

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego
Wydział Nowych Technologii i Chemii



Rozprawa doktorska

mgr inż. Marcin Gerlich

***„Badanie procesu spalania bezgazowych mieszanin
opóźniających stosowanych w zapalnikach
materiałów wybuchowych”***

Promotor: prof. dr hab. inż. Waldemar Trzciński

Promotor pomocniczy: dr inż. Marcin Hara

WARSZAWA 2025

**Pragnę serdecznie podziękować:
prof. dr. hab. inż. Waldemarowi Trzcińskiemu
dr. inż. Marcinowi Hara
za profesjonalne kierownictwo naukowe, otwartość
i obdarzenie mnie ogromnym zaufaniem.**

**Dziękuję Koleżankom i Kolegom z firmy NITROERG S.A.
za wspólne dążenie do realizacji ambitnych celów.**

**Serdecznie dziękuję mojej rodzinie i przyjaciołom, bez
których ta rozprawa nie mogłaby powstać. Wasze
wsparcie dawało mi motywację i siłę do realizacji
celów naukowych i zawodowych.**

Spis treści

Wykaz symboli, oznaczeń i skrótów.....	9
1. Wprowadzenie.....	11
2. Cel wdrożeniowy i zakres pracy	13
3. Wstęp teoretyczny	15
3.1. Klasyfikacja mieszanin pirotechnicznych	15
3.2. Projektowanie mieszanin opóźniających	17
3.2.1. Wymagania stawiane komponentom mieszanin opóźniających	17
3.2.2. Bilans tlenowy.....	20
3.2.3. Efekt cieplny reakcji spalania	21
3.3. Systemy inicjowania.....	23
3.3.1. System elektryczny.....	23
3.3.2. System nielektryczny.....	25
3.3.3. System elektroniczny	27
3.4. Technologia wytwarzania układów opóźniających.....	29
3.4.1. Przygotowanie surowców.....	30
3.4.2. Mieszanie komponentów	31
3.4.3. Granulowanie	32
3.4.4. Przesiewanie	34
3.4.5. Elaboracja układów opóźniających	35
3.5. Przegląd bezgazowych mieszanin opóźniających	37
3.5.1. Układy międzymetaliczne.....	37
3.5.2. Układy metal - tlenek metalu	47
3.5.3. Układy metal - nadtlenuk berylowca	74
3.5.4. Układy metal – sól nieorganiczna	78
3.5.5. Podsumowanie	80
4. Metodologia badań	85
4.1. Przygotowanie komponentów	85
4.2. Charakterystyka ziarnowa komponentów	85

4.3.	Produkcja zapalników zwłoczących	85
4.3.1.	Granulacja na sucho	85
4.3.2.	Granulacja na mokro	86
4.3.3.	Elaboracja opóźniaczy	86
4.3.4.	Elaboracja spłonek	87
4.4.	Badanie procesu spalania.....	87
4.4.1.	Liniowa prędkość spalania.....	87
4.4.2.	Analiza termiczna	87
4.4.3.	Kalorymetria	88
4.4.4.	Entalpia reakcji spalania	88
4.4.5.	Adiabatyczna temperatura spalania	89
4.4.6.	Obliczenia termochemiczne składu i temperatury spalania.....	91
4.4.7.	Pomiar temperatury spalania	91
4.5.	Charakterystyka strukturalna i morfologiczna	92
4.5.1.	Rentgenografia strukturalna.....	92
4.5.2.	SEM/EDS.....	92
4.6.	Badania wrażliwości mieszanin opóźniających na bodźce proste	92
4.6.1.	Badanie wrażliwości na tarcie.....	93
4.6.2.	Badanie wrażliwości na uderzenie	93
4.7.	Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników	93
5.	Badania wybranych mieszanin pirotechnicznych	95
5.1.	Sb/KMnO ₄	95
5.2.	W/CuO.....	114
5.3.	Fe/BaO ₂ , Fe/SrO ₂	135
5.4.	Si/Pb ₃ O ₄ , Si/Bi ₂ O ₃ , Si/Sb ₂ O ₃	143
5.5.	Al/Bi ₂ O ₃ , Al/CuO.....	169
5.6.	Ti/C, Ti/C-3Ni/Al, Ti/CuO	175
5.7.	Podsumowanie badań.....	183

6.	Prace wdrożeniowe	185
6.1.	Granulowanie	186
6.1.1.	Granulowanie z nitrocelulozą (W/CuO, Si/B ₂ O ₃ , Si/Sb ₂ O ₃ , Fe/BaO ₂)	187
6.1.2.	Granulowanie z dekstryną (Si/B ₂ O ₃ , Si/Sb ₂ O ₃)	198
6.1.4.	Granulowanie z PVA (W/CuO, Si/B ₂ O ₃ , Si/Sb ₂ O ₃)	202
6.1.5.	Podsumowanie	209
6.2.	Badania aplikacyjne	211
6.2.1.	25 ms	211
6.2.2.	100 ms	215
6.2.3.	200 ms	217
6.2.4.	250 ms	218
6.3.	Wpływ materiału tulejki na czas zadziałania zapalników	219
6.3.1.	Aluminium	219
6.3.2.	ZnAl	220
6.3.3.	Stal	220
6.3.4.	Podsumowanie	221
6.4.	Wpływ temperatury na czas zadziałania zapalników	221
6.4.1.	25 ms	222
6.4.2.	100 ms	223
6.4.3.	200 ms	224
6.4.4.	250 ms	224
6.5.	Badania starzeniowe	226
7.	Podsumowanie i wnioski	229
	Literatura	231
	Materiały uzupełniające	241
	Wykaz rysunków	258
	Wykaz tabel	267
	Streszczenie	269
	Abstract	270

Wykaz symboli, oznaczeń i skrótów

$\Delta H_{eksp.}$	- entalpia spalania wyznaczona eksperymentalnie [J/g]
ΔH_r°	- standardowa entalpia reakcji [kJ/mol]
$\Delta H_{teor.}$	- entalpia spalania wyznaczone teoretycznie [J/g]
$\Delta H_{tw.}^\circ$	- standardowa entalpia tworzenia [kJ/mol]
ΔH_t	- entalpia topnienia [J/mol]
ΔH_w	- entalpia wrzenia [J/mol]
<i>a.u.</i>	- jednostki arbitralne (z ang. arbitrary units)
c_k	- współczynnik dokładności i precyzji zapalników
c_p	- ciepło właściwe [J/(mol K)]
$D[3,2]$	- średnica Sautera (średnica cząstek po udziale powierzchniowym) [μm]
$D[4,3]$	- średnica De Brouckera (średnica cząstek po udziale objętościowym) [μm]
Dex	- dekstryna (z ang. dextrin)
DGW	- dolna granica wrażliwości [J] lub [N]
D_n	- średnica dla której n% ziaren jest mniejsza (gdzie n jest dowolną liczbą naturalną)
EDS	- spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (z ang. energy dispersive spectroscopy)
GGN	- górna granica niewrażliwości [J] lub [N]
GGW	- górna granica wrażliwości [J] lub [N]
l_{sr}	- szerokość strefy reakcji [mm]
NC	- nitroceluloza
OB	- bilans tlenowy [%]
p.p.	- punkt procentowy
P_{el}	- ciśnienie elaboracji [MPa]
PVA	- alkohol poliwinylowy (z ang. polyvinyl alcohol)
$Q_{eksp.}$	- ciepło spalania wyznaczone eksperymentalnie [J/g]
$Q_{teor.}$	- ciepło spalania wyznaczone teoretycznie [J/g]
SEM	- skaningowy mikroskop elektronowy (z ang. scanning electron microscope)
T_a	- temperatura adiabatyczna [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{eksp.}$	- temperatura wyznaczona eksperymentalnie [$^{\circ}\text{C}$]
t_k	- czas zadziałania zapalnika k-tego stopnia opóźnienia [ms]
$\bar{t}_k$	- średni czas zadziałania zapalników k-tego stopnia opóźnienia [ms]
t_{nom}	- nominalny czas zadziałania zapalnika [ms]
T_t	- temperatura topnienia [$^{\circ}\text{C}$]
T_w	- temperatura wrzenia [$^{\circ}\text{C}$]
λ	- współczynnik przewodzenia ciepła [W/(m K)]
ρ	- Gęstość [g/cm^3]
v	- liniowa prędkość spalania [mm/s]

1. Wprowadzenie

Powszechne wykorzystanie materiałów wybuchowych (MW) przez przemysł wydobywczy jest powodem ciągłego rozwoju środków strzałowych. Wśród nich znajdziemy zapalniki materiałów wybuchowych, które nie tylko zapewniają zainicjowanie ładunków materiałów wybuchowych w otworach strzałowych, ale również umożliwiają zadanie interwałów czasowych pomiędzy detonacją sąsiadujących ze sobą ładunków. To właśnie inicjowanie ładunków materiałów wybuchowych w sposób sekwencyjny umożliwia uzyskanie maksymalnej ilości urobku (w przeliczeniu na masę wykorzystanego materiału wybuchowego) charakteryzującego się optymalnym rozdrobnieniem przy odpowiednim odrzuceniu go od calizny skalnej. Precyzyjne rozłożenie detonacji ładunków w czasie umożliwia również minimalizację drgań gruntu wywołanych wykonaniem pracy przez rozprężające się gazowe produkty detonacji. Sekwencja według której materiały wybuchowe są inicjowane w otworach strzałowych jest określona przez tzw. siatkę strzałową czyli projekt uwzględniający rozmieszczenie ładunków wybuchowych w caliznie skalnej (geometria siatki), kolejność ich odpalenia oraz interwały czasowe pomiędzy momentem ich zainicjowania.

Z uwagi na możliwość powstania w trakcie robót strzałowych licznych odłamków mogących przerwać połączenie pomiędzy konkretnym zapalnikiem a miejscem odpalania (systemy inicjowania opisano szerzej w rozdziale 3.1) konieczne jest jednoczesne zainicjowanie wszystkich zapalników w siatce strzałowej (system elektryczny oraz elektroniczny) lub inicjowanie zapalników rzędami (system nieelektryczny). Nie jest zatem możliwe stosowanie jedynie zapalników natychmiastowych, tj. zapalników, których detonacja następuje w momencie dotarcia sygnału odpalającego do zapalnika. W związku z powyższym powszechnie stosuje się tzw. zapalniki z opóźnieniem czasowych (zapalniki opóźniające, zapalniki zwłoczne), których konstrukcja niewiele odbiega od konstrukcji zapalników natychmiastowych z tą jednak różnicą, iż posiadają one układ opóźniający znajdujący się pomiędzy układem zapalczym (główką zapalczą lub rurką detonującą), a materiałem wybuchowym w zapalniku. Układ opóźniający (ang. *time-delay element*) w zapalnikach elektrycznych oraz nieelektrycznych składa się z metalowej rurki (najczęściej ze stali lub stopu cynku i aluminium – ZnAl) wypełnionej w całości lub jedynie częściowo odpowiednią mieszaniną pirotechniczną zwaną mieszaniną opóźniającą (ang. *time-delay composition*). Musi być ona zdolna do stabilnego, warstwowego spalania (ang. *boundary-layer combustion*), a tym samym do przeniesienia impulsu ogniowego z układu zapalczego do inicjującego materiału wybuchowego znajdującego się wewnątrz zapalnika. W przeszłości stosowało się w tym celu proch czarny, prochy bezdymne lub proste mieszaniny dwuskładnikowe na bazie proszków metali (popularnie krzemu, żelaza czy antymonu) oraz soli kwasów tlenowych (np. azotanów, siarczanów czy manganianów). Zauważono jednak, że średnia

prędkość spalania tychże mieszanin rośnie wraz z długością układów opóźniających. Dzieje się tak dlatego, że w przypadku wielu mieszanin pirotechnicznych proces spalania polega na termicznym rozkładzie utleniacza, czemu towarzyszy wydzielenie gazowego tlenu. Następnie gazowy tlen reaguje na drodze silnie egzotermicznej reakcji z paliwem znajdującym się w mieszaninie. Kinetyka reakcji, których reagentem jest substancja w stanie gazowym, zależy jest od stężenia tej substancji (a więc również ciśnienia panującego w układzie), stąd szybkość reakcji spalania paliwa będzie rosła wraz z pojawianiem się gazowych produktów spalania mieszaniny. Co więcej, nagły spadek ciśnienia panującego w zapalniku (przykładowo za sprawą rozszczelnienia układu zapalczego) powoduje nagły spadek liniowej prędkości spalania lub w skrajnym przypadku wygaszenie frontu spalania.

Perspektywnym jest zatem opracowanie takich mieszanin opóźniających, których komponenty reagować będą między sobą w układzie ciał skondensowanych, tj. na granicy faz ciało stałe – ciało stałe lub ciecz – ciało stałe. W literaturze mieszaniny takie nazywa się **mieszaninami bezgazowymi**. Zastosowanie tego typu mieszanin opóźniających nie tylko ułatwi proces technologiczny produkcji zapalników zwłocznych ale również przyczyni się do zwiększenia dokładności zapalników materiałów wybuchowych. Dla końcowego odbiorcy oznaczać to będzie zwiększenie tak opłacalności prowadzonych robót strzałowych, jak również bezpieczeństwa związanego z wykorzystaniem zapalników MW.

Co roku w Polsce produkowane jest kilka milionów zapalników materiałów wybuchowych. Zdecydowaną większością tych zapalników są zapalniki zwłoczne. Firma NITROERG S.A. jest jedynym w Polsce oraz jednym z największych w Europie producentów tychże zapalników. NITROERG S.A. w swoim portfolio posiada nie tylko materiały wybuchowe takie jak dynamit czy emulsyjne materiały wybuchowe, ale również środki strzałowe w postaci lontu detonującego oraz systemów inicjowania: elektrycznego, nieelektrycznego oraz elektronicznego. Niniejsza rozprawa doktorska porusza kwestie związane z pierwszymi dwoma wymienionymi systemami inicjowania. Do ich produkcji wykorzystuje się bowiem pirotechniczne mieszaniny opóźniające, które stanowią temat niniejszej pracy.

2. Cel wdrożeniowy i zakres pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest kompleksowa analiza i ocena możliwości wykorzystania bezgazowych mieszanin pirotechnicznych w układach opóźniających zapalników materiałów wybuchowych. Praca skupia się na problemie badawczym polegającym na szczegółowym poznaniu i analizie procesu spalania mieszanin bezgazowych, parametrycznym badaniu charakterystyk spaleniowych wybranych mieszanin oraz ocenie wpływu operacji jednostkowych w ciągu technologicznym produkcji zapalników na ich precyzję i dokładność. Celem wdrożeniowym pracy jest zastosowanie wybranych mieszanin bezgazowych do produkcji zapalników zwłocznych w NITROERG S.A.

W ramach pracy doktorskiej dokonano przeglądu i analizy literatury poświęconej mieszaninom bezgazowym i ich zastosowaniu w zapalnikach materiałów wybuchowych. Omówiono także eksperymentalne i teoretyczne metody stosowane w badaniu właściwości fizycznych i charakterystyk spalania mieszanin pirotechnicznych. Biorąc pod uwagę wymagania projektowe stawiane mieszaninom opóźniającym oraz ograniczenia technologiczne układów opóźniających wytypowano perspektywiczne mieszaniny pirotechniczne z punktu widzenia możliwości ich zastosowania w poszczególnych typach zapalników. W części badawczej przeprowadzono liczne eksperymenty mające na celu poznanie zjawisk towarzyszących spalaniu wybranych mieszanin bezgazowych i wszechstronne zbadanie wpływu parametrów mieszanin na ich charakterystyki spaleniowe. Badania obejmowały analizę termiczną, pomiary liniowej prędkości spalania oraz analizę produktów spalania przy użyciu technik rentgenografii strukturalnej i mikroskopii skaningowej (SEM/EDX). Ponadto, przeprowadzono kalorymetryczne pomiary ciepła spalania oraz badania wrażliwości mieszanin na tarcie i uderzenie. Wyniki badań wykorzystano do optymalizacji procesu produkcji układów opóźniających z zastosowaniem wybranych mieszanin bezgazowych.

Kluczowym elementem pracy jest ocena wpływu parametrów technologicznych na dokładność czasu zadziałania zapalników. Zastosowanie bezgazowych mieszanin pirotechnicznych, które reagują w układzie ciał skondensowanych, ma potencjał znacząco poprawić dokładność zapalników. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie stabilnych i przewidywalnych czasów opóźnienia, co ma bezpośrednie przełożenie na bezpieczeństwo i efektywność robót strzałowych.

Ważnym aspektem pracy jest również ocena ekonomiczna i technologiczna procesu produkcji zapalników z bezgazowymi mieszaninami pirotechnicznymi. Przeprowadzone analizy wykazały, że zastosowanie tych mieszanin może prowadzić do uproszczenia procesu

produkcyjnego, zmniejszenia kosztów oraz zwiększenia powtarzalności parametrów gotowych wyrobów.

Badania zostały przeprowadzone we współpracy z firmą NITROERG S.A., jednym z największych producentów zapalników w Europie. Wyniki pracy mają bezpośrednie zastosowanie w praktyce przemysłowej, przyczyniając się do podniesienia jakości i bezpieczeństwa produkowanych zapalników. Dzięki temu możliwe jest zwiększenie jakości produkowanych wyrobów, a także minimalizacja ryzyka związanego z użyciem materiałów wybuchowych.

Podsumowując, celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest dostarczenie kompleksowej wiedzy na temat procesów spalania bezgazowych mieszanin pirotechnicznych oraz ich zastosowanie w układach opóźniających zapalników materiałów wybuchowych z naciskiem na poprawę dokładności, bezpieczeństwa i efektywności procesów produkcyjnych.

3. Wstęp teoretyczny

Mieszaninami pirotechnicznymi (masami pirotechnicznymi) nazywamy mieszaniny co najmniej dwóch związków chemicznych, które odpowiednio zainicjowane zdolne są do samopodtrzymującej się, egzotermicznej reakcji utleniania i redukcji. Cechą charakterystyczną wszystkim mieszanin pirotechnicznych jest zatem posiadanie w swoim składzie co najmniej jednego paliwa (reduktora) oraz co najmniej jednego utleniacza. Mieszaniny oparte na układzie paliwo-utleniacz nazywamy dwuskładnikowymi. Powszechnie jednak stosuje się mieszaniny zawierające dodatek trzeciego składnika - lepiszcza, którego zadaniem jest umożliwienie zgranulowania mieszaniny pirotechnicznej. Lepiszczem jest najczęściej związek organiczny, który oblepiając pozostałe komponenty mieszaniny spaja je ze sobą.

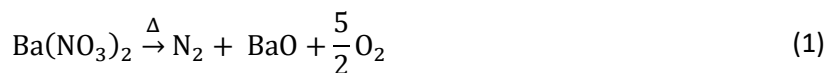
3.1. Klasyfikacja mieszanin pirotechnicznych

Reakcji spalania oprócz wydzielenia energii na sposób ciepła towarzyszy często również wydzielenie znacznej ilości światła, dymu lub dźwięku. Odpowiedni dobór składu mieszaniny pirotechnicznej daje możliwość uzyskania jednego lub kilku powyższych efektów. I tak z uwagi na zastosowanie, mieszaniny wydzielające znaczną ilość energii na sposób ciepła (w przeliczeniu na jednostkę masy) nazywamy mieszaninami zapalającymi. Mieszaniny emitujące dużą ilość energii na sposób światła nazywamy oświetlającymi lub fotobłyskowymi (w zależności od czasu trwania efektu, który bezpośrednio uzależniony jest od prędkości spalania). Mieszaniny w wyniku spalania których wydzielane są cząstki stałe tworzące układ koloidalny nazywane są mieszaninami dymnymi lub smugowymi. Opisane wyżej efekty spalania mieszanin pirotechnicznych (nazywane również efektami specjalnymi) wykorzystywane są powszechnie w technice wojskowej lub scenicznej. Względy aplikacyjne przyczyniły się również do rozróżnienia mieszanin pirotechnicznych ze względu na ilość produktów gazowych generowanych w wyniku spalania jednostkowej masy mieszaniny. Rozróżnia się w związku z tym mieszaniny gazowe (ang. *gassy*), małogazowe (ang. *low-gas*) oraz bezgazowe (ang. *gasless*). W literaturze podaje się, że mieszaniny gazowe generują od 200 do 400 ml produktów gazowych w przeliczeniu na gram spalającej się mieszaniny pirotechnicznej, podczas gdy mieszaniny małogazowe generują od 5 do 10 ml produktów gazowych na gram mieszaniny [1]. Naturalną konsekwencją tego jest przyjęcie kryterium „bezgazowości” mieszaniny na poziomie mniejszym niż 5 ml/g. Podobny postulat wysunęli Charsley i Chen, którzy za bezgazowe mieszaniny uznali te generujące produkty gazowe w ilości poniżej 10 ml/g [2]. Taka definicja jest ujęciem *stricte* użytkowym, niemającym ścisłego związku z samym procesem spalania. Jest ona jednak niezwykle istotna, jako że wykorzystanie mieszaniny pirotechnicznej w zamkniętym korpusie może doprowadzić do jego uszkodzenia za sprawą wzrostu ciśnienia w wyniku spalania

mieszaniny. Znajomość objętości produktów spalania wydaje się z tego punktu widzenia niezwykle istotna. Ze względu na wpływ temperatury gazów na ich ciśnienie przyjęło się określać objętość gazowych produktów spalania w warunkach temperatury 0°C oraz ciśnienia 1013,25 hPa (warunki normalne).

Rozpatrując spalanie mieszanin pirotechnicznych pod kątem drogi reakcji wyróżnić można dwa typy mieszanin. W przypadku niektórych mieszanin ich spalanie jest procesem dwuetapowym, który obejmuje termiczny rozkład utleniacza (z wydzielaniem gazowego tlenu) z następczym utlenieniem ziaren paliwa. W dalszej części niniejszej pracy to właśnie ten typ mieszanin nazywać się będzie mieszaninami gazowymi. Proces spalania mieszanin gazowych można zatem podzielić na następujące etapy:

- Termiczny rozkład utleniacza (w poniższym przykładzie azotanu amonu [3])



- Utlenienie paliwa (w poniższym przykładzie glinu).



Mieszanina Al/Ba(NO₃)₂ oparta na wymienionych wyżej komponentach jest w związku z tym mieszaniną gazową. Potwierdza to analiza termiczna wykonana w pracy [4]. Analiza termogramu wskazuje, że pierwszym widocznym efektem jest proces rozpoczynający się w około 550°C, którym jest termiczny rozkład azotanu(V) baru [5]. Rozkład azotanu(V) baru, podobnie jak wielu innych utleniaczy, jest procesem złożonym, w którym droga reakcji uzależniona jest od wielu czynników. W literaturze podaje się, że rozkładowi azotanu(V) baru katalizowanemu metalem szlachetnym w postaci platyny towarzyszy wydzielanie tlenku azotu(II) według reakcji [6]:



W obecności aktywnego metalu jakim jest glin należy się jednak spodziewać redukcji tlenku azotu(II) do gazowego azotu, z wydzielaniem tlenu. Stąd sumarycznie reakcję spalania Al/Ba(NO₃)₂ można zapisać następująco:



Reakcji utleniania glinu tlenem pochodzącym z termicznego rozkładu azotanu(V) baru odpowiada efekt egzotermiczny obserwowany w temperaturze około 575°C.

W mieszaninach drugiego typu istnieje inna droga reakcji niż opisana powyżej. Dwuetapowy proces spalania uwzględniający udział pośrednika jakim jest gazowy tlen nie występuje w przypadku niektórych mieszanin reagujących ze sobą z wytworzeniem związków międzymetalicznych [7] np.



Reakcją w trakcie której nie dochodzi do termicznego rozkładu utleniacza jest również reakcja termitowa, tj. reakcja pomiędzy proszkiem metalu a tlenkiem metalu. Przykładem reakcji termitowej jest reakcja glinu z tlenkiem żelaza(III) :



Reakcja pomiędzy glinem oraz tlenkiem żelaza(III) jest reakcją w stanie stałym (ang. *solid state reaction*), co potwierdza krzywa DSC otrzymana dla mieszaniny termitowej [8]. Za endotermiczny efekt występujący w temperaturze około 660°C odpowiada przemiana fazowa – topnienie aluminium. Nie jest to zatem termiczny rozkład utleniacza, występujący w trakcie spalania mieszaniny Al/Ba(NO₃)₂.

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są mieszaniny opóźniające drugiego typu, tj. mieszaniny których komponenty reagują w układzie ciał skondensowanych z wydzielaniem stałych lub ciekłych produktów. W treści pracy terminu „bezgazowy” używa się w związku z tym w odniesieniu do mieszanin, w których reakcja pomiędzy komponentami (potocznie nazywana spalaniem) nie generuje związków będących gazami w warunkach normalnych.

3.2. Projektowanie mieszanin opóźniających

Projektowanie mieszanin pirotechnicznych pod kątem uzyskania docelowego efektu specjalnego jest zadaniem wieloetapowym. Odpowiedni dobór składu mieszanin opóźniających wymaga od technologa przede wszystkim znajomości właściwości komponentów tychże mieszanin. Parametry fizykochemiczne komponentów oraz samych mieszanin pirotechnicznych wpływają bezpośrednio na kluczowe elementy szeroko rozumianej technologii. W celu zapewnienia powtarzalności produkcji oraz parametrów gotowego wyrobu niezbędne jest zatem poznanie podstawowych właściwości stosowanych surowców oraz ich mieszanin.

3.2.1. Wymagania stawiane komponentom mieszanin opóźniających

Dobór składników mieszaniny pirotechnicznej podyktowany jest wieloma czynnikami. W pierwszej kolejności należy uwzględnić rodzaj efektu specjalnego jakim ma charakteryzować się mieszanina pirotechniczna. Projektując mieszaninę opóźniającą należy mieć na uwadze jej liniową prędkość spalania i jej zależność od ciśnienia, jako że wartość ta bezpośrednio wpływa na czas zadziałania zapalnika zwłocznego. W związku z powyższym, dążąc do zminimalizowania ilości gazowych produktów spalania, w mieszaninach opóźniających stosuje się powszechnie paliwa nieorganiczne, których produktem utleniania jest związek o wysokiej temperaturze topnienia i wrzenia. W celu otrzymania możliwie największej ilości ciepła jako paliwa stosuje się najczęściej metale lub półmetale o niskiej entalpii utleniania, takie jak glin, magnez, żelazo, antymon, krzem, tytan czy cyrkon. Ze względów ekonomicznych stosuje się często nie czyste

metale, a ich stopy (np. Fe-Ni lub Zr-Ni), które charakteryzują się podobnymi parametrami przy obniżonym koszcie produkcji.

Mając na uwadze kwestie technologiczne dobór paliwa winien być podyktowany jego stabilnością fizykochemiczną (przede wszystkim podatnością na utlenianie oraz higroskopijnością). Nie wyklucza się jakichkolwiek reakcji paliwa z tlenem z powietrza, jako że tworzenie stabilnej powłoki pasywnej stabilizuje komponent w istotny sposób ograniczając dalszą reakcję z tlenem z powietrza. Należy jednak pamiętać, że podczas wykorzystania proszków metali i niemetalu o średnicy kilku mikrometrów, objętość warstwy pasywnej nie jest pomijalna w objętości ziarna paliwa. W literaturze podaje się, że w przypadku metali takich jak glin czy żelazo, grubość warstwy pasywnej wytworzonej spontanicznie (nie na drodze elektrochemicznej) może wynosić odpowiednio 2 oraz 4 nm [3]. Grubość wytworzonej warstwy pasywnej zależy ściśle od aktywności metalu oraz właściwości warstwy tlenkowej. W przypadku proszku krzemu wykazano, że pokrywa on się warstwą SiO₂ o grubości ok 10 nm [9]. Znając charakterystykę ziarnową wykorzystanego paliwa, przy założeniu sferyczności cząstek, istnieje możliwość wyznaczenia, jaką częścią objętości ziarna paliwa jest objętość warstwy pasywnej. Objętościowy udział warstwy tlenkowej (V_o/V_c) wynosi:

$$\frac{V_o}{V_c} = \frac{4}{3} \pi \frac{r^3 - (r-d)^3}{r^3} \cdot 100\% \quad (7)$$

gdzie:

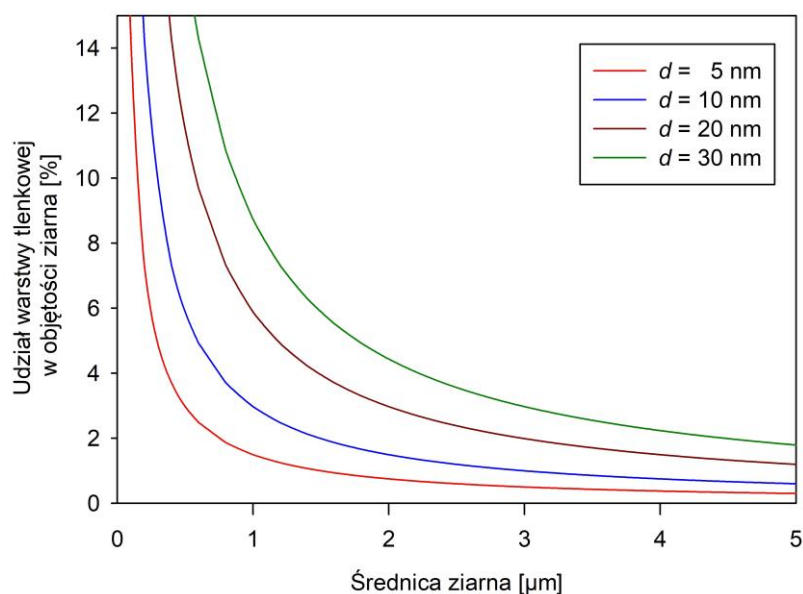
V_o – objętość warstwy tlenkowej [μm^3],

V_c – całkowita objętość ziarna paliwa [μm^3],

r – promień ziarna paliwa [μm],

d – grubość warstwy tlenkowej [μm].

Dla ziarna krzemu o średnicy 5 μm pokrytego warstwą SiO₂ o średnicy 10 nm udział warstwy tlenkowej w objętości ziarna wynosi ok. 0,3%. Wartość ta z pozoru wydaje się niewielka, natomiast z punktu widzenia dokładności zapalników jest ona znacząca – tym bardziej, że nie tylko zmienia ilość paliwa, ale również ogranicza kontakt pomiędzy komponentami mieszaniny. Z powodu zbliżonej gęstości SiO₂ do gęstości krzemu można zatem założyć, że ok. 0,3% masy krzemu zostało pokryte warstwą substancji inertej (SiO₂). Zjawisko to powoduje zmniejszenie wrażliwości na bodźce proste, takie jak tarcie czy uderzenie (co z punktu widzenia technologii produkcji jest pozytywnym aspektem), natomiast równocześnie obniża wrażliwość na bodźce termiczne, co może powodować brak inicjacji mieszaniny pirotechnicznej. Udział objętości warstwy tlenkowej zmienia się wraz ze średnicą cząstek paliwa. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 1 dla różnych grubości warstwy tlenkowej.



Rysunek 1. Zależność udziału warstwy tlenkowej od wielkości ziarna paliwa.

Powyższe rozważania należy skłonić do istotnego stwierdzenia – technologia wytwarzania mieszanin opóźniających nie może bazować na submikronowych ziarnach paliwa. Liniowa prędkość spalania w wielu przypadkach silnie zależy od stosunku pomiędzy ilością paliwa a ilością utleniacza. Pojawienie się substancji inertej kosztem ilości paliwa w istotny sposób wpłynie tak na zdolność mieszaniny do zainicjowania, jak również na jej liniową prędkość spalania. Pod względem opłacalności produkcji zabezpieczenie sproszkowanego paliwa przed działaniem tlenu oraz wilgoci z powietrza jest dużym wyzwaniem. Zaleca się zatem wykorzystywanie ziaren paliwa o średnicy kilku/kilkunastu mikrometrów, ponieważ wpływa to pozytywnie na stabilność fizykochemiczną takiego komponentu.

Grubość warstwy tlenkowej może zostać zwiększona pod wpływem wzrostu temperatury, obecności wody lub pojawienia się zanieczyszczeń, tworzących z paliwem mikroogniwa, w których paliwo charakteryzuje się niższym potencjałem elektrochemicznym od potencjału obecnego zanieczyszczenia. Zależność grubości warstwy tlenków żelaza na sferycznych oraz sferoidalnych ziarnach żelaza została opisana w literaturze [3,10,11]. Podaje się, że pod wpływem kondycjonowania proszku żelaza w temperaturze 200°C, grubość warstwy pasywnej wzrosła do ok. 65 nanometrów w przypadku ziaren sferycznych oraz 45 nanometrów w przypadku ziaren sferoidalnych [3]. Jest to istotny wzrost grubości warstwy pasywnej wpływający na proces spalania mieszaniny pirotechnicznej.

Pomijając trudności technologiczne, samo utrzymywanie stałej grubości warstwy oksydacyjnej (tworzonej przykładowo za sprawą kondycjonowania paliwa w warunkach podwyższonej temperatury) nie zapewni powtarzalności procesu spalania końcowej mieszaniny pirotechnicznej. Dzieje się tak, ponieważ w trakcie operacji jednostkowych związanych

z wytwarzaniem mieszanin pirotechnicznych może dochodzić do mechanicznego ścierania oraz uszkodzania warstwy pasywnej. Ma to miejsce najczęściej w przypadkach, gdy gęstość powstałej warstwy pasywnej jest większa od gęstości rdzenia. Pęcznienie warstwy pasywnej jest również źródłem naprężeń, które skutkują jej pękaniem oraz słabym przyleganiem do warstwy podstawowej.

3.2.2. Bilans tlenowy

Ilość energii wydzielonej w trakcie reakcji chemicznej uzależniona od składu substratów (zarówno jakościowego jak i ilościowego). Poza doбором komponentów, wymagania co do których przedstawiono w poprzednim rozdziale, niezbędne jest ustalenie zawartości komponentów w mieszaninie. Znając, na podstawie analizy termicznej mieszaniny oraz rentgenografii strukturalnej produktów spalania, drogę reakcji możliwe jest określenie stechiometrycznej zawartości składników mieszaniny. Mieszaniny, w których zawartość paliwa jest większa od zawartości stechiometrycznej nazywa się mieszaninami o ujemnym bilansie tlenowym. Ich produkty spalania zawierają nieprzereagowane paliwo. W opozycji stoją mieszaniny o dodatnim bilansie tlenowym, które zawierają mniej paliwa niż wynikałoby to ze stechiometrii reakcji. Analiza produktów spalania nie wykaze w tym przypadku obecności paliwa. Najczęściej nie będzie jednak obecny również utleniacz, a jedynie produkty jego rozkładu, jako że większość utleniaczy nie jest stabilna w temperaturach odpowiadających frontowi spalania.

Poza ogólnym zaklasyfikowaniem mieszanin pirotechnicznych pod względem dostatecznej lub niedostatecznej zawartości utleniacza, do porównania mieszanin między sobą bardzo często pomocne jest ilościowe wskazanie stosunków niestechiometrycznych. W tym celu oblicza się bilans tlenowy - *OB* (z ang. *oxygen balance*), który w literaturze opisany jest jako ilość tlenu (w % mas.), jaka pozostaje po pełnym utlenieniu pierwiastków palnych w mieszaninie i może być dodatni lub ujemny [12]. Bilans tlenowy najczęściej wykorzystywany jest do opisu materiałów wybuchowych, gdzie dla materiału wybuchowego o wzorze $C_aH_bN_cO_d$ opisuje go równanie:

$$OB = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2}\right)\right] * 16}{M_{MW}} * 100\% \quad (8)$$

gdzie:

M_{MW} – masa molowa materiału wybuchowego [g/mol]

a, b, d - indeksy stechiometryczne C, H i O we wzorze chemicznym materiału wybuchowego.

Indeksy stechiometryczne są zwielokrotnione przez współczynniki liczbowe (krotności) reprezentujące ilość atomów tlenu potrzebną do pełnego utlenienia atomu danego pierwiastka. W przypadku wyznaczania bilansu tlenowego mieszaniny związków w celu wyznaczenia współczynników liczbowych niezbędna jest znajomość składu produktów reakcji.

Wyznaczanie bilansu tlenowego mieszanin pirotechnicznych zgodnie z normą dla materiałów wybuchowych (które najczęściej są indywiduami chemicznymi) wymaga licznych przekształceń. Alternatywą jest wykorzystanie definicji bilansu tlenowego odnoszącej się wprost do mieszanin pirotechnicznych przedstawionej przez Szydłowskiego:

„Jako „bilans tlenowy masy (n)” rozumie się tę ilość tlenu w gramach, której dodanie jest niezbędne do całkowitego utlenienia wszystkich substancji palnych zawartych w 100 g masy.”

W celu wyznaczenia bilansu tlenowego (n) omawianej mieszaniny, wygodnie jest zatem przedstawić współczynniki stechiometryczne tak, aby reprezentowały rzeczywisty stosunek między komponentami mieszaniny o masie 100 g, a następnie, znając stechiometrię produktów spalania, wyznaczyć masę nadwyżki lub niedomiaru tlenu w układzie.

3.2.3. Efekt cieplny reakcji spalania

Zgodnie z prawem Hessa ciepło reakcji (Q) definiowane jest jako ujemna wartość entalpii reakcji będącej różnicą pomiędzy sumą entalpii produktów spalania a sumą entalpii substratów.

$$Q = -\Delta H^{\circ}_r = -\left(\sum_i v_i \Delta H^{\circ}_{tw. \text{ prod.}} - \sum_i v_i \Delta H^{\circ}_{tw. \text{ subs.}}\right) \quad (9)$$

Teoretyczne wyznaczenie ciepła spalania mieszanin pirotechnicznych wymaga zatem znajomości składu jakościowego ($\Delta H^{\circ}_{tw.}$) oraz ilościowego (v_i) reagentów. Niestety spalanie wielu mieszanin pirotechnicznych opiera się na kilku reakcjach równoległych, w których paliwo utleniane jest do kilku różnych związków. Dodatkowo produktami spalania są często związki o niewyznaczonej entalpii tworzenia. Oba te przypadki występują w przypadku reakcji spalania bezgazowej mieszaniny Fe/BaO₂, w której udowodniono występowanie szeregu reakcji równoległych oraz obecność w produktach spalania nie tylko tlenku żelaza ale również licznych spineli baru i żelaza [13]. Również w przypadku tworzenia roztworów stałych określenie entalpii tworzenia produktu nie jest możliwe. W związku z powyższym często wykorzystuje się metody eksperymentalne w celu określenia ciepła spalania danej mieszaniny pirotechnicznej. Najczęściej w tym celu wykorzystuje się pomiar kalorymetryczny oraz analizę termiczną. Spośród wymienionych metod to pomiar kalorymetryczny należy uznać za najbardziej odpowiedni do badania ciepła spalania mieszanin pirotechnicznych. Zgodnie bowiem z prawem Hessa ciepło reakcji nie zależy od stanów pośrednich, a jedynie od energii stanu końcowego i początkowego. Można zatem pominąć wszelkie przemiany fazowe, jako że nie wpływają one na wynik. Analiza termiczna z kolei opiera się na pomiarze powierzchni efektu cieplnego na termogramie, na którą mogą wpływać reakcje i przemiany, zachodzące w układzie. Otrzymany wynik [J/g] należy następnie odnieść do masy początkowej próbki. W tym miejscu należy poddać dokładność metody krytyce, jako że w przypadku wielu mieszanin pirotechnicznych w wyniku ogrzewania

próbki oraz silnej reakcji egzotermicznej następuje sublimacja lub parowanie niektórych jej składników. Dodatkowo analiza mieszanin o dodatnim bilansie tlenowym będzie skutkowała ułatwianiem się gazowego tlenu oraz obniżeniem masy próbki. Może być to źródłem błędów w oznaczaniu wartości ciepła reakcji. Stąd metoda ta nadaje się tylko do próbek których zarówno komponenty, jak i produkty spalania charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną.

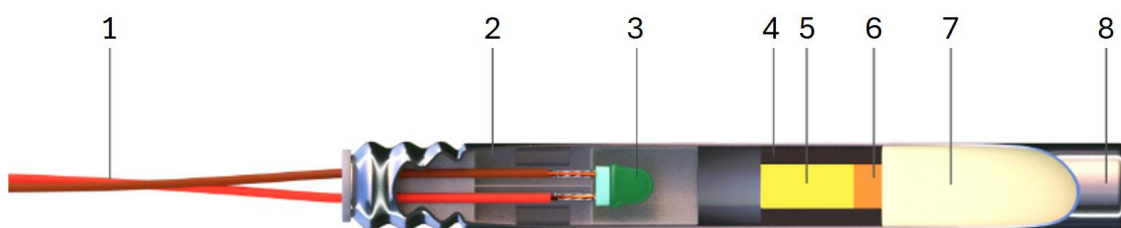
Mając na uwadze zalety metody kalorymetrycznej oraz zagrożenia w analizie termicznej, w niniejszej pracy oparto się na analizie kalorymetrycznej w celu określenia ciepła spalania mieszanin opóźniających.

3.3. Systemy inicjowania

W celu zainicjowania ładunków materiałów wybuchowych w sposób sekwencyjny wykorzystuje się powszechnie trzy różne systemy inicjowania: elektryczny, nieelektryczny i elektroniczny. Elementem, który różnicuje wymienione wyżej systemy odpalania materiałów wybuchowych jest rodzaj sygnału odpalającego zapalnik. Zapalniki elektryczne inicjowane są przepływem prądu przez główkę zapalczą zawierającą drut oporowy. Odpalanie zapalników nieelektrycznych następuje za sprawą detonacji mieszaniny oktogenu i pyłu aluminiowego wewnątrz rurek detonujących. Najnowszym systemem inicjowania jest system elektroniczny, którego zapalniki zaopatrzone są w układ scalony. Komunikacja z zapalnikiem odbywa się w związku z tym na podstawie sygnałów cyfrowych. Żaden z wymienionych wyżej systemów nie jest uniwersalny, a znajomość każdego z nich pozwala na odpowiedni dobór metody odpalania materiałów wybuchowych w sposób sprawny oraz bezpieczny.

3.3.1. System elektryczny

Historycznie pierwszym wprowadzonym systemem inicjowania był system elektryczny. Wszystkie zapalniki w siatce strzałowej odpala się symultanicznie za sprawą przepływu prądu przez drut oporowy główki zapalczej. Wzrost temperatury powoduje zapłon mieszaniny pirotechnicznej, z której wykonana jest główka zapalcza, co z kolei inicjuje wybuch pierwotnego materiału wybuchowego (w przypadku zapalników natychmiastowych) lub zapłon mieszaniny opóźniającej (w przypadku zapalników zwłocznych). Schemat zapalnika elektrycznego z opóźnieniem czasowym przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat zapalnika elektrycznego, 1 – przewody, 2 – korkoosłodka, 3 – główka zapalcza, 4 – tulejka układu opóźniającego, 5 – mieszanina opóźniająca, 6 – inicjujący materiał wybuchowy, 7 – kruszący materiał wybuchowy, 8 – łuska zapalnika. © NITROERG S.A.

Ze względu na zapewnienie możliwie najmniejszego oporu elektrycznego najczęściej stosuje się przewody miedziane lub stalowe. Główki zapalcze zapalników elektrycznych charakteryzują się różną wrażliwością na zadany impuls prądowy. Maksymalne natężenie prądu przepływającego przez główkę zapalczą i nie powodującego jej odpalenia nazywa się prądem nieodpalającym oraz klasą bezpieczeństwa zapalnika elektrycznego. Parametr ten jest niezwykle ważny – szczególnie w przypadku występowania prądów błądzących w chodnikach kopalń. Energia wydzielona na sposób ciepła za sprawą przepływu prądu przez opornik (drut oporowy)

zależy od czasu przepływu prądu. W związku z tym przyjęło się podawać prąd nieodpalający przy założeniu, że prąd przepływa przez główkę zapalczą w czasie 10 s (5 min dla główek zapalczych o klasie bezpieczeństwa > 2 A). Prąd nieodpalający obliczany jest z prawdopodobieństwem 0,01% przy założeniu poziomu ufności 95%. Producent dostosowuje klasę bezpieczeństwa zapalnika poprzez odpowiedni dobór mieszaniny pirotechnicznej oraz materiału i wymiarów drutu oporowego. Zastosowanie drutu oporowego o większej rezystancji powodować będzie większe straty energii elektrycznej na sposób ciepła, a w konsekwencji odpalenie główki zapalczej przy mniejszym natężeniu prądu. Wykorzystanie w mieszaninie pirotechnicznej dodatków w postaci inicjujących materiałów wybuchowych lub proszków metali, których reakcja utleniania tlenem pochodzącym z termicznego rozkładu utleniacza zachodzi w niższych temperaturach, również spowoduje obniżenie klasy bezpieczeństwa główki zapalczej. Najczęściej wykorzystuje się zapalniki elektryczne o klasie bezpieczeństwa 0,2 A, 0,45 A oraz 2 A. Możliwe jest jednak zaprojektowanie główki zapalczej, która będzie charakteryzować się inną, zadaną klasą bezpieczeństwa.

