (rys. 10.7).



Rys. 10.7. Wygląd modelowych kompozycji po starzeniu w temperaturze 90°C.

Można zaobserwować, że zmiana barwy w wyniku ogrzewania nastąpiła dla mieszanin nitrocelulozy z Akardytem II oraz nitrocelulozy z heksogenem i Akardytem II. W próbce heksogenu z Akardytem II brak zmiany barwy może świadczyć o braku reakcji pomiędzy składnikami lub o braku rozkładu nitroaminy. Małą próbkę każdej z kompozycji modelowych ekstrahowano przy użyciu 2 cm³ chloroformu. Dla uzyskanych ekstraktów dokonano badań metodą HPLC.

10.3. Zasadnicze badanie trwałości

10.3.1. Badania przy użyciu chromatografii kolumnowej

Zasadnicze badanie trwałości prochów dotyczyło opracowania optymalnych warunków chromatograficznych pozwalających na rozdzielanie oraz określenie składu ilościowego oraz jakościowego produktów przemian stabilizatorów badanego prochu. Badania przeprowadzono dla próbek prochów P7 i P9 poddanych procesowi przyśpieszonego starzenia w temperaturze 90°C. Próbki rozdrobniono, a następnie po dokładnym odważeniu (3 g) wytrząsano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny w 10 cm³ chloroformu. Po zakończeniu ekstrakcji, zbierano roztwór znad granulatu, rozcieńczano 30-krotnie metanolem i analizowano przy użyciu chromatografii kolumnowej. Dodatkowo postanowiono przebadać wzorce RDX, Akardytu II i możliwe produkty reakcji pomiędzy stabilizatorem, a produktami rozkładu prochów: N-nitrozo akardytu II (NNOAk2) oraz 4-nitrodifenyloaminy (4NDPA).

Do badań zastosowano szklaną kolumnę preparatywną ze spiekiem szklanym o średnicy 20 mm. Jako wypełnienie kolumny szklanej zastosowano fazę Silica gel RP-C18 17% C firmy ACROS (nr kat. 360122500). Wysokość złoża wynosiła 18 cm. Rozdzielanie ekstraktów prowadzono przy nadciśnieniu ok. 0,5 bar wytwarzanym przez pompę membranową. Prędkość przepływu fazy ruchomej przez kolumnę wynosiła około 3 ml/min. Widok ogólny stanowiska przedstawiono na rysunku 10.8. Kolumnę wraz z pompą przedstawiono na rysunku 10.9. Zebrane frakcje o objętości około 3 ml analizowano wstępnie pod kątem składu za pomocą spektrofotometru UV-VIS firmy Varian model Cary 3E.



Rys. 10.8. Zdjęcie układu pomiarowego składającego się z kolumny preparatywnej i spektrofotometru UV-VIS służącego do monitoringu składu eluatu.



Rys. 10.9. Zdjęcie kolumny preparatywnej oraz pompy do wymuszania przepływu fazy ruchomej.

Do kolumny chromatograficznej wprowadzono 1 ml roztworu wzorcowego Akardytu II o stężeniu 1 mg/ml. Fazę ruchomą stanowił metanol. Poszczególne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie przy długości fali λ = 234 nm:

Nr frakcji	1-4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15-20
Akardyt II	-	+	+++	++	+	+	+	+	+	+	-	-

gdzie:

+++ maksymalne obserwowane stężenie związku

- ++ duże stężenie związku w próbce
- + niewielkie/śladowe stężenie
- brak obecności związku w badanej frakcji

Akardyt II pojawił się we frakcji nr 5, a jego najwyższe stężenie obserwowano we frakcjach

6 i 7. W próbce nr 14 nie zaobserwowano już obecności Akardytu II.

Kolejnym badaniem było wprowadzenie do kolumny chromatograficznej 1 ml roztworu wzorcowego heksogenu o stężeniu 1 mg/ml. Fazę ruchomą stanowił metanol. Poszczególne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie (λ = 225 nm) na zawartość RDX:

Nr frakcji	1-6	7	8	9	10	11	12	13	14-20
RDX	-	++	+++	++	+	+	+	-	-

RDX obserwowano we frakcjach 7-12 (maksimum 7-9), a więc praktycznie w objętościach zbliżonych do Akardytu II.

Następnie do kolumny chromatograficznej wprowadzono 1 ml roztworu wzorcowego Akardytu II o stężeniu 1 mg/ml. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina metanolu i wody w stosunku objętościowym 4/1. Poszczególne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie (λ = 234 nm) na zawartość Akardytu II:

Nr frakcji	1-8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18-20
Akardyt II	-	+	+	++	+++	+++	++	+	+	-	-

Zmniejszenie zawartości rozpuszczalnika organicznego w fazie ruchomej spowodowało zwiększenie retencji Akardytu II w kolumnie, którego najwyższe stężenia zaobserwowano we frakcjach 12 i 13.

Kolejnym badaniem było wprowadzenie do kolumny chromatograficznej 1 ml roztworu wzorcowego heksogenu o stężeniu 1 mg/ml. Fazę ruchomą stanowił metanol z wodą w stosunku objętościowym 4/1. Poszczególne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie (λ = 225 nm) na zawartość RDX:

Nr frakcji	1-6	7	8	9	10	11	12	13	14-20
RDX	-	+	++	+++	++	+	+	-	-

Podobnie jak podczas poprzedniej analizy RDX obserwowano we frakcjach 7-12 natomiast maksimum uległo przesunięciu do frakcji 8-10. Są to wartości różniące się znacznie od retencji Akardytu w tych warunkach chromatograficznych, dzięki czemu możliwe będzie rozdzielenie tych składników.

Do kolumny chromatograficznej wprowadzono 1 ml roztworu wzorcowego NNOAk2 o stężeniu 0,5 mg/ml. Fazę ruchomą stanowił metanol i woda w stosunku objętościowym 4/1. Poszczególne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie (λ = 230 nm) na zawartość NNOAk2:

Nr frakcji	1-9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
NNOAk2	-	+	+	+	+	++	+++	++	+	+	-	-

NNOAk2 pojawił się w 10 frakcji od jego wprowadzenia do kolumny. Najwyższe stężenie związku zaobserwowano w frakcji nr 15.

Kolejnym etapem było wprowadzenie do kolumny chromatograficznej 1 ml roztworu wzorcowego 4NDPA o stężeniu 1 mg/ml. Fazę ruchomą stanowił metanol i woda w stosunku objętościowym 4/1. Kolejne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie (λ = 246 i 407 nm) na zawartość 4NDPA:

Nr frakcji	1-12	13-15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
4NDPA	-	+	+	++	++	++	++	+++	+++	++	+	-

Śladowe ilości 4NDPA zaobserwowano między 13 i 15 frakcją, podczas gdy najwyższe stężenia związku znaleziono we frakcjach 21 i 22.

Kolejnym etapem badań było rozdzielanie Akardytu II oraz 4NDPA. Do kolumny chromatograficznej wprowadzono po 0,5 ml roztworów wzorcowych Akardytu II i 4NDPA o stężeniu 1 mg/ml. Fazę ruchomą stanowił metanol i woda w stosunku objętościowym 4/1. Poszczególne frakcje o objętości 3 ml analizowano spektrofotometrycznie na zawartość Akardytu II i 4NDPA:

Nr frakcji	1-6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Akardyt II	-	+	+	+	++	++	++	+++	++	+
4NDPA	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+

Nr frakcji	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Akardyt II	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4NDPA	+	++	+++	++	+	+	+	+	+	-

Wyniki separacji okazały się zadowalające. Najwyższe stężenie Akardytu II zaobserwowano w próbce nr 13, natomiast 4-NDPA we frakcji nr 18.

W tych samych warunkach chromatograficznych podjęto próbę preparatywnego rozdzielenia składników wchodzących w skład próbki rzeczywistej prochu, co miało na celu przede wszystkich oddzielenie Akardytu II od produktów jego reakcji z innymi produktami rozkładu prochu. Do kolumny wprowadzono 0,25 ml ekstraktu prochu P9 (w CHCl₃) poddanego przyspieszonemu starzeniu. Wyniki analiz zebranych frakcji pozwoliły wytypować tę, która zawierała najmniej Akardytu II i jednocześnie największą ilość produktów przemian Akardytu II o nieznanej strukturze. W celu identyfikacji nieznanych produktów zastosowano technikę magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

10.3.2. Badania przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego Badania spektroskopii NMR prowadzono za pomocą spektrometru Avance III 500 firmy Bruker. Analizy prowadzono w deuterowanych rozpuszczalnikach: DMSO i CDCl₃.

Uzyskane widmo ¹H zakresu aromatycznego frakcji prochu P9 zawierającej największą ilość produktów przemian Akardytu II o nieznanej strukturze przedstawiono na rysunku 10.10.



Rys. 10.10. Widmo NMR frakcji zawierającej najwięcej niezidentyfikowanych produktów przemian Akardytu II.

Pomimo faktu, że widmo jest złożone wyraźnie widać, że w badanym roztworze występuje kilka związków chemicznych, a ich stężenia są różne. Stwierdzono obecność niewielkiej ilości Akardytu II. Na widmie nie występują charakterystyczne sygnały rezonansowe od N-nitrozo-difenyloaminy, 4-nitro-difenyloaminy, 2-nitrodifenyloaminy (2NDPA) oraz difenyloaminy (DPA). Charakterystyczny kwartet około 8,3 ppm można przypisać obecności dla 4-nitro-akardytu II (4NAk2). Regularny kwartet przy 8,35 ppm może pochodzić od N-nitrozo-akardytu II (NNOAk2) lecz ze względu na nakładanie się pozostałych sygnałów na piki rezonansowe nitrozo-akardytu II (NOAk2) jest to jedynie hipoteza. W tym samym rejonie występują sygnały od 2-nitro-akardytu II (2NAk2). Niewykluczona jest również obecność 4,4-diinitro-akardytu II (44DNAk2) lecz silnie nakładające się sygnały uniemożliwiają jednoznaczne przypisanie przesunięć chemicznych wszystkim protonom w czasteczce. Wzory strukturalne zidentyfikowanych związków oraz tych których obecność jest wysoce prawdopodobna przedstawiono na rysunku 10.11.



Rys. 10.11. Struktury pochodnych Akardytu II zidentyfikowanych na podstawie widm ¹H NMR.

Według źródła [50] głównymi produktami przemian Akardytu II są: N-nitrozo-akardyt II, 2-nitro-akardyt II, 4-nitro-akardyt II oraz główne produkty degradacji difenyloaminy. Dzięki spektroskopii NMR udało się rozpoznać większość wyżej wymienionych związków. Świadczy to, że pomimo zastosowania w prochach znacznych ilości RDX, Akardyt II spełnia swoją rolę.

10.3.3. Badania przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej

Proces rozdzielania próbek prochów techniką HPLC odbywał się w kolumnie chromatograficznej Phenomenex Luna C18(100) (2,0x150 mm, 5 μm). Zastosowano następujące warunki chromatograficzne:

- faza ruchoma: alkohol metylowy/woda z 0,1% dodatkiem kwasu mrówkowego,
- elucja gradientowa: 0-10 minut, 50% alkohol metylowy; 10-15 minut, 50-55% alkohol metylowy,
- temperatura kolumny: 40°C,
- prędkość przepływu fazy ruchomej: 0,3 ml/min,
- objętość próbki wprowadzanej w kolumnę 5 µl.

Piki odpowiadające RDX i Akardytowi II zidentyfikowano poprzez porównanie czasów retencji wzorców analitycznych obydwu analitów (t_r RDX = 3,2 min; t_r Akardytu II = 7,0 min). Zastosowane warunki chromatograficzne umożliwiły również dobrą separację produktów przemian Akadrytu II, obserwowanych na chromatografie w czasie od 16 do 20 min (rys. 10.12). Niezidentyfikowane piki oznaczono symbolami: A, B, C i D.



Rys. 10.12. Chromatogramy próbki P7 po ekstrakcji chloroformem i 30-krotnym rozcieńczeniu metanolem (kolor czarny) oraz mieszaniny wzorców RDX i Akardytu II o stężeniu 20 μg/ml każdy (kolor czerwony).

Do kolumny wprowadzono 0,25 ml ekstraktu prochów P7 oraz P9 (rozpuszczonych w chloroformie) poddanych przyspieszonemu starzeniu w temperaturze 90°C. Wyniki analiz frakcji zebranych metodą chromatografii kolumnowej pozwoliły wytypować frakcję zawierającą najmniejszą ilość Akardytu II i jednocześnie największą ilość produktów przemian Akardytu II o nieznanej strukturze. Chromatogram przedstawiono na rysunku 10.13. Jak można zauważyć próbka ta nie zawiera RDX, zawartość Akardytu II jest stosunkowo niewielka, natomiast stężenia produktów jego rozpadu znajdują się z dużych ilościach.



Rys. 10.13. Chromatogram dla próbki prochu P9 zarejestrowany przy długości fali 234 nm.

Badań metodą HPLC dokonano również dla ekstraktów próbek modelowych mieszanin poddanych starzeniu jednotemperaturowemu. Chromatogramy ekstraktów przedstawiono na rysunkach 10.14-10.16.



Rys. 10.14. Chromatogram ekstraktu z próbki modelowej RDX-Akardyt II po przyspieszonym starzeniu i 50-krotnym rozcieńczeniu w metanolu.

W przypadku modelowych próbek RDX-Akardyt II po przyspieszonym starzeniu (odpowiadającym 10 latom) na rysunku 10.13 widoczne są wyłącznie piki RDX i Akardytu II. Nie stwierdzono obecności produktów rozpadu Akardytu II, które byłyby widoczne po czasie 16-20 min.



Rys. 10.15. Chromatogram ekstraktu z próbki modelowej NC-Akardyt II po przyspieszonym starzeniu i 50-krotnym rozcieńczeniu w metanolu.

Pokazany na rysunku 10.15 chromatogram przedstawia ekstrakt modelowej mieszaniny NC-Akardyt II po procesie starzenia. W tym układzie można zaobserwować piki chromatograficzne odpowiadające produktom rozpadu Akardytu II, które eluują po czasie 15-20 min.



Rys. 10.16. Chromatogram ekstraktu z próbki modelowej RDX-NC-Akardyt II po przyspieszonym starzeniu i 50-krotnym rozcieńczeniu w metanolu.

W przypadku modelowych próbek RDX-NC-Akardyt II po przyspieszonym starzeniu na rysunku 10.16 zaobserwowano najwięcej pików chromatograficznych (16-20 min) będących produktami rozkładu Akardytu II.

10.3.4. Ilościowe oznaczenie zawartości RDX oraz Akardytu II w prochach

W celu ilościowego oznaczenia RDX oraz Akardytu II w starzonych próbach prochu P7 i P9 przeprowadzono kalibrację metody. Zastosowano metodę krzywej kalibracyjnej (wzorcowej), która bada liniową zależność wielkości mierzonej (wysokości piku chromatograficznego) od stężenia analitu.

W celu wykreślenia krzywych kalibracyjnych do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml wprowadzono odpowiednie objętości roztworów standardowych RDX i Akardytu II (100 µg/ml) tak aby po ich dopełnieniu do objętości 10 ml alkoholu metylowego uzyskać roztwory analitów o stężeniach z zakresu od 1 do 40 µg/ml. Wykonano po trzy powtórzenia dla każdej wartości stężenia.

Próbki analizowano stosując przedstawione wcześniej warunki chromatograficzne. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzano wykresy zależności wysokości piku chromatograficznego w funkcji stężenia analitu (rys. 10.17). Równania krzywych

(współczynniki a i b równania y = ax + b) obliczano metodą najmniejszych kwadratów korzystając z programu Microsoft Excel.



Rys. 10.17. Krzywe wzorcowe dla heksogenu (analityczna długość fali λ = 225 nm) oraz Akardytu II (analityczna długość fali λ = 234 nm).