Tulejki układów opóźniających wykonane są najczęściej ze stali, aluminium lub stopu glinu i cynku (ZnAl – ang. ZAMAK). Powszechnie wykorzystuje się dwie metody produkcji tulejek układów opóźniających. W przypadku aluminium lub ZnAl najczęściej tulejki produkuje się metodą odlewania. Aluminium oraz ZnAl charakteryzują się niską w porównaniu do stali temperaturą topnienia, co ułatwia proces produkcyjny. Tulejki stalowe wykonuje się najczęściej poprzez wywiercenie otworu w osi wyciągniętego lub wykrawanego pręta. Obróbka mechaniczna stali jest jednak obarczona koniecznością częstej wymiany elementów eksploatacyjnych oraz charakteryzuje się większą niż proces odlewania ilością odpadowego surowca. Niezwykle istotnym parametrem układów opóźniających jest ich długość, stąd proces produkcyjny tulejek opóźniaczy musi być prowadzony z najwyższą możliwą starannością z zastosowaniem dokładnej kontroli jakości. W związku z tym, w praktyce każda tulejka opóźniacza poddawana jest pomiarowi długości, a dopuszczalne odchylenie od wartości nominalnej nie przekracza kilku setnych części milimetra.

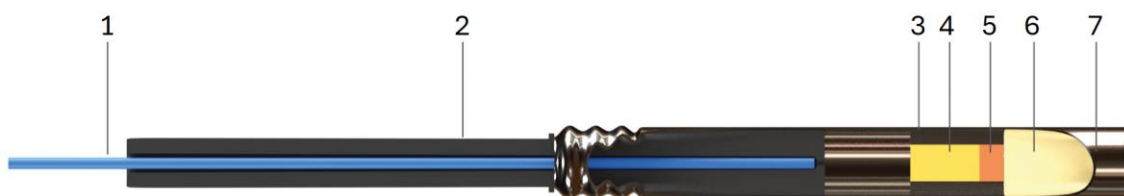
Istotną zaletą systemu elektrycznego jest możliwość sprawdzenia poprawności wpięcia zapalników do linii strzałowej. Wykonuje się to poprzez pomiar oporu obwodu strzałowego. Jako że sam pomiar wymaga przepływu prądu przez zapalnik elektryczny, testy wykonuje się po wycofaniu załogi do strefy odpalania tak, aby nie dopuścić do wypadków w wyniku nieintencjonalnego zainicjowania zapalników w trakcie badania. Ryzyko odpalenia zapalników podczas pomiaru oporu obwodu elektrycznego jest niewielkie, jako że natężenie prądu pomiarowego jest wielokrotnie mniejsze od maksymalnego prądu nieodpalającego, niemniej praca z materiałami wybuchowymi wymaga zachowania szczególnych środków ostrożności

w celu zapewnienia bezpieczeństwa. Opór obwodu strzałowego zależy nie tylko od liczby zapalników elektrycznych podpiętych do linii strzałowej, ale również od rodzaju połączenia zapalników oraz oporu samej linii strzałowej.

Większość produkowanych zapalników elektrycznych wykorzystywanych jest w górnictwie podziemnym, gdzie występuje zagrożenie wybuchem metanu i pyłu węglowego. Z tego względu sprzęt strzałowy oraz same zapalniki, z których korzystają inżynierowie strzałowi nie mogą inicjować zapalenia metanu lub pyłu węglowego.

3.3.2. System nieelektryczny

Zapalniki nieelektryczne mogą z powodzeniem być wykorzystywane w kopalniach, w których występują prądy błędzące, a sam system okazał się na tyle przyjazny w użytkowaniu, że w wielu zastosowaniach wyparł system elektryczny. Schemat zapalnika nieelektrycznego przedstawiono na rysunku 3.

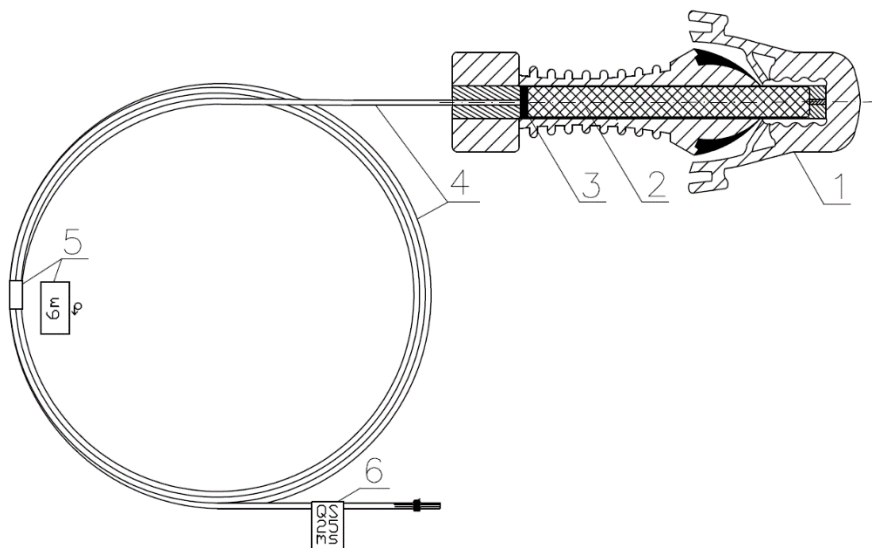


Rysunek 3. Schemat zapalnika nieelektrycznego 1 – rurka detonująca, 2 – korek gumowy, 3 – tulejka układu opóźniającego, 4 – mieszanina opóźniająca, 5 – inicjujący materiał wybuchowy, 6 – kruszący materiał wybuchowy, 7 – łuska zapalnika. © NITROERG S.A.

Rurka detonująca (ang. *shock tube*) składa się z kilku warstw tworzywa oraz nasycona jest od wewnątrz silnym materiałem wybuchowym (najczęściej oktogenem). Często zawiera również dodatek pyłu aluminiowego co podnosi temperaturę detonacji oraz poprawia zdolność inicjacji zapłonu. Niezależnie jednak od charakteru oraz ilości dodatków, impuls rurki detonującej jest dużo niższy od impulsu generowanego przez główki zapalcze. Stąd nie wszystkie mieszaniny opóźniające nadają się do stosowania w zapalnikach nieelektrycznych. Pozostałe elementy zapalnika nieelektrycznego są tożsame z zapalnikiem elektrycznym. Rurki detonujące inicjuje się z wykorzystaniem dedykowanych zapalarek zaopatrzonych w dwie centryczne elektrody. Po wpięciu rurki detonującej do zapalarki generowany jest łuk elektryczny który powoduje powstanie obłoku materiału wybuchowego wewnątrz rurki detonującej z następczym zainicjowaniem detonacji MW będącego składnikiem rurki detonującej.

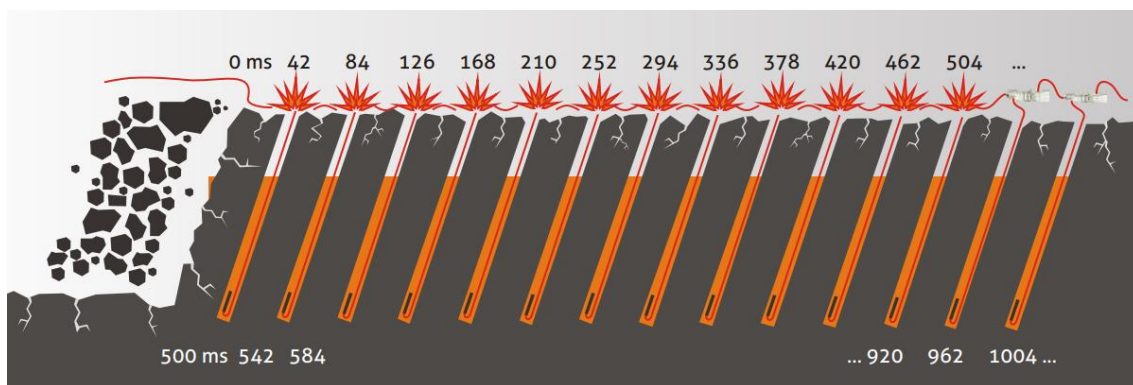
Zastosowanie innego rodzaju inicjacji (w postaci rurki detonującej) implikuje szereg różnic w zastosowaniu zapalników nieelektrycznych oraz w obsłudze systemu nieelektrycznego. Po pierwsze, z uwagi na wysoką energię detonacji obłoku pyłu wewnątrz rurki zapalczącej istnieje ryzyko zainicjowania wybuchu metanu i pyłu węglowego w trakcie odpalenia rurki detonującej. Pomimo zastosowaniu wielu warstw polimerowych, niemożliwe jest uniknięcie mikropęknięć

rurki detonującej w trakcie detonacji materiału wybuchowego wewnątrz niej. W związku z tym gorące gazy oraz cząstki palącego się pyłu aluminiowego mogą wydostawać się poza wnętrze rurki. W związku z powyższym systemu nielektrycznego nie stosuje się w kopalniach w których występuje zagrożenie wybuchem metanu i pyłu węglowego. System ten jest natomiast wykorzystywany w wielu innych gałęziach górnictwa np. w kopalniach odkrywkowych oraz kopalniach miedzi. Kolejną konsekwencją zastosowania układu inicjującego w postaci rurki detonującej jest niewrażliwość systemu nielektrycznego na prądy błędzące. Jest to niezwykle istotna zaleta nad systemem elektrycznym, jako że wpływa ona na bezpieczeństwo prowadzonych robót strzałowych. Ostatnią różnicą pomiędzy systemem elektrycznym oraz nielektrycznym jest brak możliwości sprawdzenia poprawności połączenia zapalników w sieci strzałowej. W systemie nielektrycznym nie występuje linia strzałowa do której podpiną się poszczególne zapalniki. W celu przeniesienia sygnału inicjującego do poszczególnych zapalników stosuje się specjalne konektory, których przekrój przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Konektor rurki detonującej z zapalnikiem nielektrycznym QS. 1 – konektor, 2 – Zapalnik QS, 3 – korek, 4 – rurka detonująca, 5 – zacisk, 6 – numerowskaz. © NITROERG S.A.

W swojej górnej części konektor przedstawiony na rysunku 4 posiada dwa gniazda na rurki detonujące. Każde z nich umożliwia wpięcie trzech rurek detonujących co daje maksymalną ilość sześciu rurek detonujących w konektorze. Detonacja zapalnika wewnątrz konektora (tzw. zapalnika powierzchniowego QS – z ang. *quick surface*) inicjuje detonację materiału wybuchowego wewnątrz rurek detonujących wpiętych do konektora. W związku z tym istnieje możliwość rozgałęzienia sygnału inicjującego z jednego do sześciu zapalników. Zasadę działania systemu nielektrycznego przedstawia obrazowo rysunek 5.



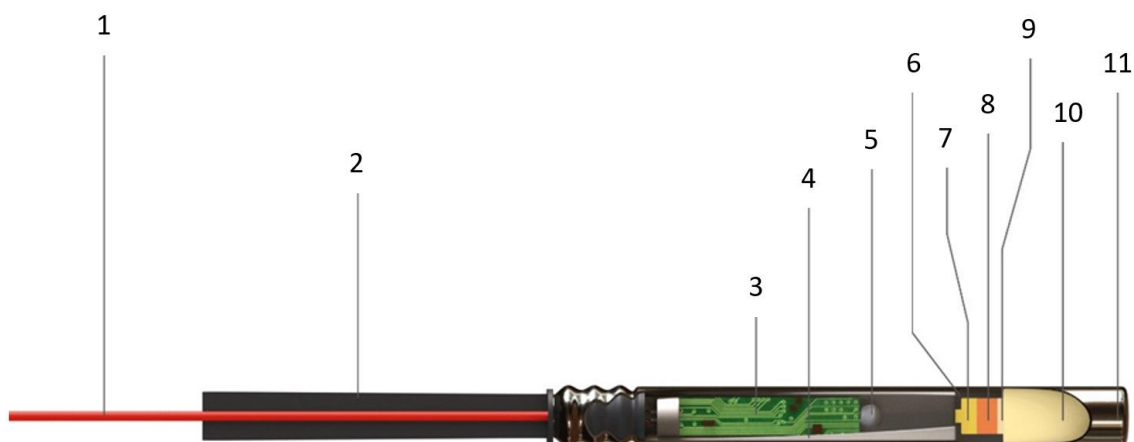
Rysunek 5. Schemat działania systemu nieelektrycznego w górnictwie odkrywkowym. © NITROERG S.A.

Na przedstawionej powyżej grafice zilustrowano możliwość zastosowania nieelektrycznych zapalników zwłoczących do urabiania skały w kopalni odkrywkowej. Konektory rurek detonujących znajdują się nad otworami strzałowymi. Do każdego konektora wpięte są w tym przypadku dwie rurki detonujące – jedna prowadzi do zapalnika znajdującego się w otworze strzałowym (nazywany zapalnikiem otworowym lub QH – z ang. *quick hole*), natomiast druga do zapalnika powierzchniowego (QS) kolejnego konektora. W związku z tym na każdym konektorze sygnał inicjujący jest dublowany i prowadzony do zapalnika otworowego oraz kolejnego konektora. Po detonacji pierwszego ładunku MW (z lewej) zastosowano zwłokę 500 ms w celu umożliwienia przemieszczenia się urobionej skały. Każda następna detonacja opóźniona jest o 42 ms za sprawą wykorzystanych zapalników powierzchniowych QS umieszczonych w konektorach rurki detonującej.

3.3.3. System elektroniczny

Najnowszym systemem inicjowania jest system elektroniczny. Łączy on wiele pozytywnych cech wymienionych wcześniej systemów. Konstrukcyjnie zapalniki elektroniczne w istotny sposób różnią się jednak od zapalników elektrycznych i nieelektrycznych, jako że nie posiadają pirotechnicznego układu opóźniającego. Zwłoka czasowa realizowana jest za sprawą elektronicznego mikrokontrolera. Schemat zapalnika elektronicznego przedstawiono na rysunku 6. Zadziałanie zapalnika polega, podobnie jak w przypadku zapalników elektrycznych, na wygenerowaniu impulsu cieplnego przez główkę zapalczą. Istotną różnicą pomiędzy zapalnikami elektrycznymi a elektronicznymi jest fakt, iż w przypadku tych pierwszych, impuls prądowy podawany na drucik oporowy główki zapalczej pochodzi bezpośrednio z zapalarki. To czyni zapalniki elektryczne podatne na prądy błądzące oraz elektryczność statyczną. W przypadku zapalników elektronicznych impuls prądowy pochodzi z kondensatorów umieszczonych na obwodzie drukowanym. Rozładowanie kondensatorów następuje w ściśle określonym czasie po otrzymaniu przez zapalnik komendy „odpal”. W związku z tym wszelkie

anomalie prądowe zaistniałe na linii logger/blaster-zapalnik, nie powodują przypadkowego odpalenia zapalnika.



Rysunek 6. Schemat zapalnika elektronicznego 1 – przewód dwużyłowy, 2 – korek gumowy, 3 – układ elektroniczny, 4 – osłonka układu elektronicznego, 5 – główka zapalczą, 6 – czapeczka ZnAl, 7,8 – mieszanina inicjująca, 9,10 – kruszący materiał wybuchowy, 11 – łuska zapalnika. © NITROERG S.A.

Z uwagi na zastosowanie elektroniki w miejsce pirotechnicznych układów opóźniających, dokładność zapalników elektronicznych jest często nawet o rząd większa od zapalników elektrycznych i nieelektrycznych. Duża dokładność czasu zadziałania układów elektronicznych stawia wysokie wymagania co do zadziałania pozostałych elementów zapalnika – a przede wszystkim główce zapalczą. Stąd też główki zapalcze zapalników elektronicznych charakteryzują się zdecydowanie większą wrażliwością na bodźce termiczne od główek zapalników elektrycznych, co skraca czas inicjacji główki. Dodatkowo, skład główek zapalczych zapalników elektronicznych dobrany jest w ten sposób, aby zmniejszyć czas jej spalania – a tym samym ograniczyć możliwą niedokładność momentu detonacji zapalnika. W tym celu do produkcji główek zapalczych powszechnie stosuje się dodatek inicjującego materiału wybuchowego. Oprócz skrócenia czasu zadziałania główki zapalczej umożliwia on zainicjowanie główki zapalczej od stosunkowo niewielkiego bodźca inicjującego jakim jest zadziałanie elektro-pirotechnicznego rezystora cienkowarstwowego – EPIC (z ang. *electro-pyrotechnic initiator thin film chip resistor* – rysunek 7). Możliwe jest również wykorzystanie rezystora cienkowarstwowego o generującego większą ilość energii w wyniku przepływu prądu MEPIC (z ang. *massive electro-pyrotechnic initiator chip resistor*). Są to elementy SMD (z ang. *surface-mounted devices*) które umieszczone na końcu układu elektronicznego są odpowiednikiem drucika oporowego w główkach zapalczych zapalników elektrycznych. Niewielkie (w porównaniu z systemem elektrycznym) natężenie prądu przepływające przez główkę zapalczą musi każdorazowo zainicjować proces spalania mieszaniny pirotechnicznej. Z tego powodu zasadny jest taki dobór składu jakościowego główki zapalczej aby otrzymać główkę charakteryzującą dużą wrażliwością na bodźce termiczne.



Rysunek 7. Elektro-pirotechniczny rezystor cienkowarstwowy - EPIC (z lewej) oraz wysokoenergetyczny elektro-pirotechniczny rezystor cienkowarstwowy – MEPIC (z prawej). © Vishay Intertechnology, Inc.

Energia jaka zostanie wydzielona na EPIC lub MEPIC w wyniku przepływu jednostkowego prądu uzależniona jest od wymiarów oraz materiału centralnej ścieżki. W przypadku EPIC ścieżką oporową najczęściej jest warstwa azotku tantalum (Ta₂N). Większą energię generuje się na MEPIC, który posiada najczęściej ścieżkę chromoniklową (NiCr). Opisane wyżej rozwiązania są źródłem wysokiej dokładności zapalników elektronicznych, która dla krótkich czasów opóźnienia (do 100 ms) może wynosić 0,1 ms. W przypadku zastosowania opóźnienia w przedziale 101 – 5000 ms rozbieżność pomiędzy zadaniem a rzeczywistym czasem zadziałania nie przekracza często 1 ms. Powyżej 5000 ms deklaruje się dokładność zapalników elektronicznych na poziomie 0,05% danego czasu opóźnienia.

Wysoka dokładność zapalników elektronicznych przyczynia się do generowania w wyniku robót strzałowych mniejszych drgań parasejsmicznych w porównaniu z systemem elektrycznym i nieelektrycznym [14–16]. Dodatkowo umożliwia uzyskanie urobku o lepszym rozdrobnieniu [17,18]. Umożliwia to zastosowanie zapalników elektronicznych w obszarach zlokalizowanych w niewielkiej odległości od dróg i zabudowy mieszkalnej. Względnie długi czas operacji międzystrzałowych oraz wyższy koszt zapalników elektronicznych w porównaniu do elektrycznych i nieelektrycznych odpowiedników powoduje, iż system ten nie znajduje zastosowania we wszystkich gałęziach przemysłu wydobywczego.

3.4. Technologia wytwarzania układów opóźniających

Technologia produkcji zapalników to proces wieloetapowy oraz niezwykle złożony. W celu zapewnienia bezpieczeństwa oraz jakości wyrobów operacje jednostkowe procesu technologicznego muszą być odpowiednio dobrane, kontrolowalne i powtarzalne. Najważniejszym z punktu widzenia dokładności czasu zadziałania zapalnika jest proces przygotowania układu opóźniającego, na który składa się przygotowanie komponentów i półproduktów, wyrób mieszaniny pirotechnicznej oraz proces elaboracji. Niniejszy rozdział opisuje pokrótce schemat ciągu technologicznego związanego z produkcją układów

opóźniających ze szczególnym uwzględnieniem czynników mających wpływ na dokładność zadziałania zapalników zwłoczących.

3.4.1. Przygotowanie surowców

Pozornie nieskomplikowana operacja jaką jest przygotowanie surowców jest w istocie szeregiem czynności mających na celu otrzymanie powtarzalnych komponentów o założonych parametrach fizykochemicznych. Z uwagi na skalę produkcji zapalników oraz względy ekonomiczne, surowców do produkcji nie kupuje się w postaci gotowej, a więc w postaci proszków o rozdrobnieniu kilku/kilkunastu mikrometrów. Bardzo często sprowadza się surowiec w postaci zgranulowanej lub w postaci kęsów/gąsek. W celu otrzymania komponentu o żądanej charakterystyce ziarnowej w pierwszym kroku należy zatem surowiec rozdrobnić. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu młyny kulowe lub młyny palcowe (w zależności od twardości oraz pożądanego stopnia rozdrobnienia komponentu). Młyny kulowe stosuje się powszechnie do mielenia twardszych substancji, natomiast młyny palcowe są dobrym rozwiązaniem do mielenia surowców o mniejszej twardości (np. KMnO_4). Zaletą wykorzystania młynów kulowych jest możliwość mielenia stosunkowo dużych szarż surowców. W przypadku młynów palcowych mowa o zdecydowanie mniejszej skali produkcji. Zastosowanie młynów palcowych pozwala jednak na większą ingerencję w stopień rozdrobnienia surowca za sprawą zmiany prędkości obrotu rotora.

Uzyskany w wyniku mielenia pył poddaje się następnie procesowi przesiewania – w celu oddzielenia ziaren o optymalnej wielkości od ziaren zbyt dużych (stanowiących nadziarno). W większości przypadków nie separuje się podziarna od frakcji właściwej, ponieważ masowy udział podziarna jest niewielki i może zostać pominięty. W praktyce przemysłowej uzyskuje się w tym procesie frakcję główną, której 90% ziaren charakteryzuje się średnicą mniejszą od 20 μm . Przyczyną dla której w procesie technologicznym toleruje się szeroki przedział średnicy ziaren jest brak możliwości uzyskania wąskiego przedziału wielkości ziaren na drodze mechanicznego przesiewu. Z uwagi na skalę produkcji do oddzielenia od frakcji właściwej cząstek, które nie uległy odpowiedniemu zmieleniu, stosuje się sita o wymiarach oczek około kilkudziesięciu mikrometrów. Umożliwia to zatem stosunkowo szybkie oddzielenie nieprawidłowo zmielonych granulek od frakcji głównej, nie zaś zapewnienie pożądanego charakterystyki ziarnowej. W związku z powyższym charakterystyka ziarnowa zależy niemal wyłącznie od procesu mielenia.

W przypadku wykorzystania do produkcji mieszanin opóźniających komponentów higroskopijnych, należy przed przystąpieniem do procesu mieszania składować je w warunkach podwyższonej temperatury (najczęściej od 60 ÷ 80°C). Zapobiega to zbrylaniu się składników mieszaniny oraz ogranicza ilość wody adsorpcyjnej, która wpływa niekorzystnie na spalanie

mieszanin opóźniających. Bezpośrednio przed przystąpieniem do przygotowania mieszaniny opóźniającej komponenty higroskopijne przesiewa się przez sito o dużym wymiarze oczek (około 2 mm) w celu rozbicia ewentualnych dużych agregatów cząstek mogących się wytworzyć w trakcie składowania komponentów w magazynie. Etap ten wpływa pozytywnie na proces mieszania komponentów, ułatwiając homogenizację mieszaniny opóźniającej. Składowanie komponentów w warunkach podwyższonej temperatury pełni dodatkową rolę w przypadku paliw. Jak zaznaczono w rozdziale 3.2.1., grubość warstwy oksydacyjnej wpływa w istotny sposób na proces spalania mieszanin pirotechnicznych. Można zatem wyobrazić sobie sytuację, w której następujące po sobie szarże mieszanin pirotechnicznych zostałyby przygotowane z różnych szarż komponentów. W pierwszym przypadku byłyby to komponenty przechowywane w magazynie przez okres kilku tygodni, a więc komponenty które są stabilne fizykochemicznie. W drugim natomiast komponenty zostały przekazane do produkcji zaraz po procesie mielenia. Warstwa oksydacyjna zatem nie osiągnęła maksymalnej grubości możliwej w danych warunkach temperatury i wilgotności. Przytroczone hipotetyczne szarże będą się różniły średnim czasem zadziałania (z uwagi na inną, efektywną zawartość paliwa). Dodatkowo, szarża mieszaniny wykonanej z nieustabilizowanych komponentów będzie charakteryzować się zmianą parametrów w czasie, jako że grubość warstwy oksydacyjnej będzie zwiększać się w czasie. W związku z tym konieczne jest zapewnienie odpowiedniego kondycjonowania komponentów, w celu ustabilizowania ich właściwości fizykochemicznych.

3.4.2. Mieszanie komponentów

Proces mieszania komponentów jest kluczowy z punktu widzenia uzyskania homogenicznej mieszaniny, w której ziarna paliwa otoczone są ziarnami utleniacza. Prawidłowo przeprowadzony proces mieszania komponentów pozwala na uzyskanie układów opóźniających o powtarzalnych parametrach. Przemysłowa produkcja mieszanin opóźniających często opiera się na przygotowaniu ponad 100 kg mieszaniny opóźniającej w jednej szarży. Nierzadko komponenty tychże mieszanin różnią się gęstością, co stwarza ryzyko braku dostatecznego wymieszania. Naturalną konsekwencją tego stanu rzeczy będzie niestabilność procesu spalania mieszaniny opóźniającej, co przełoży się na spadek dokładności produkowanych zapalników zwłoczných. W związku z powyższym kluczowe jest zapewnienie możliwie największego stopnia homogenizacji tak, aby ziarna komponentów otoczone były przez ziarna pozostałych składników mieszaniny.

W zależności od wykorzystanego składu jakościowego korzysta się powszechnie z dwóch metod mieszania. Pierwsza metoda opiera się na kontaktowaniu składników bez udziału roztworu lepiszcza. Niezależnie od wykorzystanego składu jakościowego, dobrą praktyką jest

wstępne wymieszanie komponentów „na sucho”. W przypadku obecności komponentów rozpuszczalnych lub reagujących z wodą najczęściej jest to jedyny etap mieszania komponentów. Wykorzystanie niereagujących z wodą składników niehigroskopijnych pozwala na dodanie do składu jakościowego lepiszcza, który po zadaniu rozpuszczalnika umożliwi mieszanie komponentów „na mokro”. Ten typ mieszania jest zdecydowanie bardziej wydajny od mieszania „na sucho”, w związku z czym czas trwania kontaktowania składników można znacząco skrócić, co zwiększa wydajność produkcji. Możliwość kontaktowania surowców z udziałem roztworu lepiszcza znacząco usprawnia również proces granulacji opisany w następnym rozdziale.

3.4.3. Granulowanie

Po odpowiednim wymieszaniu składników, każdą mieszaninę opóźniającą należy poddać granulacji. Operacja ta jest niezbędna dla sprawnego i bezpiecznego wykorzystania mieszanin opóźniających. Należy bowiem pamiętać, że otrzymana mieszanina heterogeniczna składa się z komponentów o najczęściej kilku mikrometrowych ziarnach, co sprzyja jej rozwarstwianiu oraz pyleniu. Rozwarstwianie mieszaniny jest największe w przypadku dużych różnic pomiędzy gęstością jej komponentów. Następuje wszędzie tam gdzie występują drgania układu, które sprzyjają opadaniu cięższych cząstek – na przykład w trakcie transportu. Skutkuje to powstaniem gradientu zawartości paliwa w obrębie pojemnika i w oczywisty sposób wpływa na precyzję zapalników. Odpowiednie wymieszanie komponentów nie zapewnia zatem homogeniczności mieszaniny w trakcie elaboracji opóźniaczy. Kolejną, wymienionym wyżej powodem granulacji jest pylenie się mieszanin. Operowanie mieszaninami pirotechnicznymi o drobnych, mikrometrowych komponentach ułatwia tworzenie się obłoku pyłu z następczym osadzaniem się warstwy pyłu na powierzchniach w hali produkcyjnej. Stanowi to poważne zagrożenie dla zdrowia a nawet życia pracowników, w szczególności w przypadku dużej wrażliwości wykorzystanej mieszaniny na bodźce mechaniczne. Dodatkowo operowanie na drobnoziarnistej mieszaninie uniemożliwia jej prawidłowe odmierzanie wolumetryczne. W związku z powyższym niezbędnym krokiem w przypadku wszystkich mieszanin opóźniających jest ich zgranulowanie w taki sposób, aby komponenty były ze sobą silnie związane i tworzyły agregaty średnicy kilkuset mikrometrów.

Istnieją dwie metody granulowania mieszanin pirotechnicznych. Wszędzie tam, gdzie co najmniej jeden z komponentów jest relatywnie miękki, możliwe jest zgranulowanie mieszaniny „na sucho”, tj. bez dodatku roztworu lepiszcza. Przykładem mogą być mieszaniny zawierające manganian(VII) potasu. W tym przypadku utleniacz można potraktować jako lepiszcze, które w wyniku sprasowania spoi pozostałe komponenty. Możliwe jest zatem przygotowanie pastylek (z wykorzystaniem pastylkarki mechanicznej lub hydraulicznej), które następnie poddaje się

kruszeniu (zwykle przy użyciu kruszarek ślimakowych). Otrzymuje się finalnie granulát o szerokim zakresie wielkości ziaren, który można przesiać w celu zawężenia charakterystyki ziarnowej. Zaletą tego typu granulowania jest brak konieczności dodatku trzeciego składnika, który będzie wpływał na liniową prędkość spalania mieszaniny opóźniającej i stanowił tym samym źródło potencjalnego spadku dokładności czasu zadziałania zapalników. Wadą tej metody jest jednak konieczność odpowiedniego dobrania warunków pastylkowania tak, aby po skruszeniu pastylek granulát nie kruszył się przyczyniając się do powstania dużej ilości pyłów. Należy również mieć na uwadze, że składniki o większej gęstości oraz większej twardości mają tendencję do wypadania z granulátu w trakcie kruszenia pastylek. W związku z tym możliwa jest zmiana składu ilościowego mieszaniny tworzącej granulát (frakcję główną) oraz mieszaniny tworzącej frakcję pyłów. Źle dobrane warunki pastylkowania (nieodpowiednie wymiary i ciśnienie zaprasowania pastylek oraz niewłaściwie dobrane proporcje pomiędzy komponentami) mogą w konsekwencji prowadzić do nawet kilkuprocentowej różnicy w składzie ilościowym granulátu oraz pyłów. Istotnym aspektem jest również stosunek masy pyłów (które stanowią odpad lub które należy zawrócić do dalszej przeróbki) do masy frakcji głównej. Nierzadko granulowanie mieszaniny na sucho prowadzi do uzyskania wydajności jedynie 50%. W związku z tym wszędzie tam gdzie z uwagi na reaktywność lub rozpuszczalność komponentów na to pozwala, stosuje się granulowanie „na mokro”. Operacja ta polega na zadaniu roztworu lepiszcza do wstępnie wymieszanych podstawowych komponentów (zasiewu). W zależności od zastosowanego lepiszcza, jego zawartość w masie opóźniającej (suchej, po odparowaniu rozpuszczalnika) wynosi najczęściej 0,5 – 1,5% mas. W dalszych częściach pracy udziały masowe będą zapisywane w postaci %. Najczęściej wykorzystywanymi lepiszczami są nitroceluloza, dekstryna oraz alkohol poliwinylowy. Nitroceluloza jest wykorzystywana w przypadku tych mieszanin, których komponenty reagują lub rozpuszczają się w wodzie. Konieczne jest zatem użycie rozpuszczalników organicznych takich jak estry (np. octan butylu, octan izoamylu), które dobrze rozpuszczają nitrocelulozę. Pozostałe dwa lepiszcza są rozpuszczalne w wodzie.

Dodanie do zasiewu roztworu lepiszcza prowadzi do powstania masy o ciastowatej konsystencji (nieraz lejnzej w przypadku obecności dużej ilości rozpuszczalnika). W celu zgranulowania mieszaniny niezbędne jest przeprowadzenie tzw. „podtężania” tj. odparowania rozpuszczalnika w przystosowanych do tego suszarkach (z uwagi na obecność atmosfer wybuchowych wyklucza się wykorzystanie urządzeń elektrycznych mogących zainicjować zapłon). Jednolita masa otrzymana po odparowaniu rozpuszczalników jest następnie kruszona i przecierana na dostosowanych, nieiskrzących przecierakach o siatkach, których wielkość oczek dobrana jest pod finalne uziarnienie granulátu.

Spośród przedstawionych metod granulowania to granulowanie z wykorzystaniem roztworu lepiszcza cechuje się większą wydajnością oraz powtarzalnością. Z uwagi na lepsze związanie ziaren komponentów granulatu po granulowaniu „na mokro” nie ulega łatwemu rozbiciu, przez co nie generuje tak dużej ilości pyłów jak mieszanina granulowana „na sucho”. Dodatkowo mieszanie komponentów z roztworem lepiszcza z wykorzystaniem mieszalników wstęgowych jest na tyle wydajne, że odpowiednia homogenizacja mieszaniny zajmuje nie około 20. godzin jak w przypadku mieszania na sucho, a jedynie 3 ÷ 4 godziny. W związku z powyższym to granulowanie z użyciem roztworu lepiszcza należy uznać za optymalne, a mieszaniny pirotechniczne projektować tak, aby ich komponenty nie reagowały z wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi.

3.4.4. Przesiewanie

Bez względu na wykorzystaną metodę granulacji, otrzymany granulatu charakteryzuje się szerokim zakresem wielkości ziaren. W celu jego dalszego wykorzystania należy zawęzić charakterystykę ziarnową tak, aby granulatu zachowywał odpowiednią sypkość. W tym celu należy usunąć frakcję pyłów oraz frakcję granul o zbyt dużej średnicy. Najczęściej wykorzystuje się granulatu o średnicy granul w przedziale około 0,3 – 1,0 mm, jako że frakcje zbyt małe zmniejszają sypkość materiału, zbyt duże natomiast utrudniają proces dozowania wolumetrycznego. Dlatego też otrzymany granulatu przesiewa się przez zestaw dwóch sit, których wymiary oczek odpowiadają pożądanemu zakresowi charakterystyki ziarnowej. Przesiewanie kilkudziesięciu kilogramów mieszaniny opóźniającej wymaga pewnego stopnia automatyzacji procesu oraz jego optymalizacji. W związku z tym przesiewanie prowadzi się na sitach wibracyjnych (najczęściej ustawionych pod kątem tak, aby mieszanina z zasobnika zsuwała się na całą dostępną powierzchnię). Frakcja która nie przejdzie przez górne sito (nadziarno) zawracana jest do kruszarki lub kruszona jest ręcznie, natomiast frakcja która przejdzie przez oba sita (podziarno) jest w zależności od mieszaniny utylizowana lub zawracana do ponownej granulacji (mieszana z zasiewem kolejnej partii). W związku z powyższym istotne jest odpowiednie dobranie parametrów granulowania mieszanin w taki sposób, aby udział frakcji pyłów był możliwie najmniejszy (zarówno z ekonomicznego punktu widzenia, jak również z punktu widzenia dokładności czasu zadziałania zapalników opóźniających). Zawracanie półproduktu (w postaci pyłów) do wcześniejszych etapów produkcji wiąże się bowiem z możliwością otrzymania mieszaniny opóźniającej o innej zawartości komponentów. Efekt ten występuje, gdy frakcje pyłów stanowią preferencyjnie dane komponenty. Efekt ten wstępnie omówiono opisując granulowanie na sucho, przedstawiając możliwość wytrącania z pastylek podczas kruszenia komponentu o większej twardości, co prowadzi do zwiększonej jego

zawartości we frakcji pyłów. Mieszanie frakcji pyłów z zasiewem kolejnej partii zwiększy w związku z tym zawartość jednego z komponentów, co finalnie wpłynie na utratę precyzji zapalników. Ostateczna zmiana czasu zadziałania zapalników będzie mieć związek z zależnością liniowej prędkości spalania mieszaniny od zawartości paliwa. Efekt ten będzie tym mniejszy im mniejsza będzie pierwsza pochodna tej zależności (co obserwuje się w plateau krzywej).

3.4.5. Elaboracja układów opóźniających

Ostatnim etapem przetwarzania mieszanin opóźniających jest ich zaprasowanie w tulejkach opóźniaczy. Z punktu widzenia precyzji oraz dokładności zapalników, jest to operacja najważniejsza w całym ciągu technologicznym. Elaboracja układów opóźniających przeprowadzana jest w dwóch powtarzających się krokach. Pierwszym jest dozowanie mieszaniny do tulejki opóźniacza, drugim natomiast prasowanie mieszaniny pod odpowiednim ciśnieniem. W zależności od długości tulejki opóźniacza, która uzależniona jest od pożądanego czasu zadziałania zapalnika, stosuje się różne ilości doz mieszaniny opóźniającej.

Wiele aspektów należy wziąć pod uwagę w trakcie opracowywania technologii elaboracji układów opóźniających. Pierwszym elementem jest dokładne oraz precyzyjne dozowanie mieszaniny do tulejek opóźniaczy. Zbyt duże różnice w wielkości doz mogą spowodować powstanie gradientu gęstości zaprasowania mieszaniny w obrębie jednej dozy. W konsekwencji wpłynie to na brak stałej liniowej prędkości spalania w funkcji długości układu opóźniającego. W celu uzyskania równomiernej gęstości mieszaniny należy zatem stosować odpowiednio małe masy doz. Z uwagi na konieczną szybkość procesu oraz względy technologiczne, dozowanie grawimetryczne nie jest optymalną metodą dozowania. Powszechnie stosuje się w tym celu dozowanie wolumetryczne, jako że daje podobne rezultaty przy znacznie krótszym czasie operacyjnym oraz przy mniejszej kosztowności procesu. Dozowanie wolumetryczne opiera się najczęściej na wykorzystaniu zasobnika zaopatrzonego w lejki dozujące oraz ruchomą płytę (suwak) z odpowiedniej wielkości otworami dozującymi. Suwak występuje w dwóch położeniach. W pierwszym otwory dozujące ustawiają się zgodnie z pozycją lejków dozujących, w drugim natomiast znajdują się w osi tulejek opóźniaczy. Tym sposobem dokładna objętość mieszaniny opóźniającej grawitacyjnie spada do tulejki opóźniaczy. W tym miejscu należy podkreślić znaczenie charakterystyki ziarnowej granulatu. Jako że mieszanina dozowana jest objętościowo, masa dozy uzależniona będzie od gęstości nasypowej mieszaniny. Ta z kolei zależy od wielkości ziaren granulatu. Może zatem dojść do sytuacji, w której elaboracja granulatu o mniejszej wielkości ziaren prowadzić będzie do uzyskania mniejszej ilości doz w porównaniu z granulem o większym rozmiarze ziaren, pomimo tej samej objętości dozowanej mieszaniny.

Po etapie dozowania porcji mieszaniny opóźniającej do tulejek następuje prasowanie mieszaniny. Jeżeli proces ten przeprowadzany jest symultanicznie dla wielu układów opóźniających kluczowe jest, aby ciśnienie elaboracji pozostało takie same dla każdego z opóźniaczy. W tym celu stosuje się zestawy stempli z odpowiednimi układami kompensacyjnymi (zabezpieczającymi przed różnicę w sile nacisku w przypadku minimalnych różnic w wysokości słupa masy pirotechnicznej. Sytuacja jest uproszczona, kiedy prasowanie odbywa się na prasie jedno stanowiskowej, w tym przypadku można uzależnić siłę nacisku prasy od wskazania tensometru znajdującego się pod elaborowanym układem opóźniającym. W ten sposób każda doza będzie prasowana z tą samą siłą nacisku. Projektując mieszaninę opóźniającą należy mieć na uwadze zależność liniowej prędkości spalania od jej gęstości. W przypadku bezgazowych mieszanin pirotechnicznych ich liniowa prędkość spalania rośnie wraz z gęstością (ciśnieniem zaprasowania). Z uwagi na kwestie użytkowe (mieszanina w układzie opóźniającym nie powinna się kruszyć) najczęściej stosuje się ciśnienie zaprasowania równe kilkuset MPa. Zastosowanie ciśnienia zaprasowania poniżej 100 MPa w przypadku większości mieszanin spowoduje ich kruszenie się, co ostatecznie wpłynie na długość słupa mieszaniny opóźniającej.

Proces elaboracji najczęściej przeprowadza się z uwzględnieniem miejsca na inicjujący materiał wybuchowy w obrębie opóźniacza. W związku z tym tulejki opóźniacza umieszcza się na stalowych lub mosiężnych trzpieniach (tzw. kowadełkach) których średnica odpowiada średnicy wewnętrznej tulejki opóźniacza, zaś ich długość jest dobrana pod kątem pożądanej objętości wnęki na inicjujący materiał wybuchowy.

Należy zauważyć, że zapewnienie nominalnej długości słupa mieszaniny pirotechnicznej ma kluczowe znaczenie dla czasu zadziałania zapalnika. Zakładając wysokość pojedynczej dozy na 2 mm, odchylenie w długości kolumny zaprasowanej mieszaniny wynoszące 0,2 mm spowoduje zmianę czasu zadziałania o 10% interwału zapalnika (np. 50 ms dla interwału 500 ms). Jest to zauważalna i istotna różnica z punktu widzenia zastosowania. Wykorzystanie kowadełek zapewnia stałe umiejscowienie krawędzi kolumny mieszaniny pirotechnicznej względem krawędzi tulejki opóźniacza. Długość kolumny pirotechnicznej będzie zatem uzależniona od umiejscowienia jej krawędzi na drugim końcu. Oparcie się na ściśle określonej ilości doz nie jest akceptowalne, jako że minimalne odchyłki w objętości (lub gęstości nasypowej) doz, wpłyną na ostateczną ich wysokość. W związku z powyższym powszechnie stosuje się naddatek mieszaniny opóźniającej, który usuwa się mechanicznie wyrównując krawędź słupa mieszaniny pirotechnicznej z krawędzią tulejki opóźniacza.

3.5. Przegląd bezgazowych mieszanin opóźniających

Jak opisano w rozdziale 3.1 za mieszaniny bezgazowe rozumie się mieszaniny, których komponenty reagują między sobą w układzie ciał skondensowanych, a więc na granicy faz ciała stałe – ciało stałe, ciało stałe – ciecz lub ciecz – ciecz. Dobór utleniacza, którego temperatura rozkładu jest wyższa od temperatury zapłonu samej mieszaniny umożliwia zajście reakcji w stanie stałym. W związku z tym konieczny jest świadomy dobór składu jakościowego mieszaniny, który uwzględnia parametry fizykochemiczne komponentów oraz energię aktywacji reakcji. Obecność produktów w stanie gazowym w warunkach spalania nie przekreśla wykorzystania danej mieszaniny pirotechnicznej. Parowanie lub sublimacja produktów spalania nie ma bowiem związku z mechanizmem samej reakcji pomiędzy komponentami, nie wpływa w związku z tym na jej zależność od ciśnienia panującego w układzie.

3.5.1. Układy międzymetaliczne

Układy międzymetaliczne, rozumiane jako mieszaniny pojedynczych substancji zdolne do tworzenia fazy międzymetalicznej na drodze egzotermicznej reakcji, nie są powszechnie wykorzystywane w przemyśle. Przyczyną tego stanu rzeczy jest wysoka temperatura zapłonu tychże mieszanin pirotechnicznych. Prowadzi to do braku możliwości zapłonu oraz często do wygaszenia frontu spalania na skutek dużych strat cieplnych. Z uwagi jednak na szereg zalet, jakimi cechują się układy międzymetaliczne, wśród których można wyróżnić niską higroskopijność komponentów, brak wykorzystania związków o dużej toksyczności oraz wysoką stabilność chemiczną, poszukuje się metod mających za zadanie poprawę charakterystyki spalania tychże mieszanin w celu zastosowania ich w układach opóźniających do zapalników zwłoczných. Z punktu widzenia obniżenia temperatury zapłonu oraz energii aktywacji, szczególną uwagę należy zwrócić na charakterystykę ziarnową komponentów, gdyż zastosowanie składników o niewielkiej średnicy ziaren (rzędu kilkuset nanometrów lub maksymalnie kilku mikrometrów) ułatwia proces zapłonu poprzez zwiększenie powierzchni reakcyjnej, przez co proces nie jest kontrolowany dyfuzyjnie. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że układy międzymetaliczne stanowią najlepszy przykład mieszanin bezgazowych. Z uwagi na brak tlenu w którymkolwiek ze składników mieszaniny, w trakcie reakcji nie występuje utlenianie paliwa za pośrednictwem fazy gazowej. Sam produkt reakcji - związek międzymetaliczny, najczęściej charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia, przez co występuje on w fazie stałej.

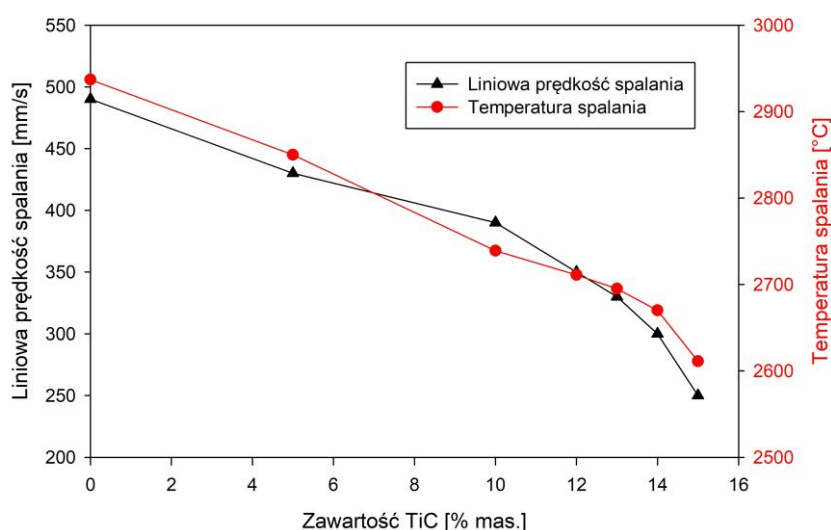
Ti/C

Jedną z najczęściej opisywanych w literaturze mieszanin opóźniających będących układem międzymetalicznym jest mieszanina Ti/C [19–21]. Reakcja pomiędzy ziarnami tytanu a węgla przebiega zgodnie z reakcją:



Mieszanina ta charakteryzuje się wysokim ciepłem spalania ($\Delta H_r = 3079 \text{ J/g}$), co przekłada się również na wysoką adyabatyczną temperaturę spalania ($T_{ad} = 3210 \text{ K}$) [21]. Doniesienia literaturowe opisujące mieszaninę Ti/C pod kątem użytkowym są jednak bardzo nieliczne. Brak w nich informacji dotyczących parametrów spalania dla szerokiego zakresu zawartości tytanu czy wpływie gęstości mieszaniny na liniową prędkość spalania. Najwięcej danych literaturowych można znaleźć na temat pochodnych tego układu zawierających nikiel (Ti/C/Ni) [19,21,22], politetrafluoroetylen (Ti/C/PTFE) [23,24].