W celu weryfikacji opracowanej metody oszacowano jej precyzję i dokładności. Precyzję wyznaczono na podstawie względnego odchylenia standardowego (*RSD*) z zależności:

$$RSD = \frac{SD}{x_{\acute{s}r}} \cdot 100\% \tag{10.1}$$

gdzie: SD - odchylenie standardowe; x_{śr} - wartość średnia z pomiarów. Dokładność metody (odzysk) wyznaczano z zależności:

$$Odzysk[\%] = \frac{ilość mierzona}{ilość dodana} \cdot 100\%$$
(10.2)

W obydwu przypadkach, w badanym zakresie stężeń (1 - 40 µg/ml), uzyskano liniowe zależności wskazań detektora. Krzywa wzorcowa dla RDX opisana jest równaniem y = 5,7435x - 0,885 (R2 = 0,9993) natomiast krzywa wzorcowa dla Akardytu II równaniem y = 3,5236x - 1,3666 (R2 = 0,9994). W przypadku heksogenu dokładność (odzysk) metody plasowała się w zakresie 97,81 – 101,41%, natomiast *RSD* w zakresie 0,85 – 3,11%. W przypadku Akadytu II dokładność metody mieściła się w zakresie 97,11 – 100,98%, a *RSD* w zakresie od 1,01 do 3,65%. Uzyskane wartości pokazują, że opracowana metoda charakteryzuje się dużą precyzją i dokładnością.

Opracowaną metodę zastosowano do oznaczeń ilościowych RDX i Akardytu II w roztworach rzeczywistych – ekstraktach próbek prochów P7 i P9 rozcieńczonych 30-krotnie metanolem. Wyniki przedstawiono w tabeli 10.3.
Próbka	Stężenie heksogenu [mg/g]	Stężenie Akardytu II [mg/g]
P7 (3,4 dni)	1,48 ± 0,07	1,77 ± 0,09
P9 (15 dni)	2,38 ± 0,07	0,81 ± 0,04
P9 (30 dni)	1,02 ± 0,01	0,65 ± 0,03

Tabela 10.3. Stężenia heksogenu i Akardytu II w ekstraktach próbek P7 i P9 starzonych w temperaturze 90°C.

W celu sprawdzenia, czy wyznaczone wartości Akardytu II pozostałego w próbkach starzonego prochu są zgodne z kryteriami dla prochów nitrocelulozowych, które mogą zakwalifikować proch jako trwały, w tabeli 10.4 zestawiono wyniki obliczeń dotyczące maksymalnego ubytku skutecznego stabilizatora (Kryterium 1) oraz minimalnego procentu skutecznego stabilizatora pozostałego po starzeniu (Kryterium 2).

Tabela 10.4. Obliczenia kryteriów procentowych determinujących kwalifikację trwałości prochów starzonych w temperaturze 90°C.

Próbka	Kryterium 1 [≤ 80%]	Kryterium 2 [≥ 0,2%]
P7 (3,4 dni)	55,75	0,177
P9 (15 dni)	79,75	0,081
P9 (30 dni)	83,75	0,065

Kryteria podane w normie [50] dotyczą czasu starzenia w zadanej temperaturze odpowiadającego przechowywaniu prochu przez 10 lat w temperaturze 25°C. Z badanych prochów tylko proch P7 był wygrzewany w odpowiednim czasie. Dla niego kryterium 1 jest spełnione. Nie spełnione jest natomiast kryterium 2, które odnosi się do ilości Akardytu II w próbce prochu po wygrzewaniu. Należy jednak pamiętać, że kryterium to odnosi się do prochów jedno- i dwubazowych, w których początkowy udział stabilizatora wynosi 1-2%, gdy tymczasem w prochach P7 i P9 ten udział to 0,4%. Z tego powodu kryterium 2 nie powinno być brane pod uwagę w przypadku badanych prochów.

Proch P9 znajdował się w temperaturze 90°C znacznie dłużej. Ubytek masy Akardytu II dla 15 dni jest mniejszy od 80% i spełnione jest kryterium 1. Można więc z pewnością stwierdzić, że gdyby proch P9 był starzony w temperaturze 90°C przez okres 3,43 dnia spełniłby on kryterium 1 trwałości.

10.4. Podsumowanie

Zastosowane metody analityczne czyli połączenie metody chromatografii kolumnowej oraz spektrofotometrii UV-VIS, a także wysokosprawnej chromatografii cieczowej umożliwiło równoczesne wykrywanie i oznaczenie heksogenu oraz Akardytu II. W próbkach ekstraktów uzyskanych ze starzonych prochów nie stwierdzono obecności typowych produktów rozkładu nitrocelulozy jakie obserwuje się w prochach jedno- i dwubazowych.

Na podstawie analiz NMR próbek ekstraktów rozdzielonych za pomocą chromatografii preparatywnej stwierdzono, że głównymi produktami przemian Akardytu II są jego nitropochodne (2-nitro i 4-nitro-Akardyt II) oraz prawdopodobnie N-nitrozopochodna.

Ze względu na niewielką ilość nitrocelulozy w kompozycjach prochów kompozytowych oraz jej znaczne zdyspergowanie w matrycy nie obserwuje się klasycznego autokatalicznego przyspieszania procesu degradacji.

Proch P9 spełnia kryterium trwałości oparte na ocenie utraty masy próbki w trakcie wygrzewania przez 18 dni. Tym samym może on być przechowywany przez 50 lat. Ponieważ ilość heksogenu w prochach P7 i P9 jest zbliżona, należy oczekiwać, że również drugi z badanych prochów będzie trwały przez 50 lat. Prochy P7 i P9 spełniają również kryterium 1 trwałości opracowane dla prochów nitrocelulozowych. Niespełnienie kryterium 2 spowodowane jest małą zawartością początkową stabilizatora w badanych prochach.

11.Badanie wpływu temperatury początkowej na parametry spalania prochów

Programy termochemiczne do obliczania parametrów spalania prochów nie przewidują wprowadzenia w sposób bezpośredni danych dotyczących temperatury początkowej prochu. Zakłada się, że proch przed spaleniem znajduje się w temperaturze 298,15 K. Aby oszacować wpływ temperatury początkowej prochu na parametry balistyczne założono, że ciepło dostarczone do podgrzania prochu lub odebrane podczas jego chłodzenia zwiększa lub zmniejsza energię lub entalpię tworzenia składników prochu. Jak zdefiniowano w Rozdziale 3 pracy, izochoryczne ciepło spalania albo zmiana energii wewnętrznej reakcji obliczana jest na podstawie prawa Hessa jako różnica między sumą energii tworzenia produktów spalania $(\Delta U^0_{(298,15)})_i$ i energii tworzenia substratów (składników materiału miotającego) ΔE_s^0 :

$$Q_{\nu} = -\Delta U_{r}^{0} = -\left[\sum_{i} n_{i} \left(\Delta U_{(298,15)}^{0}\right)_{i} - \Delta U_{s}^{0}\right]$$
(11.1)

W programie CHEETAH wprowadza się entalpię tworzenia składników zamiast energii tworzenia. Wówczas izochoryczne ciepło spalania oblicza się ze wzoru:

$$Q_{\nu} = -\Delta H_r^0 + n_g R \ 298,15 = -\left[\left(\sum_i n_i \left(\Delta H_{(298,15)}^0 \right)_i - \Delta H_s^0 - n_g R \ 298,15 \right]$$
(11.2)

gdzie ΔH_s^0 jest entalpią tworzenia substratów (składników prochu) przy stałym ciśnieniu p = 1 atm. Zwiększenie entalpii składników spowoduje wzrost ciepła spalania zaś zmniejszenie spadek tego ciepła. Tak więc sztuczne zwiększenie lub zmniejszenie entalpii tworzenia składników poprzez uwzględnienie w niej ciepła ogrzewania lub chłodzenia prochu wpłynie na wielkość ciepła spalania i pozostałe parametry balistyczne: temperaturę, skład produktów spalania, siłę prochu i kowolumen.

Zmiana entalpi danego składnika w warunkach izochorycznych określa związek:

$$dH_i = c_{p,i} \,\Delta T \tag{11.3}$$

Przy założeniu stałości ciepła właściwego c_{pi} w badanych zakresach temperatur początkowych, zmiana entalpii danego składnika będzie równa iloczynowi ciepła właściwego i różnicy temperatur końcowej i początkowej.