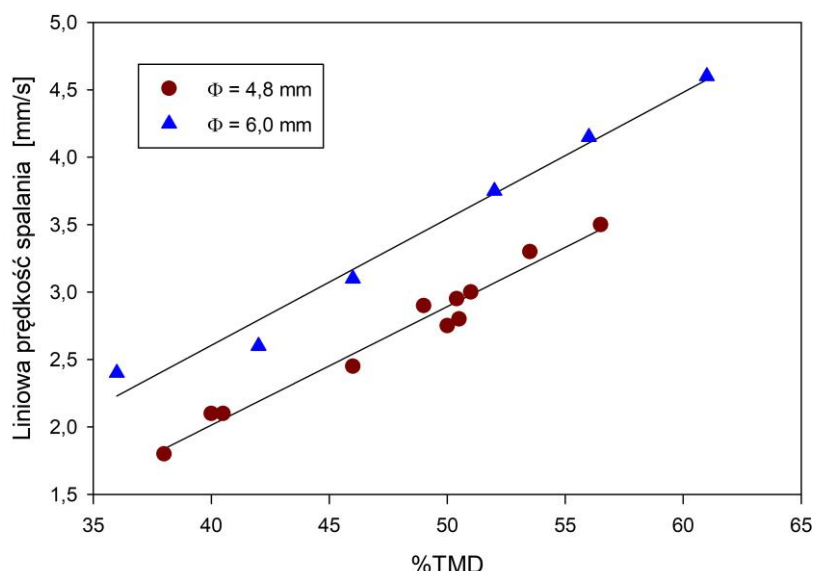
W najszerszym ujęciu mieszanina Ti/C została przedstawiona w [19], gdzie opisano zarówno dwuskładnikową mieszaninę Ti/C, jak również mieszaninę Ti/C/Ni oraz Ti/C/TiC. Układ pomiarowy stanowiły stalowe cylindry o średnicy 19 mm, zawierające mieszaninę zaprasowaną pod ciśnieniem $38,6 \div 46,8 \text{ MPa}$. Średnie wymiary ziaren tytanu, węgla oraz niklu wykorzystanego w badaniach wynosiły odpowiednio $11 \mu\text{m}$, $0,01 \mu\text{m}$ oraz $83 \mu\text{m}$. Wykazano, że liniowa prędkość spalania mieszaniny Ti/C (80% Ti) wynosi aż 490 mm/s . W związku z tym zasadne jest wykorzystanie inertnego składnika w celu obniżenia ciepła spalania, a tym samym zmniejszenia liniowej prędkości spalania. W cytowanej pracy zastosowano węglík tytanu (TiC), będący jednocześnie produktem spalania. Na rysunku 8 przedstawiono zależność liniowej prędkości spalania oraz temperatury spalania od zawartości TiC w pierwotnej mieszaninie.



Rysunek 8. Zależność prędkości oraz temperatury spalania mieszaniny Ti/C od zawartości inertnego TiC [19].

Stosunek Ti/C w każdej z badanych mieszanin był stały i odpowiadał stosunkowi stechiometrycznemu (80% Ti). Pomimo prób wykorzystania w badaniach termopar wolframowo-renowych, a więc termopar wysokotemperaturowych, pomiar temperatury spalania mieszanin Ti/C oraz Ti/C/TiC musiał odbyć się przy użyciu pirometru, jako że temperatura spalania Ti/C przekraczała zakres pomiarowy termopar. Stąd też wartości temperatury mogą być znacznie zaniżone, temperatura spalania mieszaniny Ti/C jest prawie 300K niższa od adiabatycznej temperatury spalania. Niższa temperatura wyznaczona na drodze eksperymentalnej jest uzasadniona z powodu braku idealnego kontaktowania się składników oraz dyssypacją energii poza granice układu. W przypadku wykorzystania pirometru wynik jest dodatkowo zaniżony, ponieważ temperatura mierzona jest jedynie na powierzchni układu, gdzie straty energii na sposób ciepła oraz radiacji są największe. Jako alternatywę do TiC zaproponowano wykorzystanie proszku niklu. Nikiel nie reaguje z żadnym ze składników mieszaniny Ti/C, stąd pod kątem chemicznym można uznać go za składnik inertny. Wykazano, że front spalania mieszaniny Ti/C/Ni propaguje przy udziale niklu do 45% [19].

Z uwagi na zbyt szybkie spalanie mieszaniny Ti/C, często wykorzystuje się dodatek Ni/Al w celu obniżenia liniowej prędkości spalania. Miklaszewski i inni [21] podają, że parametry spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al są ściśle uzależnione od proporcji pomiędzy układem Ti/C a 3Ni/Al (zakładając stechiometryczne zawartości komponentów w poszczególnych układach). Propagacja frontu spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al zawierającej 30% Ti/C następuje w tulejkach aluminiowych dla średnicy większej od 4,8 mm. Przy zwiększeniu udziału Ti/C do 40%. średnica krytyczna spada do 3,0 mm. Dodatkowo zbadano wpływ gęstości zaprasowania i średnicy tulejki na liniową prędkość spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (35/65%). Wyniki przedstawione na rysunku 9. wskazują, że wzrost średnicy wewnętrznej układu opóźniającego z 4,8 mm do 6,0 mm skutkuje zwiększeniem liniowej prędkości spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al o około 0,5 mm/s. Efekt ten jest podobny do zmiany prędkości detonacji nieidealnych materiałów wybuchowych za sprawą zwiększenia średnicy ładunku. Dodatkowo zaobserwowano zwiększenie liniowej prędkości spalania w wyniku zmniejszenia dyssypacji energii wydzielanej z reakcji chemicznej.



Rysunek 9. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (35/65) od gęstości mieszaniny oraz średnicy wewnętrznej układu opóźniającego [21].

Porównując dane na rys. 8 i 9 zauważalne jest znaczne zmniejszenie liniowej prędkości spalania mieszaniny Ti/C po dodaniu 3Ni/Al. Efekt ten jest o tyle zaskakujący, że dodatek samego niklu do mieszaniny Ti/C (w ilości 25%) spowodował w badaniach wykonanych w pracy [16] wzrost liniowej prędkości spalania do nawet 700 mm/s. Przy założeniu stechiometrycznej proporcji Ti/C w układzie zawierającym 25% Ni, stosunek masowy pomiędzy komponentami (Ti/C/Ni) wynosi (60/15/25). W mieszaninie Ti/C-3Ni/Al stosunek ten (zaokrąglony do jedności) wynosi (28/7/57/8). Widoczny jest zatem ponad dwukrotny spadek udziału układu Ti/C w mieszaninie po dodaniu układu 3Ni/Al. Z powodu niewielkiej entalpii reakcji glinu z niklem obniżenie liniowej prędkości spalania wydaje się być uzasadnione. Zaprojektowana mieszanina operuje zatem na granicznej wartości ciepła spalania, dla której stosunek ciepła przekazywanego w głąb układu do ciepła rozpraszanego poza jego granice wystarcza w tych warunkach do stabilnej propagacji frontu palenia. Nieznaczna zmiana warunków może jednak wpłynąć na wygaśnięcie frontu spalania. Wykazano, że wzrost udziału Ti/C w opisywanej mieszaninie czteroskładnikowej zmniejsza jej średnicę krytyczną [18]. Dla mieszanin Ti/C-3Ni/Al o zawartości Ti/C 30, 35 oraz 40% ich średnice krytyczne wynosiły odpowiednio nie więcej niż 4,0; 4,6 oraz 6,0 mm. Wartości te są oczywiście uzależnione od materiału tulejki oraz jej grubości. W cytowanych badaniach wykorzystano aluminium 2024 (a więc stop zawierający dodatek 4% miedzi oraz 1 ÷ 2% magnezu). Grubość ścianki układu opóźniającego wynosiła około 2,2 mm.

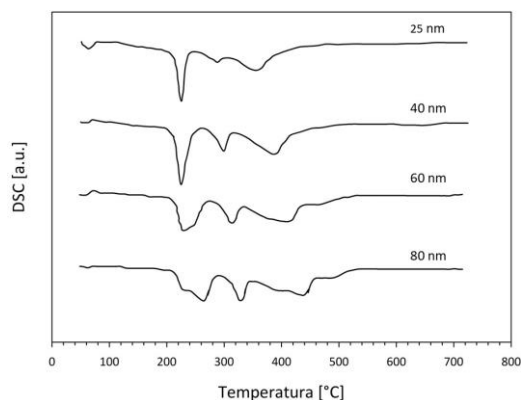
Ni/Al

Mieszaniny oparte na układzie Ni/Al wykorzystywane są powszechnie zarówno w układach opóźniających do zapalników zwłoczných [21,25], w elektro-pirotechnicznych rezystorach cienkowarstwowych [26,27] opisanych w rozdziale 3.3.3, jak również jako dodatek energetyczny do stałych paliw raketowych jako zamiennik Al [28]. Egzotermiczny proces mający miejsce po podgrzaniu heterogenicznej mieszaniny niklu i glinu trudno scharakteryzować pod kątem chemicznym. Dochodzi w tym wypadku bowiem do dyfuzji jonów glinu w głąb struktury niklu. Zaciera się w tym miejscu granica pomiędzy procesami chemicznymi i fizycznymi. Proces chemiczny opiera się na reorganizacji wiązań chemicznych oraz powstaniu nowej substancji. W przypadku omawianego procesu dochodzi do tworzenia roztworu stałego, w ujęciu makroskopowym rozpuszczania glinu w strukturze niklu, w ujęciu mikroskopowym do zastępowania atomów niklu przez dyfundujący kation glinu. Diadochia w tym układzie może następować za sprawą zbliżonego promienia atomowego oraz właściwości polaryzacyjnych obu pierwiastków. Promień atomowy glinu w jego strukturze krystalicznej wynosi 0,1432 nm, dla niklu jest to 0,1246 nm. Z uwagi jednak na tworzenie wiązań Ni-Al, które wpływają na strukturę elektronową atomów, w sieci krystalicznej Ni-Al promienie atomowe przyjmują wartość odpowiednio 0,1298 nm oraz 0,1202 nm [29]. Struktura ta jest mniej uporządkowana niż w przypadku Ti/C, jako że w przypadku układu Ni/Al wyróżnia się komórki elementarne takie jak Al_3Ni_2 , AlNi , AlNi_3 oraz $\text{Al}_{0,9}\text{Ni}_{4,22}$. Z uwagi na silną kontrolę dyfuzyjną możliwe jest również tworzenie niestechiometrycznych roztworów stałych. Etapem najwolniejszym, który ogranicza szybkość tworzenia roztworu stałego Ni-Al jest dyfuzja kationów Al. Proces ten jest zatem silnie uzależniony od powierzchni kontaktu pomiędzy komponentami.

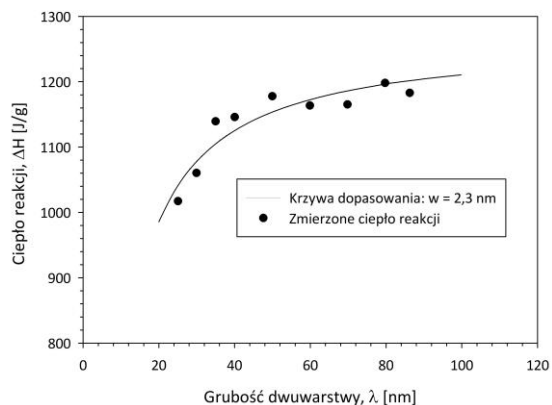
Mając na uwadze proces powstawania roztworu stałego Ni-Al intuicyjny staje się brak możliwości jednoznacznego określenia ciepła „reakcji” Ni-Al (choć w tym przypadku, jak wspomniano wyżej, winno się mówić o przemianie fizycznej). Migracja kationów Al^{3+} w warunkach podwyższonej temperatury w krótkim czasie może doprowadzić do tworzenia aglomeratów glinu (a tym samym eutektiku Ni-Al). Entalpia tworzenia eutektiku będzie różna od entalpii tworzenia sieci krystalicznej Ni-Al. W celu określenia entalpii reakcji konieczne jest zatem możliwie największe ograniczenie kontroli dyfuzyjnej reakcji. W badaniach [30] efekt ten osiągnięto dzięki wykorzystaniu rozpylania magnetronowego co umożliwiło przygotowanie wielowarstwowego układu Ni-Al-Ni, w którym grubość pojedynczej warstwy wynosiła 40 nm. Na podstawie przytoczonych wcześniej promieni atomowych niklu oraz glinu, daje to warstwy o grubości kilkuset atomów. Następnie przeprowadzono badania DSC oraz określono skład jakościowy produktów tworzenia sieci krystalicznej Ni-Al. Analiza termiczna została przeprowadzona w atmosferze gazu ochronnego (N_2), szybkość ogrzewania wynosiła $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

Do badań wykorzystano wielowarstwową folię Ni/Al o masie ok. 10 mg oraz grubości warstw wynoszącej 40 nm. Ciepło reakcji wyznaczono jako różnicę powierzchni pod pikiem oraz powierzchni pod linią bazową (całkując przepływ ciepła netto). Tak otrzymane ciepło reakcji wynosi 57,9 kJ/mol, co w przeliczeniu na masę mieszaniny daje 1351,69 J/g. Analiza termiczna przeprowadzona w badaniach [30] wskazuje na niską temperaturę zapłonu mieszaniny (ok. 220°C). Diadochia w układzie występuje przy niższej temperaturze – już od 120°C widoczne jest odejście wykresu od linii bazowej. Wskazuje to na stopniowe zwiększanie początkowo kilkuatomowej sieci Ni-Al pomiędzy fazą Ni oraz Al. Osiągnięcie temperatury 220°C znacząco przyspiesza proces, co objawia się zauważalnym efektem egzotermicznym. Efekt ten kończy się przy około 250°C. Na termogramie widoczne są dwa kolejne efekty egzotermiczne z maksimum w ok. 300°C i 380°C. Wskazuje to na tworzenie wystarczająco grubych warstw krystalicznych Ni-Al aby dyfuzja atomów w strukturze krystalicznej nie była w tej temperaturze możliwa. Dopiero podwyższenie temperatury umożliwia powstawanie luk w strukturze niklu i obsadzanie ich przez atomy glinu. Nie obserwuje się na termogramie dalszych efektów, co wskazuje na fakt, że układ przereagował w całej objętości (lub dalsza dyfuzja glinu przez warstwę Ni-Al wymaga wyższej temperatury). W celu potwierdzenia całkowitego przereagowania autorzy wykorzystali rentgenografię strukturalną i potwierdzili, że nie rejestruje się dla produktu reakcji żadnych refleksów pochodzących od glinu lub niklu. Otrzymany zestaw refleksów był charakterystyczny dla jednej struktury krystalicznej – NiAl, co wskazuje na fakt, że grubość faz glinu oraz niklu jest na tyle mała, a zastosowana temperatura na tyle wysoka, że w układzie nie tworzą się aglomeraty niklu oraz glinu za sprawą utrudnionej dyfuzji jonów.

Istotne doniesienia w zakresie wpływu grubości warstwy na kinetykę reakcji w wielowarstwowym układzie Ni/Al przedstawiono w badaniach [31,32]. Przeprowadzona analiza termiczna wykazała, że zwiększenie grubości warstw w układzie Ni/Al przesuwają opisane wyżej efekty w stronę wyższych temperatur zmniejszając jednocześnie ich intensywność (rysunek 10). Jest to intuicyjnie uzasadnione na gruncie przechodzenia w obszar dyfuzyjny. Pełne przereagowanie w przypadku większego oddalenia rdzenia fazy A od rdzenia fazy B będzie mogło mieć miejsce jedynie dla wyższej temperatury. Zarejestrowanie krzywych DSC dla wielowarstwowych folii o różnej grubości warstw, pozwoliła na wyznaczenie w sposób teoretyczny oraz porównanie ciepła reakcji. Wykazano, że wzrost grubości warstw Ni oraz Al przyczynia się do wzrostu ciepła reakcji (rysunek 11).



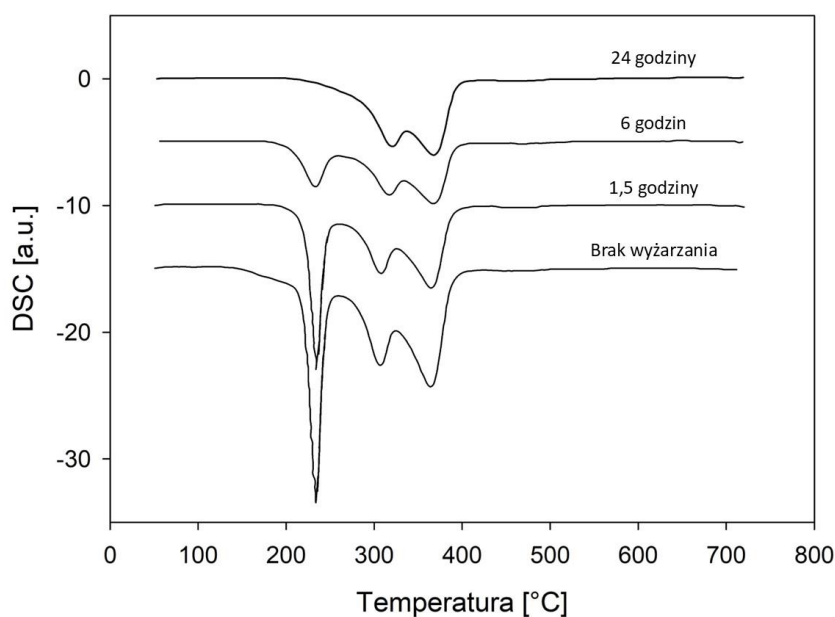
Rysunek 10. Krzywe DSC wielowarstwowej folii Ni/Al o różnej grubości warstw. Szybkość ogrzewania - 40°C/min [32].



Rysunek 11. Ciepło reakcji wielowarstwowej folii Ni/Al w funkcji grubości warstwy [32].

Zależność przedstawiona na rysunku 11 pierwotnie stoi w sprzeczności z założeniami teoretycznymi przedstawionymi wyżej, jako że to dla układów homogenicznych należy spodziewać się największego ciepła reakcji z uwagi na stopień przereagowania równy jedności. Im grubsza warstwa komponentu tym większe prawdopodobieństwo na powstanie eutektyku (co prowadzi do mniejszej ilości struktur NiAl, a tym samym mniejszego ciepła reakcji). Zjawisko zwiększenia ciepła reakcji pod wpływem wzrostu grubości warstwy komponentów można wytłumaczyć przyjmując częściowe mieszanie się faz w trakcie procesu rozpylania magnetronowego. Mniejsza grubość warstw przyczynia się do większego udziału wstępnie wymieszanej struktury krystalicznej w objętości całej folii. Zwiększenie grubości warstw ograniczy ten udział, lecz nie wyeliminuje go w całości, stąd funkcja $Q(\lambda)$ posiada asymptotę poziomą. Wartość tej asymptoty powinna określać rzeczywiste ciepło reakcji, jako że z definicji nie uwzględnia tworzenia się warstwy pośredniej.

W tym miejscu należy poddać pod analizę, czy międzymetaliczne układy wielowarstwowe stanowią perspektywiczny kierunek w projektowaniu mieszanin opóźniających. Podobnie jak wykorzystanie nanotermitów to zastosowanie jest problematyczne oraz niebezpieczne (z powodu opisanego już procesu utleniania ziaren paliwa tlenem z powietrza), tak tworzenie nanometrycznych warstw komponentów (co znacząco zwiększa stopień ich skontaktowania) może pogorszyć stabilność układów opóźniających w czasie. Efekt ten został dobrze opisany w pracy [31], którego autorzy przeprowadzili analizę termiczną próbek wielowarstwowego układu Ni/Al (o grubości warstwy 50 μm), wyżarzanej w temperaturze 150°C (a więc temperaturze niższej od temperatury, przy której obserwowane są pierwsze efekty egzotermiczne) w czasie do 24. godzin. Zmiany w przebiegu krzywej DSC w funkcji czasu wyżarzania przedstawiono na rysunku 12.

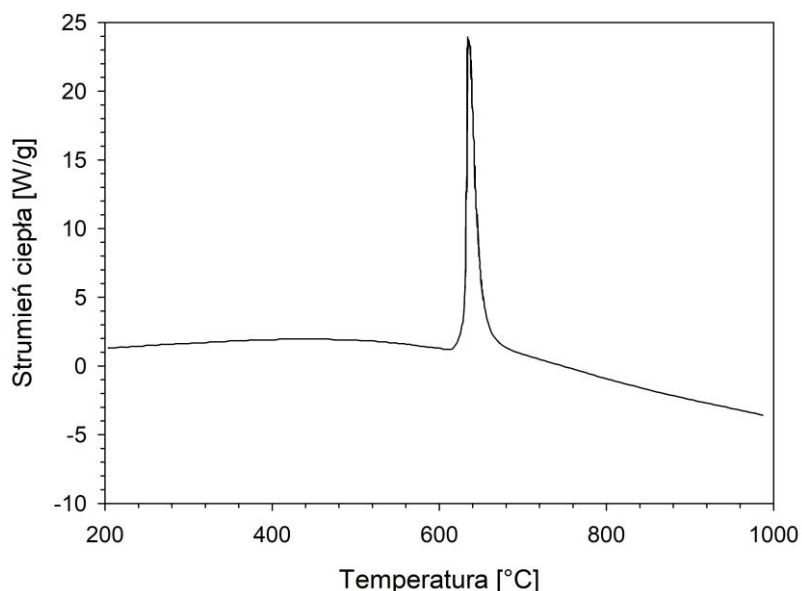


Rysunek 12. Krzywe DSC wielowarstwowej folii Ni/Al dla różnego czasu wyżarzania próbki w temp. 150°C (Ar) [31].

Trzy krzywe DSC reprezentują próbki wyżarzane w temperaturze 150°C w czasie 1,5 godziny, 6. godzin oraz 24. godzin. Na rysunku 12 przedstawiono również krzywą DSC próbki nie wyżarzanej (krzywa ta, jako że została zarejestrowana dla próbki o identycznych parametrach, jest tożsama z krzywą DSC przedstawioną w badaniach [32] - rysunek 10). Wyraźna jest tendencja przesunięcia efektów cieplnych w stronę wyższych temperatur przy jednoczesnym obniżeniu intensywności efektów pod wpływem zwiększenia czasu wyżarzania próbki. Wskazuje to na fakt, że brak efektów egzotermicznych w temperaturze poniżej 200°C nie świadczy o braku zmian w strukturze krystalicznej. Zastosowanie w badaniach [30–32] znacznej szybkości ogrzewania próbki (40°C/min) nie pozawala na zarejestrowanie zmian w strukturze krystalicznej układu Ni/Al, których szybkość w warunkach niskiej temperatury jest niewielka lecz zauważalna po czasie 1,5 godziny. Pozwala to poddać pod wątpliwość możliwość wykorzystania układu międzymetalicznego złożonego z kilkudziesięciu-nanometrowych warstw komponentów. Należy bowiem oczekiwać, że przechowywanie układów opóźniających przez okres kilku miesięcy wpłynie istotnie na grubość warstwy pośredniej na granicy faz, co przełoży się na spadek ciepła spalania, a ostatecznie na zmniejszenie liniowej prędkości spalania. Z przemysłowego punktu widzenia jest to zjawisko nie do przyjęcia, jako że wyprodukowane zapalniki należałoby składować przez długi czas w celu osiągnięcia przez nie pożądanego czasu zadziałania.

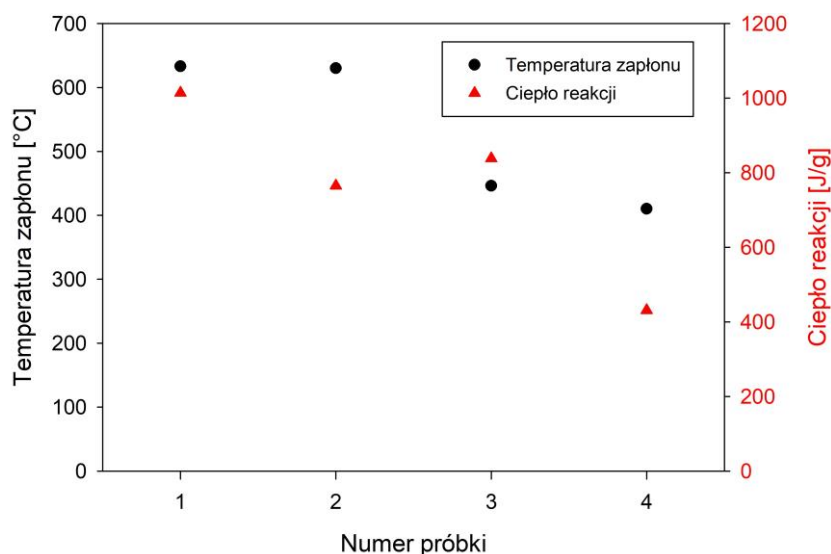
Istotną zależnością z punktu widzenia zastosowania jest zmiana temperatury zapłonu pod wpływem zmiany poziomu kontaktu komponentów. Opisane wyżej badania wskazują na niespotykane niską (jak na układy międzymetaliczne) temperaturę zapłonu. Analiza termiczna

proszkowych mieszanin Ni/Al, których komponenty charakteryzowały się mikrometrycznymi rozmiarami, została zaprezentowana w pracach [33–35]. Doniesienia te zgodne są co do wielkości temperatury przy której obserwuje się główny efekt egzotermiczny, którego początek rejestruje się w temperaturze ok. 633°C z maksimum w 637°C. Jak wskazano na rysunku 13 nie jest on poprzedzony innymi efektami (tak endo jak i egzotermicznymi), co wskazuje na zajście reakcji na granicy faz ciało stałe – ciało stałe.



Rysunek 13. Krzywa DSC mieszaniny Ni/Al. Szybkość ogrzewania 20°C/min (Ar) [35].

Zauważalne jest znaczne zwiększenie temperatury pierwszego efektu za sprawą zmniejszenia powierzchni kontaktu pomiędzy komponentami mieszaniny. W badaniach [32], w trakcie których badano cienkowarstwowe folie Ni/Al, temperatura zapłonu wynosiła około 200°C. Zastosowanie mieszaniny proszku niklu (o wielkości ziaren $3 \div 7 \mu\text{m}$) oraz proszku aluminium (o wielkości ziaren poniżej $45 \mu\text{m}$) podnosi temperaturę zapłonu o około 430°C. Autorzy pracy [35] rozszerzyli badania o określenie wpływu wysokoenergetycznego mielenia kulowego na temperaturę zapłonu oraz ciepło reakcji. Do mielenia wykorzystano mieszalnik akustyczny LabRam. Mieszalniki te cechują się wysoką sprawnością, jako że umożliwiają odpowiednią homogenizację próbki w przeciągu kilku minut. W celu oceny skuteczności mielenia wykonano zdjęcia SEM przygotowanych próbek. Efekt można porównać do procesu biegaczowania – ziarna komponentów zostały zdeformowane, ich powierzchnia właściwa zwiększona, co przyczyniło się do wzrostu poziomu kontaktu. Wyniki przeprowadzonej analizy termicznej tak przygotowanych próbek przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Zmiana temperatury zapłonu oraz ciepła reakcji pod wpływem mielenia mieszaniny [35].

Dla każdej z próbek stosunek pomiędzy zawartością komponentów był równomolowy. Próbka 1 stanowiła mieszaninę Ni/Al nie poddaną procesowi wysokoenergetycznego mielenia kulowego. Próbki 2, 3 oraz 4 poddano mieleniu tak, że próbkę 2 i 3 poddawano mieleniu w czasie 20 min, natomiast próbkę 4 mielono przez okres 100 min. Próbka 2 od próbek 3 i 4 różniła się intensywnością mielenia. Próbka 2 mielona była z wydajnością 40% mocy mieszalnika ultradźwiękowego (wielkość ta arbitralnie opisuje natężenie i moc drgań), natomiast próbki 3 i 4 z wydajnością 80%. Przeprowadzona analiza termiczna wskazuje, że zwiększenie stopnia kontaktu pomiędzy komponentami zmniejsza temperaturę zapłonu mieszaniny. Dodatkowo dochodzi do spadku ciepła reakcji mieszanin poddanych obróbce mechanicznej. Fakt ten sugeruje wstępne przereagowanie próbki za sprawą wysokiej energii mielenia w mieszalniku ultradźwiękowym.

Badania przeprowadzone na nanometrycznych komponentach wykazały obniżenie temperatury zapłonu dla mieszaniny Ni/Al do 572°C [34]. Dodatkowo wykazano, że proporcja pomiędzy składnikami również wpływa na położenie egzotermicznego efektu na krzywej DSC. Zastosowanie proporcji 3Ni/Al skutkowało przesunięciem maksimum efektu o około 30°C (z 572°C do 602°C). Wykonanie analizy termicznej dla mieszanin o różnej zawartości komponentów pozwoliło również określić, która z proporcji jest najbardziej zbliżona do stechiometrycznej. Mieszanina o stechiometrycznej zawartości komponentów charakteryzuje się bowiem największym ciepłem reakcji. Z badań [34] wynika, że mieszanina o proporcji molowej Ni/Al (1:1) wydzielą energię w ilości ok. 832 J/g. Trzykrotne zwiększenie zawartości niklu względem glinu (3Ni/Al) powoduje obniżenie ciepła reakcji do ok. 599 J/g. Wynika stąd, że najbardziej prawdopodobnym produktem reakcji jest NiAl, co potwierdzono w badaniach produktów spalania za pomocą rentgenografii strukturalnej. Inne produkty reakcji, takie jak

Ni_2Al_3 , Ni_3Al oraz NiAl_3 wykryto w pracy [33], w której badano możliwość wytwarzania bimetalicznych ziaren Ni/Al metodą metalizacji łukowej, dzięki której otrzymano mieszaniny o różnym udziale molowym niklu – Al55Ni45 , Al80Ni20 , Al90Ni10 oraz Al95Ni05 . Analiza XRD przedstawiona w badaniach [33] wskazuje na niemal całkowite przereagowanie obu komponentów podczas tworzenia ziaren mieszaniny Al55Ni45 . Nie obserwuje się bowiem w jej przypadku refleksów pochodzących od glinu. Na dyfraktogramie produktów reakcji dominuje struktura krystaliczna NiAl . Niewielkie refleksy pochodzące od AlNi_3 oraz Al_3Ni_2 są widoczne, niemniej jak zaznaczają autorzy, refleksy te są jedynie niewiele intensywniejsze od poziomu szumu. Dla mieszaniny Al80Ni20 obserwuje się dobrze zaznaczone refleksy Al_3Ni_2 oraz AlNi_3 . Niewielkie refleksy odpowiadają również strukturze krystalicznej Al_3Ni . Te ostatnie są natomiast bardzo dobrze widoczne dla mieszaniny Al90Ni10 . Dalsze zwiększanie zawartości glinu powoduje pojawienie się refleksów pochodzących od metalicznego glinu z niewielkim udziałem Al_3Ni .

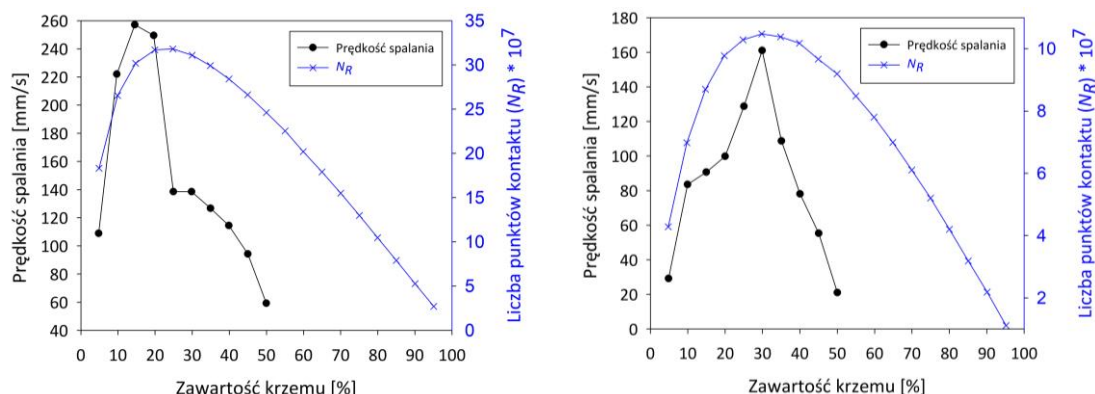
Z przemysłowego punktu widzenia doniesienia literaturowe dotyczące układów Ni/Al są mało pomocne w zaprojektowaniu mieszaniny opóźniającej. Zauważalny jest brak informacji o liniowej prędkości spalania w funkcji zawartości niklu, wielkości ziaren komponentów czy gęstości mieszaniny. Dodatkowo, z uwagi na dużą niepewność co do wyznaczenia ciepła reakcji z wykorzystaniem analizy termicznej (głównie za sprawą starzenia się próbki oraz tworzenia warstwy pośredniej w tak niskich temperaturach jak 150°C), należałoby uznać badania przy użyciu bomby kalorymetrycznej za bardziej dokładną metodę instrumentalną.

3.5.2. Układy metal - tlenek metalu

Mieszaniny metali oraz tlenków metali znajdują najszersze zastosowanie w przemyśle zapalników zwłocznych. Przyczynę tego należy upatrywać w relatywnie niskiej (w porównaniu do układów międzymetalicznych) temperaturze zapłonu. Przewodnictwo cieplne tlenków jest najczęściej niższe od przewodnictwa substancji prostych, w związku z tym nie dochodzi do dużej dyssypacji energii ze strefy reakcyjnej, co wpływa również na zmniejszenie średnicy krytycznej. W związku z powyższym mieszaniny metali oraz tlenków metali są często zdolne do spalania wewnątrz opóźniacza o średnicy wewnętrznej niższej od 3 mm.

Si/Pb₃O₄

Z uwagi na niską cenę oraz korzystne właściwości krzem jest podstawą wielu mieszanin pirotechnicznych (również opóźniających). Dawniej jedną z najczęściej wykorzystywanych mieszanin w zapalnikach milisekundowych była mieszanina Si/Pb₃O₄. Z tego też powodu mieszanina ta wydaje się być najlepiej opisaną w literaturze. Jej liniową prędkość spalania uzależniona jest między innymi od gęstości mieszaniny oraz składu ilościowego. Dane literaturowe wskazują, że na proces spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ w istotny sposób wpływa wielkość ziaren komponentów. Brown podaje, że zmniejszenie rozmiaru ziaren krzemu z 2,5 μm do 1,0 μm powoduje zwiększenie maksymalnej prędkości spalania z ok. 117 mm/s do nawet 260 mm/s [36]. Jest to istotna informacja z punktu widzenia technologicznego, jako że zaledwie 1,5 mikrometrowa zmiana w średniej wielkości ziaren paliwa powoduje ponad dwukrotne skrócenie czasu zadziałania zapalników. Co ciekawe, zmniejszenie rozmiaru ziaren krzemu z 2 μm do 1 μm wpływa na zawartość paliwa, dla której obserwuje się maksimum liniowej prędkości spalania (z odpowiednio z 30% do 15%). Przyczynę tego faktu należy upatrywać w zmianie ilości punktów kontaktu (N_R) pomiędzy ziarnami paliwa i utleniacza. Liczba punktów kontaktu w układzie binarnym została wprowadzona przez Hao i Tanakę [37]. Na rysunku 15 przedstawiono zależność liczby punktów kontaktu od zawartości krzemu w mieszaninie oraz promienia ziaren komponentów.



Rysunek 15. Zależność ilości punktów kontaktu pomiędzy komponentami Si/Pb₃O₄ od wielkości ziaren oraz zawartości krzemu dla komponentów o promieniu $r = 1 \mu\text{m}$ (z lewej) oraz $r = 2 \mu\text{m}$ (z prawej) [36].

Widać wyraźnie, że wykres zależności $N_R(\% \text{Si})$ przesuwają się w lewo wraz ze spadkiem wielkości ziaren krzemu. To tłumaczy zmianę zawartości krzemu dla której obserwuje się maksymalną liniową prędkość spalania. Szczególnie wrażliwe na liczbę punktów kontaktu (oraz powierzchni kontaktu) są mieszaniny, których komponenty reagują w układzie ciał skondensowanych, a ściślej na granicy faz ciało stałe - ciało stałe. Ich prędkość spalania zatem rośnie wraz ze wzrostem gęstości mieszaniny. W literaturze istnieją jedynie lakoniczne doniesienia na temat zależności prędkości spalania od gęstości mieszaniny (lub ciśnienia jej

elaboracji) [38]. Wyniki uzyskane przez Khan'a [38] wskazują, że mieszanina Si/PbO/Pb₃O₄/Fish glue (klej rybny) (18/21/60,7/0,3) jedynie nieznacznie zmienia liniową prędkość spalania (v) w funkcji ciśnienia elaboracji p_e (tabela 1).

Tabela 1. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/PbO/Pb₃O₄/FG od ciśnienia elaboracji [38].

p_e [MPa]	v [mm/s]	σ [mm/s]
138	28,0	2,9
207	27,1	1,4
276	28,6	1,1
345	27,3	1,3
414	27,4	1,9
448	27,4	0,7

Na podstawie [38] nie można przewidywać, jak zachowa się pod wpływem zmiany gęstości mieszanina Si/Pb₃O₄ bez dodatku 21% PbO. Dodatkowo, nie istnieje opracowanie wskazujące na zmianę liniowej prędkości mieszaniny Si/Pb₃O₄ w funkcji gęstości/ciśnienia zaprasowania dla szerokiego zakresu zawartości paliwa.

Mechanizm reakcji pomiędzy krzemem a tlenkiem ołowiu(II,IV) (oraz substancjami pośrednimi) został opisany w licznych publikacjach [39–42]. Jakubko [42] podając wyniki analizy termicznej wskazuje, że pierwsze oznaki reakcji w mieszaninie Si/Pb₃O₄ widoczne są już w temperaturze 370 ÷ 390°C (osiągając maksimum w 440 ÷ 455°C - dokładna wartość zależy od zawartości krzemu w mieszaninie). Analiza DTA proszku tlenku ołowiu(II, IV) o średniej wielkości ziaren 5 mikrometrów została przeprowadzona w pracach [38,40,43]. Wynika z niej, że początek efektu endotermicznego, za który odpowiedzialny jest termiczny rozkład Pb₃O₄ rozpoczyna się w temperaturze 540°C (maksimum rozkładu obserwuje się w 590°C).

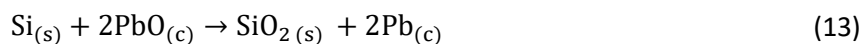


Analiza termiczna mieszanin Si/Pb₃O₄ wskazuje zatem na zachodzenie pomiędzy komponentami mieszaniny wstępnych reakcji w układzie ciał skondensowanych. Maksimum pierwszego efektu egzotermicznego obserwuje się w temperaturze o ok. 100°C niższej od temperatury rozkładu Pb₃O₄. Maksimum drugiego, silniejszego efektu obserwuje się w temperaturze 535°C ÷ 555°C. Efekt ten, według autorów publikacji [40,41], przypisywany jest głównej reakcji w układzie i może być utożsamiany z rozkładem utleniacza (zgodnie z reakcją (11)) z równoległym utlenieniem krzemu tlenem (O₂):



W powyższej reakcji stechiometryczna zawartość krzemu wynosi 2,0%. Literatura wskazuje, że największe ciepło spalania (1303 J/g) zostało otrzymane dla mieszaniny Si/Pb₃O₄ zawierającej 10% Si [44], co wskazuje na obecność dodatkowych reakcji w układzie, w których sumaryczna, stechiometryczna zawartość krzemu będzie w przybliżeniu równa tej, dla której otrzymuje się

największe ciepło spalania. Dodatkową reakcją, która może być obecna w układzie w trakcie spalania mieszaniny, może być reakcja z krzemem drugiego produktu termicznego rozkładu tlenku ołowiu(II, IV) (Pb_3O_4), a mianowicie tlenku ołowiu(II). PbO jest związkiem stabilnym termicznie, który w warunkach opisanych wyżej badań mieszaniny Si/Pb_3O_4 nie ulega termicznemu rozkładowi [45]. Wskazuje się, że w temperaturze, dla której obserwuje się drugi efekt egzotermiczny ($540^{\circ}C$), tlenek ołowiu(II) (PbO) podlega przemianie polimorficznej, w której przechodzi z tetragonalnej formy αPbO (litargit, glejta ołowiana) do formy ortorombowej βPbO (masykot). Przemiana ta nie wpływa jednak na efekt termiczny reakcji na podstawie prawa Hess'a. Tlenek ołowiu(II) (PbO) w temperaturze ok. $870^{\circ}C$ ulega topnieniu [42,45], w związku z czym po termicznym rozkładzie utleniacza następuje reakcja na granicy faz ciało stałe-ciecz, zgodnie z równaniem:



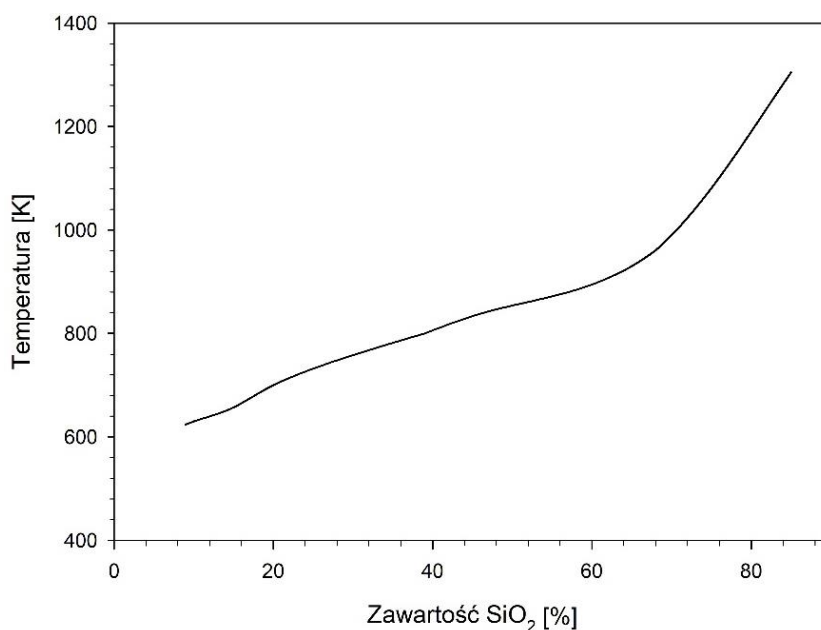
Sumaryczna reakcja może zatem zostać przedstawiona w następujący sposób:



W związku z powyższym z powodu zachodzenia reakcji zarówno na granicy faz ciało stałe–ciało stałe, jak również ciało stałe – ciecz, zrozumiałe jest pojawienie się więcej niż jednego efektu egzotermicznego w trakcie analizy termicznej mieszaniny Si/Pb_3O_4 .

W sprzeczności do doniesień [40,41] stoją badania Zhanga [42] wskazujące, że krzem nie wchodzi w reakcję z gazowym tlenem w warunkach badania. Przeprowadzona analiza termiczna proszku krzemu (do temperatury $1100^{\circ}C$) pokazuje, że w tych warunkach nie utlenia się on do SiO_2 (krzywa TG wskazuje jedynie na około 2% zmianę w masie próbki). W związku z tym Zhang nie zgadza się ze wcześniejszymi doniesieniami, jakoby tlen pochodzący z termicznego rozkładu Pb_3O_4 był odpowiedzialny za utlenianie paliwa. W przeprowadzonej jednoczesnej analizie termicznej DTA/TG (w atmosferze tlenu) mieszaniny Si/Pb_3O_4 , maksimum pierwszych efektów egzotermicznych pojawiło się w temperaturze ok. $420^{\circ}C$ (podobnie jak we wcześniejszych pracach). Przeprowadzając jednak analizę w atmosferze powietrza (a więc w obecności tlenu) widoczny jest drugi, dobrze wyizolowany efekt egzotermiczny w zakresie temperatury $430 \div 485^{\circ}C$. Równocześnie rejestruje się przyrost masy o około 0,8%. Autorzy pracy [42] przekonują, że efekt ten pochodzi od utleniania PbO , powstałym w wyniku wcześniejszych reakcji w stanie stałym tlenem z powietrza (reakcja (12)). Wyniki te nie są spójne z doniesieniami [45], gdzie przeprowadzono badania DSC tlenku ołowiu(II), w trakcie których nie zarejestrowano wzrostu masy oraz efektów termicznych pochodzących od utleniania tego tlenku. Tak niewielka zmiana masy może pochodzić od reakcji tlenu z obecnymi w Si zanieczyszczeniami. Największy, główny efekt egzotermiczny w badaniach w [42] obserwuje się w przedziale temperatury $485 \div 600^{\circ}C$ (osiągający maksimum w $570^{\circ}C$). Jako że początek rozkładu Pb_3O_4 rejestruje się

dopiero w 545°C, w początkowej fazie proces ten również zachodzi w układzie ciał skondensowanych, za sprawą tworzenia metastabilnej, bardziej reaktywnej formy Pb_3O_4 , która pojawia się w trakcie jego topnienia na krótko przed termicznym rozkładem. W trakcie tego etapu reakcje zachodzą na granicy faz ciało stałe – ciecz, co znacznie zwiększa stopień kontaktu komponentów mieszaniny. Jednocześnie zwiększa się ilość PbO oraz SiO_2 na granicy ziaren. Kolejny efekt, rejestrowany w zakresie temperatury 605 ÷ 714°C pochodzi od reakcji krzemu z tlenkiem ołowiu(II), wytworzonym w wyniku termicznego rozkładu tlenku ołowiu(II, IV). Jest to zatem reakcja wtórna. Postulat ten jest zbliżony z doniesieniami przedstawionymi w [39], gdzie badano krzywą DSC mieszaniny Si/ PbO . Maksimum pierwszego efektu otrzymano w temperaturze ok. 640°C. Reakcje w stanie stałym podlegają jednak inhibicji za sprawą tworzenia warstwy produktu na granicy ziaren. Z tego względu reakcja Si/ PbO nie przebiega całkowicie (w całej objętości), a jedynie do momentu, gdy układ nie wejdzie w obszar dyfuzyjny, który całkowicie zahamuje postęp reakcji. Powstały na granicy faz eutektyk PbO - $xSiO_2$ w zależności od zawartości PbO charakteryzuje się różną temperaturą zeszklenia. Dewitryfikacja eutektyku PbO - $xSiO_2$ (przejście ze stanu szklistego do stanu ciekłego) w wyniku dalszego wzrostu temperatury, może przyczynić się do usunięcia powłoki produktu reakcji (12) oraz przebiegu reakcji w całej objętości, nie zaś jedynie na powierzchni ziaren. Proces ten ma miejsce w zakresie temperatury 700 ÷ 770°C, gdzie obserwuje się ostatni efekt egzotermiczny. Zależność temperatury dewitryfikacji układu PbO / $xSiO_2$ od zawartości SiO_2 przedstawiono w pracy [46] – rysunek 16.