Obliczenia wykonano dla prochów JA-2, P7 i P8. Dla tych prochów wykonano pomiary w bombie manometrycznej umieszczając w niej próbki prochów zmrożone do temperatury -40°C lub podgrzane do temperatury 50°C. Badania wykonano również dla próbek w temperaturze pokojowej (ok. 20-25°C). Dla głównych składników badanych prochów (powyżej 2%) obliczono ciepło konieczne do ich podgrzania lub schłodzenia i uwzględniono obliczone ciepło w entalpii tworzenia składników (tabela 11.1). Ciepło właściwe zaczerpnięto z literatury [107-109].

Składnik	Entalpia tworzenia [cal/mol]	Ciepło właściwe [J/g·K]	Zmiana entalpii tworzenia [cal/mol]]	Entalpia tworzenia [cal/mol]	Zmiana entalpii tworzenia [cal/mol]]	Entalpia tworzenia [cal/mol]	
	25°C		-40)°C	50°C		
Acetylomaślan celulozy (CAB)	-3 207 700	1,6	-74 256	-3 281 956	37 128	-3 170 572	
Triacetin (TA)	Triacetin (TA) -318 070		-5 630	-323 700	2 815	-315 255	
Heksogen (RDX) 14 710		1,126	-3 586	11 124	1 793	16 503	
Nitroceluloza 12,6% -169 171		1,12	-4 380	-173 550	2 190	-166 980	
Nitroceluloza 13,2% -164 300		1,12	-4 524	-168 824	2 262	-162 038	
Diazotan glikolu dietylowego -99 400 1,24 (DNDG)		1,24	-3 487	-102 887	1 744	-97 656	
Nitrogliceryna (NG)	-88 600	1,49	-4 852	-93 452	2 426	-86 174	

Tabela 11.1. Dane do obliczeń termochemicznych prochów w temperaturze -40°C i +50°C.

Wykorzystując program CHEETAH wyznaczono parametry balistyczne badanych prochów dla gęstości ładowania prochu $\rho = 0,1$ lub 0,2 g/cm³. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 11.2. W tabeli podano również wartości eksperymentalne zmierzonego maksymalnego ciśnienia oraz wyznaczone na podstawie danych doświadczalnych wartości siły wybuchu i kowolumenu. W przypadku danych teoretycznych zwiększenie temperatury próbki prochu powoduje we wszystkich przypadkach nieduży, ale widoczny wzrost wartości ciśnienia i temperatury spalania, siły prochu czy energii balistycznej. W danych eksperymentalnych nie ma takiej regularności, czego przyczyną może być rozrzut wyników pomiaru ciśnienia oraz trudność w utrzymaniu temperatury przed wykonaniem testu.

Symbol prochu	Temp. prochu [ºC]	Gęstość ładowania [g/cm³]	Ciśnienie spalania p _v [MPa]	Ciśnienie spalania eksperym. p v [MPa]	Siła prochu f [J/g]	Siła prochu eksperym. f [J/g]	Kowol. α	Kowol. eksperym. α	Temp. spalania T v [K]	Energia balistyczna E ₅ [J/g]	cplcv	Produkty. gazowe <i>n</i> g [mol/kg]
JA-2	-40	0,1	127,0	129,2	1141	1165	1,018	0,985	3419	5149	1,222	40,11
		0,2	285,5	290,1	1147		0,983		3445	5121	1,224	40,03
	20	0,1	128,5	127,1	1154	1136	1,019	1,060	3457	5216	1,221	40,14
	20	0,2	289,1	288,3	1161		0,983		3486	5193	1,224	40,04
	50	0,1	129,3	128,4	1161	1147	1,019	1,069	3476	5249	1,221	40,15
	50	0,2	290,8	291,8	1168		0,983		3506	5229	1,223	40,05
P7	-40	0,1	130,2	129,6	1150	- 1154	1,166	1,094	3025	4551	1,253	4551
		0,2	295,8	295,5	1150		1,112		3031	4514	1,255	4514
	20	0,1	132,2	130,3	1167	1159	1,166	1,108	3069	4630	1,252	45,74
	20	0,2	300,3	297,7	1167		1,112		3076	4595	1,254	45,65
	50	0,1	133,1	131,3	1176	1159	1,166	1,170	3092	4669	1,252	45,75
		0,2	302,5	302,7	1176		1,112		3098	4635	1,254	45,65
P8	40	0,1	127,0	124,0	1121	- 1089	1,173	1,221	2926	4369	1,256	46,06
	-40	0,2	288,5	288,1	1120		1,119		2931	4332	1,259	45,96
	20	0,1	128,9	126,2	1138	1123	1,173	4 405	2971	4447	1,256	46,06
	20	0,2	293,0	288,2	1137		1,118	1,105	2976	4411	1,258	45,96
	50	0,1	129,9	126,6	1147	1116	1,173	1,185	2993	4486	1,256	46,07
	50	0,2	295,2	292,5	1146		1,118		2998	4451	1,257	45,97

Tabela 11.2. Wyniki obliczeń parametrów balistycznych prochów i porównanie z danymi eksperymentalnymi.

Wpływ temperatury prochu na obliczone główne parametry balistyczne badanych prochów jest nieduży. W tabeli 11.3 przedstawiono względne różnice dla wybranych parametrów balistycznych obliczonych dla temperatur +50°C i -40°C. Różnice względne parametrów są nieco wyższe dla prochów złożonych P7 i P8 niż dla prochu JA-2.

Symbol prochu	Gęstość ładowania [g/cm³]	δ _{ρν} [%]	δ _f [%]	δ _α [%]	δ _{εь} [%]	
JA-2	0,1	1,8	1,7	<0,1	1,9	
	0,2	1,9	1,8	<0,1	2,1	
P7	0,1	2,2	2,3	<0,1	2,6	
	0,2	2,3	2,3	<0,1	2,7	
P8	0,1	2,3	2,3	<0,1	2,7	
	0,2	2,3	2,3	<0,1	2,7	

Tabela 11.3. Względne różnice parametrów balistycznych obliczonych dla temperatury początkowej prochów +50°C i -40°C.

Różnice obliczonych parametrów nie są duże, jeśli się weźmie pod uwagę, że różnica temperatur początkowych próbek prochów wynosi aż 90°C. Nowe prochy złożone z parametrami termochemicznymi i balistycznymi określonymi w warunkach normalnych mogą więc być zatem stosowane w amunicji poddawanej dużym wahaniom temperatury otoczenia.

12. Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy było wytworzenie nowych materiałów miotających o obniżonej wrażliwości, których skład opierał się na klasycznych materiałów wybuchowych kruszących i zbadaniu ich właściwości termochemicznych i balistycznych.

Przeprowadzono przegląd literatury dotyczący prochów i paliw rakietowych o obniżonej wrażliwości. Dokonano podziału stosowanych składników ze względu na funkcję, jakie dane składniki pełnią w gotowym prochu wraz z opisem ich podstawowych właściwości fizykochemicznych. Opisano także dwubazowy proch JA-2, który był stosowany jako proch odniesienia podczas badań wykonanych dla nowych prochów. Omówiono metody wytwarzania prochów o obniżonej wrażliwości oraz metody ich zapłonu. Dokładnie opisano metody badań właściwości miotających materiałów wybuchowych z uwzględnieniem ich trwałości oraz wrażliwości na bodźce cieplne oraz wybuchowe. Ponadto opisano parametry termochemiczne miotających materiałów wybuchowych wraz Z opisem kodów termochemicznvch służących do obliczania tych parametrów. Przedstawiono termodynamiczny modelu spalania materiałów miotających uzupełniony o wyznaczanie składu równowagowego mieszaniny reagentów oraz procedure obliczania parametrów termochemicznych i balistycznych materiałów miotających.

Przeprowadzono optymalizację składu prochów o obniżonej wrażliwości, której celem było uzyskanie maksymalnych wartości wybranych parametrów termochemicznych i balistycznych. Optymalizację dokonywano poprzez badanie wpływu rodzaju składnika wybuchowego oraz jego zawartości na te parametry. Zbadano również wpływ zawartości nitrocelulozy oraz lepiszcza. Do obliczeń wykorzystano kod termochemiczny CHEETAH.

Kolejnym etapem pracy było wytypowanie składów prochów oraz wykonanie ciast prochowych. Wyniki przeprowadzonej optymalizacji składu prochów o obniżonej wrażliwości zostały wykorzystane do doboru początkowego składu prochów. Wytworzenie prochu polegało na wymieszaniu stałych składników, umieszczeniu ich w mieszalniku, dodawaniu mieszaniny rozpuszczalników procesowych wraz z zawartym w niej plastyfikatorem oraz stabilizatorem i wymieszaniu całości przez określony czas. Następnie całość tłoczono przy użyciu prasy hydraulicznej oraz cięto na ziarna prochowe, które poddawano suszeniu w suszarce. Tak otrzymane ziarna prochowe wykazywały się dużą twardością i jednocześnie elastycznością. Skład kolejnych prochów oraz ich kształt końcowy określano przede wszystkim na podstawie właściwości reologicznych wcześniej wytworzonych ziaren prochowych oraz ich parametrów termochemicznych i balistycznych.

Przeprowadzono teoretyczne i eksperymentalne badania ciepła spalania wybranych prochów bazujących na heksogenie wykorzystując kod termochemiczny i metodę kalorymetryczną. Różnice między wynikami otrzymanymi metodą eksperymentalną nie przekraczały 1,5%, natomiast różnice między zmierzonymi parametrami i uzyskanymi metodą

151

obliczeniową nie przekraczały 3%. Zaproponowano i zweryfikowano metodę obliczania ciepła spalania uwzględniającą warunki panujące w naczyniu kalorymetrycznym.

Przeprowadzono badania w komorze manometrycznej w celu uzyskania podstawowych charakterystyk energetyczno – balistycznych prochów. Na podstawie wyników spalań wyznaczono wartości siły prochu, kowolumenu oraz wyznaczono dynamiczną żywość prochu. Dodatkowo dokonano porównania wyników pomiarów oraz obliczonych na ich podstawie parametrów z wynikami i parametrami teoretycznymi. Zaobserwowano dobrą zgodność między parametrami eksperymentalnymi i obliczonymi. Oznacza to, że model termochemiczny zastosowany w kodzie CHEETAH można z powodzeniem wykorzystać do optymalizacji składu prochów z punktu widzenia pożądanych parametrów balistycznych.

Gotowe próbki prochów wraz z próbkami odniesienia jakimi był dwubazowy proch JA-2 oraz krystaliczny RDX poddano badaniom wrażliwości na bodźce mechaniczne: tarcie i uderzenie. Wykazano, że wrażliwość na uderzenie dla prochów zawiera się w granicach od 9 do 16 J i jest ona zależna od ilości nitrocelulozy i zastosowanego lepiszcza. Wrażliwość na tarcie jest zadowalająca, a najmniejsza wartość wrażliwości wynosi 330 N. Są to wartości znacznie wyższe od wrażliwości krystalicznego RDX oraz od prochu JA-2.

Badania analizy termicznej wykonane metodą DTA wskazują, że prochy P2, P8 oraz JA-2 zachowują się stabilnie do temperatury około 160°C. Prochy zawierające w swoim składzie RDX posiadają znacznie mniej nachyloną krzywą rozkładu niż proch dwubazowy. Oznacza to, że prochy P2 i P8 nie ulegają gwałtownej reakcji rozkładu, lecz proces ten jest złożony. Wyniki badań otrzymanych metodą TG wskazują, że wyraźny ubytek masy dla prochu JA-2 następuje przy temperaturze około 180°C. Przy tej temperaturze widoczne jest bardzo duże nachylenie wykresu spowodowane gwałtowną gazyfikacją próbki. Dla prochu P8 pierwszy ubytek masy obserwuje się w temperaturze około 190°C, a nachylenie wykresu wskazuje, że ubytek masy nie jest gwałtowny lecz rozciągnięty jest w czasie.

Jeden z finalnych prochów P8 poddano testom na przestrzelenie pociskiem i strumieniem kumulacyjnym, badaniu wrażliwości na szybkie ogrzewanie (Fast Cook-off Test) oraz testowi przejścia palenia w detonację (zapłon wewnętrzny). Test przejścia palenia w detonację polegał na pobudzeniu badanego prochu zamkniętego w stalowej rurze za pomocą podsypki z prochu czarnego. Badane prochy (proch z heksogenem i proch JA-2) dały identyczny wynik – proch spalał się a rura ulegała rozerwaniu. W testach na przestrzelenie pociskiem i strumieniem kumulacyjnym prochy zamknięte w stalowych rurach poddano badaniom w dwóch konfiguracjach. Pocisk lub strumień kumulacyjny uderzał w kierunku prostopadłym i równoległym do osi rury. Odpowiedź badanych prochów zależała od kierunku uderzenia. Porównując wyniki testów przestrzelenia strumieniem kumulacyjnym oraz pociskiem jednoznacznie można stwierdzić, że wrażliwość prochu zawierającego RDX jest nieco większa niż wrażliwość prochu JA-2. W teście szybkiego ogrzewania proch zamknięty w stalowej rurze

152

poddany była działaniu płomienia z palącej się benzyny. Odpowiedzią badanych prochów w tym teście była deflagracja. Z porównania czasu reakcji wynika, że bardziej wrażliwym (szybciej reagującym) prochem jest proch nitroglicerynowy.

Kolejnym etapem były badania trwałości. Przeprowadzono wstępne oraz zasadnicze starzenia próbek prochów, które miały na celu ilościowe określenie stabilizatora pozostałego w prochach po jego ogrzewaniu. W przypadku badań wstępnych zastosowano metodę chromatografii cienkowarstwowej, natomiast w badaniach zasadniczych metodę analityczną, która była połączeniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz spektrofotometrii UV-Vis. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzano krzywą wzorcową, dzięki której określono procent ubytku stabilizatora w próbkach. Wszystkie badane prochy kwalifikują się jako trwałe.

Dla wybranych prochów wykonano pomiary w bombie kalorymetrycznej umieszczając w niej próbki prochów ochłodzone do temperatury -40°C lub podgrzane do temperatury 50°C. Badania wykonano również dla próbek w temperaturze pokojowej (ok. 20°C). Wyniki badania wskazują, że wpływ temperatury prochu na obliczone główne parametry balistyczne badanych prochów jest nieduży, co świadczy o możliwości stosowania ich w amunicji poddawanej dużym wahaniom temperatury otoczenia.

Wyniki uzyskane w pracy pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Wyniki obliczeń termochemicznych wskazują, że parametry termochemiczne i balistyczne prochów, których podstawowym składnikiem jest silny materiał wybuchowy są zbliżone do parametrów prochów jedno- i dwubazowych. Wpływ udziału lepiszcza na charakterystyki prochu nie jest duży. O jego zawartości decydują więc właściwości reologiczne ziaren prochowych.
- Opracowana metoda otrzymywania ciasta prochowego oraz ziaren prochowych o określonej geometrii pozwoliła na wytwarzanie trwałych i jednorodnych prochów bazujących na RDX. Wszystkie ziarna prochowe charakteryzują się znaczną elastycznością oraz odpowiednią odpornością mechaniczną.
- 3. Wyniki badań w bombie kalorymetrycznej oraz obliczeń wskazują, że ciepło spalania prochów zawierających RDX jest nieco mniejsze od ciepła spalania prochu nitroglicerynowego JA-2. Najlepszą zgodność między kalorymetrycznym ciepłem spalania i ciepłem teoretycznym uzyskano przy założeniu, że skład produktów spalania ulegał zamrożeniu przy temperaturze 1300 K. Dzięki temu różnice między wynikami otrzymanymi metodą eksperymentalną i metodą obliczeniową nie przekraczały 3%.
- 4. W wyniku badań w komorze manometrycznej wyznaczono podstawowe parametry balistyczne prochów: ciśnienie maksymalne, siłę prochu oraz kowolumen gazowych produktów spalania. Parametry te obliczono również za pomocą kodu termochemicznego CHEETAH. Stwierdzono dobrą zgodność parametrów

eksperymentalnych i teoretycznych. Ponadto zaobserwowano, że niektóre z badanych prochów mają parametry balistyczne zbliżone do parametrów prochu JA-2. Z tego powodu, mogą one być rozpatrywane jako potencjalne materiały miotające w amunicji artyleryjskiej.