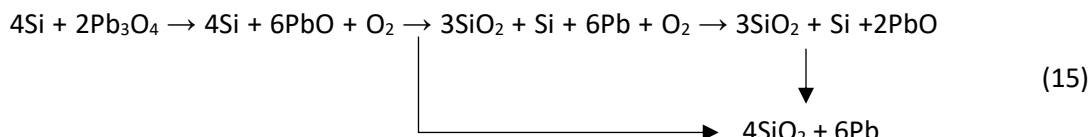


Rysunek 16. Zależność temperatury zeszklenia eutektyku PbO / $xSiO_2$ od zawartości SiO_2 [46].

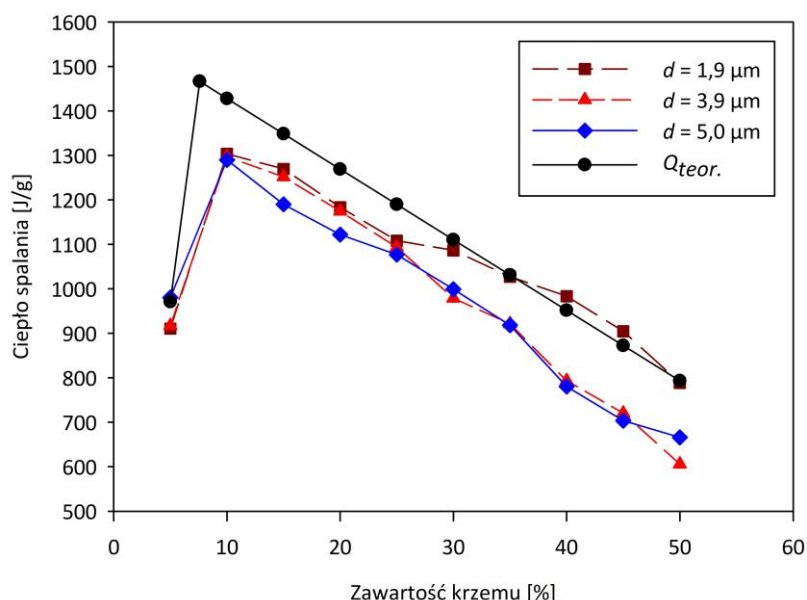
Należy oczekiwać, że eutektyk PbO - $xSiO_2$ stanowiący produkt reakcji (12), charakteryzuje się gradientową zmianą stężenia SiO_2 , przy czym największe stężenie SiO_2 występuje,

co oczywiste, najbliższej rdzenia ziaren krzemu. W związku z tym nie można uogólnić temperatury topnienia tego eutektyku.

Odrzucając etap utleniania krzemu tlenem pochodzącym z termicznego rozkładu Pb_3O_4 należy mieć na uwadze, że w związku z tym tlen będzie obecny w układzie, a w warunkach podwyższonej temperatury wejdzie w reakcję z ołowiem będącym produktem reakcji (30). Drogę reakcji można w związku z tym przedstawić następująco:



Niezależnie od drogi reakcji, zgodnie z prawem Hessa, ciepło reakcji będzie jednakowe. Zależność ciepła spalania od zawartości krzemu w mieszaninie Si/Pb_3O_4 przedstawia rys. 17. Ciepło spalania zostało wyznaczone dla trzech różnych wielkości ziaren krzemu ($d_{50} = 1,9 \mu m$; $3,9 \mu m$ oraz $5,0 \mu m$).

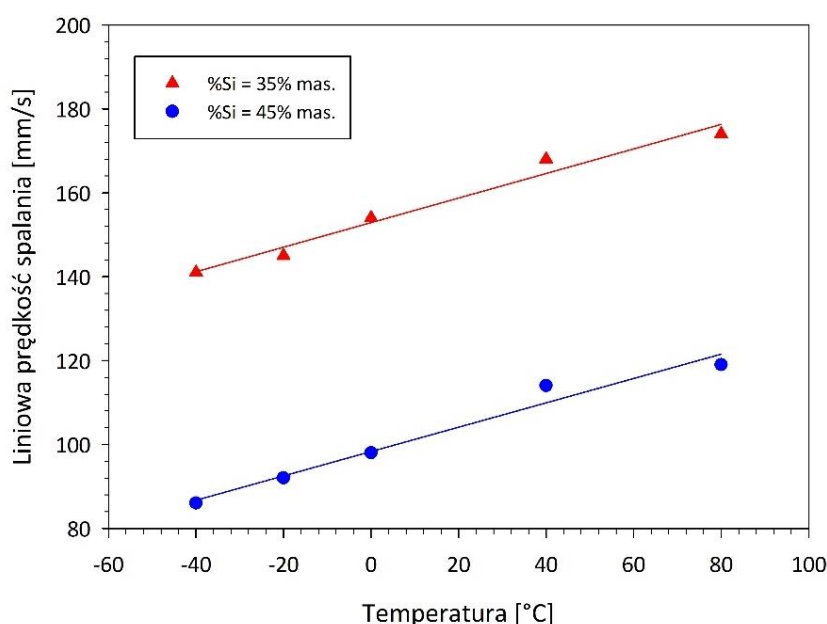


Rysunek 17. Zależność entalpii spalania Si/Pb_3O_4 od zawartości oraz wielkości ziaren krzemu [44].

Stechiometryczna zawartość krzemu w reakcji (14) wynosi 7,6%. W oczywisty sposób dla tej zawartości krzemu należy spodziewać się maksymalnego ciepła reakcji (1466 J/g). Na podstawie analizy rysunku 17 można postawić tezę, że wielkość ziaren w przedziale $1,9 \div 5 \mu m$ nie wpływa istotnie na ciepło spalania w przedziale zawartości krzemu $5 \div 25\%$. Dla mieszanin zawierających powyżej 25% krzemu widoczny jest wzrost ciepła spalania do wartości w przybliżeniu równej ciepłu spalania wyznaczonemu eksperymentalnie. Wskazuje to na silną kontrolę dyfuzyjną reakcji zachodzących w układzie ciał skondensowanych. Zmniejszenie wymiaru ziaren paliwa, jak wykazano na rysunku 15, wpływa na zwiększenie liczby punktów kontaktu. Im mniejszy poziom

kontaktu tym większa kontrola dyfuzyjna, a tym samym możliwość wystąpienia nieprzereagowanych komponentów w mieszaninie poreakcyjnej.

Powyższe rozważania są istotne nie tylko od strony naukowej, przekładają się bowiem na kwestie technologiczne i przemysłowe. Opisany w poprzednich akapitach mechanizm spalania wskazuje, że w układzie dominują reakcje w stanie stałym. Jednak obecne są również reakcje w których reagentem jest gazowy tlen. Fakt ten wskazuje, iż kinetyka reakcji w układzie Si/Pb₃O₄ nie jest całkowicie niezależna od ciśnienia. Badania zależności liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ od ciśnienia panującego w układzie przeprowadził Jakubko [47]. Badana przez niego mieszanina, która zawierała 55% krzemu charakteryzowała się wzrostem liniowej prędkości spalania po podniesieniu ciśnienia (od ok. 38 mm/s do 43 mm/s w zakresie ciśnienia 0,1 ÷ 3 MPa). Dodatkowo, autorzy cytowanej pracy określili wpływ temperatury układu na liniową prędkość spalania, co również jest istotne z użytkowego punktu widzenia, jako że ostatecznie zapalniki opóźniające wykorzystywane są w skrajnie różnych temperaturach. Badania te zostały przeprowadzone dla szerokiego zakresu temperatury (-40°C ÷ 80°C). Wyniki badań przedstawia rysunek 18.



Rysunek 18. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ od temperatury [47].

Na podstawie analizy danych na rysunku 18 można przyjąć, że liniowa prędkość spalania jest zależna od temperatury początkowej układu w sposób liniowy. Dla obu mieszanin, które wykorzystano do badań (%Si=35% oraz 45%) współczynnik kierunkowy zależności $v(T)$ wynosi około 0,29. Odnosząc to do warunków użytkowych należy pamiętać, że zapalniki zwłoczne najczęściej dopuszczone są do użytku w zakresie temperatury -20°C ÷ 50°C. W związku z tym na podstawie zależności $v(T)$ wyznaczyć można stosunek pomiędzy liniową prędkością spalania

mieszaniny zawierającej 45% krzemu dla skrajnych wartości temperatury $\left(\frac{v_{50^{\circ}\text{C}}}{v_{-20^{\circ}\text{C}}}\right)$, przy czym $v_{(-20^{\circ}\text{C})} = 92 \text{ mm/s}$:

$$\frac{v_{50^{\circ}\text{C}}}{v_{-20^{\circ}\text{C}}} = \frac{a * \Delta T + v_{-20^{\circ}\text{C}}}{v_{-20^{\circ}\text{C}}} \quad (16)$$

$$\frac{v_{50^{\circ}\text{C}}}{v_{-20^{\circ}\text{C}}} = 1,22 \quad (17)$$

Podany wyżej stosunek liniowej prędkości spalania wskazuje, że czas zadziałania zapalnika wykorzystanego w temperaturze 50°C będzie o 1,22 razy krótszy od czasu zadziałania zapalnika wykorzystanego w temperaturze -20°C . Przykładowo, dla czasu zadziałania zapalnika w temperaturze 50°C wynoszącego 500 ms, czas zadziałania zapalnika o temperaturze -20°C wynosić będzie ok. 410 ms. Jest to istotna różnica z punktu widzenia zastosowania, jako że interwał czasowy w zapalnikach milisekundowych wynosi 25 ms.

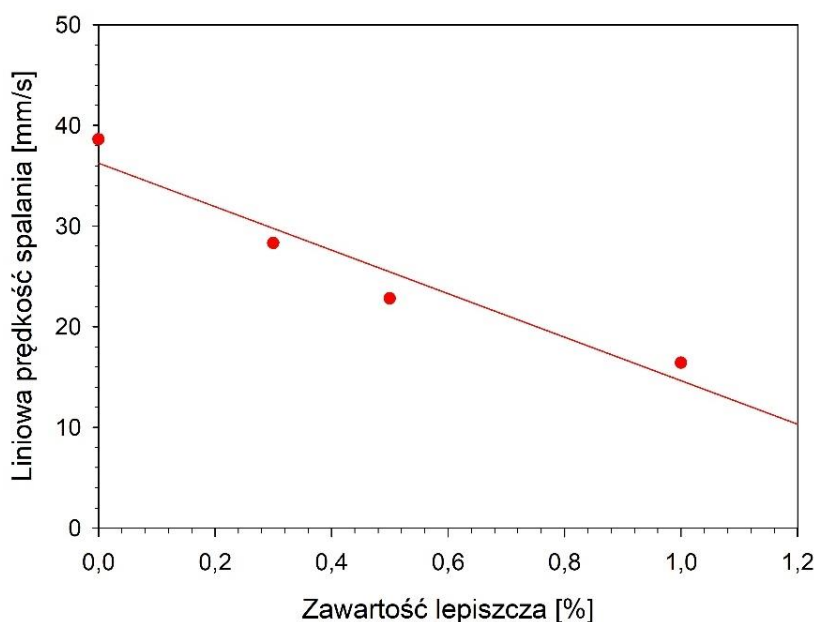
Wykorzystanie komponentów o kilku mikrometrowej wielkości ziaren przyczynia się do silnego pylenia mieszaniny w trakcie operacji jednostkowych. W związku z tym, tuż po wstępnym wymieszaniu komponentów, mieszaninę granuluje się tak, aby uzyskać frakcję główną o średnicy ziaren od około 0,3 do 1 mm. W wielu przypadkach, składniki mieszaniny są na tyle miękkie (najczęściej utleniacze), że mogą pełnić rolę lepiszcza, przez co możliwa jest opisana w rozdziale 3.4.3 granulacja na sucho. Jednak w przypadku mieszaniny Si/Pb₃O₄, żaden z komponentów nie jest na tyle miękki, aby pełnić rolę spoiwa w zaprasowanych pastylkach, które mogłyby ulegać skruszeniu. W związku z tym należy wprowadzić dodatek lepiszcza oraz zgranulować mieszaninę na mokro. W oczywisty sposób dodanie trzeciego składnika (nawet w ilości 0,5%) wpłynie na zmianę liniowej prędkości spalania. Należałoby oczekiwać, że z uwagi na zmniejszenie powierzchni kontaktu pomiędzy komponentami mieszaniny Si/Pb₃O₄, prędkość spalania zmaleje po dodaniu lepiszcza. Duży wkład w określenie wpływu czynników takich jak dodatek lepiszcza lub materiał tulejki opóźniacza wniósł Khan [38,48,49]. Liniowa prędkość spalania mieszaniny Si/PbO/Pb₃O₄/FG (FG – klej rybny, z ang. *fish glue*) została zbadana dla różnych zawartości lepiszcza. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ lepiszcza na liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄/PbO/FG [38].

Si [%]	Pb ₃ O ₄ [%]	PbO [%]	Lepiszczce [%]	v [mm/s]
18	61,0	21	0,0	38,6
18	60,7	21	0,3	28,3
18	60,5	21	0,5	22,8
18	60,0	21	1,0	16,4

Z powyższej tabeli wynika, że dla mieszaniny Si/Pb₃O₄/PbO spadek liniowej prędkości spalania po dodaniu lepiszcza jest istotny (z 38,6 mm/s do 16,4 mm/s po dodaniu 1% lepiszcza

kosztem zawartości Pb_3O_4). Jest to ponad dwukrotna zmiana w liniowej prędkości spalania, która ostatecznie przełoży się na dwukrotną zmianę czasu zadziałania zapalnika. Rozpatrując zagadnienie mieszanin pirotechnicznych jedynie z naukowego, teoretycznego punktu widzenia można dojść do wniosku, że owa silna zależność liniowej prędkości spalania od zawartości lepiszcza nie pociąga za sobą większych komplikacji, jako że istnieje dokładny sposób na odważenie i wymieszanie ze sobą składników. Praktycy jednak wiedzą, że granulowanie, przecieranie oraz przesiewanie to operacje jednostkowe, które pociągają za sobą możliwość zaburzenia składu początkowego. Przykładowo w trakcie przesiewania uzyskuje się oprócz frakcji głównej również podziarno, które charakteryzować się może innym udziałem komponentów. Często obserwuje się bowiem preferencyjne wypadanie twardszych lub gęstszych składników z granulatu podczas jego kruszenia i ścierania. Profil zależności $v(\%FG)$ przedstawia rysunek 19.



Rysunek 19. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny $Si/Pb_3O_4/PbO/FG$ od zawartości lepiszcza [38].

Na podstawie powyższego wykresu można uznać, że w zakresie zawartości lepiszcza $0 \div 1\%$ zależność liniowej prędkości spalania od zawartości lepiszcza jest w przybliżeniu liniowa ($R^2 = 0,93$). Silnie ujemny współczynnik kierunkowy tej zależności ($a = -21,6$) podkreśla, jakiej istotnej zmiany należy się spodziewać przy jednostkowej zmianie zawartości lepiszcza. Nie istnieją dostępne doniesienia literaturowe, przedstawiające zależność liniowej prędkości spalania układu Si/Pb_3O_4 niezawierającego dodatku PbO od stężenia innych lepiszczy (np. nitrocelulozy lub dekstryny).

Ostatnim, lecz równie ważnym czynnikiem wpływającym na liniową prędkość spalania jest materiał tulejki układu opóźniającego. Proces przewodzenia ciepła w układzie jest bowiem

uzależniony nie tylko od parametrów samej mieszaniny opóźniającej, ale również od współczynnika przewodzenia ciepła oraz pojemności cieplnej osłony tej mieszaniny – w tym wypadku tulejki opóźniacza. Wpływ pojemności cieplnej osłony układu wydaje się być jednoznaczny. Akumulowanie energii w materiale osłony obniży liniową prędkość spalania, jako że ograniczy ilość energii przekazywanej przez front spalania (na drodze przewodzenia) do nieprzereagowanej mieszaniny. W przypadku współczynnika przewodzenia ciepła zależność ta jest bardziej złożona. W pierwszej chwili wydawać by się mogło, że wysoka zdolność do przewodzenia ciepła przez tulejkę opóźniacza spowoduje obniżenie liniowej prędkości spalania (podobnie jak w przypadku pojemności cieplnej – energia na sposób ciepła będzie opuszczała układ reakcyjny). Po części należy się zgodzić, rzeczywiście ciepło reakcji jest wykorzystywane na podgrzanie elementów zapalnika. Równolegle jednak wysoka zdolność do przewodzenia ciepła przez tulejkę opóźniacza przyczynia się do przenoszenia energii do nieprzereagowanej części układu, co umożliwia wstępne podgrzanie mieszaniny przed dotarciem frontu fali spalania. W związku z tym, w przypadku wielu mieszanin opóźniających, zastosowanie tulejek o wysokim współczynniku przewodzenia ciepła powoduje wzrost prędkości spalania. Najczęściej stosuje się tulejki wykonane ze stopu ZnAl, mosiądzu, stali lub aluminium. Wartości współczynników przewodzenia ciepła tych materiałów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Porównaniu współczynnika przewodzenia ciepła materiałów najczęściej wykorzystywanych do produkcji tulejek opóźniaczy [50,51].

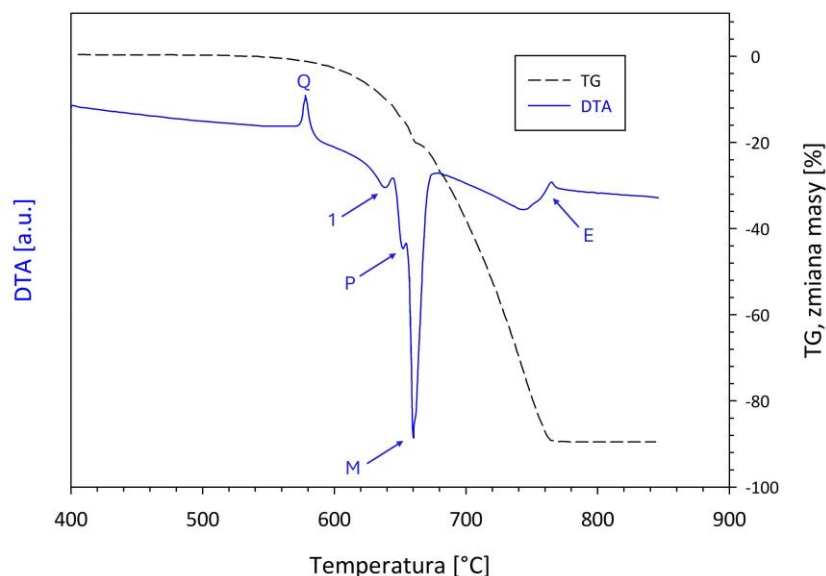
materiał	Aluminium (2014)	ZnAl	Mosiądz (%Cu = 70%)	Stal (304)
λ [W/(m K)]	190	105 ÷ 113	110	15

Ze względu na wysokie przewodnictwo cieplne aluminium, podczas spalania mieszanin opóźniających w tulejkach aluminiowych największa ilość ciepła będzie odprowadzana do nieprzereagowanych części mieszaniny. W związku z tym profil temperaturowy będzie najbardziej wypłaszczony. Z kolei spalanie w tulejkach stalowych będzie zachodziło bez znacznego rozpraszania ciepła.

Si/Sb₂O₃

Ze względu na nie całkowicie bezgazowy charakter spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ oraz potrzebę wyeliminowania związków ołowiu z procesu produkcji zapalników, prowadzono badania nad mieszaninami krzemu z innymi utleniaczami. Jedną z takich mieszanin jest mieszanina Si/Sb₂O₃, którą literatura opisuje jako bezgazową [52,53]. Jednym z powodów, dla których występuje zainteresowanie mieszaniną Si/Sb₂O₃ jest wysoka stabilność termiczna komponentów. Sb₂O₃ nie podlega rozkładowi termicznemu w standardowych badaniach DTA i DSC, które były przeprowadzone do temperatury 800°C [54–56]. Podlega natomiast przemianom polimorficznym, co jest istotne z punktu widzenia analizy termicznej mieszanin. Tlenek antymonu(III) posiada dwie odmiany polimorficzne. Pierwsza, niskotemperaturowa – senarmontyt, to odmiana występująca poniżej temperatury około 650°C. Charakteryzuje się ona układem regularnym. Powyżej tej temperatury tlenek antymonu(III) występuje w postaci walentynitu – struktury ortorombowej złożonej z trygonalnych piramid (SbO₃) [55]. Analiza termiczna tlenku antymonu(III) wraz z następczą rentgenografią próbek wykazała, że w podwyższonej temperaturze obserwuje się powstanie struktury krystalicznej odpowiadającej tlenkowi antymonu(III,V).

Przeprowadzając jednoczesną analizę termiczną TG/DTA wykazano, że α-Sb₂O₃ (senarmontyt) sublimuje przed przemianą polimorficzną. Tlenek antymonu(III) ulega topnieniu natychmiast po przemianie polimorficznej (około 652°C). Termogram wraz z krzywą grawimetryczną przedstawiono na rysunku 20. Analiza przebiegu krzywej TG wskazuje, że do temperatury odpowiadającej przemianie polimorficznej, ok. 20% próbki uległo sublimacji. Jest to kluczowy aspekt w mechanizmie spalania mieszanin opóźniających, jako że umożliwia występowanie części utleniacza w formie gazowej, w niewielkim stopniu uzależniając tym samym liniową prędkość spalania od ciśnienia. Zarówno sublimacja, jak i dwuetapowa przemiana polimorficzna (oznaczona na termogramie jako „1” oraz „P”) są przemianami endotermicznymi.

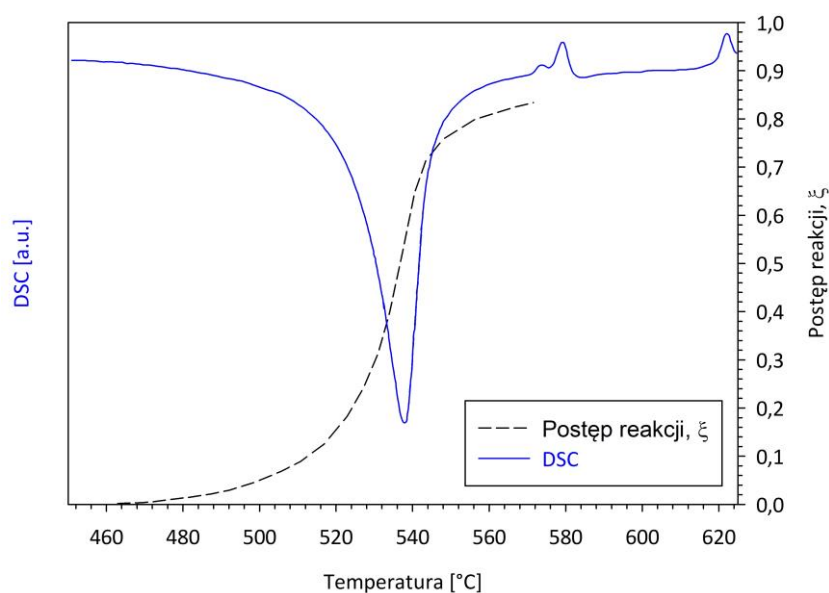


Rysunek 20. Termogram $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Szybkość ogrzewania: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Ar). Oznaczeniom odpowiadają:

Q – przemiana fazowa wzorca ($\alpha\text{SiO}_2 - \beta\text{SiO}_2$); P – drugi etap przemiany polimorficznej $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 - \beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$; M – topnienie; E – zakończenie procesu parowania [55].

Największemu efektowi endotermicznemu odpowiada proces topnienia. Sam proces przemiany fazowej nieznacznie obniża szybkość sublimacji/parowania. Po nim ulatnianie się próbki trwa dalej aż do temperatury 770°C (temperatura ta jest w dużym stopniu uzależniona między innymi od szybkości ogrzewania próbki). Podsumowując należy stwierdzić że, w mieszaninach opóźniających Sb_2O_3 może występować zarówno w formie stałej, ciekłej, jak i gazowej. Sam proces zainicjowania spalania może polegać na reakcji w układzie ciał skondensowanych, natomiast już przed frontem spalania przewiduje się obecność Sb_2O_3 w formie gazowej. Proces spalania jest jednak znacznie bardziej dynamiczny niż proces ogrzewania próbki w trakcie analizy termicznej. W związku z tym nawet w wysokiej temperaturze niecałkowita ilość Sb_2O_3 może ulec sublimacji oraz topnieniu. Zjawisko przesunięcia efektów na krzywej DTA (a tym samym pików TG) pod wpływem zmiany prędkości ogrzewania próbki przedstawiono w badaniach [55]. Wykazano, że wzrost szybkości ogrzewania próbki z 20°C do 160°C przesuwa efekty o około 50°C w stronę wyższej temperatury.

Pomimo zainteresowania mieszaniną $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ pod kątem użytkowym, w literaturze niewiele mówi się o mechanizmie spalania tej mieszaniny. W [57] autorzy skupili się na wyznaczeniu energii aktywacji reakcji pomiędzy krzemem a tlenkiem antymonu(III). W tym celu wykonano analizę termiczną mieszaniny zawierającej 40% Si. Jednak poza energią aktywacji wyznaczoną na podstawie arbitralnie założonego rzędu reakcji, nie poddaje się analizie otrzymanego termogramu. Analiza przedstawionego na rysunku 21 termogramu wskazuje, że reakcja pomiędzy Si a Sb_2O_3 rozpoczyna się przy około 500°C z maksimum w około 540°C .



Rysunek 21. Krzywa DSC mieszaniny Si/Sb₂O₃ (%Si = 40%). Szybkość ogrzewania: 20°C/min (N₂) [57].

W tej temperaturze nie doszło jeszcze do przemiany polimorficznej α -Sb₂O₃ (senarmotytu), ani do topnienia Sb₂O₃. Jednakże w przytoczonej wyżej pracy [55] utrzymuje się, że proces sublimacji Sb₂O₃ zauważalny jest (na podstawie krzywej TG) już w temperaturze 512°C ($\pm$ 5°C). Zarówno w [55] jak i w [57] analiza termiczna została przeprowadzona z szybkością ogrzewania 20°C/min. Z uwagi na zbliżone warunki badania, nie należy zatem oczekiwać dużego przesunięcia efektów względem siebie pomiędzy cytowanymi badaniami. Zasadne jest zatem założenie, że proces utleniania krzemu zachodzi szybciej oraz staje się samopodtrzymujący za sprawą sublimacji Sb₂O₃, co zwiększa poziom kontaktu pomiędzy reagentami.

Parametry spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ o większej zawartości krzemu (%Si = 40%) podano w [58], gdzie zbadano jak gęstość zaprasowania wpływa na prędkość spalania mieszaniny oraz temperaturę spalania (tabela 4).

Tabela 4. Liniowa prędkość spalania oraz temperatura spalania dla różnych ciśnień zaprasowania.

Ciśnienie elaboracji [MPa]	Gęstość [g/cm ³]	Liniowa prędkość spalania [mm/s]	Masowa prędkość spalania [g/s]	Temperatura spalania [°C]
-*	1,81 $\pm$ 0,07	7,38 $\pm$ 0,21	0,49 $\pm$ 0,01	1402 $\pm$ 13
28	2,19 $\pm$ 0,04	8,90 $\pm$ 0,49	0,68 $\pm$ 0,01	1259 $\pm$ 9
55	2,25 $\pm$ 0,05	8,46 $\pm$ 0,13	0,65 $\pm$ 0,01	1257 $\pm$ 11
110	2,60 $\pm$ 0,04	7,18 $\pm$ 0,19	0,60 $\pm$ 0,02	1313 $\pm$ 5
275	2,85 $\pm$ 0,09	6,63 $\pm$ 0,22	0,58 $\pm$ 0,01	1301 $\pm$ 8

* Mieszanina zaprasowana ręcznie (gęstość niewiele większa od gęstości nasypowej)

Zauważalny jest początkowy wzrost liniowej prędkości spalania pod wpływem zwiększenia ciśnienia elaboracji, aż do wartości 110 MPa, od której obserwuje się spadek prędkości spalania. Wzrost prędkość spalania pod wpływem wzrostu ciśnienia elaboracji (a zatem gęstości

mieszaniny) jest zrozumiałą biorąc pod uwagę mechanizm spalania. Szybkość reakcji w układzie ciał skondensowanych jest tym większa, im większy jest poziom kontaktu pomiędzy reagentami. Zastanawiający natomiast może być spadek dla największej gęstości. Autorzy pracy efekt ten tłumaczą opisaną wyżej sublimacją Sb_2O_3 . Występowanie utleniacza w fazie gazowej może, podobnie jak w przypadku $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$, spowodować spadek liniowej prędkości spalania w warunkach utrudnionej permeacji.

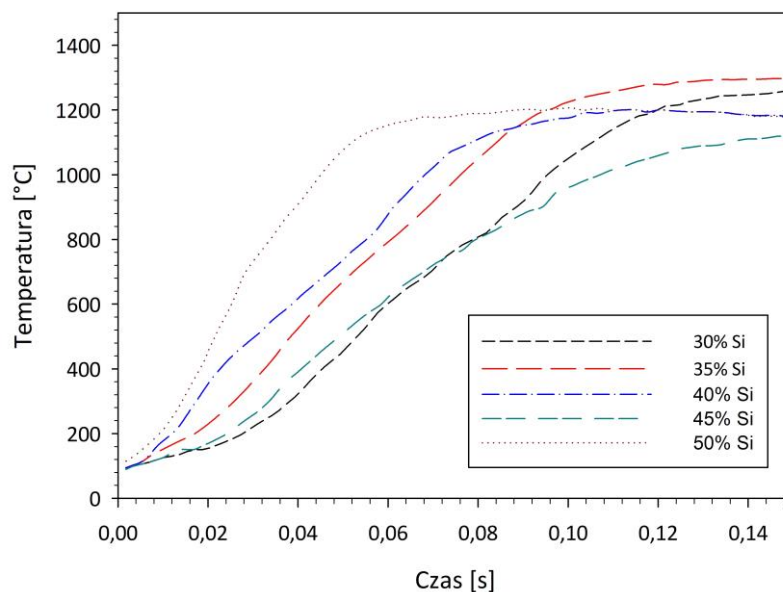
Autorzy pracy [58] określili również wpływ wielkości ziaren krzemu na prędkość spalania (tabela 5).

Tabela 5. Wpływ wielkości ziaren krzemu na liniową prędkość spalania mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 40%).

Średnia wielkość cząstek krzemu [μm]	Powierzchnia właściwa krzemu [m^2/g]	Gęstość [g/cm^3]	Liniowa prędkość spalania [mm/s]	Masowa prędkość spalania [g/s]
1,61	5,40	$2,10 \pm 0,10$	$7,73 \pm 0,21$	$0,54 \pm 0,06$
3,41	2,04	$2,35 \pm 0,09$	$8,52 \pm 0,13$	$0,63 \pm 0,02$
3,99	2,81	$2,42 \pm 0,11$	$8,93 \pm 0,25$	$0,67 \pm 0,06$
8,37	1,03	$2,41 \pm 0,09$	$9,15 \pm 0,17$	$0,69 \pm 0,02$

Każda z mieszanin została przygotowana z wykorzystaniem Sb_2O_3 o średniej wielkości cząstek $0,6 \mu\text{m}$, którego powierzchnia właściwa wynosiła $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Wyniki podane w tabeli 5 odnoszą się do mieszaniny zaprasowanej pod ciśnieniem 55 MPa. Co istotne, w przytoczonych badaniach liniowa prędkość spalania rośnie wraz ze wzrostem wielkości cząstek krzemu. Efekt ten jest zaskakujący o tyle, że zarówno w przypadku bezgazowych mieszanin pirotechnicznych, jak i tych których proces spalania opiera się na termicznym rozkładzie utleniacza, liniowa prędkość spalania jest tym większa im większy jest poziom kontaktu pomiędzy komponentami (a więc im mniejszy rozmiar ziaren komponentów). Autorzy cytowanych badań nie poddają tej zależności analizie. Zauważyć natomiast należy, że wraz z wielkością ziaren krzemu rośnie również gęstość mieszaniny po zaprasowaniu. Można zatem przypuszczać, że dla tak niewielkiego ciśnienia elaboracji (55 MPa), wzrost wielkości ziaren ułatwia proces prasowania, przez co paradoksalnie, komponenty są większym kontakcie.

Sam mechanizm procesu spalania wraz z opisem ruchu ciepła w układzie jest w literaturze rzadko opisany. Najczęściej autorzy skupiają się na wyznaczeniu parametrów użytkowych, takich jak liniowa prędkość spalania czy wrażliwość mieszaniny na bodźce proste. W pracy [58] poza tymi parametrami zarejestrowano również profile temperaturowe mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ dla różnych zawartości krzemu oraz różnych wartości ciśnienia elaboracji. Profile temperaturowe dla mieszanin zawierających od 30 do 50% krzemu przedstawiono na rysunku 22.



Rysunek 22. Profile temperaturowe mieszaniny Si/Sb₂O₃ w funkcji zawartości krzemu [58].

Analiza powyższych profili temperaturowych wskazuje, że maksymalną temperaturę spalania osiąga mieszanina zawierająca 35% Si, dla której na froncie spalania zarejestrowano temperaturę około 1250°C. Widoczna jest zmiana tempa narastania temperatury w zależności od zawartości krzemu w mieszaninie. Najszybciej temperatura rośnie dla mieszaniny zawierającej 50% krzemu. Kąt nachylenia funkcji $T(t)$ uzależniony jest od przewodności cieplnej mieszaniny oraz ilości energii wydzielanej na sposób ciepła na froncie spalania. Co może pierwotnie wydawać się nieintuicyjne, im większe przewodnictwo cieplne tym wolniej narasta temperatura w układzie. Energia na sposób ciepła jest przekazywana w dalsze, nieprzereagowane części mieszaniny, co powoduje że dla stabilnego frontu spalania rozkład temperatury w funkcji położenia jest tożsamy z zależnością $T(t)$. Autorzy prezentowanych badań arbitralnie umieścili profile względem siebie w taki sposób, aby wzrost temperatury następował w tym samym czasie t_0 , w rzeczywistości profile te są względem siebie przesunięte. Rzeczywisty rozkład temperatury byłby przedstawiony, gdyby profile temperaturowe osiągały maksymalną temperaturę (temperaturę spalania) dla wybranej wartości t . Autorzy nie podejmują się wyjaśnienia zależności pomiędzy charakterem profilu temperaturowego, a zawartością krzemu. Szybszy wzrost temperatury dla próbki zawierającej 50% krzemu wydaje się być nieuzasadniony z powodu nierówności $\lambda_{Si} > \lambda_{Sb_2O_3}$. Przewodność cieplną komponentów mieszaniny oraz jej głównych produktów spalania przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Przewodność cieplna reagentów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃.

	Si [59]	Sb ₂ O ₃	SiO ₂ [60]	Sb [61]
Przewodność cieplna [W/(m K)]	139,4 (293K) 19,0 (1673K)	0,026	1,4	25,0

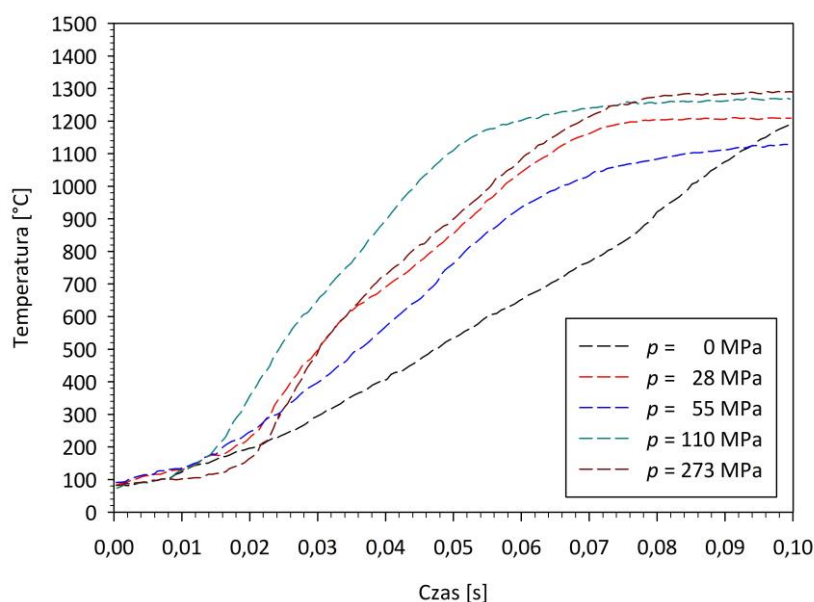
Co prawda ciepło spalania mieszaniny zawierającej 50% Si jest mniejsze od pozostałych badanych mieszanin z uwagi na bardziej ujemny bilans tlenowy (ciepło spalania oraz pojemność cieplna mieszanin zostało przedstawione w tabeli 7), to jego wartość nie jest na tyle mniejsza, aby spowodować duże różnice w szybkości przewodzenia ciepła. Dodatkowo warto zauważyć, że temperatura spalania tej mieszaniny jest zbliżona do temperatury spalania mieszanin o wyższym bilansie tlenowym.

Tabela 7. Parametry fizykochemiczne mieszanin Si/Sb₂O₃ [57].

%Si [%]	Pojemność cieplna [J/K/g] (298K)	Pojemność cieplna [J/K/g] (1600K)	Adiabatyczna temperatura spalania [K]	-ΔH _{exp.} [J/g]	-ΔH _{calc} [J/g]
20	0,420	0,726	-	1480	1830
25	0,438	0,741	-	-	1720
30	0,465	0,755	1434	1380	1660
35	0,467	0,770	1356	-	1490
40	0,493	0,785	1231	1320	1370
45	0,511	0,799	1209	-	1260
50	0,530	0,814	1127	1140	1140

Bardziej gwałtowny wzrost na profilu temperaturowym dla mieszaniny o %Si = 50% może wynikać z różnic w gęstości zaelaborowanych mieszanin. W zależności od stosunku pomiędzy zawartością komponentów, mieszaniny mogą wykazywać różnice w łatwości zaprasowania, co ostatecznie wpływa na przewodność cieplną układu. W przypadku próbki proszkowej o przewodności nie świadczy zatem jedynie średnia przewodność jej składników.

W celu określenia w jaki sposób ciśnienie zaprasowania wpływa na charakter profili temperaturowych w [58] wykonano badania dla mieszaniny zawierającej 40% Si. Profile temperaturowe (dla mieszanin zaprasowanych ręcznie oraz pod ciśnieniem 28, 55, 110 oraz 273 MPa) przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 23. Profile temperaturowe mieszaniny Si/Sb₂O₃ (%Si = 40%) w zależności od gęstości mieszaniny [58].

Na podstawie przedstawionych wyżej profili można wyciągnąć wniosek, że skuteczna przewodność cieplna układu spada wraz ze wzrostem ciśnienia zaprasowania, aż do osiągnięcia pewnej wartości, po której przewodność zaczyna rosnąć (profil dla mieszaniny zaprasowanej pod ciśnieniem 273 MPa narasta wolniej niż dla ciśnienia 110 MPa). Większa przewodność mieszanin zaprasowanych pod mniejszym ciśnieniem może wynikać nie tylko z transportu energii na sposób ciepła, ale również na skutek transportu masy z powodu sublimacji Sb₂O₃ przed frontem spalania oraz parowania Sb, będącego produktem spalania. Zjawiska te zwiększają ciśnienie w układzie przez co gazy te mogą permeować w głąb nieprzereagowanych części układu.

Si/Bi₂O₃

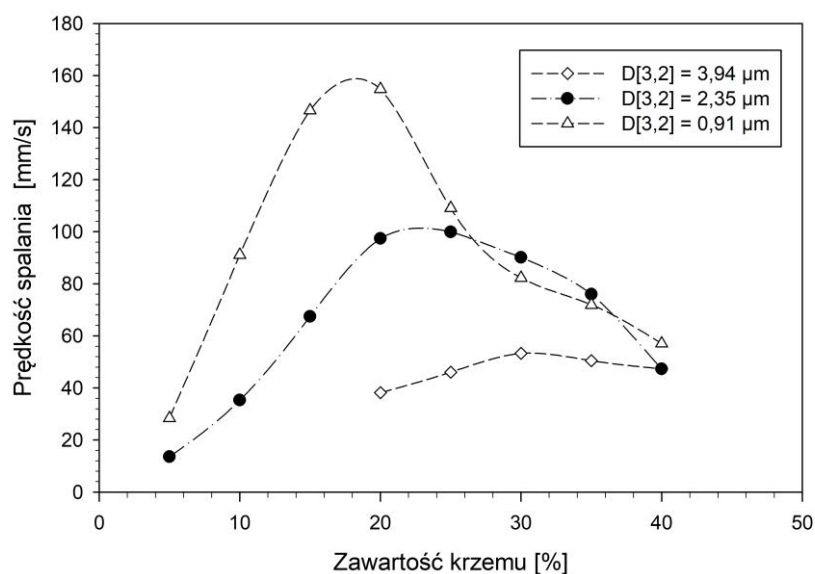
Niska prędkość spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ skutkowała dalszymi badaniami nad mieszaninami zawierającymi krzem w celu ewentualnego zastąpienia mieszaniny Si/Pb₃O₄. Jedną z nich jest mieszanina Si/Bi₂O₃. Literatura proponuje następujący przebieg reakcji spalania w tej mieszaninie [62,63]:



Stechiometryczny udział krzemu w przedstawionej wyżej reakcji wynosi 7,83%. Badania XRD produktów spalania wykazały obecność metalicznego bizmutu oraz nieprzereagowanego krzemu (do badań wykorzystano produkty spalania mieszaniny dla której %Si=20%), co świadczy o ujemnym bilansie tlenowym tej mieszaniny. Dodatkowo stwierdzono obecność fazy amorficznej, co daje podstawy do przypuszczeń, że główny produkt reakcji SiO₂ nie występuje w postaci kwarcu. W doniesieniach literaturowych nie zweryfikowano jednak czy podany wyżej skład jest rzeczywisty w szerokim zakresie zawartości krzemu oraz dla próbek o różnych gęstościach – poziom skontaktowania składników może wpłynąć na kinetykę reakcji.

Tlenek bizmutu Bi₂O₃ występuje w czterech odmianach polimorficznych: α, δ, β oraz γ. Dwie pierwsze odmiany są stabilne, odmiana β oraz γ są metastabilne. Jednoskośna odmiana α przechodzi w odmianę δ (krystalizującą w układzie regularnym ściennie scentrowanym (FCC)) w temperaturze 730°C. Topnienie Bi₂O₃ następuje w temperaturze 825°C (±5°C) [64]. W zależności od temperatury zapłonu mieszaniny, reakcja z krzemem będzie zatem zachodziła na granicy faz ciało stałe – ciało stałe lub ciecz – ciało stałe. W dostępnej literaturze nie prowadzono badań w zakresie analizy termicznej mieszaniny Si/Bi₂O₃.

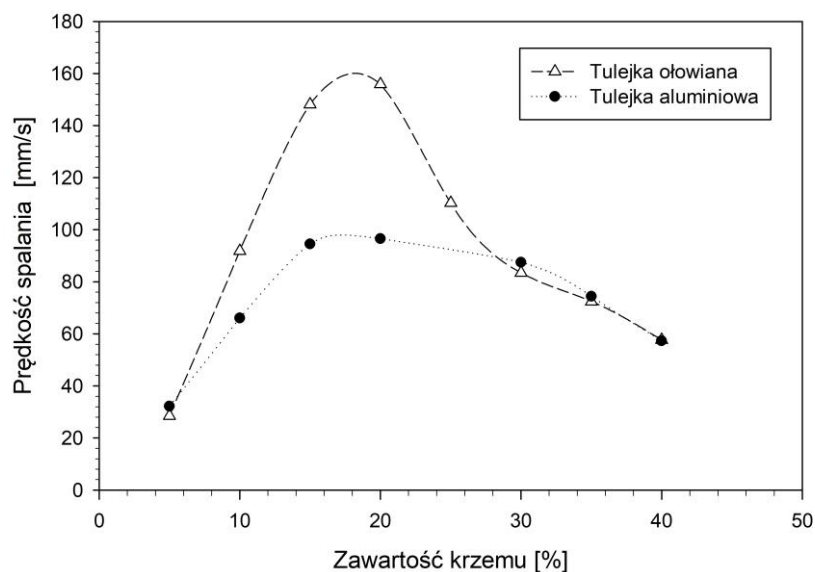
Liniowa prędkość spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ została określona dla szerokiego zakresu zawartości krzemu (5% < %Si < 45%). Wykazano, że liniowa prędkość spalania w układzie może wynosić od ok. 10 mm/s do 160 mm/s. Zakres ten jest zatem zbliżony do prędkości spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄, co stanowi o potencjalnej możliwości wykorzystania mieszaniny Si/Bi₂O₃ jako zamiennika analogu zawierającego tlenek ołowiu. Liniową prędkość spalania wyznaczono w badaniach w [63] dla mieszanin o różnej wielkości ziaren krzemu ($D[3,2] = 0,91 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 2,35 \mu\text{m}$ oraz $D[3,2] = 3,94 \mu\text{m}$). Powierzchnia właściwa próbek krzemu wynosiła odpowiednio 10,1; 6,30 oraz 2,51 m²/g. Zależność prędkości spalania od zawartości krzemu oraz jego wielkości ziaren przedstawiono na rysunku 24. Widoczna jest mniejsza zależność liniowej prędkości spalania od wielkości ziaren dla zawartości Si poniżej wartości stechiometrycznej oraz dla wartości powyżej 25%. Największe różnice występują w zakresie 10 ÷ 20%. Największą prędkość spalania uzyskuje się dla mieszaniny o najdrobniejszych ziarnach krzemu, co wydaje się zasadne z powodu wzrostu poziomu kontaktu pomiędzy komponentami mieszaniny wraz ze zmniejszaniem się ziaren.



Rysunek 24. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ od zawartości krzemu oraz wielkości ziaren krzemu. [63].

Warto zauważyć, że zmiana wielkości ziaren krzemu z 0,91 do 2,35 μm spowodowała względną zmianę liniowej prędkości wynoszącą 60% (z ok. 100 mm/s do 160 mm/s). Tak silna zależność prędkości spalania od wielkości ziaren komponentów nie jest korzystna z punktu widzenia dokładności czasu zadziałania zapalników. Wykorzystując mieszaninę Si/Bi₂O₃ należałoby zatem operować w zakresie zawartości Si, dla którego zależność $v(D[3,2]_{\text{Si}})$ jest możliwie najmniejsza.

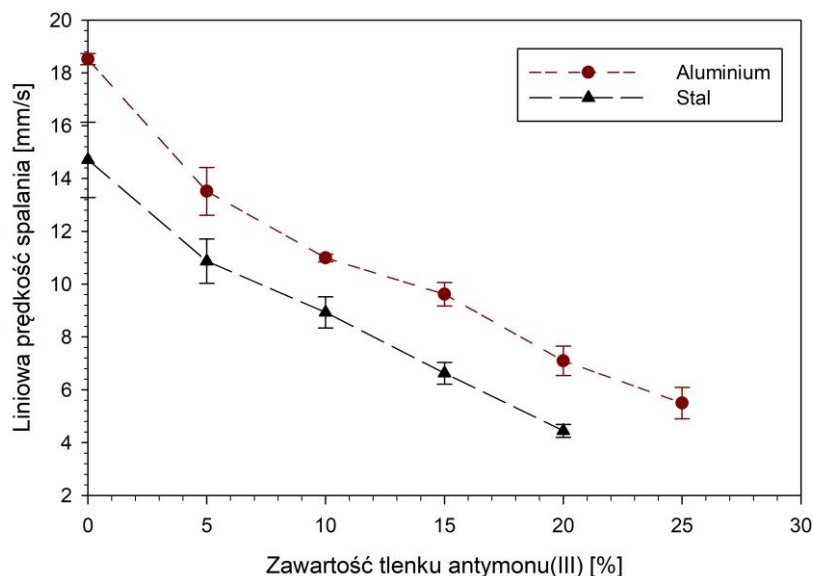
Autorzy [63] określili wpływ materiału tulejki opóźniacza na liniową prędkość zaelaborowanej mieszaniny. Wyniki przedstawiono na rysunku 25, na którym widoczny jest przebieg $v(\% \text{Si})$ dla mieszaniny zawierającej ziarna krzemu o najmniejszej wielkości ziaren $D[3,2] = 0,91 \mu\text{m}$ wyznaczony dla układów w tulejkach aluminiowych i ołowianych. Badane mieszaniny osiągają większą prędkość spalania w tulejkach ołowianych, a więc tulejkach o mniejszej przewodności cieplnej.



Rysunek 25. Wpływ materiału tulejki opóźniacza na liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ [63].

Wpływ przewodności cieplnej tulejki jest najbardziej widoczny w zakresie zawartości krzemu 15 ÷ 20% krzemu. Dla mieszanin o zawartości krzemu na poziomie 5% oraz 30 ÷ 40% wpływ materiału tulejki opóźniacza jest prawie niewidoczny. Należy jednak w tym miejscu zaznaczyć, że oprócz przewodności cieplnej materiału tulejki, przygotowane układy opóźniające różniły się również gęstością mieszaniny pirotechnicznej. Elaboracja opóźniaczy aluminiowych polegała na prasowaniu mieszaniny porcjami pod ciśnieniem 42 MPa. Układy ołowiane przygotowano poprzez rolowanie, przez co niemożliwe jest bezpośrednie porównanie ciśnienia zaprasowania.

W badaniach w [65] określono liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ oraz Si/Bi₂O₃/Sb₂O₃ w tulejkach stalowych (a więc w materiale o dużo niższym przewodnictwie cieplnym w porównaniu do aluminium, ołowiu czy mosiądzu). Porównanie liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃/Sb₂O₃ w tulejkach stalowych i aluminiowych przedstawiono na rysunku 26.



Rysunek 26. Porównanie prędkości spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃/Sb₂O₃ w aluminium oraz stalowych układach opóźniających, na podstawie [65].

W badaniach wykorzystano mieszaniny Si/Bi₂O₃/Sb₂O₃, w których zawartość krzemu była niezmienna i wynosiła 30%. Wykazano, że zmniejszenie przewodności cieplnej tulejki opóźniacza skutkuje spadkiem liniowej prędkości spalania mieszaniny opóźniającej Si/Bi₂O₃/Sb₂O₃.

Niższa prędkość spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ (a więc mieszaniny nie zawierającej Sb₂O₃) w badaniach w [65] w porównaniu z wynikami przedstawionymi w [63] wynika z większego rozmiaru ziaren komponentów w [65]. Średnice charakterystyczne komponentów w pracy [63] przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Średnice charakterystyczne komponentów mieszaniny Si/Bi₂O₃/Sb₂O₃ w badaniach [65].

Składnik	$D [4,3] [\mu\text{m}]$	$D [V, 10] [\mu\text{m}]$	$D [V, 50] [\mu\text{m}]$	$D [V, 90] [\mu\text{m}]$
Si	25,46	6,27	15,69	49,69
Bi ₂ O ₃	36,37	7,45	15,71	87,65
Sb ₂ O ₃	57,86	9,15	35,47	126,90

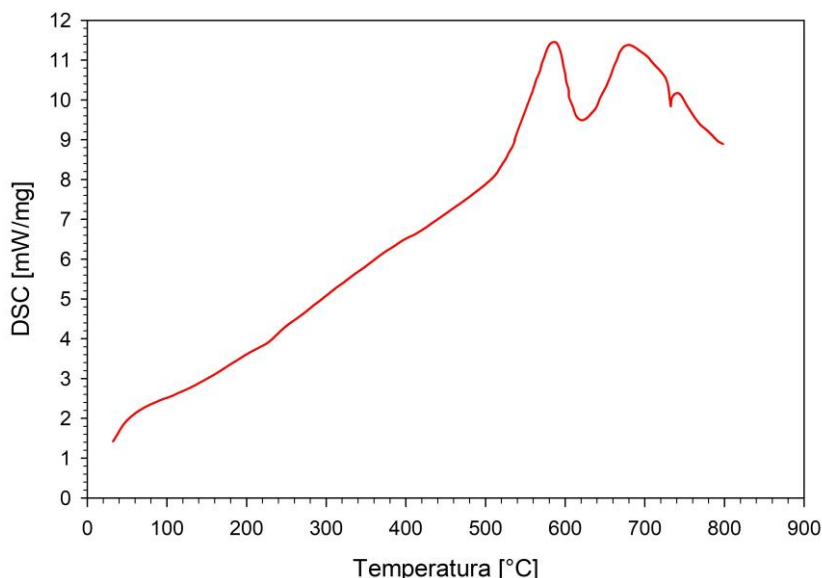
Porównanie wyników przedstawionych wyżej badań daje możliwość określenia wpływu wielkości ziaren na liniową prędkość spalania. W badaniach [63], w których średnica po udziale powierzchniowym wynosiła $D[3,2] = 0,91 \mu\text{m}$, dla mieszaniny Si/Bi₂O₃ o zawartości krzemu %Si = 30% liniowa prędkość spalania w tulejce aluminiowej wynosiła około 90 mm/s. Zastosowanie w [65] większych ziaren krzemu (tabela 8) spowodowało spadek prędkości spalania takiej mieszaniny do około 18 mm/s.

Literatura nie podaje informacji dotyczącej ciepła spalania, temperatury spalania oraz profili temperaturowych mieszaniny Si/Bi₂O₃.

Al/Bi₂O₃

Tlenek bizmutu(III) jest również wykorzystywany w mieszaninach z aluminium. Z uwagi na wysoką entalpię utleniania glinu, mieszanina Al/Bi₂O₃ charakteryzuje się znacznie większą liniową prędkością spalania niż jej odpowiednik zawierający krzem [66].

W pracach [67,68] opisano mechanizm spalania mieszaniny Al/Bi₂O₃. Termogram dla mieszaniny Al/Bi₂O₃ (%Al = 25%) przedstawiony na rysunku 27 wskazuje, że reakcja pomiędzy komponentami zachodzi dwuetapowo. Pierwszy etap rozpoczyna się w temperaturze około 524°C (a więc poniżej temperatury topnienia Al). Drugi etap również ma miejsce w temperaturze, dla której składniki występują w stanie stałym (początek w 621°C). Całkowanie powierzchni pierwszego efektu oraz odniesienie jej do masy próbki umożliwia określenie energii wydzielonej w trakcie pierwszego etapu na 921 J/g. Drugi etap reakcji generuje na sposób ciepła około 621 J/g. W trakcie drugiego etapu należy spodziewać się topnienia aluminium oraz zachodzenie reakcji równoległych na granicy faz ciec-ciało stałe.



Rysunek 27. Termogram dla nanotermitu Al/Bi₂O₃, szybkość ogrzewania 10 °C/min (Ar) [67].

Sumarycznie mieszanina Al/Bi₂O₃ wydziela zatem około 1542 J/g, co potwierdzono w [68]. Przyjmuje się, że reakcja z wydzieleniem produktów analogicznych do mieszaniny Si/Bi₂O₃ zachodzi w układzie według schematu:



Podobnie jak w przypadku innych mieszanin pirotechnicznych, temperatura zapłonu Al/Bi₂O₃ jest ściśle uzależniona od prędkości ogrzewania próbki. W badaniach w [66] wykazano, że wzrost szybkości ogrzewania z 53,4°C/min do 92,4°C/min skutkuje wzrostem temperatury zapłonu z 476°C do 524°C.

Istotnym parametrem z punktu widzenia możliwości zastosowania mieszaniny Al/Bi₂O₃ w układach opóźniających jest znaczna prędkość spalania tego binarnego układu. Nawet cienka

warstwa (o grubości poniżej 1 mm oraz szerokości około 2 mm) mieszaniny Al/Bi₂O₃ charakteryzuje się znaczną, w porównaniu do innych mieszanin, prędkością spalania. W badaniach w [69] wykazano, że liniowa prędkość spalania tak przygotowanych cienkich warstw (ścieżek) wynosi nawet do 4 000 mm/s. Największa liniowa prędkość spalania uzyskiwana jest dla mieszaniny zawierającej około 19% Al. Dla tej zawartości paliwa widoczna jest również największa zależność prędkości spalania od grubości warstwy nadrukowanej mieszaniny [69].

W pracy [66] autorzy badali termit Al/Bi₂O₃ o zróżnicowanej wielkości ziaren aluminium (od 100 nm do 70 µm). Otrzymane wyniki wskazują na silną zależność liniowej prędkości spalania od wielkości ziaren aluminium. Wykorzystanie nanometrycznych ziaren skutkowało wzrostem liniowej prędkości spalania do niespotykanej dla mieszanin pirotechnicznych wartości około 2500 m/s.

W literaturze wskazuje się, że mieszanina Al/Bi₂O₃ charakteryzuje się niską średnicą krytyczną. Udowodniono propagację spalania warstwy Al/Bi₂O₃ o średnicy 0,2 ÷ 0,35 mm [70,71]. Daje to podstawy sądzić, że mieszanina glinu i tlenku bizmutu(III) może znaleźć zastosowanie jako zamiennik stosowanych obecnie mieszanin milisekundowych. Aby określić możliwość wykorzystania jej w układach opóźniających należy jednak określić jej liniową prędkość spalania w obecności odpowiedniego lepiszcza oraz w funkcji ciśnienia elaboracji.

Al/CuO

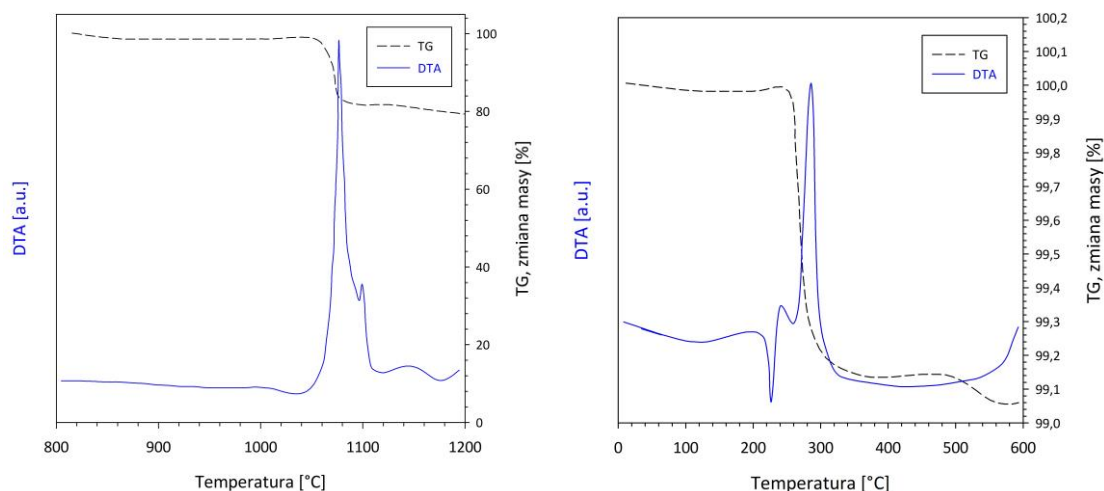
W celu zaprojektowania mieszaniny charakteryzującej się dużą liniową prędkością spalania, należy dobrać komponenty w taki sposób, aby jej ciepło spalania było możliwie największe. Nie bez znaczenia pozostaje przewodnictwo cieplne oraz ciepło właściwe komponentów, które warunkują profil temperaturowy mieszaniny i szybkość zachodzenia reakcji wstępnych. Jedną z najszybciej spalających się mieszanin bezgazowych opisywanych w literaturze jest mieszanina Al/CuO, która najczęściej wykorzystywana jest w układach warstwowych [72–80]. Układ ten z uwagi na dużą prędkość spalania wykorzystywany jest również w pirotechnice widowiskowej [81]. Literatura dotycząca próbek proszkowych skupia się na wpływie granulacji na temperaturę zapłonu [80] oraz prędkość spalania [82] mieszaniny Al/CuO, jej analizie termicznej [83,84] (również w odniesieniu do starzenia się mieszaniny [85]), wrażliwości mieszaniny na działanie światła lasera [86] oraz wpływie dodatków na temperaturę zapłonu i prędkość spalania [62].

Doniesienia literaturowe nie pozostawiają wątpliwości, że reakcja pomiędzy glinem a tlenkiem miedzi(II) zachodzi w układzie ciał skondensowanych zgodnie z reakcją [87,88]:



Wnioski takie można wysnuć na podstawie prostej relacji pomiędzy temperaturą termicznego rozkładu CuO, a temperaturą zapłonu mieszaniny Al/CuO. Pourmortazavi wraz

z zespołem poddał analizie termicznej zarówno CuO jak i jego mieszaninę z aluminium [84]. Termogram CuO (przedstawiony na rysunku 28) wskazuje na stabilność tlenku miedzi(II) do temperatury 1026°C, w której to następuje przemiana egzotermiczna z obniżeniem masy próbki.



Rysunek 28. Termogram tlenku miedzi(II) (z lewej) oraz mieszaniny Al/CuO (z prawej). Masa próbki: 4 mg, szybkość ogrzewania: 10°C/min, (N_2) [84].

Do przygotowania próbek poddanych analizie termicznej wykorzystano aluminium o wielkości ziaren 18 μm (autorzy nie precyzują czy chodzi o średnią arytmetyczną, średnią po udziale objętościowym czy też średnią po udziale powierzchniowym). Ziarna tlenku miedzi(II) były mniejsze od około 50 μm (mesh 300). Zawartość komponentów mieszaniny odpowiadała stosunkom stechiometrycznym.

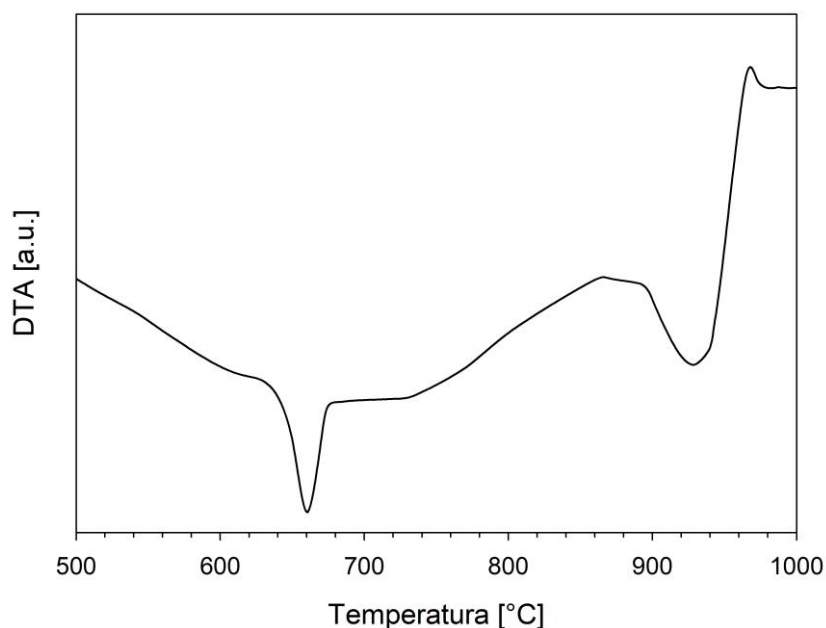
Spadek masy próbki tlenku miedzi(II) w trakcie egzotermicznego efektu wyniósł niecałe 20% masy początkowej. Odpowiada to spadkowi masy w wyniku ulatniania tlenu zgodnie z reakcją:



Zapłon mieszaniny Al/CuO zachodzi poniżej temperatury 1026°C. Przy zastosowaniu szybkości ogrzewania 10°C/min, pierwszy efekt egzotermiczny rejestruje się w temperaturze 272°C. Co ciekawe, zapłon mieszaniny poprzedzony jest niewielkim efektem endotermicznym (rozpoczynający się w temperaturze 231°C), który autorzy przypisują topnieniu aluminium. Fakt ten może dziwić o tyle, że temperatura topnienia aluminium to około 660°C [89]. Wykazano jednak, że wielkość ziaren aluminium wpływa znacząco na jego temperaturę topnienia [90]. Dużo niższa temperatura zapłonu mieszaniny od temperatury termicznego rozkładu utleniacza daje podstawy do stwierdzenia, że reakcje zachodzą na granicy faz ciecz – ciało stałe. Wykazano ponad to, że temperatura zapłonu mieszaniny zależy ściśle od szybkości ogrzewania próbki. Wzrost szybkości ogrzewania mieszaniny Al/CuO wpływa w widoczny sposób na przesunięcie efektów w stronę wyższych temperatur. Efekt, który autorzy przypisują topnieniu aluminium zachodzi przy szybkości ogrzewania 5°C/min w temperaturze 230°C. Zapłon mieszaniny

natomiast rejestruje się w temperaturze 257°C. Dla szybkości ogrzewania 20°C/min jest to odpowiednio 249°C oraz 290°C. W przypadku spalania mieszanin opóźniających szybkość ogrzewania próbki wynosi nawet kilkadziesiąt °C/ms (patrz rysunek 23). Szybkość ogrzewania jest zatem wiele tysięcy razy większa w przypadku spalania liniowego ładunku niż podczas stacjonarnego badania metodą DTA lub DSC. Rzeczywiste wymiary frontu spalania mogą się zatem różnić od tych wyznaczonych przy pomocy analizy termicznej oraz na podstawie profili temperaturowych.

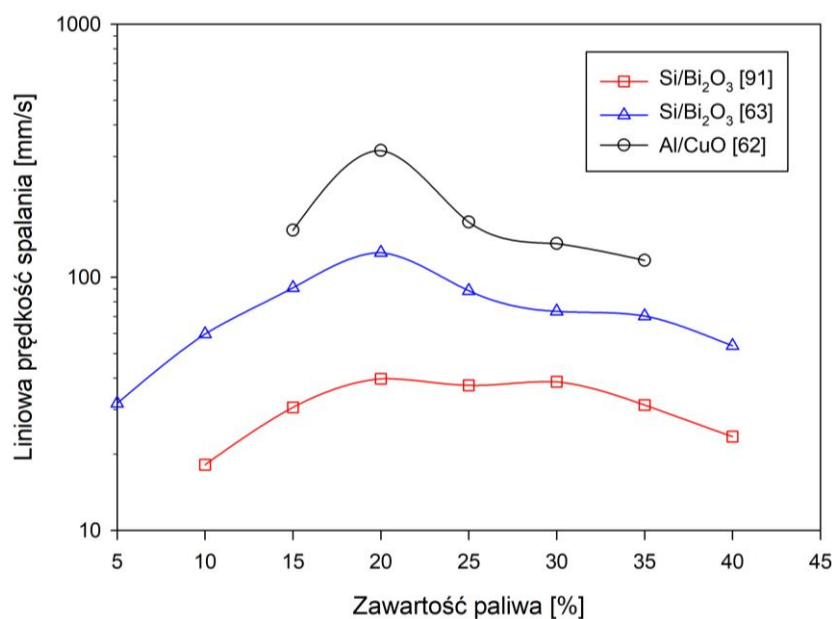
Zdecydowanie istotne różnice w charakterze termogramu dla mieszaniny Al/CuO otrzymano w badaniach w [62,83]. Analiza termiczna mieszaniny Al/CuO wykazała bowiem wyższą temperaturę topnienia aluminium oraz temperaturę zapłonu mieszaniny Al/CuO. W badaniach w [83] pierwszy efekt endotermiczny rejestrowany jest przy około 660°C i pochodzi od przemiany fazowej aluminium. Efekt widoczny przy około 880°C autorzy przypisują topnieniu oraz rozpuszczaniu CuO w stopionym aluminium. Silny efekt egzotermiczny rejestrowany w temperaturze około 1020°C jest przypisywany zapłonowi mieszaniny. Dla tego efektu obserwuje się na krzywej TG niewielki spadek masy próbki, co wskazuje na zachodzenie reakcji termicznego rozkładu tlenku miedzi(II). Należy w tym miejscu zauważyć, że temperatura zapłonu jest w tym przypadku zbliżona do temperatury rozkładu CuO określonej w [84]. Poddaje to pod wątpliwość zachodzenie reakcji wyłącznie w układzie ciał skondensowanych pomiędzy aluminium a tlenkiem miedzi(II). Istnieją inne doniesienia literaturowe, które podają wyniki badań DTA dla mieszaniny Al/CuO. Na przedstawionym na rysunku 29 termogramie Al/CuO zidentyfikować można te same efekty co na termogramie przedstawionym w [84] (rysunek 28), z tą różnicą że endotermiczny efekt pochodzący od topnienia aluminium rozpoczyna się w niższej temperaturze (647°C), kolejny efekt endotermiczny (który ponownie jest przypisywany topnieniu CuO z następczym rozpuszczaniem w ciekłym Al) obserwuje się od 894°C. Po nim następuje gwałtowna przemiana, rozpoczynająca się w 939°C, która odpowiada zapłonowi mieszaniny. Temperatura zapłonu różni się w przytaczanych badaniach o 80°C. Jest to istotna różnica, ponieważ warunkuje czy temperatura zapłonu będzie mniejsza czy też równa temperaturze rozkładu CuO (1026°C).



Rysunek 29. Termogram mieszaniny Al/CuO. Masa próbki: 5 mg, szybkość ogrzewania: 50°C/min (N₂) [62].

W badaniach w [62] zastosowano aluminium o średnicy ziaren $D_{0.5} = 24,3 \mu\text{m}$, których powierzchnia właściwa wynosiła $0,39 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz tlenek miedzi(II) o powierzchni właściwej ziaren $17,6 \text{ m}^2/\text{g}$ (średniej średnicy ziaren nie podano, natomiast wskazuje się, że wielkość ziaren CuO wynosiła poniżej $1 \mu\text{m}$).

Doniesienia literaturowe, które opisują liniową prędkość spalania Al/CuO najczęściej odnoszą się do próbek warstwowych. Istnieje niewiele publikacji, których autorzy badają liniową prędkość spalania próbek proszkowych (zapewne za sprawą wysokiej temperatury zapłonu mieszaniny Al/CuO, co sprawia trudności w jej zainicjowaniu przy użyciu główki zapalczej lub rurki detonującej). W pracy [62] podaje się liniową prędkość spalania mieszaniny Al/CuO „uczulonej” mieszaniną Si/Bi₂O₃ w stosunku Al/CuO-Si/Bi₂O₃ (75:25). Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Al/CuO uczulonej Si/Bi₂O₃ od zawartości glinu w układzie Al/CuO podano na rysunku 30. Składniki mieszaniny Si/Bi₂O₃ zostały zastosowane w stosunku stechiometrycznym (%Si = 7,83 %).

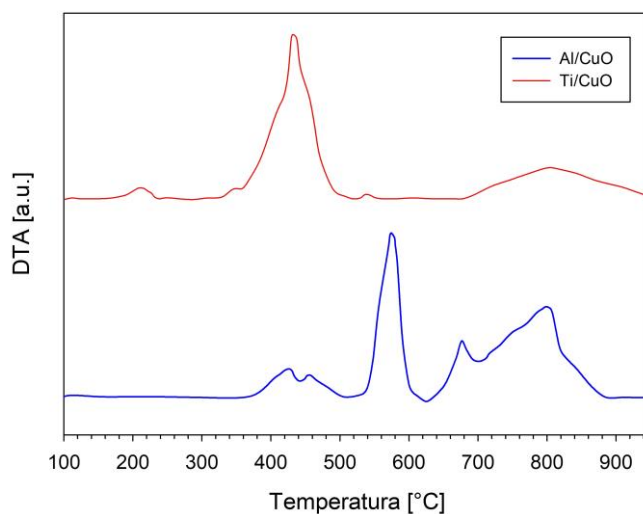


Rysunek 30. Porównanie prędkości spalania mieszanki Si/Bi₂O₃ (□ [91] Δ [63]) z prędkością spalania termitu Al/CuO uczulonego Si/Bi₂O₃ (75:25) o [62].

Mieszanina Al/CuO – Si/Bi₂O₃ charakteryzuje się większą prędkością spalania w porównaniu do Si/Bi₂O₃. Badany układ poczwórny osiąga prędkość spalania od około 125 mm/s do 325 mm/s. Nie można jednak na tej podstawie wyciągać wniosków dotyczących procesu spalania samej mieszaniny proszkowej Al/CuO.

Ti/CuO

Tlenek miedzi(II) z uwagi na relatywnie niski koszt oraz pożądane właściwości fizykochemiczne wykorzystywany jest również w innych mieszaninach niż opisana powyżej mieszanina Al/CuO. Zbliżone parametry uzyskuje się zastępując aluminium proszkiem tytanu. W pracach [92,93] postuluje się, że reakcje zachodzące pomiędzy tytanem a tlenkiem miedzi(II) są reakcjami w stanie stałym. Potwierdzono to w badaniach [94], w których porównano termogram układu wielowarstwowego Ti/CuO oraz Al/CuO (rysunek 31).



Rysunek 31. Termogram układu wielowarstwowego Al/CuO oraz Ti/CuO, szybkość ogrzewania: 10°C/min (Ar) [94].

Na przedstawionym termogramie widoczna jest niższa temperatura zapłonu układu Ti/CuO w porównaniu do Al/CuO. Główny efekt egzotermiczny dla Ti/CuO obserwuje się od ok. 350°C z maksimum w ok. 425°C. Z powodu wysokiej stabilności termicznej CuO (termiczny rozkład w 1026°C [84]) oraz wysokiej stabilności termicznej tytanu (topnienie w 1665°C [94]) autorzy stwierdzili, że reakcja pomiędzy Ti a CuO zachodzi w stanie stałym. Zdjęcia SEM-EDX wykazały jednak istotne różnice w samym procesie spalania w układach Al/CuO i Ti/CuO. Po pierwsze warstwa tlenków tytanu TiO oraz TiO₂ jest skuteczniejszą barierą dla dalszego utleniania tytanu niż warstwa tlenku glinu dla glinu. Świadczy o tym przebieg krzywej DSC Ti/CuO, na której widoczny jest jeden główny efekt egzotermiczny, natomiast szeroki efekt widoczny w przedziale 700 ÷ 900°C jest dużo słabszy, co świadczy o niewielkiej ilości nieprzereagowanych substratów w tym przedziale temperatur. Dodatkowo w produktach spalania wielowarstwowego układu Ti/CuO nie stwierdzono stopu TiCu (jak w przypadku układu Al/CuO, gdzie stop Al₂Cu jest obecny). Świadczy to o braku migracji jonów tytanu w układzie. W odróżnieniu zatem od układu Al/CuO, którego spalanie zachodzi za sprawą migracji jonów glinu z równoległą migracją jonów tlenu w stronę przeciwną, reakcja w układzie Ti/CuO zachodzi na granicy faz Ti/TiO_x za sprawą migracji jedynie jonów tlenu [94]. Produktem spalania jest zatem warstwa TiO_x o gradientowej zmianie zawartości tlenu.

Mieszaniny Ti/CuO nie badano pod kątem możliwości wykorzystania jej w układach opóźniających. Najczęściej układ ten wykorzystuje się w elektro-pirotechnicznych rezystorach cienkowarstwowych [92,95], również w układach trójskładnikowych z aluminium [96]. Jednakże wykorzystanie mieszaniny Ti/CuO jest perspektywiczne z uwagi na jej niższą temperaturę zapłonu w porównaniu do mieszaniny Al/CuO. Należy jednak mieć na uwadze parametry starzeniowe mieszaniny, które mogą być gorsze względem Al/CuO z uwagi na większą przepuszczalność warstwy TiO_x w porównaniu do Al₂O₃.

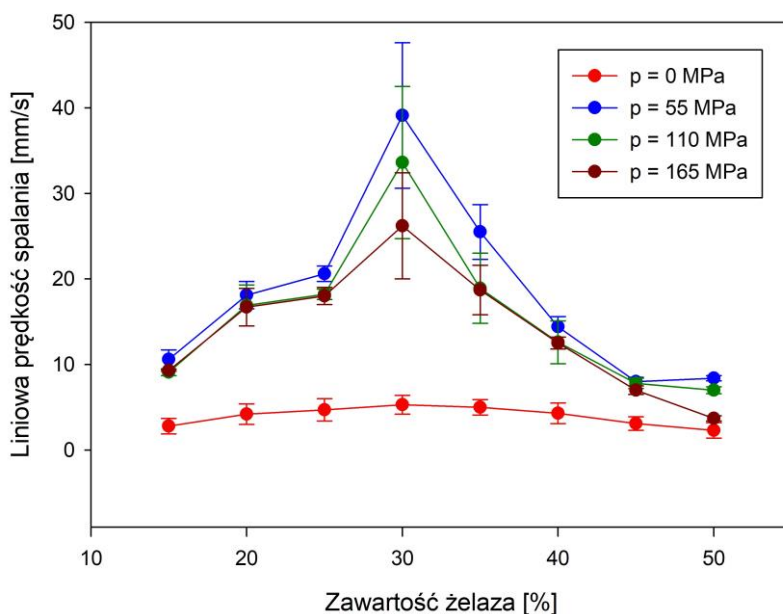
3.5.3. Układy metal - nadtlenek berylowca

Kolejnym typem mieszanin opóźniających są mieszaniny metalu oraz nadtlenu berylowca. Ich proces spalania zbliżony jest do układów metal – tlenek metalu z tą różnicą, że nadtlenuki są zazwyczaj bardziej reaktywne niż ich odpowiedniki zawierające tlen na -II stopniu utlenienia. Z uwagi na wyższą reaktywność nadtlenuki najczęściej reagują z wodą, co czyni proces produkcji mieszanin opóźniających bardziej złożony i restrykcyjny. Nadtlenuki nie zawsze charakteryzują się dostateczną miękkością aby możliwa była granulacja mieszanin na sucho. W związku z tym konieczne jest wykorzystanie w procesie produkcyjnym rozpuszczalników organicznych w celu wymieszania mieszaniny paliwa i utleniacza z lepiszczem. Ze względów ekonomicznych jako

utleniaczy z grupy nadtlenków najczęściej wykorzystuje się nadtlenek baru oraz nadtlenek strontu. Nadtlenek baru charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną od nadtlenku strontu, co potwierdza ich analiza termiczna. W badaniach [97] wykazano, że pierwsze oznaki termicznego rozkładu BaO_2 widoczne są w temperaturze około 620°C . SrO_2 rozkłada się w temperaturze niższej, już w około 420°C . W związku z tym bardziej prawdopodobne jest, że to w przypadku mieszanin zawierających nadtlenek baru reakcje pomiędzy komponentami zachodzić będą na granicy faz ciało stałe – ciało stałe bez udziału tlenu pochodzącego z termicznego rozkładu utleniacza.

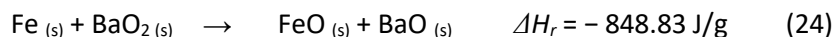
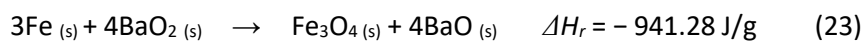
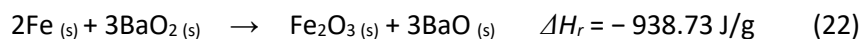
Fe/ BaO_2

Dobrze opisaną w literaturze mieszaniną opóźniającą, zawierającą nadtlenek metalu, jest mieszanina Fe/ BaO_2 . Ze względu na niższą prędkość spalania w porównaniu z opisanymi wyżej mieszaninami Si/ Bi_2O_3 , Al/ Bi_2O_3 , Al/CuO lub Ti/CuO, mieszanina z nadtlenkiem baru wykorzystywana jest w zapalnikach decysekundowych. Wykazano, że liniowa prędkość spalania tej mieszaniny mieści się w zakresie od kilku do około 40 mm/s (w zależności od zawartości żelaza w mieszaninie oraz ciśnienia zaprasowania). Zależność liniowej prędkości spalania od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji przedstawiono na rysunku 32 [14]. Analiza wykresu wskazuje, że mieszanina o gęstości nasypowej charakteryzuje się najniższą prędkością spalania. Maksymalną prędkość spalania obserwuje się dla ciśnienia elaboracji 55 MPa. Dalszy wzrost ciśnienia zaprasowania powoduje spadek prędkości spalania, co może sugerować obecność reakcji w układzie ciało stałe/gaz lub ciecz/gaz.

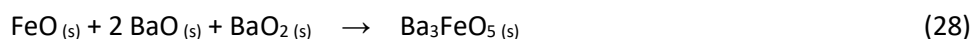


Rysunek 32. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/ BaO_2 od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji. [13]

Najprostsze reakcje mogące zachodzić w układzie to reakcje z wytworzeniem tlenków żelaza według schematów:



Stechiometryczna zawartość żelaza w powyższych reakcjach wynosi odpowiednio: 15,8%, 17,4% oraz 21,9%. Literatura podaje [13], że w produktach spalania występują spinele baru i żelaza, co wskazuje na występowanie w układzie reakcji wtórnych:



Wyznaczenie ciepła reakcji (25)÷(28) nie jest możliwe ze względu na brak w literaturze informacji dotyczących entalpii tworzenia tlenków mieszanych żelaza i baru. Ze względu na zachodzenie w układzie reakcji równoległych oraz wtórnych niemożliwe jest wyznaczenie bilansu tlenowego mieszaniny Fe/BaO₂. W zależności od wielkości ziaren, charakterystyki ziarnowej komponentów, gęstości mieszaniny oraz temperatury spalania zarówno jakościowy, jak i ilościowy skład produktów spalania będzie ulegać zmianie.

W literaturze [13] przypuszcza się, że reakcje pomiędzy żelazem a nadutlenkiem baru mogą zachodzić w układzie ciał skondensowanych, lecz nie wyklucza się obecności również reakcji żelaza z tlenem pochodzącym z termicznego rozkładu utleniacza zgodnie z równaniem:



W literaturze nie przeprowadzono analizy termicznej mieszaniny Fe/BaO₂, stąd mechanizm reakcji pomiędzy komponentami nie jest potwierdzony. Obniżenie liniowej prędkości spalania pod wpływem zwiększenia gęstości świadczy o obecności reakcji, których kinetyka uzależniona jest od ciśnienia w układzie. Jednak obecność tlenków mieszanych sugeruje również obecność reakcji w stanie stałym.

W pracy [13] podaje się ciepło spalania mieszaniny Fe/BaO₂ oraz temperaturę spalania wyznaczoną w sposób teoretyczny (T_a) i empiryczny ($T_{\text{eksp.}}$) (tabela 9). Przedstawione są również profile temperaturowe mieszanin Fe/BaO₂ o różnej zawartości żelaza. Najwyższą temperaturę (1522°C) zarejestrowano dla mieszaniny o %Fe = 20%. Temperatura spalania mieszaniny o największej liniowej prędkości spalania (%Fe = 30%) jest dużo niższa i wynosi 1257°C.

Tabela 9. Wartości ciepła spalania (wyznaczonego teoretycznie i eksperymentalnie) oraz temperatury spalania mieszaniny Fe/BaO₂.

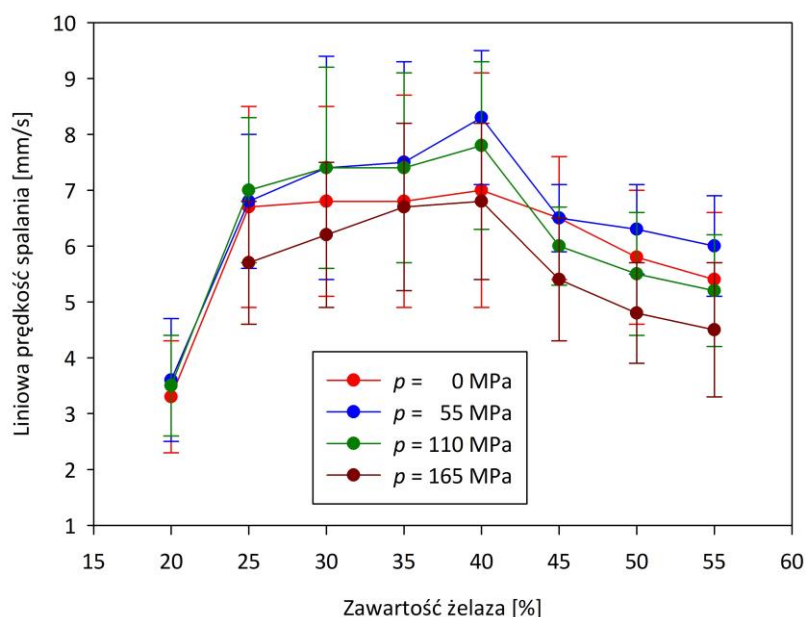
%Fe [%]	$Q_{teor.}$ [J/g]	$Q_{eksp.}$ [J/g]	T_a [K]	$T_{eksp.}$ [K]
15	877	761	1652	1458
20	874	858	1525	1522
25	819	800	1386	1378
30	765	743	1269	1257
35	710	711	1149	1184
40	655	691	1033	1115
45	601	685	922	1078
50	546	693	811	1055

Maksymalne ciepło reakcji uzyskiwane jest dla mieszaniny zawierającej 20% Fe. Widoczna jest jednak różnica pomiędzy ciepłem wyznaczonym eksperymentalnie a teoretycznie. Dla mniejszych zawartości żelaza ciepło wyznaczone eksperymentalnie jest mniejsze od wyznaczonego na drodze teoretycznej (co jest powszechne z tytułu braku idealnej homogeniczności układu). Tendencja ta odwraca się jednak dla zawartości żelaza powyżej 35%, co świadczy o nieprawidłowym założeniu składu jakościowego produktów spalania.

Fe/SrO₂

Pochodną mieszaniny Fe/BaO₂ jest mieszanina zastępująca nadtlenek baru nadtlenkiem strontu. Pomimo wspomnianej we wstępie mniejszej stabilności termicznej nadtlenku strontu wykazano, że liniowa prędkość spalania układu Fe/SrO₂ jest mniejsza od analogu zawierającego BaO₂ [13]. Liniową prędkość spalania mieszaniny Fe/SrO₂ w funkcji zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji przedstawiono na rysunku 33.

Istotna z punktu widzenia przemysłowego jest niewielka zależność liniowej prędkości spalania od zawartości żelaza oraz od gęstości mieszaniny (uzależnionej od ciśnienia zaprasowania). W związku z tym mieszanina Fe/SrO₂ charakteryzuje się wąskim przedziałem liniowej prędkości spalania: ok. 3 ÷ 8 mm/s i stanowi perspektywiczną mieszaninę opóźniającą do zapalników serii 500 ms oraz 250 ms.



Rysunek 33. Liniowa prędkość spalania Fe/SrO₂ w funkcji zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji. Na podstawie [13].

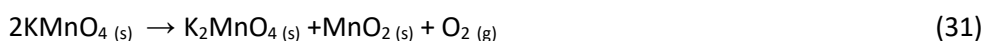
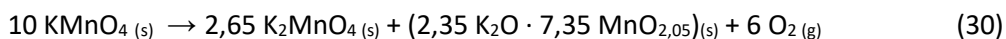
Ciepło reakcji zostało wyznaczone w pracy [13] teoretycznie oraz na podstawie profili temperaturowych. Największe ciepło spalania: 1067 J/g, zostało uzyskane dla mieszaniny zawierającej 20% żelaza. Autorzy cytowanej pracy nie badali mieszanin o mniejszej zawartości żelaza, stąd można domniemywać, że stechiometryczna zawartość żelaza w mieszaninie może być mniejsza od 20%. Najwyższą temperaturę spalania (ok. 1350K) zarejestrowano dla mieszaniny zawierającej 25% żelaza. Dla mieszaniny o skrajnie ujemnym bilansie tlenowym (o zawartości żelaza 55%) uzyskano najniższą temperaturę spalania: 880K.

3.5.4. Układy metal – sól nieorganiczna

Mieszaniny zawierające jako utleniacze sole kwasów nieorganicznych (takich jak KMnO₄, CaSO₄ czy BaSO₄) wciąż znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle zapalników materiałów wybuchowych [98–100]. Należy w tym miejscu jednak zaznaczyć, że wyżej wymienione utleniacze charakteryzują się niską stabilnością termiczną (w porównaniu do tlenków metali), przez co w procesie spalania mieszanin je zawierających występuje najczęściej dwuetapowy mechanizm reakcji charakterystyczny dla mieszanin gazowych. Pomimo obecności w układzie reakcji na granicy faz ciało stałe/gaz lub ciecz/gaz, odpowiedni dobór składu ilościowego może zapewnić znikomą ilość gazowych produktów spalania, przez co od strony użytkowej mieszaniny te mogą być zaliczane do mieszanin mało lub bezgazowych.