- 5. Z przeprowadzonych badań wrażliwości na uderzenie i tarcie wynika, że prochy zawierające RDX są mniej wrażliwe niż proch JA-2 oraz krystaliczny i flegmatyzowany RDX. Wrażliwość na uderzenie dla badanych prochów zawiera się w granicach od 9 do 16 J. Najmniejsza wartość wrażliwości na tarcie wynosi 330 N.
- 6. Wyniki bań DTA i TG wskazują, że prochy z RDX rozkładają się w wyższej temperaturze niż proch dwubazowy JA-2, a ich rozkład jest mniej gwałtowny.
- 7. W przypadku badań wrażliwości na bodźce cieplne bardziej wrażliwy na ogrzewanie płomieniem jest proch JA-2, natomiast podczas badania przejścia palenia w detonację w stalowej rurze obydwa prochy dały identyczną odpowiedź (deflagracja). Dzięki temu można stwierdzić, że proch zawierający RDX można uznać jako proch o obniżonej wrażliwości na bodźce cieplne.
- 8. Po przeprowadzeniu badań przestrzelenia strumieniem kumulacyjnym oraz pociskiem można stwierdzić, że wrażliwość prochu zawierającego RDX jest nieco większa niż wrażliwość prochu nitroglicerynowego JA-2. Warunki panujące w układzie zastosowanym w obu testach (rura stalowa) nie odpowiadają jednak warunkom w rzeczywistej amunicji (łuska mosiężna o znacznie mniejszej grubości). Stąd wyniki badania wrażliwości na uderzenie strumienia kumulacyjnego oraz pocisku nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, czy nowe prochy spełnią wymagania stawiane amunicji małowrażliwej w tych testach.
- 9. Metoda analityczna zastosowana do badania trwałości prochów czyli połączenie wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz spektrofotometrii UV-Vis pozwala na równoczesne wykrywanie i oznaczenie heksogenu i Akardytu II. Badany proch z RDX nawet w wyniku przedłużonego ogrzewania, które odpowiada przechowywaniu prochów przez co najmniej 50 lat w temperaturze otoczenia (25°C), wykazują trwałość chemiczną.
- 10. Temperatura badanych ziaren prochowych ma mały wpływ na główne parametry balistyczne uzyskane metodą obliczeniową. Nowe prochy złożone z parametrami balistycznymi i termochemicznymi określonymi w warunkach normalnych mogą być z powodzeniem stosowane w amunicji poddawanej dużym zmianom temperatury zewnętrznej.

Cele pracy zostały osiągnięte. Dokonano optymalizacji składu prochów bazujących na heksogenie w taki sposób, aby otrzymane ziarna prochowe były jednorodne i trwałe, a parametry termochemiczne i balistyczne były porównywalne z klasycznymi prochami dwubazowymi. Analizując wyniki badania wrażliwości, trwałości oraz wyznaczone charakterystyki balistyczne można stwierdzić, ze finalne prochy P8 i P9 spełniają w zasadzie wymagania stawiane materiałom miotającym do amunicji małowrażliwej. Potwierdzono więc tezę pracy mówiącą, że możliwe jest otrzymanie prochów do amunicji typu LOVA bazujących na nitroaminach o parametrach termochemicznych i balistycznych zbliżonych do parametrów prochów opartych na nitrocelulozie ale o mniejszej wrażliwości na bodźce cieplne i mechaniczne oraz wydłużonej trwałości. Ostateczna weryfikacja możliwości zastosowania nowych prochów w amunicji małowrażliwej wymaga jednak przeprowadzenia odpowiednich testów dla całych nabojów artyleryjskich.

13. Literatura

- M. S. Kirshenbaum, L. Avrami, B. Strauss, *Sensitivity Characterization of Low Vulnerability* (LOVA) Propellants, US Army Armament Research and Development Command, Dover, New Jersey, 1983, 1.
- [2] B. Vogelsanger, H. Andres, U. Schadeli, A. Huber, A. Skriver, K. Ryf, Tomorrow's LOVA-Propellants – Polymer-Bonded or Nitrocellulose-Based? Energetic Materials: Structure and Properties, 35th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [3] *Propellant Management Guide*, U.S. Army Defense Ammunition Center Logistics Review and Technical Assistance Office Savanna, Illinois 61074-9639, June 1998.
- [4] A. W. Horst, P. J. Baker, B. M. Rice, P. J. Kaste, J. W. Colburn, J. J. Hare, *Insensitive High Energy Propellants for Advanced Gun Concepts*, Technical Report ARL-TR-2584, October 2001, 5.
- [5] A. W. Horst, P. J. Baker, B. M. Rice, P. J. Kaste, J. W. Colburn, J. J. Hare, *Insensitive High Energy Propellants for Advanced Gun Concepts*, 19th International Symposium on Ballistics, May 2001, 1, 17-24.
- [6] N. Kubota, Propellants and Explosives, Japan, 2007, 100, 107, 168.
- [7] R. Sanghavani i in., *HMX based enhanced energy LOVA gun propellant*, Journal of Hazardous Materials, 2007, 532-534.
- [8] M. Penny, A. Wilton, *Development of insensitive munitions thermoplastic elastomer propellants for large caliber gun systems*, BEA systems leaflet, 2006.
- [9] A. Pillai i in., *Ballistic evaluation of LOVA propellant in high caliber gun*, Defence Science Journal, 2001, 147.
- [10] A. Pillai i in., Cellulose acetate binder-based LOVA gun propellant for tank guns, Defence Science Journal, 1999, 141.
- [11] R. Lieb, J. Heimeri, *Characteristics of JAX gun propellant*, ARL, Report ARL-TR-465, 1994.
- [12] Ch. Van Driel i in., Improved in properties of an RDX/TPE based LOVA propellant for artillery applications, TNO leaflet, 2012.
- [13] A. Wildegger-Gaissmaier, Firing trial 5"/54 LOVA technology demonstrator charge, AMRL, DSTO report nr TR-0011, 1994.
- [14] T. Manning, Formulation development and characterization of cellulose acetate nitrate based propellants for improved insensitive munitions properties, Defence Technology, 10, 2014, 92.
- [15] B. Vogelsanger, Tomorrow's LOVA-propellants polymer-bonded or nitrocellulosebased?, 35th ICT Conference, Karlsruhe, 2004.

- [16] R. Sanghavi i in., Studies on ignition of TPE based RDX propellants by laser impulse, Journal of Scientific and Industrial Research, 2005, 175.
- [17] A. Le Brize, D. Spitzer, Plasticization of Submicron-Structured LOVA Propellants by a Linear Dinitramine, Cent. Eur. J. Energ. Mater., 2016, 547-556.
- [18] R. Biddle, R. Willer, Thermoplastic elastomer-based low vulnerability ammunition gun propellants, Patent USA 4976794, 1990.
- [19] A. Hordijk, A. Driel, M. Bakker, *Propellants and propellant erosivity, 23th Int. Symposium on ballistics*, Tarragona, Spain, 2007.
- [20] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg, Explosives, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 206.
- [21] J. P. Agrawal, High Energy Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 229-230, 267.
- [22] A. Zenin, HMX and RDX: Combustion Mechanism and Influence on Modern Double-Base Propellant Combustion, Russian Academy of Sciences, Moskwa, Rosja, 1995, 752.
- [23] L. Luca, F. Cozzi, G. Germiniasi, I. Ley, A. Zenin, Combustion Mechanism of an RDXbased Composite Propellant, 1998, 249.
- [24] S. Fischer, K. Thümmler, B. Volkert, K. Hettrich, I. Schmidt, K. Fischer, Properties and Applications of Cellulose Acetate, Macromolecular Symposia, 2008, 89–96.
- [25] P. E. Gongwer, H. Arisawa, T. B. Brill, *Kinetics and products from flash pyrolysis of cellulose acetate butyrate (CAB) at 460–600°C*, Combustion and Flame, 1997, 370–381.
- [26] V. Rodić, Case Bonded System for Composite Solid Propellants, Scientific Technical Review, 2007, 78, 81.
- [27] D. Kumari, R. Balakshe, S. Banerjee, H. Singh, *Energetic Plasticizers for Gun & Rocket Propellants*, Deffence Institute of Advanced Technology, Girinagar, India, 2012, 241-242, 256-257.
- [28] J. P. Agrawal, *Recent trends in high-energy materials*, Elsevier Science Ltd, UK, 1998, 18, 20.
- [29] A. Provatas, Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulations A Review of Recent Advances, Defence Science & Technology Organisation, Melbourne, Australia, 2000, 5-6, 11, 14, 18-19.
- [30] U. R. Nair, S. N. Asthana, A. Subhananda Rao, B. R. Gandhe, Advances in High Energy Materials, Defence Science Journal, 2010, 141-143.
- [31] C. Zhang, J. Li, Y. Luo, S. Yan, Synthesis and Thermal Decomposition of 3,3'-Bisazidomethyl oxetane-3-azidomethyl-3'-methyl Oxetane Random Copolymer, Beijing Institute of Technology, Bejing, China, 2015, 1-2.
- [32] M. E. Colclough, N. C. Paul, Nitrated Hydroksy-Terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties, Defence Research Agency, United Kingdom, 1996, 97.