Sb/KMnO₄, Fe/KMnO₄

Powszechnie wykorzystywaną mieszaniną opóźniającą jest Sb/KMnO₄. Do jej zalet zaliczyć można niski koszt komponentów, ich dostępność oraz niską higroskopijność utleniacza. Ze względu na liniową prędkość spalania wynoszącą 5 ÷ 25 mm/s [101], mieszanina ta znajduje zastosowanie w zapalnikach o dłuższym czasie zadziałania (ćwierć oraz półsekundowych). O mechanizmie reakcji pomiędzy antymonem a manganianem(VII) potasu świadczy zarówno analiza termiczna KMnO₄, która wskazuje na dwuetapowy rozkład w temperaturze 290°C i 640°C [102], jak również zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia elaboracji. Wykazano, że wzrost ciśnienia elaboracji mieszaniny Sb/KMnO₄ o zawartości antymonu 65% z ok. 60 MPa do 170 MPa zmniejsza liniową prędkość spalania z ok. 25 do 17 mm/s. Zjawisko to jest charakterystyczne dla mieszanin, w których dominują reakcje z udziałem utleniacza w fazie gazowej [52]. Analiza termiczna utleniacza oraz Sb/KMnO₄ potwierdza obecność gazowego tlenu już w temperaturze 290°C, w której ma miejsce pierwszy etap rozkładu KMnO₄ z ubytkiem 12% masy [101]. Na podstawie wielkości ubytku masy proponuje się następujące dwie reakcje:



Produkt pierwszego etapu termicznego rozkładu manganianu(VII) potasu czyli manganian (VI) potasu jest następnie redukowany w temperaturze 640°C, w której obserwuje się spadek masy próbki o ok. 3,5%. Należy zatem zauważyć, że to pierwszy etap rozkładu KMnO₄ odpowiada za pojawienie się największej ilości tlenu, który w wyniku dalszego wzrostu temperatury może utleniać palne składniki mieszaniny pirotechnicznej (jak żelazo czy antymon). W literaturze podawane są sprzeczne wartości temperatury zapłonu proszku antymonu [101,102]. Jednak jako że badane proszki różniły się wielkością ziaren (a co za tym idzie i powierzchnią właściwą), można postawić tezę, że wielkość ziaren paliwa wpływa na temperaturę ich zapłonu. W badaniach w pracy [101], gdzie powierzchnia właściwa ziaren antymonu wynosiła 0,51 m²/g, największy wzrost masy próbki Sb podgrzewanej w atmosferze powietrza zauważalny jest w temperaturze około 460°C. Z kolei zwiększenie powierzchni właściwej ziaren do 1,48 m²/g powoduje zmniejszenie temperatury do 370°C.

Temperatura spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ (%Sb = 35%) została wyznaczona w literaturze z wykorzystaniem termopar wysokotemperaturowych i oscyluje w granicach 1200 ÷ 1300°C w zależności od materiału osłony (szkło akrylowe, stal nierdzewna) [100]. W szerszym zakresie zawartości paliwa została w literaturze przedstawiona temperatura spalania mieszaniny Fe/KMnO₄ [13]. Wykazano że w zakresie zawartości żelaza 30 ÷ 70% temperatura spalania wynosi od około 1000°C do 1600°C, osiągając maksimum dla zawartości żelaza wynoszącej około 40%. Badania kalorymetryczne mieszaniny Fe/KMnO₄ wykazały, że najwyższym ciepłem spalania

1,07 kJ/g charakteryzuje się mieszanina zawierająca 40% Fe. Można w związku z tym założyć, że skład tej mieszaniny jest zbliżony do stechiometrycznego.

Niezwykle istotną z punktu widzenia kinetyki reakcji oraz samego zastosowania wydaje się zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/KMnO₄ od ciśnienia elaboracji. W badaniach w [13] przedstawiono wyniki pomiaru prędkości spalania mieszaniny zawierającej 50% Fe w funkcji ciśnienia zaprasowania. Wykazano wzrost prędkości spalania z 63,6 mm/s do 75,5 mm/s oraz 92,5 mm/s dla ciśnień elaboracji odpowiednio 55 MPa, 110 MPa oraz 165 MPa. W literaturze nie poddaje się analizie kinetyki spalania mieszaniny Fe/KMnO₄, w tym nie wyjaśnia się wzrostu liniowej prędkości spalania ze wzrostem gęstości mieszaniny opóźniającej. Niewątpliwie zapłon mieszaniny następuje za sprawą reakcji na granicy faz ciało stałe – gaz, jako że temperatura zapłonu proszku żelaza wynosi około 430°C (dla frakcji 1 ÷ 3 μm) oraz około 490°C (dla frakcji 4 ÷ 10 μm) [103], zatem dużo poniżej temperatury topnienia żelaza 1538°C [104]. Zależność $v(p_{el})$ wskazuje jednak na obecność w układzie reakcji w stanie stałym, co nie zostało w literaturze udowodnione.

3.5.5. Podsumowanie

W rozdziale opisano doniesienia literaturowe dotyczące mieszanin opóźniających wykorzystywanych obecnie oraz tych, których użycie wydaje się być perspektywiczne ze względu na uzyskiwaną prędkość spalania oraz stabilne parametry spalania. Wskazano na korzystny wpływ bezgazowego charakteru spalania na stabilność procesu spalania tych mieszanin, wynikającą z braku wpływu ciśnienia w komorze zapalnika na liniową prędkość spalania mieszaniny. Analizowane mieszaniny podzielono ze względu na rodzaj utleniacza. Opisane zostały następujące układy:

- międzymetaliczne, takie jak: **Ti/C**, **Ti/C/PTFE**, **Ti/C-3Ni/Al** oraz **Ni/Al**,
- metal/tlenek metalu: **Si/Pb₃O₄**, **Si/Bi₂O₃**, **Si/Sb₂O₃**, **Al/Bi₂O₃**, **Al/CuO** oraz **Ti/CuO**,
- metal/nadtlenek metalu: **Fe/BaO₂** oraz **Fe/SrO₂**,
- metal/sól kwasu tlenowego: **Sb/KMnO₄** oraz **Fe/KMnO₄**.

Układy międzymetaliczne charakteryzują się wysokim ciepłem reakcji (w przeliczeniu na gram mieszaniny). Niemniej z uwagi na relatywnie wysoką temperaturę zapłonu, duża średnica krytyczna często przekreśla możliwość ich zastosowania w układach opóźniających. Niemniej z uwagi na dużą liniową prędkość spalania przedstawianą w literaturze, zdecydowano przetestować układy Ti/C oraz Ti/C-3Ni/Al w opóźniaczach stosowanych w górniczych zapalnikach zwłoczných, jako że mieszaniny te stanowią alternatywę dla stosowanych obecnie mieszanin opartych o związki ołowiu.

Przedstawiono istotny wpływ kondycjonowania układów międzymetalicznych (jako mieszanin bezgazowych) w warunkach podwyższonej temperatury na ciepło spalania oraz temperaturę zapłonu. Tworzenie warstwy pośredniej pomiędzy wykorzystanymi komponentami zwiększa temperaturę zapłonu oraz zmniejsza ciepło spalania. Zjawisko zachodzenia reakcji w stanie stałym pomiędzy komponentami jest niezwykle istotne z punktu widzenia stabilności fizykochemicznej mieszaniny opóźniającej co przekłada się na precyzję czasu zadziałania zapalników. Wskazuje to na konieczność kondycjonowania mieszanin w celu ustabilizowania parametrów spalania mieszaniny w układzie opóźniającym. Jest to kluczowy wniosek wynikający z przeglądu literatury dotyczącej układów międzymetalicznych, który dotyczy również pozostałych typów mieszanin.

Mieszaniny typu metal-tlenek metalu stanowią najliczniejszą grupę mieszanin pirotechnicznych wykorzystywanych w zapalnikach materiałów wybuchowych. Charakteryzują się one niższą temperaturą zapłonu oraz niższą średnicą krytyczną niż układy międzymetaliczne. Zachowują przy tym pożądane właściwości fizykochemiczne, jako że tlenki metali są najczęściej niehigroskopijne, stabilne chemicznie oraz termicznie. Wśród najczęściej wykorzystywanych paliw znaleźć można w mieszaninach tego typu najczęściej krzem, glin, oraz tytan. Spośród wymienionych to glin charakteryzuje się najniższą temperaturą topnienia (ok. 660°C) oraz temperaturą wrzenia (ok. 2470°C). W związku z tym bardzo prawdopodobne, że na froncie spalania może reagować on z utleniaczem nie tylko na granicy faz ciało stałe – ciało stałe, lecz również ciało stałe – ciecz. Metal ten bardzo łatwo ulega pasywacji w związku z czym mieszaniny glinu szybko ulegają stabilizacji pod kątem procesów starzeniowych. Z uwagi jednak na amorficzny charakter Al_2O_3 konieczne jest utrzymywanie reżimu technologicznego oraz niedopuszczenie do pojawienia się w roztworze lepszczu kwasów lub zasad, które reagując z warstwą pasywną powodowałyby dalsze utlenienie powierzchni ziaren glinu. Zarówno krzem, glin oraz tytan charakteryzują się niską entalpią spalania, co jest źródłem ciepła potrzebnego do stabilnej propagacji frontu spalania pomimo dyssypacji energii poza granice układu.

W przeglądzie literaturowym zebrano doniesienia na temat mechanizmu reakcji pomiędzy krzemem oraz tlenkiem ołowiu(II,IV). Wykazano, że spalanie mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ to proces złożony z wielu reakcji równoległych, w których uczestniczą zarówno ciała stałe (Si , Pb_3O_4) ciecz (PbO) oraz gaz (O_2). Nie można w związku z tym zaliczyć mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ jako mieszaniny bezgazowej.

Ze względu na powszechne zastosowanie mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ w literaturze podaje się wyniki badań wpływu lepszczu, temperatury, ciśnienia elaboracji oraz wielkości ziaren krzemu na liniową prędkość spalania. Większość tych czynników została określona jednak nie dla czystego układu $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ lub $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{lepiszcz}$, lecz dla układu zawierających dodatki np. PbO .

Ze względu na zmianę poziomu kontaktu pomiędzy komponentami, istnieje silna zależność pomiędzy wielkością ziaren krzemu a liniową prędkością spalania mieszaniny. Wskazuje to na konieczność ścisłej kontroli wielkości ziaren komponentów w trakcie produkcji mieszanin opóźniających, jako że jest to jeden z głównych czynników wpływających na prędkość spalania mieszaniny opóźniającej. Wskazuje się również na istotny, liniowy charakter zależności prędkości spalania od temperatury, co stwarza ryzyko utraty precyzji zapalników za sprawą wykorzystania ich w różnych warunkach atmosferycznych. Literatura nie zawiera doniesień na temat produktów spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄.

Ze względu na ograniczenia związane z mieszaniną Si/Pb₃O₄ (również w kontekście zdrowotnym oraz środowiskowym) od kilku lat obserwuje się w literaturze liczne próby opracowania zamiennika tej mieszaniny. Wskazuje się, że mieszaniny Si/Bi₂O₃, Al/CuO, Ti/CuO, Al/Bi₂O₃ stanowią ewentualne zamienniki z uwagi na wystarczającą liniową prędkość spalania. Spośród wymienionych mieszanin jedynie Si/Bi₂O₃ oraz Al/Bi₂O₃ były testowane w formie mieszaniny proszków w układach opóźniających (co potwierdza możliwość jej zastosowania pod kątem średnicy krytycznej oraz możliwości inicjacji rurką detonującą lub główką zapalczą). Określono wpływ wielkości ziaren krzemu na liniową prędkość spalania Si/Bi₂O₃, niemniej nie podaje się w literaturze informacji dotyczących mechanizmu spalania, produktów spalania, ciepła spalania, temperatury spalania oraz profili temperaturowych mieszaniny Si/Bi₂O₃. Mieszaniny Al/CuO oraz Ti/CuO były testowane głównie w postaci układów warstwowych, co znacznie zwiększa poziom kontaktu pomiędzy komponentami. Nie potwierdzono zatem czy ich wykorzystanie będzie możliwe w układach opóźniających.

Opisana w literaturze mieszanina Si/Sb₂O₃ charakteryzuje się niższą od opisanych dotąd mieszanin liniową prędkością spalania (<10 mm/s w cytowanych publikacjach). Mieszanina ta jest najlepiej opisana pod kątem wpływu ciśnienia elaboracji (gęstości) oraz wielkości ziaren krzemu na liniową prędkość spalania. Opisany został również mechanizm spalania tej mieszaniny, który wskazuje, że reakcje pomiędzy komponentami zachodzą w stanie stałym. Pomimo bezgazowego charakteru procesu spalania, wzrost ciśnienia zaprasowania mieszaniny powoduje spadek liniowej prędkości spalania. Wskazuje to na istotną zmianę w strukturze przewodzenia ciepła w dalsze części układu pod wpływem wzrostu gęstości mieszaniny i podkreśla, jak złożonym procesem jest propagacja frontu spalania.

Kolejnym typem mieszanin stosowanych w zapalnikach jest układ metal – nadtlenu berylówca. Opisane są w literaturze dwie mieszaniny tego typu: Fe/BaO₂ oraz Fe/SrO₂. Liniowa prędkość spalania mieszaniny Fe/BaO₂, w zależności od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji wynosi od kilku do około 40 mm/s. Prędkość spalania Fe/SrO₂ jest zbliżona do prędkości spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃. Literatura podaje, że produktami spalania mieszaniny

Fe/BaO₂ są tlenki żelaza oraz spinele żelaza i baru. Dostępne są również informacje dotyczące ciepła spalania Fe/BaO₂, które wynosi od 690 do 860 J/g. W literaturze nie podaje się jednak mechanizmu reakcji pomiędzy żelazem a nadtlenkami berylowców. Nie potwierdzono w związku z tym czy Fe/BaO₂ oraz Fe/SrO₂ można zaliczyć do mieszanin bezgazowych.

Ostatnim opisanym typem mieszanin, które wykorzystuje się w układach opóźniających jest układ metal – sól nieorganiczna. W literaturze opisuje się mieszaniny zawierające siarczany(VI), azotany(V), chromiany(VI) lub manganiany(VII). Ze względów środowiskowych oraz technologicznych, odrzucono możliwość wykorzystania pierwszych trzech klas związków, skupiając uwagę na mieszaninach manganianu potasu z reduktorami takimi jak żelazo oraz antymon. Przedstawiono wyniki wpływu ciśnienia elaboracji na liniową prędkość spalania – wraz ze zwiększeniem ciśnienia elaboracji prędkość spalania maleje. W literaturze niewiele uwagi poświęcono jednak pozostałym parametrom tego typu mieszanin – w szczególności w kontekście zastosowania w układach opóźniających. Brak zatem opisu składu jakościowego produktów spalania, ciepła spalania czy temperatury spalania.

4. Metodologia badań

4.1. Przygotowanie komponentów

Przed przystąpieniem do mieszania składników każdy komponent mieszaniny opóźniającej został poddany suszeniu w temperaturze 70°C w czasie 6h. Suszenie odbywało się w suszarce laboratoryjnej w stabilnych warunkach temperatury (+/- 1°C) na mosiężnych tacach o wymiarach około 40 cm x 50 cm. W celu zapewnienia równomiernego suszenia w całej objętości grubość warstwy surowca na tacy nie przekraczała 2 cm. Komponenty przechowywane były w dedykowanych, szczelnie zamykanych torbach stojących wykonanych z mieszanki PET, folii aluminiowej oraz polietylenu. Po wysuszeniu komponentów były one przesiewane przez stalowe sita o boku oczka 100 µm w celu rozbicia ewentualnych agregatów cząstek. W celu uzyskania pożądanej charakterystyki ziarnowej przesiewano komponenty z wykorzystaniem wstrząsarki laboratoryjnej LPzE-3e firmy Multiserw-Morek przez sita o boku oczka 20 µm, 25µm oraz 40µm. Czas przesiewania mieścił się w zakresie 30 ÷ 90 min i był uzależniony od zastosowanej gramatury sit oraz zastosowanej ilości surowca.

4.2. Charakterystyka ziarnowa komponentów

Charakterystyka ziarnowa wykorzystanych komponentów została zbadana przy użyciu laserowego analizatora wielkości cząstek ANALYSETTE 22 MicroTec plus firmy Fritsch GmbH. Próbkę inertną wobec wody badano przy użyciu modułu dyspergującego w wodzie z zastosowaniem ultradźwięków w celu rozbicia ewentualnych aglomeratów cząstek. Materiał rozproszony w komorze dozującej był następnie przepompowywany przez celkę pomiarową. Wynik pomiaru stanowi średnią 104 skanów. Próbkę rozpuszczalną w wodzie zostały scharakteryzowane przy użyciu modułu dyspergującego na sucho. Pomiar wielkości ziaren odbywa się w tym przypadku poprzez rozpylenie suchej próbki w strumieniu powietrza z następnym przejściem koloidu przez celkę pomiarową.

4.3. Produkcja zapalników zwłoczných

4.3.1. Granulacja na sucho

Zarówno granulację mieszanin na sucho jak i na morko wykonywano po zmieszaniu komponentów w mieszalniku wytrząsającym Turbula (model CH-4005 T2C). Zasada działania zastosowanego mieszalnika wytrząsającego polega na wprowadzeniu próbki w równoległe ruchy rotacyjne, translacyjne i inwersyjne (mieszanie zawartości ruchem trójwymiarowym). Czas mieszania próbek wynosił 4h. Mieszaniny mogące zostać zgranulowane na sucho były następnie pastylkowane na prasie hydraulicznej. Średnica tak otrzymanych pastylek wynosiła około 30 mm. Wysokość pastylek wynosiła około 10 mm. Nacisk prasy regulowano tak, aby uzyskać

trwałe pastylki, co ograniczało kruszenie się finalnego granulatu. Pastylki następnie kruszono w moździerzu celem uzyskania granulek o średnicy w zakresie $0,3 \div 0,8$ mm. W celu wyeliminowania ziaren o średnicy poniżej 0,3 mm oraz powyżej 0,8 mm (zarówno niewielkie jak i duże ziarna mogą zaburzać proces elaboracji opóźniaczy), skruszone pastylki przesiewano przez sita o odpowiednich wielkościach oczek. Frakcję właściwą stanowił materiał zatrzymany na sicie o boku oczka 0,3 mm. Nadziarno poddawano ponownemu kruszeniu powtarzając proces przesiewania. Podziarno utylizowano. Tak otrzymany granulát przechowywano w szczelnie zamkniętym pojemniku celem ograniczenia ewentualnego chłonięcia wilgoci z powietrza.

4.3.2. Granulacja na mokro

W przypadku mieszanin o twardych i niedających się spastylkować komponentach wykonano granulację na mokro z udziałem lepiszcza. Po zmieszaniu komponentów w mieszalniku wstrząsającym (zgodnie z metodyką podaną w 4.3.1) dodano do mieszaniny 5% roztwór nitrocelulozy w octanie butylu. Objętość roztworu nitrocelulozy uzależniona była od pożądanej zawartości tego lepiszcza w końcowej, suchej masie mieszaniny (zazwyczaj od $0,2\% \div 1,0\%$). Tak otrzymaną heterogeniczną mieszaninę mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego o łopatkach krzyżowych pokrytych PTFE. Czas mieszania wynosił 60 min. Po zakończeniu okresu mieszania rozpuszczalnik (octan butylu) odparowywano w suszarce laboratoryjnej – proces ten był identyczny z suszeniem komponentów opisanym w 4.1. Po wysuszeniu mieszanina skontaktowanych komponentów zawierająca nitrocelulozę stanowiła zwartą masę, którą kruszono oraz przesiewano analogicznie do kruszenia pastylek i przesiewania granulatu w rozdziale 4.3.1,

4.3.3. Elaboracja opóźniaczy

Opóźniacze wykonane ze stopu ZnAl (otrzymane metodą odlewania z wykorzystaniem wtryskarek marki Frech), o średnicy zewnętrznej 6,45 mm oraz wewnętrznej 3,15 mm, pokryte grafitem, elaborowano mieszaniną opóźniającą porcjami. Zgranulowaną mieszaninę dozowano wolumetrycznie. Objętość dozy dobierano tak, aby wysokość pojedynczej zaprasowanej warstwy wynosiła 2 mm. Do badań wykorzystano tulejki o dwóch długościach: 26 mm oraz 36 mm, w których wysokość słupa zaprasowanej mieszaniny wynosił odpowiednio 20 oraz 30 mm. Pozostałą część opóźniacza wypełniano azydkiem ołowiu (prasowanym poprzez niewielką, około 1 mm warstwę pentrytu) w celu pobudzenia pentrytu znajdującego się w spłonce. Mieszaninę opóźniającą prasowano przy użyciu prasy hydraulicznej o średnicy stempla 2,97 mm. Prasa hydrauliczna wyposażona została w tensometr KMM-60 firmy Wobit umożliwiający odczyt siły nacisku stempla na prasowaną mieszaninę w zakresie do 5 kN

z dokładnością 1 N. Po osiągnięciu zadanego nacisku stempel utrzymywano na zaprasowanej mieszance przez 2 s.

4.3.4. Elaboracja spłonek

Spłonki do badań przygotowano z wykorzystaniem aluminiowych łusek długości 76 oraz 86 mm (odpowiednio dla układów opóźniających długości 26 oraz 36 mm). Każda spłonka zawierała około 750 mg pentrytu prasowanego w kilku warstwach. Warstwa górna (podsypkowa) charakteryzowała się najmniejszą gęstością (w celu zapewnienia optymalnego przejścia w detonację). Łączna wysokość tak zaprasowanych warstw pentrytu wynosiła około 16 mm. Do tak przygotowanej spłonki wprasowywano układ opóźniający do stałej wysokości. Stożkowy przekrój wewnętrzny łuski zapewniał trwałe osadzenie układu opóźniającego w spłonce. Poprawność dozowania pentrytu oraz scalenia układu opóźniającego potwierdzono przez pomiar wolnej przestrzeni w spłonce. Prawidłowo przygotowane spłonki powinny zawierać wolną przestrzeń o wysokości $34 \div 36$ mm (co zapewnia wystarczającą ilość miejsca na główkę zapalczą z korkiem). Spłonki uzbrajane były następnie układami zapalczymi, zawierającymi główki zapalcze o klasie bezpieczeństwa 0,2 A. Izolowane druty układów zapalczych o długości 2 m wykonane były ze stali.

4.4. Badanie procesu spalania

4.4.1. Liniowa prędkość spalania

Liniową prędkość spalania mieszanin opóźniających określano poprzez pomiar czasu zadziałania zapalników o znanej długości słupa mieszaniny opóźniającej. Pomiar czasu zadziałania zapalników elektrycznych przeprowadzano zgodnie z normą PN-EN 13763-16 przy użyciu układu pomiarowego złożonego z omomierza i mikrofonu. Pomiar czasu rozpoczynał się po podaniu odpowiedniego impulsu prądowego przez komputer (rejestrowanego przez omomierz) i kończył się po otrzymaniu sygnału z mikrofonu wskazującego detonację ładunku wtórnego. Pomiar czasu wykonywano z dokładnością do 0,1 ms. Mikrofon umieszczony był w odległości 2 m od badanego zapalnika. Otrzymane wyniki korygowano o czas potrzebny na przebycie tej odległości przez falę podmuchową. Aby uzyskać wyniki o najwyższej możliwej dokładności, od całkowitego czasu opóźnienia zapalnika odejmowano również średni czas zadziałania główki zapalczej.

4.4.2. Analiza termiczna

Analizę termiczną mieszanin opóźniających przeprowadzono przy użyciu analizatora termicznego TG/DTA *Labsys* firmy *Setaram Instrumentation*. W celu przeprowadzenia badania w atmosferze gazu obojętnego analizator został rozbudowany o regulator przepływu masowego

firmy Bronkhorst. Pozwoliło to na dokładne regulowanie i utrzymanie przepływu gazu inertnego. Analiza opierała się na umieszczeniu około 3 mg próbki w tyglu wykonanym z Al_2O_3 o pojemności 100 μL . Przepływ argonu wynosił około 50 ml/min. Próbkę ogrzewano z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury 1100°C .

4.4.3. Kalorymetria

Ciepło spalania mierzono przy użyciu kalorymetru KL-12 firmy Precyzja-Bit. Próbkę mieszanin opóźniających o masie około 10 g umieszczano w kwarcowym tygliku o pojemności 4 ml. Układ pomiarowy stanowiła stalowa bomba kalorymetryczna o pojemności 350 ml, umieszczona w stalowym naczyniu wypełnionym wodą destylowaną o objętości 2750 ml. Do zapłonu mieszanin użyto skrętki dwóch cienkiego ($d = 0,5 \text{ mm}$) drutów oporowych wykonanych ze stopu Kanthal D (69% Fe, 22% Cr, 6% Al, 3% Zn i Si). Jeżeli nie zaznaczono inaczej, wszystkie testy przeprowadzano w atmosferze argonu pod ciśnieniem 2 MPa. Aby uniknąć zanieczyszczenia tlenem, stosowano standardową procedurę przepłukiwania zawartości bomby kalorymetrycznej argonem przez 120 sekund. Procedura pomiarowa zakładała wystabilizowanie temperatury próbki po przygotowaniu układu pomiarowego w czasie 30 min. Po osiągnięciu stałej temperatury następował zapłon próbki za sprawą nagrzania drutu oporowego. Ciepło zachodzących reakcji chemicznych powodował wzrost temperatury wody oraz znajdującej się w niej bomby kalorymetrycznej. Temperatura ta była rejestrowana przez termoelement z dokładnością 10^{-4}°C . Ciepło potrzebne do podgrzania układu o ΔT określano wykorzystując znaną wartość stałej kalorymetrycznej (K). Stała wyznaczana była eksperymentalnie z wykorzystaniem kwasu benzoesowego spalanego w tlenie. Stała kalorymetryczna używanej bomby kalorymetrycznej wynosiła 13 460 J/g.

4.4.4. Entalpia reakcji spalania

W przypadku, gdy znany jest skład produktów spalania entalpię reakcji spalania można obliczyć za pomocą prawa Hessa:

$$\Delta H_r = \sum_{i=1}^k n_i (\Delta H_{fT_0}^0)_i - \sum_{j=1}^l n_j (\Delta H_{fT_0}^0)_j \quad (32)$$

gdzie:

$(\Delta H_{fT_0}^0)_i$ – entalpia tworzenia i-tego produktu spalania w warunkach standardowych,

n_i – liczba moli i-tego produktu spalania,

k – liczba produktów spalania,

$(\Delta H_{fT_0}^0)_j$ – entalpia tworzenia j-tego komponentu mieszaniny pirotechnicznej,

n_j – ilość moli j-tego komponentu,

l – ilość komponentów.

Wartości entalpii tworzenia składników badanych mieszanin oraz produktów ich spalania zaczerpnięto z tablic JANAF [105]. Tak obliczone ciepło spalania $Q = -\Delta H_r$ porównywano z eksperymentalnym ciepłem spalania.

4.4.5. Adiabatyčna temperatura spalania

Temperatura spalania jest jednym z ważniejszych parametrów opisujących mieszaniny pirotechniczne. Ma bezpośredni wpływ tak na własności użytkowe mieszaniny opóźniającej (związana jest z bezpieczeństwem zapalnika wobec atmosfer wybuchowych), jak również warunkuje kinetykę reakcji zachodzących w układzie opóźniającym. Z uwagi na mnogość procesów zachodzących w trakcie spalania, wyznaczenie wartości temperatury spalania wymaga znajomości wielu parametrów fizykochemicznych tak komponentów mieszaniny, jak również produktów jej spalania. Jako że rzeczywista wartość temperatury uzależniona jest od dyssypacji energii na sposób ciepła (która może być pominięta w przypadku detonacji, natomiast nie w przypadku procesów zachodzących o kilka rzędów wielkości wolniej), do porównawczego opisu mieszanin opóźniających stosuje się pojęcie adiabatyčnej temperatury spalania T_a , przy wyznaczaniu której zakłada się brak przepływu energii poza granice układu (a zatem kolumnę mieszaniny pirotechnicznej rozpatruje się jako układ izolowany). Adiabatyčna temperatura spalania uzależniona jest od ciepła wydzielonego w trakcie spalania, ciepła przemian fazowych i polimorficznych oraz od ciepła właściwego reagentów. Adiabatyčną temperaturę spalania można zatem wyznaczyć numerycznie korzystając z zależności pomiędzy wymienionymi wyżej parametrami:

$$Q = \sum_{i=1}^n x_i \left\{ \int_{T_0}^{T_{m,i}} [C_{ps}(T)]_i dT + (\Delta H_m)_i + \int_{T_{m,i}}^{T_{b,i}} [C_{pl}(T)]_i dT + (\Delta H_b)_i + \int_{T_{b,i}}^{T_a} [C_{pg}(T)]_i dT \right\} \quad (33)$$

gdzie:

$[C_{pj}(T)]_i$ – ciepło właściwe i -tego składnika w funkcji temperatury,

$j = s, l, g$ (s – stan stały, l – stan ciekły, g – stan gazowy),

x_i – ułamek molowy i -tego składnika,

$T_{m,i}$ oraz $T_{b,i}$ – odpowiednio temperatura topnienia i wrzenia i -tego składnika,

$(\Delta H_m)_i$ oraz $(\Delta H_b)_i$ – odpowiednio entalpia topnienia i wrzenia i -tego składnika,

n – ilość produktów spalania,

$T_0 = 298,15\text{K}$,

Q = ciepło spalania.

Numeryczne wyznaczenie adiabatyčnej temperatury spalania polega na wyznaczaniu ciepła reakcji za pomocą prawej strony równania (33) dla szerokiego zakresu temperatury oraz porównaniu otrzymanych wartości z ciepłem spalania Q otrzymanym teoretycznie lub

eksperymentalnie. Temperatura T_a odpowiada sytuacji, gdy lewa strona związku (33) równa się prawej. Kluczowa jest w związku z tym wiedza na temat temperatury topnienia oraz wrzenia produktów spalania. Entalpia przemian fazowych uwzględniana jest w równaniu tylko w przypadku wystąpienia na froncie spalania temperatury wyższej od temperatury, w której dana przemiana fazowa zachodzi. Dodatkowo można przytoczyć hipotetyczną sytuację, w której ciepło spalania wydzielone w wyniku reakcji wystarcza jedynie na przemianę fazową (załóżmy topnienie) tylko części danego produktu spalania. W takim wypadku adiabatyczna temperatura spalania będzie równa temperaturze danej przemiany fazowej. Topniejący składnik działa w tym wypadku jak bufor, uniemożliwiający dalszy wzrost temperatury. Efekt jest tym bardziej widoczny im wyższa jest entalpia danej przemiany fazowej.

Oprócz określenia ułamków molowych poszczególnych składników oraz uwzględnienia ich entalpii przemian fazowych (jeżeli one mają miejsce), niezbędne jest określenie zależności ciepła właściwego danego produktu spalania od temperatury. W celu scałkowania funkcji $C_p(T)$ wygodnie jest przedstawić tę funkcję w postaci wielomianu:

$$C_p = C_1 + C_2\theta + C_3\theta^2 + C_4\theta^3 + C_5\theta^{-2} \quad (34)$$

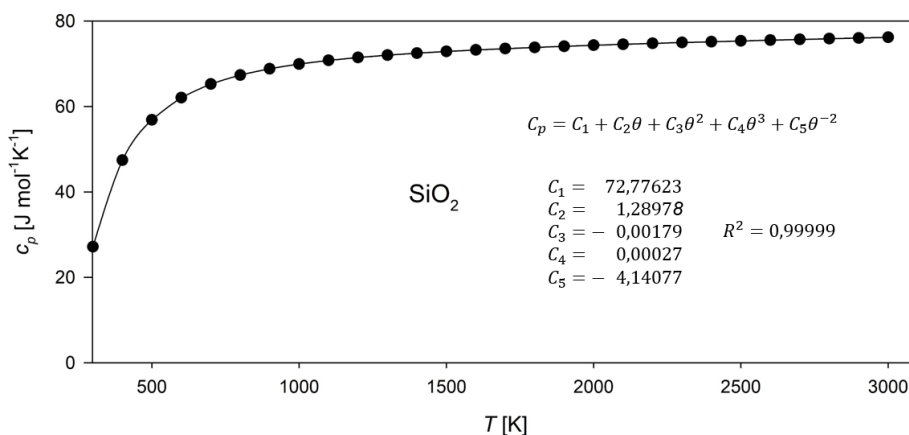
gdzie:

$C_1, C_2, \dots, C_5$ – stałe liczbowe,

$$\theta = \frac{T}{1000},$$

T – temperatura bezwzględna [K].

Jednym ze sposobów wyznaczenia stałych liczbowych w równaniu (34) dla danego składnika jest wykorzystanie metody najmniejszych kwadratów, która wykorzystuje metodą minimalizacji sumy kwadratów różnic (SSE – z ang. *sum of squared error*) pomiędzy stabilizowanymi wartościami C_p , a wartościami otrzymanymi na podstawie powyższego równania. Przykład wyznaczenia stałych liczbowych funkcji $C_p(T)$ dla tlenku krzemu przedstawiono na rysunku 34.



Rysunek 34. Aproksymacja zależności ciepła właściwego SiO_2 od temperatury wraz z wyznaczonymi współczynnikami wielomianu.

4.4.6. Obliczenia termochemiczne składu i temperatury spalania

W przypadku mieszanin, w których spodziewano się wystąpienia pewnej ilości produktów gazowych, skład produktów i adiabatyczną temperaturę spalania wyznaczano wykorzystując kod do obliczeń termochemicznych CHEETAH [106]. Przyjęto, że badany układ jest izolowany, a proces spalania odbywa się pod stałym ciśnieniem. Po wyznaczeniu izobary w zadanym zakresie temperatur i wyznaczeniu stanu równowagi termochemicznej w wybranych punktach tego zakresu, obliczano różnicę pomiędzy całkowitą entalpią stanu równowagi w temperaturze T a całkowitą entalpią składu wyjściowego w stanie standardowym ($T_0 = 298,15$ K). Jako adiabatyczną temperaturę spalania T_a przyjmowano temperaturę T , dla której spełnione jest równanie:

$$\sum_{i=1}^k n_i (I_T^0)_i - \sum_{j=1}^l n_j (I_{T_0}^0)_j = 0 \quad (35)$$

gdzie $(I_T^0)_i$ jest całkowitą entalpią i -tego produktu spalania, n_i – liczbą moli i -tego produktu spalania, k – liczbą produktów spalania, $(I_{T_0}^0)_j$ – całkowitą entalpią j -tego składnika mieszaniny, n_j – ilością moli j -tego składnika, l – liczbą składników mieszaniny. Całkowitą entalpię substancji definiuje się jako:

$$I_T^0 = \Delta H_{f,T_0}^0 + [H_T^0 - H_{T_0}^0] \quad (36)$$

gdzie $\Delta H_{f,T_0}^0$ jest entalpią tworzenia w temperaturze T_0 , natomiast H_T^0 oraz $H_{T_0}^0$ to entalpia w temperaturze odpowiednio T oraz T_0 .

Skład produktów reakcji odpowiadający temperaturze T_a przyjęto jako skład produktów spalania danej mieszaniny. Ciepło spalania dla tego wyznaczano metodą opisaną w 4.4.5.

4.4.7. Pomiar temperatury spalania

Temperatura spalania została wyznaczona eksperymentalnie z zastosowaniem wysokotemperaturowych termopar typu S (Pt / PtRh10%) o średnicy 0,1 mm. Pomiarowi temperatury poddawano standardowe układy opóźniające umieszczone w łuskach aluminiowych. W celu zapewnienia bezpośredniego kontaktu termopary z mieszaniną opóźniającą, każda próbka zawierała wywiercony prostopadle do osi układu opóźniającego otwór o średnicy 0,8 mm, sięgający osi tego układu. Komplementarne druty termoparowe były spawane metodą łukową w atmosferze gazu ochronnego (argonu o czystości 99,9%). Do spawania wykorzystano łukową spawarkę laboratoryjną. Poszczególne druty termoparowe były następnie bezpośrednio wpinane do odpowiedniego pinu złącza CMP, podłączonego do systemu akwizycji danych (Sirius XHS firmy Dewesoft) poprzez adapter DSI-UNI, konwertujący sygnał

analogowy na sygnał cyfrowy. Tak skonstruowany układ pomiarowy charakteryzował się efektywną częstotliwością próbkowania 20 kHz.

4.5. Charakterystyka strukturalna i morfologiczna

4.5.1. Rentgenografia strukturalna

Jakościowy skład produktów spalania w stanie stałym określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD przy użyciu dyfraktometru Rigaku SmartLab 3 kW z lampą Cu (40 kV, 30 mA) i liniowym detektorem 1D: Dtex250. Wyniki analizowano przy użyciu baz danych ICDD PDF4 + 2022 oraz programu analitycznego PDXL. Pomiar przeprowadzono w geometrii Bragg–Brentano (BB) 2θ od 10° do 90° z krokiem $0,02^\circ$ i prędkością przemieszczania $2^\circ/\text{min}$. Próbkę proszku umieszczano na stole "bezodbiciowym", który stanowiły monokryształ Si510. Skład fazowy określano automatycznie przy użyciu biblioteki XRD (ICDD PDF4 + 2022) i programu PDXL.

4.5.2. SEM/EDS

W celu obserwacji morfologii komponentów oraz produktów reakcji wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy CrossBeam 540 z katodą o emisji polowej FE- SEM firmy Zeiss. Rozdzielczość w trybie SEM wynosiła 0,9 nm. Mikroskop elektronowy wyposażony był w detektory wewnątrz soczewkowe zapewniające pożądany kontrast obrazowania. W celu wykonania analizy pierwiastkowej wykorzystano detektor EDS (z ang. *energy dispersive spectroscopy*) o powierzchni 80 mm^2 . Zastosowanie detektora o takiej powierzchni umożliwiło szybkie wykonywanie analizy pierwiastkowej produktów reakcji spalania. Mikroskop wyposażony został w układ ogniskowania wiązki jonowej (z ang. *Focused Ion Beam* – FIB) pozwalający na wykonywanie przekrojów poprzecznych (lamelek) jak i w połączeniu z kolumną SEM, rekonstrukcje wewnętrznej struktury i składu pierwiastkowego materiałów z manometryczną rozdzielczością. Komora mikroskopu zawierała trzy niezależne sterowane mikromanipulatory pozwalające na przenoszenie materiału na podłoża nośne.

4.6. Badania wrażliwości mieszanin opóźniających na bodźce proste

Z technologicznego punktu widzenia, najważniejszymi badaniami są te związane z bezpieczeństwem produkcji. W trakcie operowania z mieszaninami opóźniającymi narażone są one najczęściej na dwa bodźce proste jakimi są tarcie i uderzenie, z których pierwszy występuje najczęściej i jest obecny w trakcie mieszania składników, granulowania, przesiewania, dozowania oraz prasowania mieszaniny opóźniającej w tulejce opóźniacza.

4.6.1. Badanie wrażliwości na tarcie

Badania wrażliwości mieszanin opóźniających na tarcie zostały wykonane przy użyciu aparatu Petersa, zgodnie z normą PN-EN 13631-3:2006 „Materiały wybuchowe do użytku cywilnego -- Materiały wybuchowe kruszące -- Część 3: Oznaczanie wrażliwości materiałów wybuchowych na tarcie”. Z uwagi na znaczną różnicę w charakterze inicjacji próbek mieszanin opóźniających i materiałów wybuchowych, w celu poprawnej identyfikacji zapłonu przeprowadzono badania pojedynczych komponentów i ustalono charakter śladu pozostawianego na płytce ceramicznej. Przyjęto, iż za wynik pozytywny uznawać się będzie pojawienie się trzasku, dymu, iskier oraz śladu na płytce różniącego się od śladu pozostawianego przez pojedyncze komponenty mieszaniny. Za górną granicę wrażliwości (GGW) przyjęto siłę przy której następuje 100% przypadków zainicjowania próbki. Dolną granicę wrażliwości (DGW) definiuje się jako siłę, dla której wystąpi jeden przypadek zainicjowania próbki w sześciu próbach. Z punktu widzenia bezpieczeństwa produkcji mieszanin opóźniających oraz elaboracji opóźniaczy najistotniejsze jest określenie górnej granicy niewrażliwości tj. największej siły dla której nie rejestruje się zainicjowania próbki w sześciu powtarzających się próbach.

4.6.2. Badanie wrażliwości na uderzenie

W celu określenia wrażliwości mieszanin opóźniających na uderzenia zastosowano aparat kasta z młotem o wadze 5 kg zgodnie z metodą podaną w normie PN-EN 13631-4:2004 „Materiały wybuchowe do użytku cywilnego -- Materiały wybuchowe kruszące -- Część 4: Oznaczanie wrażliwości na uderzenie”. Z uwagi na różnicę pomiędzy charakterem bodźca wygenerowanego przez zainicjowany materiał wybuchowy kruszący, a obecnego podczas zainicjowania mieszaniny pirotechnicznej, należało przyjąć jasne kryteria oceny pozytywnego i negatywnego wyniku badania. Za wynik pozytywny uznano pojawienie się trzasku, iskier, płomienia, dymu oraz również zmianę koloru lub odcienia badanej próbki (w porównaniu ze śladem wynikającym z przetarcia samego stempla o ceramiczną płytkę podstawową). Wyznaczano dolną granicę wrażliwości i górną granicę niewrażliwości, analogicznie do badań wrażliwości na tarcie.

4.7. Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników

Średni czas zadziałania zapalników wyznacza się zgodnie z równania:

$$\bar{t}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} t_{ik} \quad (37)$$

gdzie:

n_k – liczba testowanych zapalników o stopniu opóźnienia k ,

t_{ik} – indywidualny czas opóźnienia i -tego zapalnika o stopniu opóźnienia k .

Odchylenie standardowe czasu zadziałania zapalników oblicza się zgodnie z równaniem:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_k - 1} \sum_{i=1}^{n_k} (t_{ik} - \bar{t}_k)^2} \quad (38)$$

Celem określenia, czy w otrzymanych wynikach czasu zadziałania występują obserwacje odstające, wyznacza się skorygowany znamionowy czas opóźnienia ($t_{nom\ adj,k}$):

$$t_{nom\ adj,k} = t_{nom,k} + \frac{1}{4} (t_{nom,(k+1)} + t_{nom,(k-1)} - 2t_{nom,k}) \quad (39)$$

gdzie:

$t_{nom,k}$ – znamionowy (nominalny) czas zadziałania zapalnika k-tego stopnia [ms].

Dla każdego stopnia opóźnienia k wyznacza się skorygowaną nominalną różnicę czasu ($\Delta t_{nom\ adj,k}$) między sąsiednimi stopniami opóźnienia:

$$\Delta t_{nom\ adj,k} = \frac{1}{2} (t_{nom,(k+1)} - t_{nom,(k-1)}) \quad (40)$$

Za graniczną wartość czasu zadziałania, poza którą wynik uznaje się za obserwację odstającą, przyjmuje się:

$$\left(\Delta t_{nom\ limit,k} = t_{nom\ adj,k} \pm \frac{1}{2} \Delta t_{nom\ adj,k} \right) \quad (41)$$

Przyjmuje się dodatkowo drugi warunek uznania wyniku jako obserwacji odstającej zgodnie z testem Grubbsa:

$$t_{Grubbs\ limit,k} = \bar{t}_k \pm 3,103\sigma \quad (42)$$

Współczynnik liczbowy 3,103 w równaniu (42) to stała B_n w teście Grubbsa dla obserwacji odstających przy założeniu poziomu ufności 99% oraz $n_k = 30$. Z tego tytułu w testach aplikacyjnych każdorazowo bada się zazwyczaj 30 sztuk zapalników. Wykorzystanie innej liczby testowanych zapalników wymaga zastosowanie korekty równania (42) o współczynnik B_n .

Nie zawieranie się wyniku czasu zadziałania zapalnika w którymkolwiek z przedziałów wskazanych przez równania (41) oraz (42) kwalifikuje dany wynik jako obserwację odstającą.

Parametrem opisującym poziom dokładności zapalników jest współczynnik c_k :

$$c_k = \sqrt{2} \left(\frac{\frac{1}{2} t_{nom\ adj,k} - |\bar{t}_k - t_{nom\ adj,k}|}{\sigma} \right) \quad (43)$$

Zgodnie z postanowieniami normy PN-EN 13763-1 opisującej wymagania stawiane zapalnikom materiałów wybuchowych, współczynnik c_k nie może być mniejszy od 2,12.

5. Badania wybranych mieszanin pirotechnicznych

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego oceniono kluczowe parametry mieszanin opóźniających oraz opracowano metodologię badań, która umożliwia całościową ocenę mieszanin pirotechnicznych pod kątem ich zastosowania w zapalnikach zwłoczných. Biorąc pod uwagę wyniki badań literaturowych do testów wstępnych wybrano następujące mieszaniny mogące znaleźć zastosowanie w zapalnikach określonej serii:

- zapalniki serii 25 ms: **Ti/C**, **Si/Bi₂O₃**, **Al/Bi₂O₃**, **Al/CuO** oraz **Ti/CuO**,
- zapalniki serii 100 ms: **Fe/BaO₂**
- zapalniki serii 200 i 250 ms: **Si/Sb₂O₃**

W celach porównawczych analogiczne badania wykonano również dla mieszanin nie będących mieszaninami bezgazowymi tj. **Si/Pb₃O₄** oraz **Sb/KMnO₄**.

Dodatkowo badania przeprowadzono również dla nieopisanej dotąd w literaturze mieszaniny **W/CuO**.

W kolejnych podrozdziałach pracy przedstawiono wyniki badań mieszanin opóźniających opartych na:

- antymonie: **Sb/KMnO₄**,
- wolfranie: **W/CuO**,
- żelazie: **Fe/BaO₂**, **Fe/SrO₂**,
- krzemie: **Si/Sb₂O₃**, **Si/Bi₂O₃** oraz **Si/Pb₃O₄**,
- glinie: **Al/CuO**, **Al/Bi₂O₃**,
- tytanie: **Ti/CuO**, **Ti/C** oraz **Ti/C-3Ni/Al**.

Badania mieszanin przedstawiono w podrozdziałach w następujących sekcjach:

- Charakterystyka morfologiczna komponentów
- Liniowa prędkość spalania
- Ciepło spalania
- Analiza termiczna
- Rentgenografia produktów spalania
- Adyabatyczna temperatura spalania

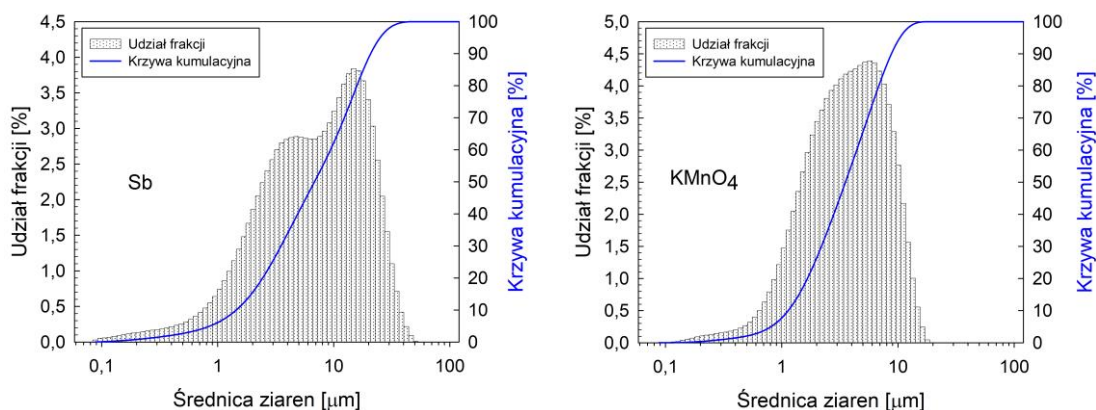
5.1. Sb/KMnO₄

Mieszanina Sb/KMnO₄ jest przykładem mieszaniny, w której utleniaczem jest sól kwasu tlenowego. Utleniacze te są powszechnie wykorzystywane w pirotechnice, niemniej nie zawsze zaleca się ich stosowania w mieszaninach opóźniających, głównie ze względu na ich niską stabilność fizykochemiczną. Jednak z uwagi na powszechne zastosowanie w przemyśle

mieszaniny Sb/KMnO₄ zdecydowano się na dogłębną analizę jej procesu spalania w celu zweryfikowania zasadności zastępowania jej mieszaninami bezgazowymi stanowiącymi podstawowy przedmiot badań w tej pracy. Część prezentowanych poniżej wyników badań została opublikowana w pracy [107].

Charakterystyka morfologiczna komponentów

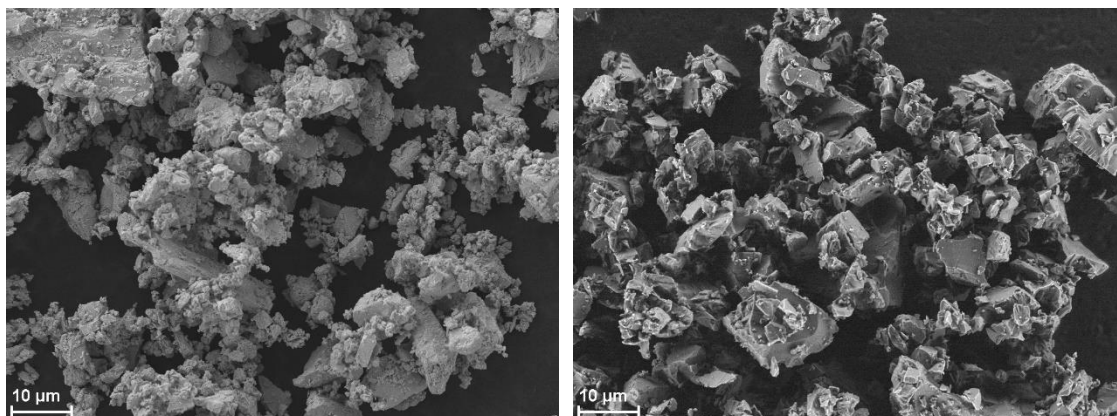
Do badań wykorzystano proszki antymonu oraz manganianu(VII) potasu o charakterystyce ziarnowej przedstawionej na rysunku 35.



Rysunek 35. Charakterystyka ziarnowa antymonu (z lewej) oraz manganianu(VII) potasu (z prawej).

Na podstawie wyników pomiarów wyznaczono średni objętościowy moment ważony (średnica de Brouckere'a - $D[3,4]$) ziaren antymonu i manganianu(VII) potasu. Średnica De Brouckere'a wynosiła 9,3 μm dla antymonu i 5,3 μm dla cząsteczek KMnO₄. 99% całkowitej masy ziaren zajmowały cząstki antymonu o średnicy mniejszej niż $D_{99} = 34 \mu\text{m}$. Dla manganianu(VII) potasu średnica D_{99} wynosiła 17 μm.

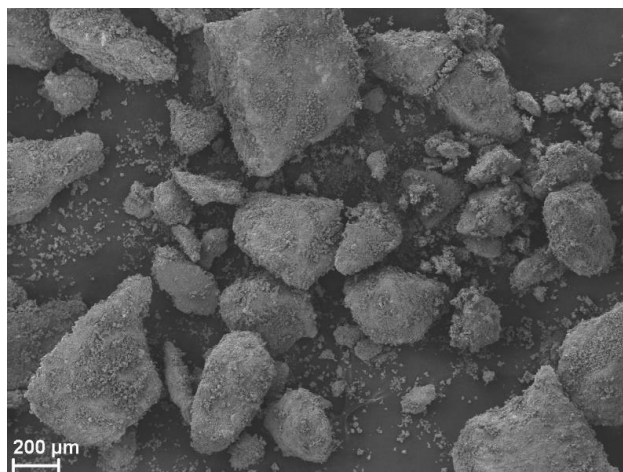
Zdjęcia SEM, przedstawiające morfologię ziaren Sb oraz KMnO₄ zostały przedstawione na rysunku 36.



Rysunek 36. Zdjęcia SEM ziaren antymonu (z lewej) oraz manganianu(VII) potasu (z prawej). Powiększenie 3 000x.

Analiza zdjęć wskazuje, że wykorzystane komponenty nie są sferyczne (lub sferoidalne), a charakteryzują się graniastą budową (z ang. *angular*). Ten kształt ziaren przyczynia się do

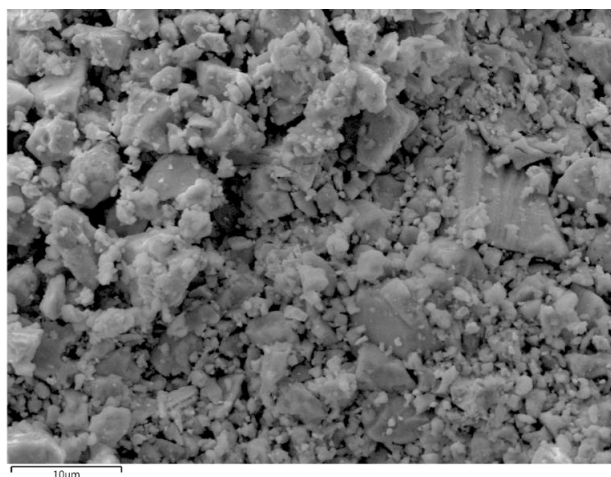
zwiększenia ich powierzchni właściwej (w porównaniu do ziaren sferoidalnych) i jest charakterystyczny dla surowców mielonych w młynach kulowych oraz palcowych. Po wymieszaniu i zgranulowaniu (na sucho) komponentów, istotna jest ocena stopnia homogenizacji oraz morfologii granulek, co zweryfikowano zdjęciami SEM otrzymanego granulatu (rysunek 37).



Rysunek 37. Zdjęcie SEM granulatu Sb/KMnO₄ (%Sb = 50%). Powiększenie 150x.

Mając na uwadze aspekty przemysłowe, istotną obserwacją jest obecność pyłu w granulacie (najprawdopodobniej ziaren lub aglomeratów pojedynczego komponentu o rozmiarach mniejszych od 0,3 mm – przyjęto bowiem wykorzystanie do produkcji frakcji o średnicy granulek w przedziale 0,3 ÷ 0,8 mm). Świadczy to o niedostatecznej stabilności granulatu otrzymanego w wyniku granulowania mieszaniny na sucho tj. bez udziału lepiszcza.

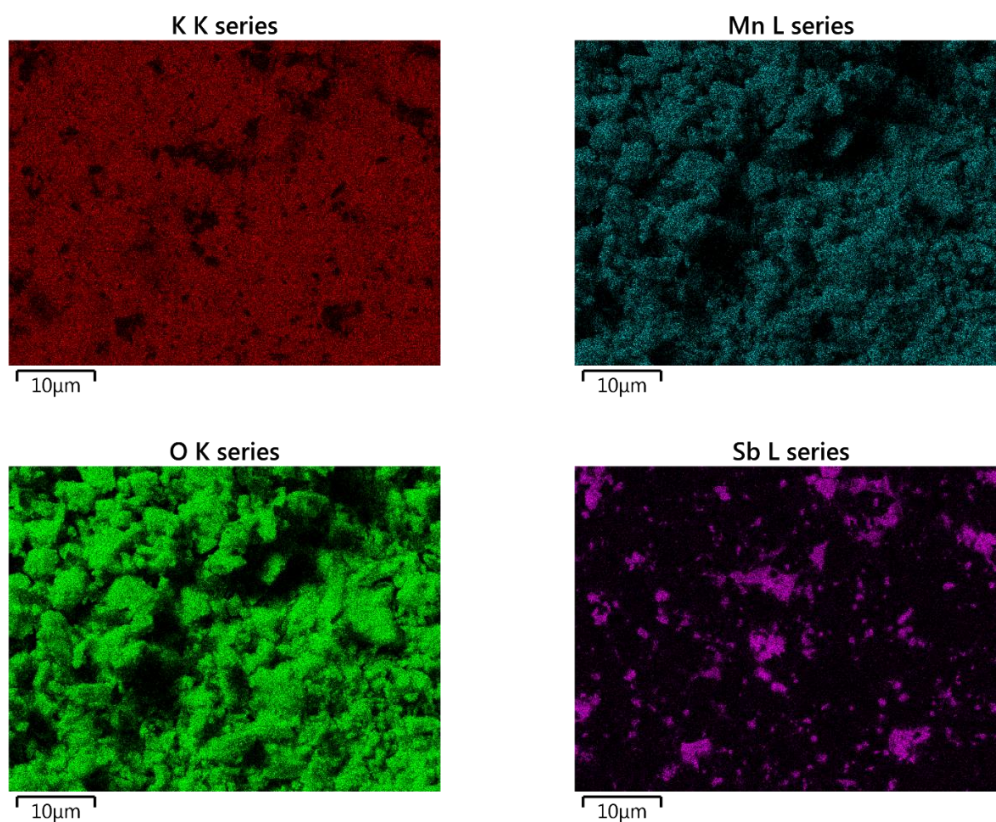
Na rysunku 38 przedstawiono powierzchnię pojedynczej granulki.



Rysunek 38. Morfologia powierzchni granulatu Sb/KMnO₄. Powiększenie 3000x.

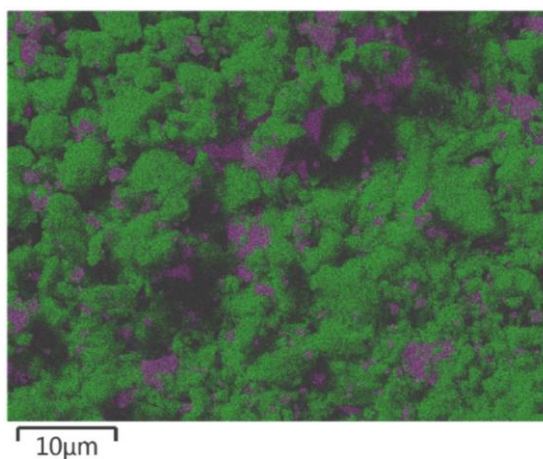
Z uwagi na zbliżoną morfologię ziaren Sb oraz KMnO₄ niemożliwa jest ocena stopnia homogeniczności na podstawie samego zdjęcia SEM przedstawionego na rysunku 38. Wykonując natomiast w tym obszarze analizę pierwiastkową (EDS), otrzymuje się obrazy dla atomów potasu, manganu, tlenu oraz antymonu pokazane na rysunku 39. Pomimo

równowagowego udziału komponentów, z uwagi na mniejszą gęstość KMnO_4 od gęstości Sb, objęściowy udział KMnO_4 (oraz atomów wchodzących w jego skład) jest większy od udziału antymonu.



Rysunek 39. Mapy pierwiastkowe K, Mn, O oraz Sb powierzchni granulatu Sb/KMnO_4 (%Sb=50%).

Mapa pierwiastkowa antymonu wyklucza obecność aglomeratów ziaren tego komponentu. Wskazuje to na skuteczne wymieszanie komponentów w mieszalniku dwustożkowym. Nałożenie na siebie map pierwiastkowych tlenu oraz antymonu (rysunek 40) potwierdza postawione wnioski. Co więcej, badania te dowodzą braku obecności wykrywalnej przez detektor EDS warstwy pasywnej na powierzchni antymonu.

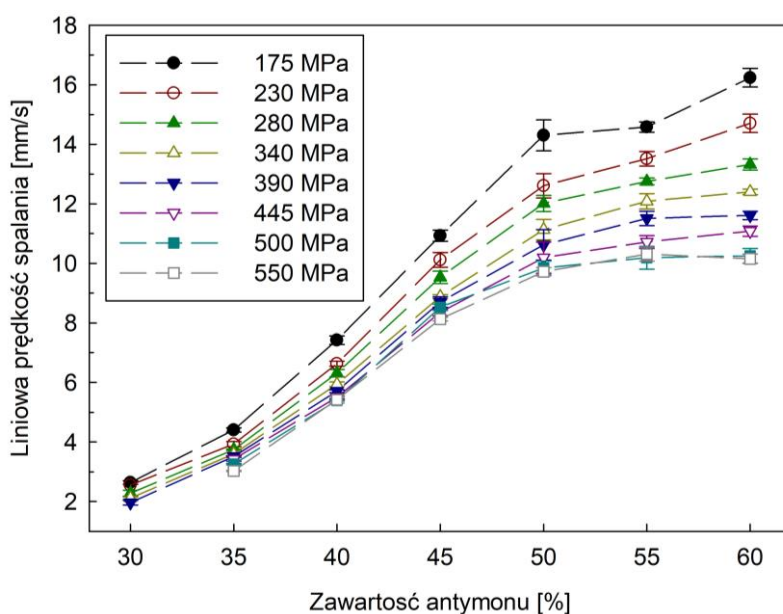


Rysunek 40. Nałożenie map pierwiastkowych tlenu oraz antymonu spektrometrii EDS granulatu KMnO_4 .

W przypadku obecności wykrywalnej warstwy tlenkowej na ziarnach antymonu, fioletowe obszary (pochodzące od atomów Sb) byłyby w każdym przypadku wymieszane kolorystycznie z obszarami zielonymi (pochodzącymi od atomów tlenu).

Liniowa prędkość spalania

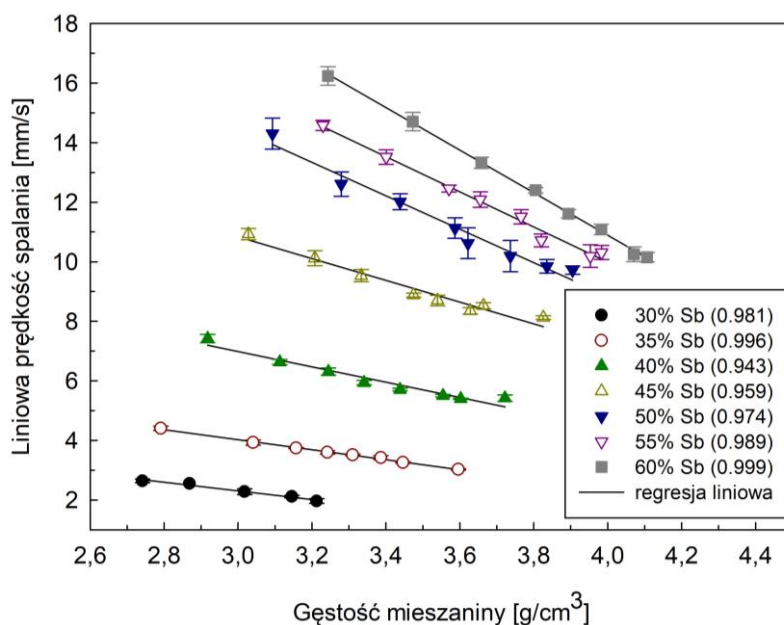
Celem zweryfikowania, w jakich typach zapalników zwłoczących mieszanina Sb/KMnO₄ może znaleźć zastosowanie, przeprowadzono badania jej liniowej prędkości spalania v w funkcji zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji (gęstości mieszaniny). Przebieg zależności $v(\%Sb)$ przedstawiono na rysunku 41. Wykazano, że mieszanina ta spala się od ok. 2,0 mm/s do 16,8 mm/s (w zależności od składu ilościowego oraz gęstości). Widoczny jest ciągły wzrost liniowej prędkości spalania w całym przedziale zawartości antymonu (30 ÷ 60%), przy czym należy zaznaczyć, że w przedziale 50 ÷ 60% wartość prędkości spalania ulega jedynie niewielkim zmianom (plateau krzywej).



Rysunek 41. Liniowa prędkość spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ w funkcji zawartości antymonu oraz ciśnienia elaboracji.

Mając na uwadze możliwość braku homogeniczności lub stałości składu mieszanin opóźniających (również pomiędzy szarżami) można stwierdzić, że mieszaniny zawierające antymon w przedziale 50 ÷ 60% winny charakteryzować się największą powtarzalnością czasu spalania. Nie należy zapominać jednak o drugim najważniejszym czynniku wpływającym na liniową prędkość spalania jakim jest ciśnienie elaboracji. Na rysunku 41 widoczny jest **spadek liniowej prędkości spalania w wyniku zwiększenia ciśnienia elaboracji**. Dodatkowo, wzrost zawartości antymonu w mieszaninie opóźniającej zwiększa wpływ ciśnienia zaprasowania na jej liniową prędkość spalania. Przedstawiając otrzymane wyniki liniowej prędkości spalania jako funkcję nie ciśnienia elaboracji, a gęstości mieszaniny (rysunek 42) zauważyć można, że

zależność ta jest liniowa. Dane przedstawione na wykresie aproksymowano funkcją liniową (w nawiasach podano współczynnik R^2). Nachylenie krzywej do osi poziomej warunkuje zależność liniowej prędkości spalania od gęstości. Najmniejsze nachylenie krzywej $v(\rho)$ obserwuje się dla mieszaniny zawierającej 30% Sb, największe nachylenie natomiast dla mieszaniny zawierającej 60% Sb.

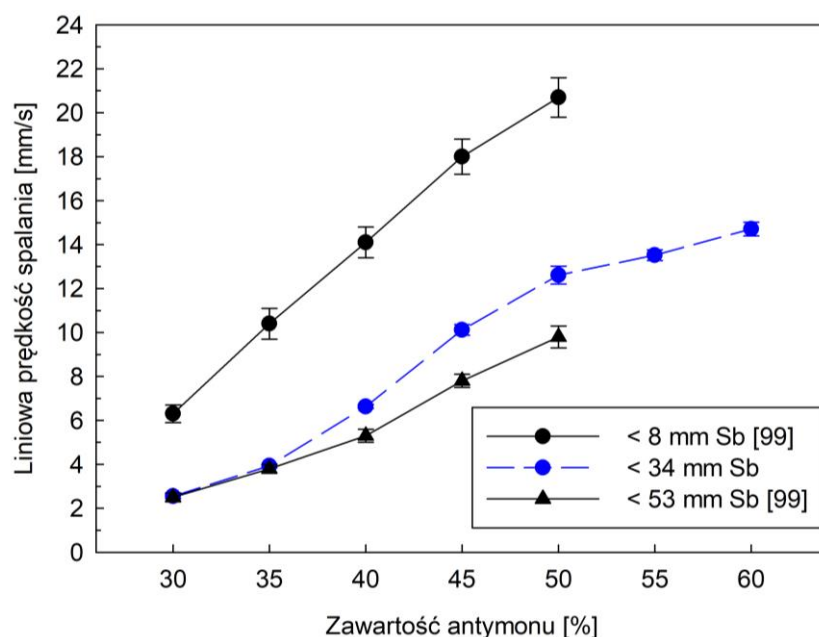


Rysunek 42. Zależność liniowej prędkości spalania od gęstości mieszaniny Sb/KMnO₄.

Porównując dane z rysunku 41 oraz 42 zauważyć można, że wzrost ciśnienia elaboracji ma największy wpływ na gęstość próbek o wysokiej zawartości antymonu. Jest to uzasadnione z powodu większej gęstości antymonu ($6,68 \text{ g/cm}^3$) w porównaniu z gęstością manganianu(VII) potasu ($2,7 \text{ g/cm}^3$).

Istotnym spostrzeżeniem z analizy wyników badań jest brak propagacji frontu spalania w przypadku mieszanin o gęstości większej od $3,25 \text{ g/cm}^3$, które zawierają 30% antymonu. Obniżenie liniowej prędkości spalania w wyniku zwiększenia gęstości mieszaniny jest charakterystyczne dla mieszanin gazowych, do których układ Sb/KMnO₄ należy zaliczyć.

Należy podkreślić, że oprócz składu ilościowego i ciśnienia elaboracji, istnieją również inne czynniki, które silnie wpływają na szybkość spalania. Beck zbadał wpływ wielkości ziarna antymonu ($<8 \mu\text{m}$ i $<53 \mu\text{m}$) na szybkość spalania kompozycji Sb/KMnO₄ zawierającej 30% Sb zaprasowanej pod ciśnieniem 222 MPa [99]. Na rysunku 43 przedstawiono wyniki podane w [99] oraz zmierzone w tej pracy szybkości spalania dla kompozycji zawierającej cząstki antymonu o średnicy mniejszej niż $34 \mu\text{m}$ i zaprasowanej pod ciśnieniem 229 MPa. Określona zależność szybkości spalania tej mieszaniny od zawartości antymonu dobrze koreluje z zależnościami podanymi w literaturze.

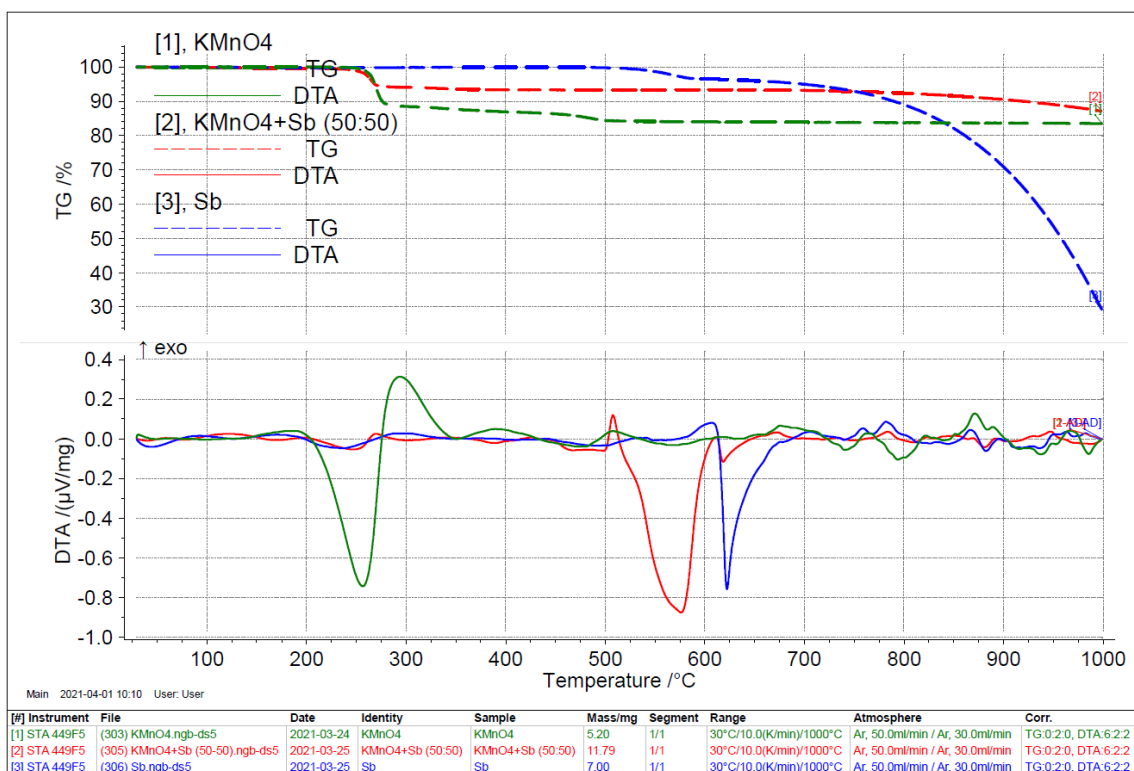


Rysunek 43. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ w funkcji zawartości antymonu dla mieszanin o różnej wielkości ziaren antymonu.

Zastosowanie antymonu o średnicy ziaren $D_{99} = 34 \mu\text{m}$ spowodowało wzrost liniowej prędkości spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ w porównaniu do badań przeprowadzonych w literaturze z wykorzystaniem antymonu o średnicy $D_{99} = 53 \mu\text{m}$. Z przemysłowego punktu widzenia kluczowe jest podkreślenie, że efekt jest tym większy im większa jest zawartość paliwa w mieszaninie. Ponadto wpływ wielkości ziaren antymonu na liniową prędkość spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ jest tym większy im mniejsze są ziarna paliwa. Obserwuje się bowiem znacznie większą zmianę prędkości spalania przy spadku średnicy D_{99} z $34 \mu\text{m}$ do $8 \mu\text{m}$, w porównaniu do zmiany średnicy D_{99} z $53 \mu\text{m}$ do $34 \mu\text{m}$.

Analiza termiczna

Pośrednią reakcję pomiędzy komponentami opisywanej mieszaniny (reakcja paliwa z produktami rozkładu utleniacza) potwierdza analiza termiczna składników i samej mieszaniny Sb/KMnO₄ (rysunek 44). Początek rozkładu KMnO₄ zachodzi przy około 250°C. Krzywa TG wskazuje na spadek masy próbki około 12%, czego przyczyną jest wydzielanie tlenu zgodnie z reakcjami (30) i (31). Wartość ta jest zgodna z doniesieniami literaturowymi [101,102]. Z punktu widzenia kinetyki reakcji niezwykle ważna jest analiza krzywej TG antymonu. W temperaturze około 510°C widoczny jest spadek masy próbki, za co odpowiada parowanie antymonu. Maksimum egzotermicznego efektu pochodzącego od zapłonu próbki występuje w temperaturze 575°C. Z powyższego wynika, że na froncie spalania reakcja zachodzi nie na granicy faz ciało stałe – gaz, a w fazie gazowej (gaz – gaz). Fakt ten sprzyja zmianom liniowej prędkości spalania w wyniku zmian ciśnienia w komorze zapalnika.

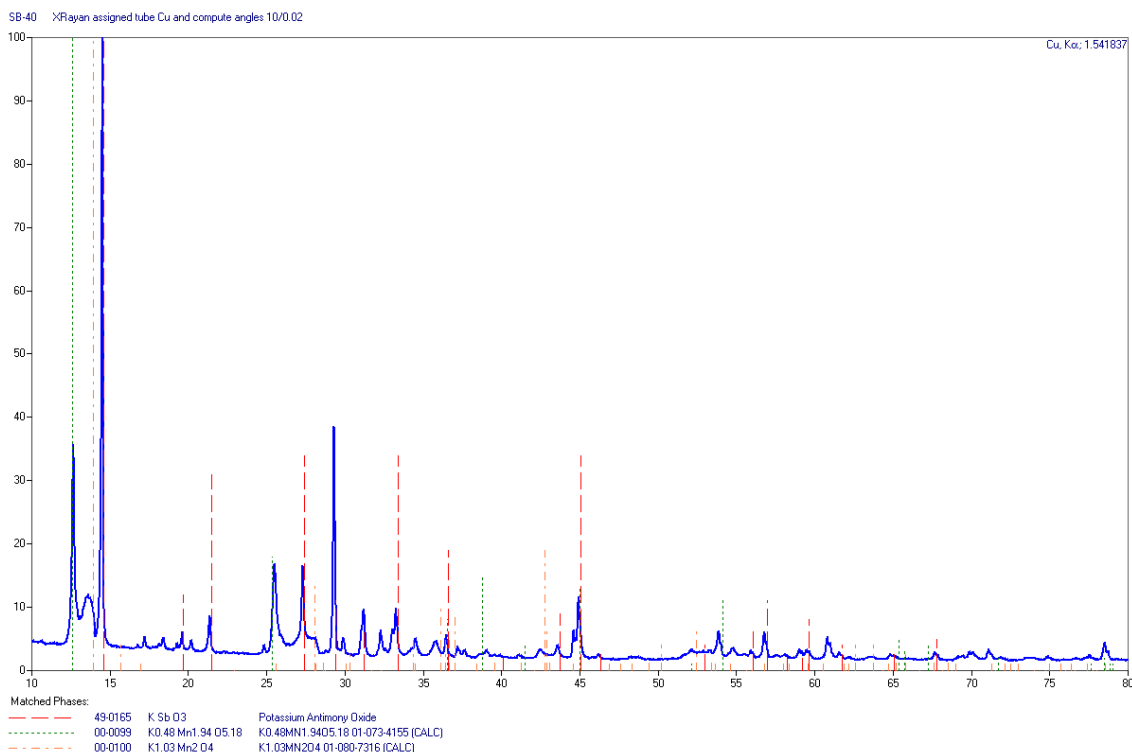


Rysunek 44. Analiza termiczna mieszaniny Sb/KMnO₄ (50/50) oraz jej komponentów.

Z aplikacyjnego punktu widzenia stwarza to ryzyko nie tylko spadku dokładności ale w skrajnych przypadkach również wygaszenia frontu spalania przy rozprężeniu gazów z komory zapalnika (np. w wyniku rozszczelnienia korko-osłonki). Powyższe uzasadnia potrzebę opracowania mieszanin bezgazowych.

Rentgenografia strukturalna produktów spalania

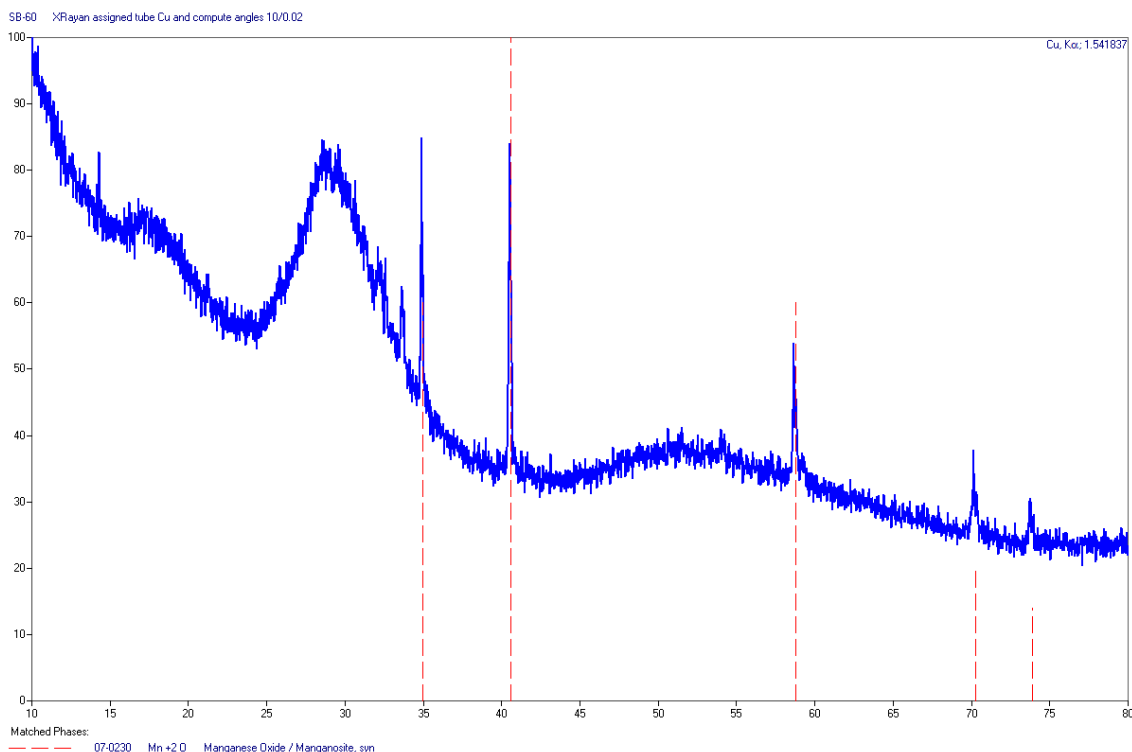
Identyfikacja produktów spalania poszczególnych próbek Sb/KMnO₄ polegała na wykonaniu dyfraktogramu proszkowego o takiej jakości, że możliwe było rozróżnienie refleksów o bardzo słabym natężeniu. Im więcej dobrze widocznych refleksów było rejestrowanych, tym łatwiejsza i dokładniejsza była identyfikacja stałego produktu spalania mieszaniny. Badania stałych produktów spalania przeprowadzono dla mieszanin zawierających 30, 35, 40, 50, 60 oraz 70% antymonu. Nie uznano za zasadne przedstawienie w głównym tekście pracy wszystkich uzyskanych dyfraktogramów. Poniżej przedstawiono dyfraktogramy stałych produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ zawierającej 40% oraz 60% antymonu (rysunki 45 i 46). Pozostałe dyfraktogramy zamieszczono w rozdziale **Materiały uzupełniające** (rysunki 137 ÷ 140).



Rysunek 45. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ zawierającej 40% antymonu.

Dyfraktogram otrzymany dla produktów spalania mieszaniny zawierającej 40% antymonu charakteryzuje się dobrze odseparowanymi refleksami, dzięki czemu możliwa jest identyfikacja struktur krystalicznych. Wzorce rentgenowskie pokazują, że w większości kompozycji w produktach reakcji dominowały nie proste tlenki antymonu, ale antymonian potasu(V) KSbO₃. Co więcej, analiza uzyskanych dyfraktogramów pozwoliła na określenie obecności niestechiometrycznych związków K-Mn-O i K-Mn-Sb-O, które nie były dopasowane do "czystych" wzorców fazowych. Niestety, nie wszystkie fazy zostały jednoznacznie zinterpretowane, ponieważ stopień krystalizacji nie zawsze był wystarczający (szerokie refleksy). Niektóre z faz są roztworami stałymi (niedokładne dopasowanie do wzorców "czystej" fazy).

Próbka zawierająca 60% Sb jest w większości amorficzna (rysunek 46) z lokalną krystalizacją tlenków prostych.



Rysunek 46. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ zawierającej 60% antymonu

Z uwagi na możliwość przykrycia słabych refleksów przez szum pochodzący z fazy amorficznej, niemożliwe jest jednoznaczne stwierdzenie składu stałych produktów spalania mieszanin zawierających 60 i 70% antymonu.

Analiza termiczna mieszaniny Sb/KMnO₄ wykazała możliwość zachodzenia reakcji na froncie spalania nie tylko na granicy faz ciało stałe – gaz, ale również gaz – gaz. W obu tych przypadkach wzrost ciśnienia w zapalniku zwiększy szybkość zachodzących reakcji. Jako że reakcje te mogą być kontrolowane dyfuzyjnie, należy wziąć pod uwagę zależność składu jakościowego produktów spalania od ciśnienia panującego w trakcie spalania. W celu weryfikacji tej hipotezy badania XRD wykonano również dla produktów spalania uzyskanych po badaniach kalorymetrycznych mieszanin zawierających 40 i 60 % Sb prowadzonych w atmosferze argonu pod ciśnieniem 0,2 MPa. Jakościowy skład produktów spalania mieszanin Sb/KMnO₄ przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Stałe produkty spalania mieszanin Sb/KMnO₄ zidentyfikowane w badaniach XRD.

Zawartość antymonu [%]	Stałe produkty spalania	
	Ciśnienie argonu 2 MPa	Ciśnienie argonu 0,2 MPa
30	KSbO ₃ , Mn ₃ O ₄ , K _{2-x} Mn ₈ O ₁₆	-
35	KSbO ₃ , K _{0,48} Mn _{1,94} O _{5,18} , K _{1,03} Mn ₂ O ₄ , K _{0,68} Mn _{0,56} Sb _{0,44} O ₂	-
40	KSbO ₃ , K _{0,48} Mn _{1,94} O _{5,18} , K _{1,03} Mn ₂ O ₄	KSbO ₃ , K ₂ Mn ₄ O ₈ , K _{0,68} Mn _{0,56} Sb _{0,44} O ₂
50	KSbO ₃ , K ₂ Sb ₂ O ₇ , Mn ₃ O ₄ ,	-

Zawartość antymonu [%]	Stałe produkty spalania	
	Ciśnienie argonu 2 MPa	Ciśnienie argonu 0,2 MPa
60	Mn ₂ O	Mn ₂ O, Sb
70	MnO, Sb, Sb ₂ O ₃	-

Widoczna jest różnica w składzie produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ za sprawą zmiany ciśnienia w układzie, w których spalanie następuje. Powyższe odnosi się do próbki zawierającej 40% Sb, jako że dla większych zawartości paliwa produkty spalania są głównie amorficzne co w istotny sposób wpływa na jakość dyfraktogramów oraz skuteczność identyfikowania stałych wtrąceń w amorficznej osnowie. Poza antymonianem(V) potasu (KSbO₃) w próbce otrzymanej w wyniku spalania mieszaniny pod ciśnieniem 0,2 MPa zidentyfikowano K₂Mn₄O₈ oraz inne niestechiometryczne tlenki K-Mn. Potwierdza to hipotezę co do wpływu ciśnienia na mechanizm spalania mieszaniny Sb/KMnO₄.

Ciepło spalania i analiza termochemiczna

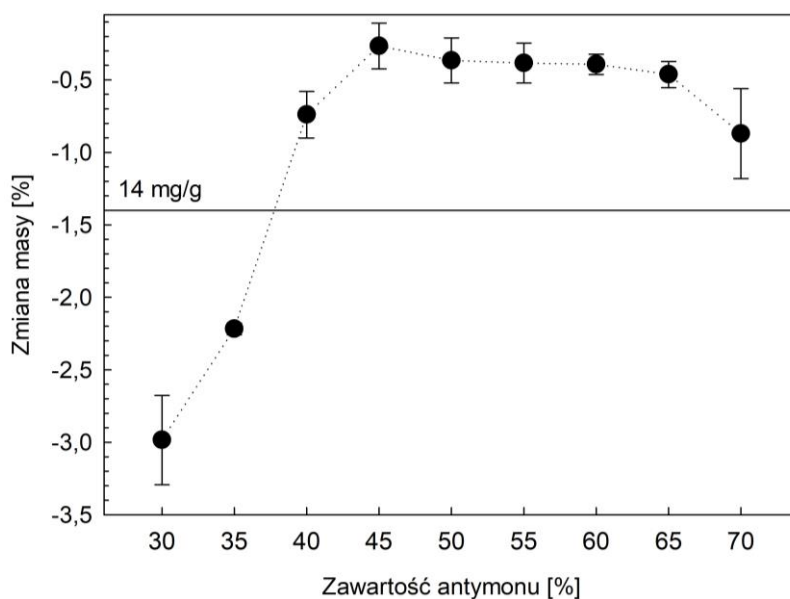
Z uwagi na dużą zmienność w składzie jakościowym produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ w zależności od zawartości paliwa, zdecydowano się na przeprowadzenie badań ciepła spalania tego układu w szerokim zakresie zawartości antymonu z gradacją co 5% Sb. Wyniki badań kalorymetrycznych wraz z parametrami próbek przedstawiono w tabeli 11. W tabeli podano również masy próbek przed i po spaleniu. Istotną obserwacją w trakcie oceny stałych produktów spalania była obecność metalicznego antymonu w formie sferycznej. W nawiasach w kolumnie, w której podano masę produktów spalania, uwzględniona została masa metalicznego antymonu. Najwyższe wartości ciepła spalania zmierzono dla próbek zawierających 40 ÷ 45% antymonu, natomiast najniższe wartości określono dla próbek zawierających 65 ÷ 70% antymonu.

Tabela 11. Wyniki ciepła spalania próbek Sb/KMnO₄ wraz z parametrami badanych próbek.

Sb/KMnO ₄ [%Sb]	Masa próbki [g]	Masa pozostałości [g]	Ciepło spalania [J/g]	Średnie ciepło spalania [J/g]
30	4,9040	4,7734	1252	1240
	4,4400	4,2932	1231	
35	6,9920	6,8342	1367	1380
	7,2570	7,0989	1388	
40	7,2415	7,1766	1507	1525
	6,8123	6,7725	1542	
45	7,2903	7,2824	1594	1570
	5,5263	5,5028	1549	

Sb/KMnO ₄ [%Sb]	Masa próbki [g]	Masa pozostałości [g]	Ciepło spalania [J/g]	Średnie ciepło spalania [J/g]
50	7,8328	7,8163	1421	1410
	5,3226	5,2949	1406	
55	8,5813	8,5602 (0,0295)	1238	1210
	6,2187	6,1862 (0,0372)	1191	
60	8,5718	8,5390 (0,6443)	1119	1105
	9,4184	9,3814 (0,7904)	1090	
65	9,2868	9,2440 (1,7131)	972	960
	5,9650	5,9374 (1,1033)	952	
70	8,5049	8,4018 (2,7425)	801	770

Potwierdzenie „gazowego” mechanizmu reakcji pomiędzy komponentami, wskazuje na potrzebę wzięcia pod uwagę zmiany ciśnienia w komorze zapalnika. Jednakże zgodnie z doniesieniami literaturowymi [99], w których omawiane są praktyczne aspekty związane ze zmianami ciśnienia, termin "bezgazowy" odnosi się do mieszanin, które generują do 10 ml gazów z 1 g mieszaniny. W przypadku badanych mieszanin Sb/KMnO₄ tlen może być najlżejszym gazowym produktem spalania. Objętość 10 ml O₂ odpowiada masie ok. 14 mg. W przypadku innych gazowych produktów spalania w badanych składach masa (a tym samym ilość moli) odpowiadająca 10 ml byłaby znacznie wyższa. W związku z tym można przyjąć, że dla badanych mieszanin wartość 10 ml/g można zastąpić kryterium 14 mg/g. Wartość ta została zaznaczona na rysunku 47, na którym przedstawiono ubytek masy próbek obliczony na podstawie wartości podanych w tabeli 11.



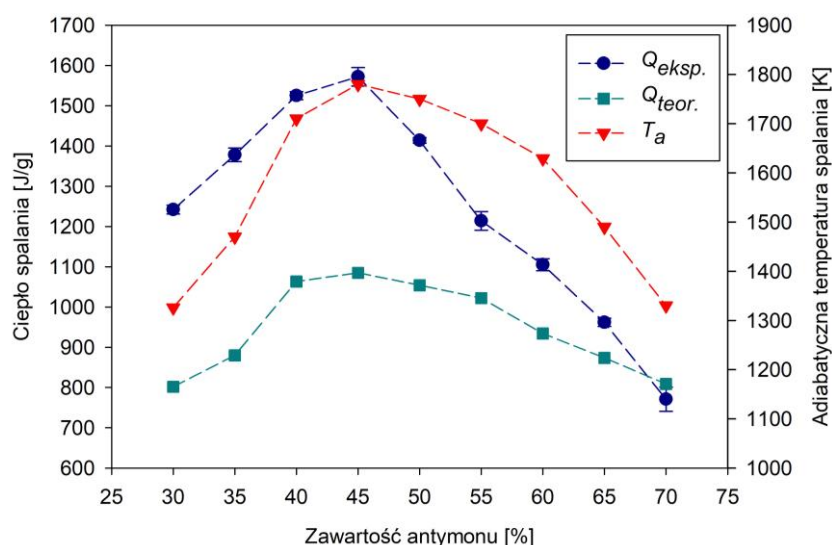
Rysunek 47. Spadek masy próbki Sb/KMnO₄ w funkcji zawartości antymonu. Atmosfera inertna: argon.

Wszystkie mieszaniny Sb/KMnO₄ zawierające 40% antymonu i więcej, z aplikacyjnego punktu widzenia, można traktować jako mieszaniny bezgazowe. Ocena mieszanin zawierających 30% i 35% antymonu w tym zakresie wymaga określenia składu gazowych produktów spalania.

Analiza XRD produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ wykazała obecność niestechiometrycznych związków K-Mn-O. Dla tych związków nie udało się ustalić zależności $C_p(T)$, z uwagi na brak danych literaturowych. W obliczeniach termochemicznych prognozowano natomiast powstawanie następujących substancji gazowych: K, K₂, KO, Mn, Sb, Sb₂, Sb₄, SbO, Sb₄O₆ oraz skondensowanych: K₂O, KO₂, K₂O₂, Mn, MnO, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂, Sb, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, MnSb, Mn₂Sb. Zależności temperaturowe ciepła właściwego oraz standardową entalpię tworzenia tych substancji niezbędną do obliczeń zaczerpnięto z tablic danych termochemicznych [105,108]. Do opisu właściwości fizycznych gazowych produktów spalania wykorzystano równanie gazu doskonałego. Założono, że produkty stałe są nieściśliwe.

W obliczeniach wykonanych kodem CHEETAH przyjęto, że spalanie odbywa się w warunkach stałego ciśnienia ($p = 2$ MPa). Temperaturę, dla której różnica w równaniu (35) była bliska zeru, potraktowano jako adiabatyczną temperaturę spalania T_a . Skład produktów spalania w tej temperaturze był podstawą do wyznaczenia ciepła spalania za pomocą prawa Hessa (podrozdział 4.4.4).