- [33] G. A. Yilmaz, D. Sen, Z. T. Kaya, T. Tincer, Effect of Inert Plasticizers on Mechanical, Thermal and Sensitivity Properties of Polyurethane-Based Plastic Bonded Explosives, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2014, 1.
- [34] R. L. Simmons, NENAs New Energetic Plasticizers, NIMIC-S-275-94, NATO, Brussels, Belgium, 1994.
- [35] C. F. Petre, F. Paquet, C. Nicole, S. Brochu, Optimization of the Mechanical and Combustion Properties of a New Green and Insensitive Gun Propellant Using Design of Experiments, International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2011, 437–453.
- [36] L. G. Brown, High energy gun propellants, US 6241833 B1, June, 2001.
- [37] R. S. Damse, A. Singh, High Energy Propellants for Advanced Gun Ammunition Based on RDX, GAP and TAGN Compositions, High Energy Materials Research Laboratory, Sutarwadi, India, 2007, 52, 55.
- [38] A. G. S. Pillai, R. R. Sanghavi, C. R. Dayanandan, M. M. Joshi, S. P. Velapure, A. Singh, Studies on RDX Particle Size in LOVA Gun Propellant Formulations, High Energy Materials Research Laboratory, Sutarwadi, India, 2006, 226-227.
- [39] R. R. Sanghavi, V. H. Khire, T. K. Chakraborthy, A. Singh, Studies on RDX Influence on Performance Increase of Triple Base Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, 318-320.
- [40] W. H. Hsieh, Combustion Behavior and Thermochemical Properties of RDX-Based Solid Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 128-129, 131.
- [41] R. R. Sanghavi, P. J. Kamale, M. A. R. Skaikh, S. D. Shelar, K. Sunil Kumar, A. Singh, *HMX based enhanced energy LOVA gun propellant*, High Energy Materials Research Laboratory, Sutarwadi, India, 2006, 532, 534.
- [42] C. F. Petre, The Drop Weight Test: a quick method to evaluate the mechanical properties of gun propellants, Application to the RIGHTTRAC Project, Technical Report No. TR-2011-368, DRDC Valcartier, Canada, 2012.
- [43] A. G. S. Pillai, R. R. Sanghavi, M. S. V. H. Khire, P. D. Bombe, J. S. Karir, *Process technology development for LOVA gun propellant*, Indian Journal of Chemical Technology, 2000, 100-104.
- [44] C. Leach, D. Debenham, J. Kelly, K. Gillespie, Factors affecting vulnerability of composite LOVA gun propellants, International Symposium on Energetic Materials Technology Proceedings, The American Defense Preparedness Association, 1995, 132–138.
- [45] T. Urbański, *Chemia i Technologia Materiałów Wybuchowych*, tom. III, MON, Warszawa, 1955.

- [46] Z. Pankowski, *Układy zapłonowe artyleryjskiej amunicji czołgowej*, Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, 48-49, 51.
- [47] D. Åberg, P. Hermansson, A. Sättler, D. Rakus, *Plasma Ignition Response for LOVA Gun Propellant at Low Loading Densities*, IEEE Trans. Plasma Sci., 2015, 1316-1320.
- [48] S. R. Ahmad, M. Cartwright, Laser Ignition od Energetic Materials, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2015, 262.
- [49] M. Miszczak, J. Borkowski, H. Terenowski, Analiza metod badania fizykochemicznych właściwości stałych paliw rakietowych na podstawie polskich standardów, Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, 2009, 134, 138-139.
- [50] *Explosives, nitrocellulose-based propellants, stability test procedures and requirements using stabilizer depletion*, NATO, AOP-48, Edition 2, October 2008.
- [51] STANAG 4260, Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedures and requirements using stabilizer depletion implementation of AOP-48, April 2007.
- [52] A. Maranda, Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich, Górnictwo i Geoinżynieria, Zeszyt 3/1, 2004, 356-357.
- [53] W. Goryca, J. Knychała, System badań bezpieczeństwa prochów i stałych homogenicznych paliw rakietowych podczas długoletniego przechowywania środków bojowych w stanach gotowości technicznej i bojowej, Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, 2010, 31.
- [54] Z. Wang, H. Qiang, G. Wang, B. Geng, *Strength criterion of composite solid propellants under dynamic loading*, 2018, 2-4.
- [55] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. A. Trzciński, Wojskowe materiały wybuchowe. Seria Metalurgia, Częstochowa, 2000.
- [56] A. Maranda, J. Nowaczewski, J. Statuch, M. Syczewski, B. Zygmunt, *Chemia stosowana. Materiały wybuchowe — teoria, technologia, zastosowanie*, WAT, Warszawa, 1985.
- [57] STANAG 4439, Policy for Introduction and Assessment of Insensitive Munitions, Edition, March, 2010.
- [58] STANAG 4240, Liquid Fuel/External Fire, Munition Test Procedures, Edition 2, April 2003.
- [59] STANAG 4382, Slow Heating, Munitions Test Procedures, Edition 2 April 2003.
- [60] STANAG 4241, Bullet Impact, Munition Test Procedures, Edition 2, April 2003.
- [61] STANAG 4496, Fragment Impact, Munitions Test Procedure, Edition 1, January 2004.
- [62] STANAG 4396, Sympathetic Reaction, Munition Test Procedures, Edition 2, December 2001.
- [63] STANAG 4526, Shaped Charge Jet, Munitions Test Procedure, Edition 2, July 2004.
- [64] E. Baker, M. van der Voort, M.Pope, *NATO standards and practice for Munitions Safety and Insensitive Munitions*, Belgium, 2018, 4-5.

- [65] STANAG 4400 Derivation of Thermochemical Values for Interior Ballistic Calculation, NATO, 1988.
- [66] E. Freedman, BLAKE A thermodynamic code based on TIGER, BRL Report ARBRL-TR-02411, 1982.
- [67] STANAG 4415 Definition and determination of ballistic properties of gun propellants, NATO, 1997.
- [68] STANAG 4367 Thermodynamic interior ballistic model with global parameters, NATO, 2000.
- [69] J. P. Bac, Bagheera, a ballistic thermodynamic code, 3rd International Gun Propellant Symposium, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, 1984.
- [70] S. Grys, W. A. Trzciński, *Obliczanie parametrów spalania materiałów miotających*, Archiwum Spalania, 11(1-2), 2011, 3-20.
- [71] L. E. Fried, CHEETAH 1.39 User's Manual, Lawrence Livermore National Laboratory, Manuscript UCRL-MA-117541 Rev. 3, 1996.
- [72] M. Suceska, EXPLO5 v.5.03/2008 User's guide, Zagreb, 2008.
- [73] K. R. Mniszewski, *The use of computerized thermodynamics tools in fire/explosion investigation*, Journal of Fire Protection Engineering, 3(3), 1991.
- [74] W. Ufnalski, *Wprowadzenie do termodynamiki chemicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
- [75] W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *Chemical equilibrium in complex mixtures*, J. Chem. Phys, 28, 1958, 751-755.
- [76] M. Suceska, Calculation of thermodynamic parameters of combustion products of propellants under volume conditions using the virial equation of state. Influence of values of virial coefficients, Journal of Energetic materials, 17, 1999, 253-296.
- [77] H. K. Kallman, Thermodynamic properties of real gases for use in high pressure problems, US Air Force Project RAND, Research Memorandum RX-442, The RAND Corporation, Santa Monica, USA, 1950.
- [78] S. Wiśniewski, *Termodynamika techniczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [79] E. Freedman, *Thermodynamic properties of military gun propellants*, Progress in Astronautics and Aeronautics, Washington, DC, 1988.
- [80] Dane producenta.
- [81] Heats of formation and chemical compositions, Purdue AAE Propulsion Website, 2017.
- [82] A. E. Wildegger-Gaissmaier, Firing trial of 5"/54 LOVA technology demonstrator charge, DSTO-TR-0011, Aeronautical and Maritine Research Laboratory, Melbourne, 1994.
- [83] P. Politizer, J. S. Murray, Some Perspectives on Estimating Detonation Properties of C, H, N, O Compounds, Central European Journal of Energetic Materials, 2011, 8(3), 212.

- [84] N. Kubota, N. Hirata, S. Sakamoto, *Combustion mechanism of TAGN*, Twenty-first Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1986.
- [85] M. Szala, A. Kruzel, L. Szymańczyk, Otrzymywanie i badanie właściwości 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu (DAAF), Materiały Wysokoenegetyczne, 2012, 4, 27-35.
- [86] J. Akhavan, The Chemistry of Explosives, Royal Society of Chemistry, 2011, 44, 57.
- [87] R. D. Anderson, B. M. Rice, *Minimizing life-cycle costs of gun propellant selection through model-based decision making: a case study in environmental screening and performance testing*, Army Research Laboratory, Aberdeen, 2000.
- [88] U. Teipel, Energetic materials. Particles processing and characterization, WILEY-VCH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [89] E. Freedman, *Thermodynamic properties of military gun propellants*, Progress in Astronautics and Aeronautics, Washington, DC, 1988.
- [90] Z. Chyłek, M. Szala, badania własne.
- [91] Derivation of thermochemical values for interior ballistic calculations, STANAG 4400, Military Agency for Standardization, Brussels, 1993.
- [92] G. Leugelle, J. Duterque, J. F. Trubert, Combustion of Solid Propellants, RTO-EN-023, Rhock-Saint-Genese, Belgium, 2004.
- [93] Z. Leciejewski, W. Sobczak, Z. Surma, Balistyka wewnętrzna. Ćwiczenia laboratoryjne, Warszawa, 1997, 21, 25-26.
- [94] W. F. Oberle, Dynamic Vivacity and Its application to Conventional and Electrothermal-Chemical (ETC) Closed Chamber Results, ARL-TR-2631, 2001.
- [95] Materiały wybuchowe do użytku cywilnego oznaczanie wrażliwości na uderzenie, Polska Norma, PN-EN 13631-4, 2011.
- [96] Materiały wybuchowe do użytku cywilnego oznaczanie wrażliwości materiałów wybuchowych na tarcie, Polska Norma, PN-EN 13631-3, 2011.
- [97] Magdalena Szumera, *Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz. 1)*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, R. 17, nr 6, 2012, 28-29, 32-33.
- [98] Instrukcja laboratoryjna do przedmiotu Teoria Materiałów Wybuchowych, *Analiza termiczna. Wyznaczanie temperatur charakterystycznych i badanie kinetyki rozkładu termicznego związków chemicznych*, WAT, 1, 4-5.
- [99] Energetic Materials Testing and Assessment Policy Committee, Tube test internal ignition, Manual of tests, Defence Ordnance Safety Group, 2005.
- [100] Guidance on the assessment and development of insensitive munitions, AOP-39, Edition 3, NATO, 2010.
- [101] Explosives, thermal sensitiveness and explosiveness tests, STANAG 4491, Draft 3, 1998.

- [102] W. A. Trzciński, J. Lasota, Z. Chyłek, M. Szala, J. Paszula, NTO-based melt-cast insensitive compositions, Central European Journal of Energetic materials, 13(3), 2016, 592-611.
- [103] W. A. Trzciński, J. Piergies, A. Steckiewicz, *Badanie reakcji materiałów* wysokoenergetycznych na uderzenie strumienia kumulacyjnego, Biuletyn WAT, 1, 2013.
- [104] Materiały wybuchowe i wyroby zawierające materiały wybuchowe Metoda oznaczania wrażliwości na przestrzelenie pociskiem, Polska Norma PN-V-04027, 2001.
- [105] M. A. Bohn, NC-based energetic materials stability, decomposition, and ageing, Nitrocellulose – Supply, Ageing and Characterization, April 24-25, Aldermanson, England, 2007.
- [106] M. A. Bohn, N. Eisenreich, M. Doerich, H. Pontius, Characterization of ageing of NC based gun propellants by molar mass degradation of nitrocellulose and its modelling by random chain scission models including the description of the complete molar mass distribution functions, 5th International Nitrocellulose Symposium, April 17-18, Spiez, Switzerland, 2012.
- [107] B. M. Dobratz, P. C. Crawford, *LLNL explosives handbook properties of chemical explosives and explosive simulants*, University of California Livermore 1985.
- [108] NIST Chemistry WebBook, SRD 69, https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/
- [109] https://matmatch.com/materials/mbas047-cellulose-acetate-butyrate-cab-

Imię i nazwisko: Marcin HARA

Numer albumu: 50597

Wojskowa Akademia Techniczna - Wydział Nowych Technologii i Chemii

OŚWIADCZENIE

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. 2019 poz. 1231 ze zmianami) oraz konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami)¹, a także odpowiedzialności cywilnoprawnej oświadczam, że przedkładana praca dyplomowa

Tytuł pracy: Wytwarzanie i badanie właściwości materiałów miotających o obniżonej wrażliwości

została napisana przeze mnie samodzielnie i nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem dyplomu uczelni lub tytułów zawodowych. Jednocześnie oświadczam, że ww. praca nie narusza praw autorskich w rozumieniu ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych innych osób oraz dóbr osobistych chronionych prawem cywilnym. Wszystkie informacje umieszczone w pracy, uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych oraz inne informacje, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami.

(data i czytelny podpis)

¹ Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

Art. 312 ustęp 3.

W przypadku podejrzenia popełnienia przez studenta czynu, o którym mowa w art. 287 ust. 2 pkt 1–5, rektor niezwłocznie poleca przeprowadzenie postępowania wyjaśniającego.

Art. 312 ustęp 4.

Jeżeli w wyniku postępowania wyjaśniającego zebrany materiał potwierdza popełnienie czynu, o którym mowa w ust. 5, rektor wstrzymuje postępowanie o nadanie tytułu zawodowego do czasu wydania orzeczenia przez komisję dyscyplinarną oraz składa zawiadomienie o podejrzeniu popełnienia przestępstwa.

Art. 312 ustęp 5.

W przypadku uzasadnionego podejrzenia popełnienia przez studenta przestępstwa, rektor jednocześnie z poleceniem przeprowadzenia postępowania wyjaśniającego może zawiesić studenta w prawach studenta do czasu wydania orzeczenia przez komisję dyscyplinarną.

Wyrażam zgodę na udostępnienie mojej pracy dyplomowej w czytelni Archiwum WAT oraz zamieszczenie jej w Repozytorium pisemnych prac dyplomowych Systemu POL-on.

(data i czytelny podpis)

Ja nr albumu (imię i nazwisko)

student(-ka) studiów stacjonarnych/niestacjonarnych* oświadczam, że praca dyplomowa zawarta na płycie CD/DVD* jest dokładnie taka sama jak wydrukowa i złożona w Dziekanacie WTC.

*niepotrzebne skreślić

(data i czytelny podpis)