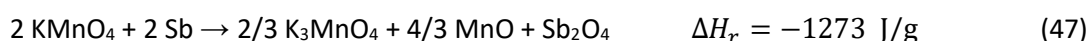
Zależność adiabatycznej temperatury spalania i ciepła spalania od zawartości antymonu w mieszaninie Sb/KMnO₄ przedstawiono na rysunku 48. Na rysunku przedstawiono również doświadczalne ciepło spalania.



Rysunek 48. Adiabatyčna temperatura spalania (T_a) oraz eksperymentalne ($Q_{eksp.}$) i teoretyczne ($Q_{teor.}$) ciepło spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ w funkcji zawartości antymonu.

Zaskakująca jest duża różnica między obliczonym ciepłem spalania a ciepłem zmierzonym dla niemal całego badanego zakresu zawartości Sb w mieszaninie. Oznacza to również, że obliczona adiabatyčna temperatura spalania może znacznie różnić się od rzeczywistej temperatury na froncie spalania. W celu udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy przyczyną takiej różnicy może być pominięcie w obliczeniach termochemicznych stałych produktów spalania zidentyfikowanych w analizie XRD, rozważono hipotetyczne reakcje spalania mieszaniny o składzie Sb + KMnO₄. Stechiometryczna zawartość antymonu w tej mieszaninie wynosi 43,6%. Wartość ta jest zbliżona do zawartości antymonu w mieszaninie o zawartości 45% Sb, dla której uzyskano najwyższe kalorymetryczne ciepło spalania 1570 J/g.

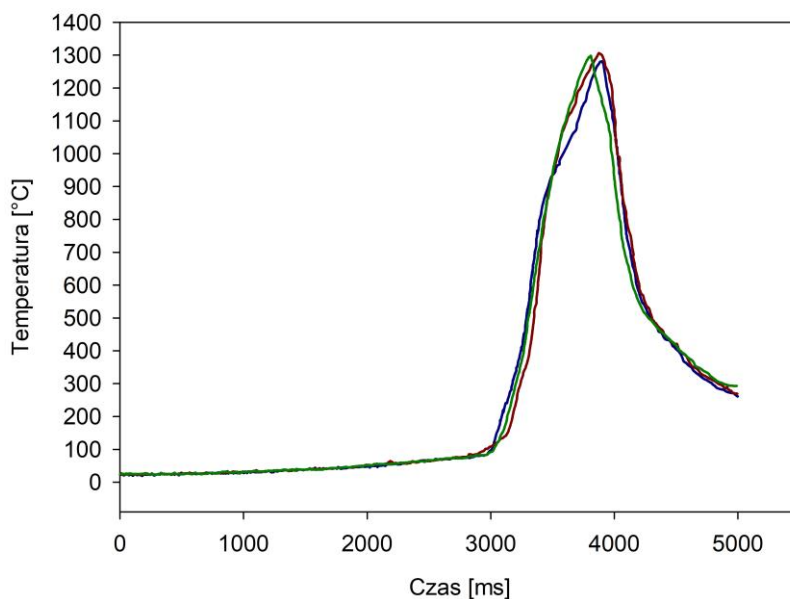
Aby obliczyć ciepło reakcji za pomocą prawa Hessa, konieczna jest znajomość entalpii powstawania substratów i produktów. Entalpię powstawania składników mieszaniny Sb + KMnO₄ oraz prostych produktów spalania zaczerpnięto z [105,108]. Entalpię tworzenia K₂MnO₄, K₂MnO₂, K₃MnO₄ i KSbO₃ obliczono na podstawie danych zawartych w [105]. Hipotetyczne reakcje spalania i entalpie reakcji są następujące:



Założenie różnych produktów reakcji powoduje, że ciepło spalania może różnić się nawet dwukrotnie. Najniższe efekty termiczne uzyskuje się przyjmując tylko proste tlenki metali w produktach - równania (45 ÷ 46). Podobnie w obliczeniach termochemicznych z użyciem kodu

CHEETAH zakłada się obecność tlenków prostych. Na przykład dla mieszaniny zawierającej 45% Sb obliczonymi produktami spalania są ciała stałe takie jak K_2O , Mn_3O_4 , Sb_2O_4 oraz niewielkie ilości gazów O_2 , K i KO. Obliczone ciepło spalania dla tej mieszaniny wynosi 1085 J/g. Zmierzona wartość jest znacznie wyższa (1570 J/g). Z analizy XRD wynika jednak, że $KSbO_3$ jest dominującym składnikiem produktów spalania mieszaniny o podobnym składzie (40% Sb – tabela 10). Jego obecność w produktach reakcji znacznie zwiększa efekt cieplny spalania – równanie (49). Zatem przyczyną wyższych wartości mierzonego ciepła spalania badanych mieszanin jest obecność $KSbO_3$ i niestechiometrycznych związków K-Mn-O. Z powyższej analizy wynika, że jedynym sposobem wyznaczenia ciepła spalania dla mieszanin Sb/ $KMnO_4$ są pomiary kalorymetryczne w gazie obojętnym. Wyznaczone w ten sposób ciepło może być wykorzystane do modelowania procesu spalania tych mieszanin, na przykład z wykorzystaniem modeli [109–111].

Powyższą analizę termochemiczną zdecydowano się zweryfikować poprzez empiryczne wyznaczenie temperatury spalania. W tym celu, przy użyciu wysokotemperaturowych termopar Pt/RhPt, zarejestrowano przebieg tzw. profili temperaturowych (zależności temperatury w wybranym punkcie układu w funkcji czasu). Profile temperaturowe, zarejestrowane dla mieszaniny charakteryzującej się najmniejszą liniową prędkością spalania (zawierającej 30% antymonu i zaprasowanej pod ciśnieniem 390 MPa) przedstawiono na rysunku 49.



Rysunek 49. Profile temperaturowe zarejestrowane dla mieszaniny Sb/ $KMnO_4$ (%Sb = 30%, P_{el} = 390 MPa).

W celu oceny powtarzalności wyników uzyskanych przy użyciu złożonego układu pomiarowego wykonano serię trzech pomiarów. Wyniki pomiarów zorientowano tak, aby początek gwałtownego wzrostu temperatury oraz maksymalna temperatura odpowiadały podobnym wartościom na osi czasu. Zarówno profil narastania temperatury, jak również zarejestrowana maksymalna temperatura są zbliżone dla każdego z pomiarów, co wskazuje na

zadowalającą powtarzalność metody. W wyniku badań uzyskano następujące maksymalne temperatury spalania: 1281°C, 1306°C oraz 1298°C. Literatura podaje, że dla zbliżonych układów pomiarowych, w badaniach wysokotemperaturowych błąd pomiarowy wynosi około kilkunastu stopni Celsjusza [112–115]. W niniejszych badaniach różnica w temperaturze maksymalnej dla skrajnych pomiarów wynosi 25°C, co z uwagi na charakter układu należy uznać za zadowalającą powtarzalność. Uzyskane wyniki temperatury spalania poddają w wątpliwość wyznaczenie adiabatycznej temperatury spalania z wykorzystaniem teoretycznie wyznaczonego ciepła spalania mieszanin. Obliczona adiabatyczna temperatura spalania dla mieszaniny zawierającej 30% antymonu wynosi około 725°C (~1000K). Wyznaczona empirycznie temperatura spalania dla tego układu jest zatem o 550°C większa. Przyczyną jest mała wartość ciepła spalania wyznaczona teoretycznie, która stanowi 65% ciepła wyznaczonego empirycznie. Powód tej różnicy omówiono wyżej.

Uzyskane wyniki pomiaru temperatury w fali spalania pozwalają nie tylko na określenie temperatury spalania, ale również na wyznaczenie szerokości strefy reakcji. Przy znanej liniowej prędkości propagacji frontu spalania oraz różnicy czasu pomiędzy osiągnięciem temperatury zapłonu (zgodnie z wynikami analizy termicznej), a temperaturą maksymalną, możliwe jest określenie wymiarów strefy reakcji spalania zgodnie z następującym równaniem:

$$l_{sr} = v_s \cdot \Delta t \quad (50)$$

U podstaw równania (43) leży założenie, że maksymalna temperatura (T_{sp}) w układzie osiągana jest na końcu strefy reakcji, podczas gdy strefa reakcji rozpoczyna się w temperaturze utleniania antymonu gazowym tlenem ($T_{ox,Sb}$), pochodzącym z termicznego rozkładu manganianu(VII) potasu (około 510°C). Zatem zmienną Δt przedstawić można następująco:

$$\Delta t = t_{T_{sp}} - t_{T_{ox,Sb}} \quad (51)$$

Tak wyznaczona wartość Δt wynosi odpowiednio: $\Delta t_1 = 601$ ms, $\Delta t_2 = 522$ ms, $\Delta t_3 = 496$ ms dla trzech pomiarów pokazanych na rysunku 49. Pomimo pozornej zbieżności profili temperaturowych, widoczne są istotne różnice w czasie przejścia frontu spalania przez termoparę (maksymalna różnica 105 ms). Wyznaczona liniowa prędkość spalania dla mieszaniny Sb/KMnO₄ (%Sb = 30%) wynosi 1,96 mm/s, co po podstawieniu do równania (50) dla czasów Δt_1 , Δt_2 , Δt_3 daje odpowiednio:

$$l_{sr,1} = 1,17 \text{ mm} \quad l_{sr,2} = 1,12 \text{ mm} \quad l_{sr,3} = 0,97 \text{ mm}$$

W związku z tym średnia szerokość strefy reakcji wynosi około 1,09 mm (około połowy wysokości pojedynczej dozy mieszaniny opóźniającej stosowanej w opóźniaczu).

Analiza rentgenograficzna produktów spalania wykazała różnice w składzie jakościowym produktów spalania w wyniku prowadzenia procesu spalania w różnych ciśnieniach. Należy

przyjąć w związku z tym możliwość powstania różnic w cieple spalania mieszanin w zależności od ciśnienia panującego w bombie kalorymetrycznej. W celu weryfikacji tej hipotezy zbadano ciepło spalania dwóch wybranych mieszanin Sb/KMnO₄ dla różnych ciśnień początkowych w bombie kalorymetrycznej. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 12. Do badań wykorzystano mieszaniny o dwóch składach ilościowych %Sb = 40% oraz %Sb = 60%. Podobnie jak pozostałe pomiary kalorymetryczne, oznaczenia wykonano w atmosferze argonu. Zastosowano następujące wartości ciśnienia w komorze bomby: 2 MPa, 1 MPa, 0,5 MPa oraz 0,2 MPa.

Tabela 12. Wpływ ciśnienia argonu na ciepło spalania wybranych mieszanin Sb/KMnO₄.

Ciśnienie argonu [MPa]	Ciepło spalania [J/g]	
	40 % Sb/KMnO ₄	60 % Sb/KMnO ₄
2	1507	1119
	1542	1090
1	1473	1080
0.5	1506	1061
0.2	1458	1087

W wynikach brak jest zauważalnej zależności ciepła spalania od ciśnienia argonu wewnątrz bomby kalorymetrycznej. W związku z tym można postawić tezę, że entalpia przemian nie zależy od ciśnienia w układzie lub zmiany te są zbyt subtelne dla wykorzystanej metody pomiarowej.

Wrażliwość Sb/KMnO₄ na tarcie i uderzenie

Badaniu poddano mieszaniny najczęściej wykorzystywane w przemyśle tj. zawierające 30%, 40% oraz 50% Sb. Badane mieszaniny Sb/KMnO₄ wykazały brak wrażliwości na tarcie poniżej 360 N. Górna granica niewrażliwości (GGN) na uderzenie wszystkich trzech mieszanin Sb/KMnO₄ wynosi 7 J, natomiast dolna granica wrażliwości (DGW) wynosi 8 J. Wynika stąd, że zawartość antymonu nie wpływa istotnie na wrażliwość mieszaniny.

Podsumowanie

Następujące wnioski wynikają z przeprowadzonych wyżej badań dla mieszanin Sb/KMnO₄:

- Mieszaninę Sb/KMnO₄ granuluje się na sucho z uwagi na wysoką rozpuszczalność KMnO₄ w wodzie.
- Granulat mieszaniny Sb/KMnO₄ charakteryzuje się małą stabilnością mechaniczną, co objawia się obecnością dużej ilości granul o średnicy poniżej 0,3 mm oraz spadkiem powtarzalności składu ilościowego frakcji głównej.

- Liniowa prędkość mieszaniny Sb/KMnO₄ mieści się w granicach $2,0 \div 16,2$ mm/s, co umożliwia jej wykorzystanie w zapalnikach serii:
 - 500 ms (zapalnikach półsekundowych),
 - 250 ms (zapalnikach ćwierćsekundowych),
 - 200 ms (parzystych interwałach zapalników decysekundowych).
- Liniowa prędkość spalania spada wprost proporcjonalnie do gęstości mieszaniny przy czym wzrost zawartości paliwa powoduje wzmocnienie tej zależności.
- Najbardziej narażone na zmianę prędkości spalania z powodu niejednorodności składu są mieszaniny o mniejszej zawartości antymonu – dla mieszanin zawierających $50 \div 60\%$ antymonu obserwuje się niewielki lub całkowity brak zależności $v(\%Sb)$.
- Obserwuje się niewielki wzrost liniowej prędkości spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ przy zmianie wielkości ziaren antymonu z $D_{99} = 53 \mu m$ do $D_{99} = 34 \mu m$. Dalszy spadek średnicy ziaren powoduje wzmocnienie tej zależności.
- Mieszanina Sb/KMnO₄ nie jest mieszaniną bezgazową, jako że mechanizm spalania polega na termicznym rozkładzie utleniacza w temperaturze około 250°C z wydzielaniem gazowego tlenu oraz utlenianiu antymonu w temperaturze około 510°C. Opisany mechanizm spalania uzależnia prędkość spalania od ciśnienia.
- Skład jakościowy produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ jest szeroki i silnie uzależniony od zawartości antymonu w wyjściowej mieszaninie. Obejmuje tlenki antymonu, tlenki manganu, antymoniany (III i V) potasu, niestechiometryczne tlenki K-Mn oraz roztwory stałe.
- Produkty spalania mieszanin zawierających antymon w przedziale $30 \div 50\%$ są głównie krystaliczne, podczas gdy struktura produktów spalania mieszanin zawierających $60 \div 70\%$ antymonu jest najczęściej amorficzna, z nielicznymi krystalicznymi wtrąceniami zanurzonymi w osnowie.
- Ciepło spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ wynosi $770 \div 1570$ J/g w zależności od zawartości antymonu. Największe ciepło spalania zmierzono dla mieszaniny zawierającej 45% antymonu, najmniejsze dla mieszaniny zawierającej 70% antymonu (z uwagi na silnie ujemny bilans tlenowy).
- Obserwuje się niewielki spadek masy próbki w wyniku reakcji spalania (do około 3% masy początkowej). Największy spadek masy obserwuje się dla próbek zawierających poniżej 35% antymonu, co daje podstawy do założenia, że dla tych próbek bilans tlenowy jest dodatni, a spadek masy próbki spowodowany jest ulatnianiem się gazowego tlenu.

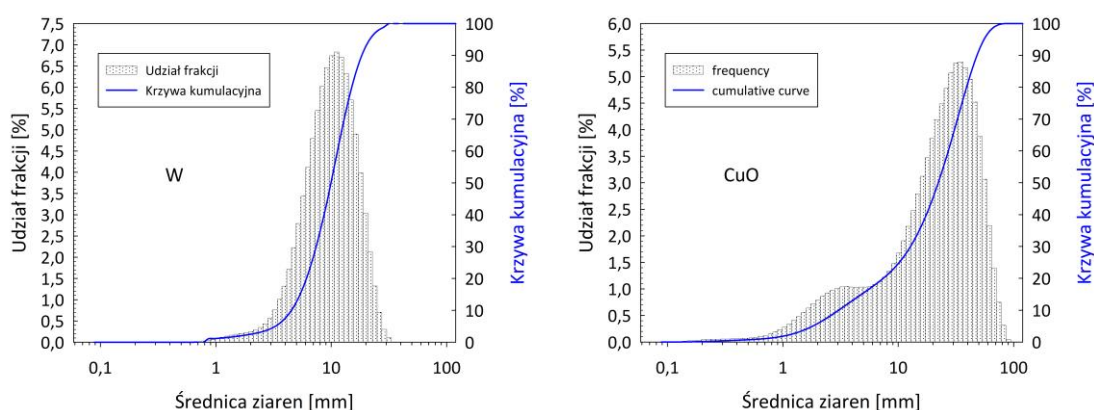
- Teoretyczne wyznaczenie adiabatycznej temperatury spalania obarczone jest dużym błędem z uwagi na złożony skład produktów spalania oraz brak możliwości wyznaczenia składu jakościowego i ilościowego. Nie zaleca się stosowania kodów termochemicznych do obliczeń tak złożonych struktur.
- Wykazano, że badanie profili temperaturowych z wykorzystaniem wysokotemperaturowych termopar Pt/PtRh15% jest powtarzalną metodą, przy pomocy której możliwa jest ocena zarówno temperatury spalania, jak i szerokości strefy reakcji. Dla mieszaniny Sb/KMnO₄ (%Sb = 30%) szerokość strefy wynosi około 1,09 mm. Zmierzona temperatura spalania tej mieszaniny to około 1300°C.
- Pomimo zależności kinetyki reakcji od ciśnienia nie obserwuje się wykrywalnego wpływu ciśnienia na skład jakościowy produktów oraz ciepła spalania mieszaniny.
- Trudności związane z utrzymaniem reżimu technologicznego produkcji granulatu Sb/KMnO₄ oraz istotny wpływ ciśnienia prasowania na liniową prędkość spalania mieszaniny stanowią przesłankę do podjęcia prac nad opracowaniem zamiennika mieszaniny Sb/KMnO₄.

5.2. W/CuO

Z uwagi na wysoką stabilność termiczną wolframu jest on perspektywicznym komponentem mieszanin opóźniających. Jego wysoka temperatura wrzenia oraz niska prężność par nawet w wysokich temperaturach przyczynia się do niewielkiego wzrostu ciśnienia w łusce zapalnika w wyniku spalania mieszaniny opóźniającej. Część prezentowanych poniżej wyników badań została opublikowana w pracy [116].

Charakterystyka morfologiczna komponentów

Na rysunku 50 przedstawiono charakterystykę ziarnową komponentów wykorzystanych do przygotowania mieszanin W/CuO.



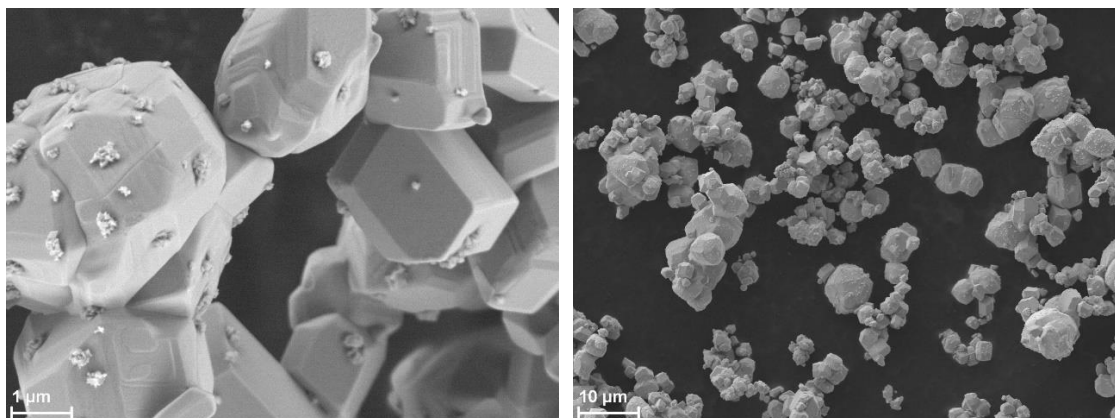
Rysunek 50. Charakterystyka ziarnowa wolframu (z lewej) oraz tlenku miedzi(II) (z prawej).

Na podstawie wyników pomiarów wyznaczono średnią średnicę ważoną objętościowo $D[4,3]$ oraz średnicę D_{99} dla ziaren wolframu i tlenku miedzi(II) (tabela 13).

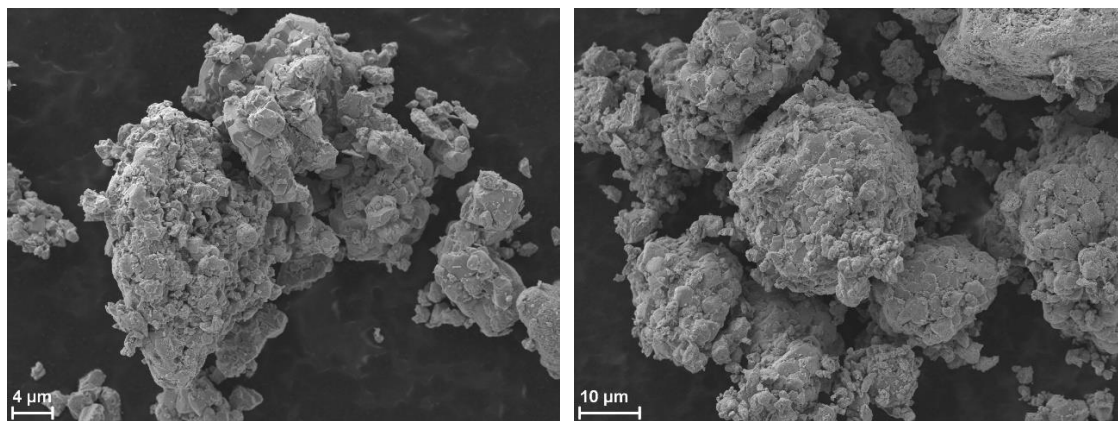
Tabela 13. Średnice charakterystyczne wolframu oraz tlenku miedzi(II).

Składnik	$D_{[4,3]}$ [μm]	D_{99} [μm]
Wolfram	10,5	25,6
Tlenek miedzi(II)	24,3	68,8

Morfologia ziaren komponentów została przedstawiona na rysunku 51 oraz rysunku 52.



Rysunek 51. Morfologia ziaren wolframu.

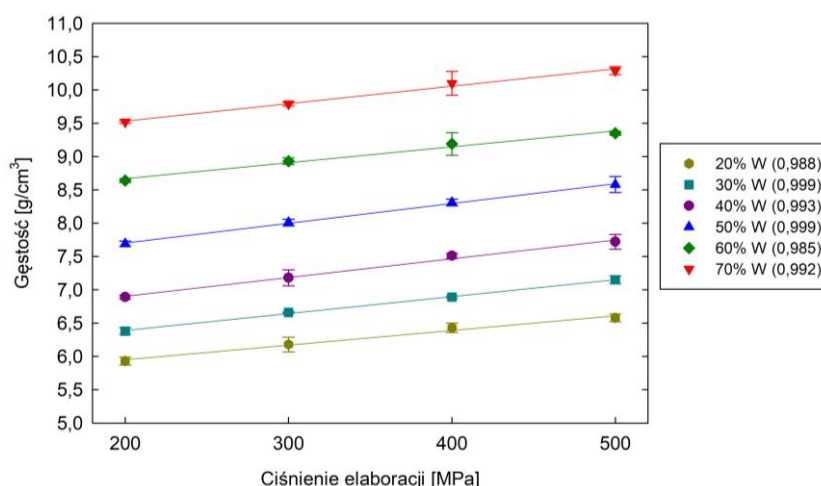


Rysunek 52. Morfologia ziaren tlenku miedzi(II).

Ziarna wolframu mają kształt poligonalny (wyraźne granice ziaren przypominających wielokąty). Charakteryzują się niską powierzchnią właściwą. Ziarna tlenku miedzi(II) nie są pojedynczymi kryształami lecz zlepkami wielu mniejszych krystalitów (polikryształy), co powoduje wzrost jego powierzchni właściwej. Każde subziarno charakteryzuje się własną orientacją krystalograficzną.

Liniowa prędkość spalania

Wyznaczone wartości liniowej prędkości spalania można odnieść do zastosowanego ciśnienia elaboracji lub gęstości badanej mieszaniny. Z przemysłowego punktu widzenia nie powinno się jednak operować tylko jednym z podanych parametrów. Gęstość mieszaniny zależna jest bowiem od wielu czynników, takich jak skład ilościowy, ciśnienie elaboracji oraz parametry elaboracji. Pod pojęciem parametry elaboracji rozumie się wielkość dozy, kształt stempla, średnicę wewnętrzną opóźniacza oraz czas prasowania. W opisywanych badaniach wszystkie parametry były stałe poza jednym – wielkością masy prasowanej porcji. Elaborację prowadzono bowiem w taki sposób, aby wysokość pojedynczej wypraski mieszaniny wynosiła 2 mm. Z uwagi na różną prasowalność (z ang. *compressibility*) proszków konieczne było zatem takie dostosowanie objętości pojedynczej porcji, aby w wyniku prasowania danej mieszaniny pod zadaniem ciśnieniem otrzymać wypraskę o wysokości 2 mm. Z technologicznego punktu widzenia należy wziąć pod uwagę możliwość powstawania gradientu gęstości mieszaniny w procesie elaboracji. Gradient ten jest tym większy, im większa objętość dozowanej mieszaniny. Mając na uwadze powyższe, należy podkreślić konieczność wyznaczenia zależności gęstości mieszaniny od ciśnienia elaboracji, którą dla mieszaniny W/CuO przedstawiono na rysunku 53. Na wykresie przedstawiono odchylenie standardowe dla zmierzonych gęstości.

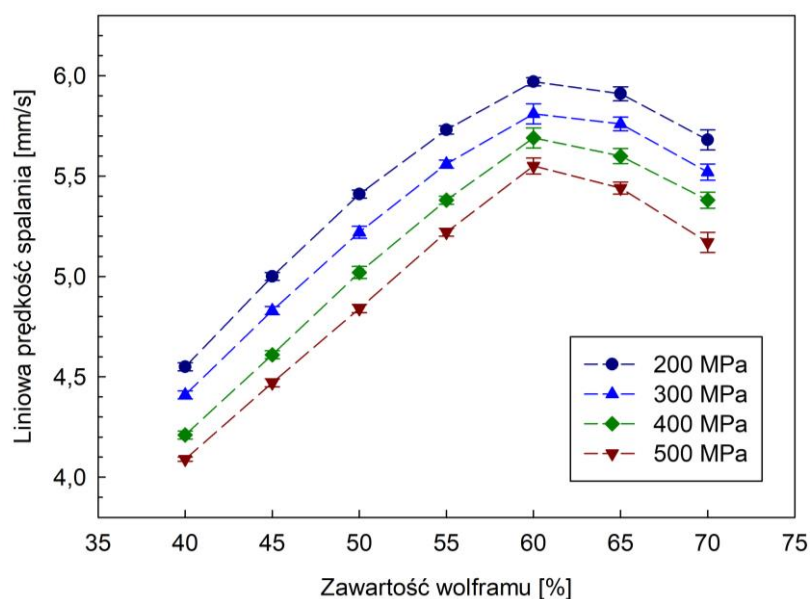


Rysunek 53. Zależność gęstości mieszaniny W/CuO od ciśnienia elaboracji dla różnych zawartości wolframu.

Zależności przedstawione na rysunku 53 pokazują, że gęstość dowolnej mieszaniny W/CuO wzrasta liniowo wraz z ciśnieniem elaboracji (w nawiasach zostały podane wartości współczynnika R^2).

Porównano zmianę gęstości badanych mieszanin w stosunku do ich maksymalnej gęstości teoretycznej (TMD). TMD obliczono, przyjmując gęstość wolframu $19,3 \text{ g/cm}^3$ i gęstość CuO $6,3 \text{ g/cm}^3$. Dla ciśnienia elaboracji 200 MPa gęstość względna mieszanin waha się nieznacznie od 80% do 81,5% TMD, natomiast dla ciśnienia 500 MPa gęstość względna spada z 90% TMD (%W = 20%) do 86% TMD (%W = 70%). Wynika stąd wniosek, że tlenek miedzi(II) charakteryzuje się lepszą prasowalnością od wolframu.

W pomiarach szybkości spalania badano mieszaniny opóźniające o zawartości wolframu $40 \div 70\%$. Mieszaniny o zawartości wolframu poniżej 40% były bardzo trudne do zainicjowania i nie utrzymywały równomiernego spalania w pełnym zakresie stosowanego ciśnienia elaboracji. Na rysunku 54 przedstawiono wyniki badań prędkości spalania składu W/CuO w funkcji zawartości wolframu i ciśnienia elaboracji. Z użytkowego punktu widzenia najbardziej istotnym parametrem jest zakres zmiany liniowej prędkości spalania, który mieści się w przedziale około $4,1 \div 6,0 \text{ mm/s}$, w zależności od ciśnienia elaboracji i zawartości wolframu. Maksymalną prędkość spalania uzyskuje się dla mieszaniny zawierającej 60% wolframu. Istotnym spostrzeżeniem jest fakt, że wzrost ciśnienia elaboracji prowadzi do spadku liniowej spalania o około 8,3% (od $6,0 \text{ mm/s}$ dla mieszaniny zawierającej 60% wolframu zaprasowanej pod ciśnieniem 200 MPa do $5,5 \text{ mm/s}$ dla ciśnienia zaprasowania 500 MPa). Zmiana ciśnienia zaprasowania dla tej mieszaniny skutkuje zmianą gęstości z $6,9 \text{ g/cm}^3$ do $7,7 \text{ g/cm}^3$ (wzrost gęstości o 11,6%).

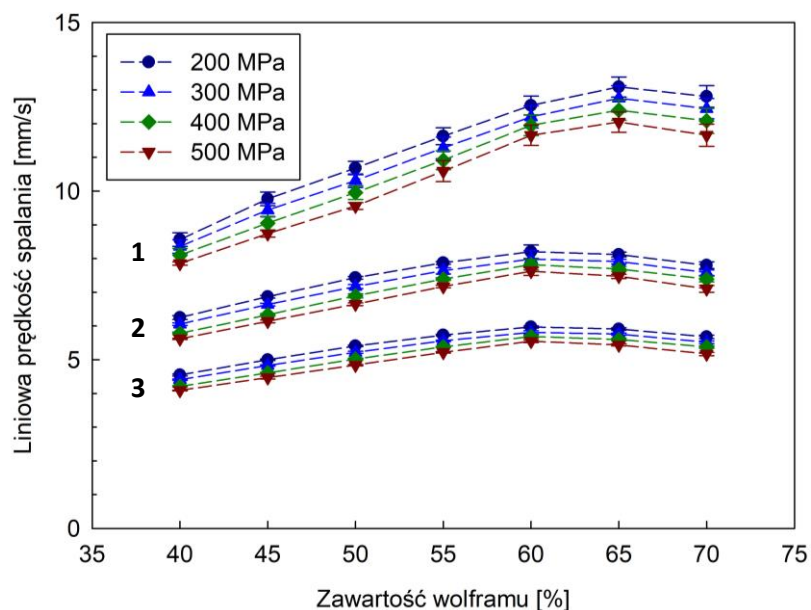


Rysunek 54. Wpływ ciśnienia elaboracji na prędkość spalania mieszaniny W/CuO w funkcji zawartości wolframu.

Obniżona prędkość spalania układów o większej gęstości jest charakterystyczna dla mieszanin gazowych, co opisywano w poprzednich rozdziałach. Przypuszczenie, że w mieszaninie W/CuO reakcje zachodzą na granicy faz ciało stałe-gaz lub ciecz-gaz tłumaczy wpływ ciśnienia elaboracji (gęstości mieszaniny) na jej liniową prędkość spalania. Jest to jednak mało prawdopodobne z uwagi na właściwości fizykochemiczne tlenku miedzi(II), który jest stabilny termicznie. W celu weryfikacji hipotezy co do mechanizmu reakcji pomiędzy wolframem a tlenkiem miedzi(II) konieczne jest przeprowadzanie analizy termicznej opisywanej mieszaniny.

Jak przedstawiono na rysunku 50 do badań wykorzystano tlenek miedzi(II) o szerokiej charakterystyce ziarnowej. Daje to możliwość mechanicznej separacji ziaren utleniacza przy użyciu sit o wymiarach oczek 20 μm oraz 40 μm oraz określenie wpływu wielkości ziaren tlenku miedzi(II) na liniową prędkość palenia mieszaniny W/CuO (rysunek 55). Wykorzystanie frakcji CuO o średnicy ziaren w przedziale 20 ÷ 40 μm zwiększyło liniową prędkość spalania około dwukrotnie. Mieszaniny przygotowane z wykorzystaniem frakcji tlenku miedzi(II), przesianej przez sita o wielkości oczek 20 μm charakteryzowały się prędkością spalania w przedziale 7,9 ÷ 13,1 mm/s. Co zrozumiałe, widoczny jest wzrost liniowej prędkości przy spadku średnicy ziaren tlenku miedzi(II). Co istotne, zmniejszenie średnicy cząstek utleniacza tym silniej wpływa na prędkość spalania mieszanin, im niższy jest bilans tlenowy danej mieszaniny (większa zawartość paliwa). Dodatkowo, liniowa prędkość mieszanin zawierających 40% wolframu oraz tlenek miedzi(II) o średnicy mniejszej niż 20 μm charakteryzują się mniejszą zależnością od gęstości (ciśnienia elaboracji) niż mieszaniny zawierające większą ilość paliwa. Przyczyną tego zjawiska może być fakt, że przy większej zawartości utleniacza w mieszaninie, zwiększenie

ciśnienia elaboracji już tylko nieznacznie zwiększa stopień kontaktu pomiędzy składnikami mieszaniny.

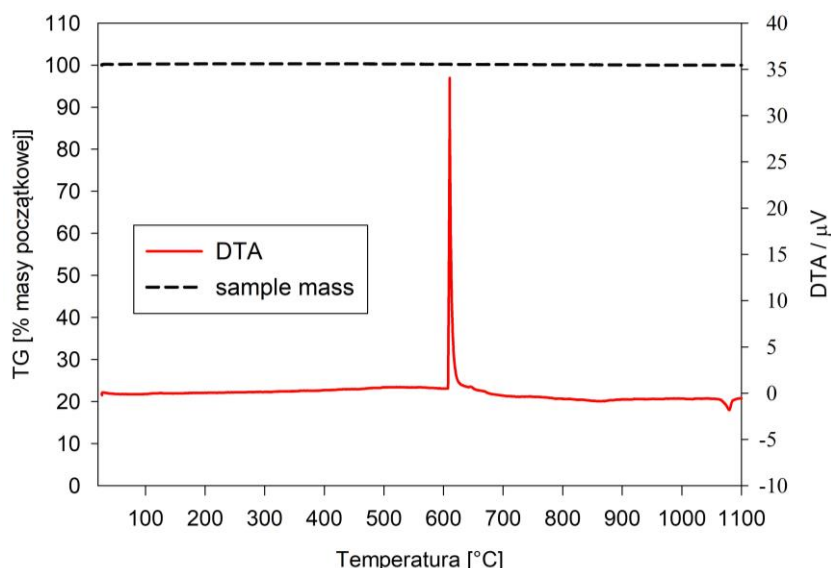


Rysunek 55. Wpływ ciśnienia elaboracji na prędkość spalania mieszaniny W/CuO w funkcji zawartości wolframu oraz wielkości ziaren CuO: $D < 20\ \mu\text{m}$ (1), $20\ \mu\text{m} < D < 40\ \mu\text{m}$ (2), $D < 100\ \mu\text{m}$ (3).

Literatura wskazuje, że prędkość spalania zmienia się nieliniowo wraz ze zmianą wielkości ziaren komponentów i największy wpływ na prędkość spalania obserwuje się przy zmianie średnicy cząstek na poziomie nanometrycznym i kilku-mikronowym. Zatem należy mieć na uwadze możliwość dalszego, silnego wzrostu liniowej prędkości spalania w wyniku wykorzystania tlenku miedzi(II) o mniejszej wielkości ziaren.

Analiza termiczna

Przeprowadzenie analizy termicznej pozwoliło nie tylko na weryfikację czy reakcja zachodzi w układzie ciał skondensowanych ale również na identyfikację temperatury zapłonu mieszaniny. W przypadku mieszanin bezgazowych oczekuje się, że efekt egzotermiczny występujący w temperaturze niższej niż temperatura termicznego rozkładu utleniacza (tutaj CuO, dla którego temperatura ta waha się od 900 do 1050°C [117,118]). Rysunek 56 przedstawia termogram mieszaniny W/CuO zawierającej 50% wolframu. Na krzywej DTA widoczne są dwa efekty - pierwszy duży efekt egzotermiczny rozpoczynający się w temperaturze około 606°C (spalanie mieszaniny) oraz drugi, znacznie słabszy efekt rozpoczynający się w temperaturze około 1065°C (topnienie oraz termiczny rozkład śladowych ilości nieprzereagowanego CuO). Analiza krzywej TG wskazuje na brak gazowych produktów spalania, które powodowałyby spadek masy próbki po zainicjowaniu spalania w temperaturze około 606°C.



Rysunek 56. Termogram W/CuO (%W = 50%), gaz inertny: Ar.

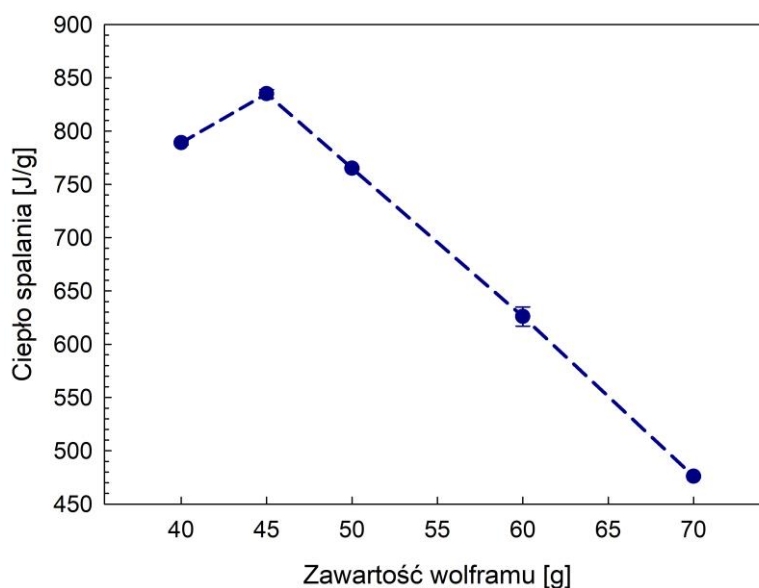
Poza głównym efektem egzotermicznym oraz efektem pochodzącym z topnienia i rozkładu CuO nie są widoczne efekty wskazujące na przemianę polimorficzną, przemianę fazową lub rozkład substancji, co wskazuje, że produkty spalania są stabilne do 1100°C.

Z powyższej analizy wynika, że reakcja wolframu z tlenkiem miedzi(II) jest reakcją w stanie stałym (na granicy faz ciało stałe-ciało stałe), a zatem mieszanina pirotechniczna W/CuO jest w istocie mieszaniną bezgazową. Stoi to w pozornej sprzeczności z wynikami badań liniowej prędkości spalania, które wskazują na inhibicję spalania w wyniku wzrostu gęstości mieszaniny. Wyniki literaturowe dotyczące procesu spalania mieszanin bezgazowych są niejednoznaczne co do wpływu gęstości na prędkość spalania w przypadku niektórych typów termitów oraz szerzej – mieszanin bezgazowych. W pracach [119,120] opisujących wyniki prac eksperymentalnych nad nanotermitem Al/CuO wskazuje się, że liniowa prędkość tego układu spada z około 100 m/s dla układu o gęstości $p = 10\%$ TMD do około 10 m/s dla układu o $p = 40 \div 60\%$ TMD. Efekt ten jest co do zasady zbieżny z wynikami otrzymanymi dla mieszaniny W/CuO. Jednak w modelu opisującym propagację reakcji w stanie stałym przedstawionym w [111] liniowa prędkość spalania układu Al/CuO rośnie przy zwiększeniu gęstości układu z 60% do 100% TMD. Powyższe wskazuje, że wzrost gęstości mieszaniny bezgazowej wpływa na parametry fizykochemiczne w sposób bardziej złożony niż jedynie poprzez wzrost liczby punktów kontaktu pomiędzy składnikami. Istnieją bowiem inne efekty wpływające na kinetykę reakcji niż tylko stopień skontaktowania, takie jak dyssypacja energii na sposób ciepła (za sprawą zmiany przewodności cieplnej układu). Dodatkowo, w zależności od właściwości mechanicznych poszczególnych komponentów, w przypadku wzrostu ciśnienia zaprasowania prowadzącego do wzrostu gęstości mieszaniny paradoksalnie może dochodzić do spadku poziomu kontaktu ze względu na deformację ziaren oraz preferencyjne wgniatanie w siebie komponentów o większej twardości.

W związku z tym może dochodzić do tworzenia się aglomeratów ziaren wolframu, otoczonych osnową tlenku miedzi(II). Dodatkowo utrata mikroporowatości, która jest tym większa im mniejsza gęstość mieszaniny, powoduje zanik kanałów przepływu ciepła oraz przesunięcie kontroli reakcji z mechanizmu opartego na przenoszeniu ciepła poprzez transport masy na mechanizm związany z przewodnictwem cieplnym.

Ciepło spalania

Aby lepiej zrozumieć reakcję między wolframem a tlenkiem miedzi (II) określono ciepło spalania zarówno empirycznie, jak i teoretycznie. Dla każdej mieszaniny wykonano dwa pomiary kalorymetryczne. Rysunek 57 przedstawia zależność ciepła spalania od zawartości wolframu. Na wykresie zaznaczono odchylenie standardowe wyników pomiaru. Kształt zależności wskazuje, że należy spodziewać się stechiometrycznych proporcji składników dla mieszaniny o zawartości wolframu mniejszej niż 50 %. Najwyższe ciepło spalania uzyskano dla próbek o zawartości paliwa 45%, co wskazuje, że stechiometryczna zawartość wolframu w mieszaninie W/CuO oscyluje w okolicach tej wartości.



Rysunek 57. Kalorymetryczne ciepło spalania mieszaniny W/CuO w funkcji zawartości wolframu.

Cząstki miedzi były widoczne we wszystkich próbkach po spalaniu w bombie kalorymetrycznej. Twardość i ściśliwość próbek wskazują, że niektóre z produktów spalania były w stanie ciekłym.

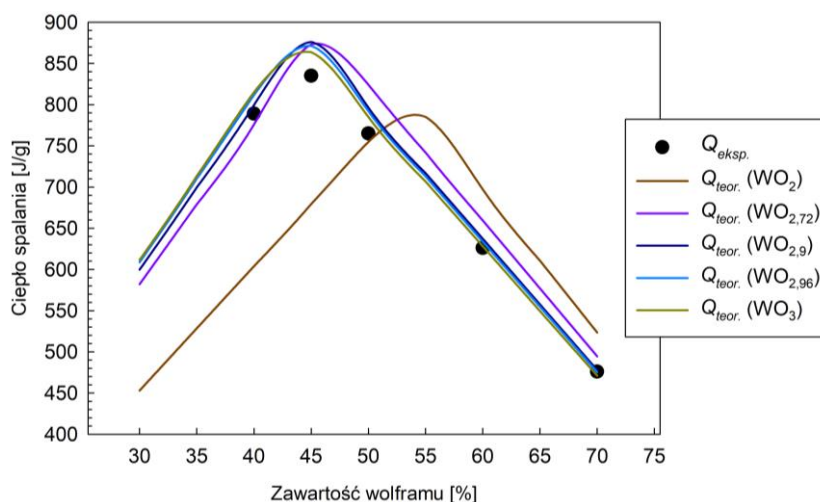
Zmierzone ciepło spalania porównano z ciepłem obliczonym dla założonej zawartości tlenków wolframu w produktach spalania. Entalpia reakcji została obliczona za pomocą prawa Hessa.

W dalszych rozważaniach przyjęto, że możliwe są następujące reakcje:



Założony poziom utlenienia wolframu ma wpływ na stechiometryczną ilość paliwa, która dla powyższych reakcji wynosi odpowiednio 53,6%; 45,9%; 44,3%; 43,8% i 43,5%.

Doświadczalne wartości ciepła spalania porównano z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla różnych zawartości wolframu przy założeniu jednej z reakcji (52) ÷ (56). W przypadku nadmiaru tlenku miedzi(II) w mieszaninie przyjęto, że produktem jest również CuO. Wyniki teoretycznego oszacowania ciepła reakcji na podstawie prawa Hessa ($Q_{cal} = -\Delta H_r$) przedstawiono na rysunku 58. Z punktu widzenia wielkości ciepła reakcji nie ma istotnej różnicy między reakcjami tworzącymi $\text{WO}_{2,72}$, $\text{WO}_{2,9}$, $\text{WO}_{2,96}$ i WO_3 . Należy zauważyć, że eksperymentalne wartości ciepła spalania dobrze korelują z wartościami obliczonymi przy założeniu obecności tlenków wolframu, w których na atom wolframu przypada od 2,72 do 3 atomów tlenu. Wyraźna różnica jest jednak widoczna w przypadku WO_2 , którego entalpia tworzenia odbiega w sposób znaczący od pozostałych tlenków wolframu.



Rysunek 58. Porównanie eksperymentalnego ciepła spalania badanych mieszanin W/CuO z ciepłem spalania wyznaczonym teoretycznie na podstawie założonych produktów spalania.

Zbieżność wyników badań kalorymetrycznych z wyznaczonym teoretycznie ciepłem spalania przy założeniu obecności tlenków $\text{WO}_{2,72-3}$ wskazuje, że tlenki te będą występowały w przewodzie w produktach spalania mieszaniny W/CuO.

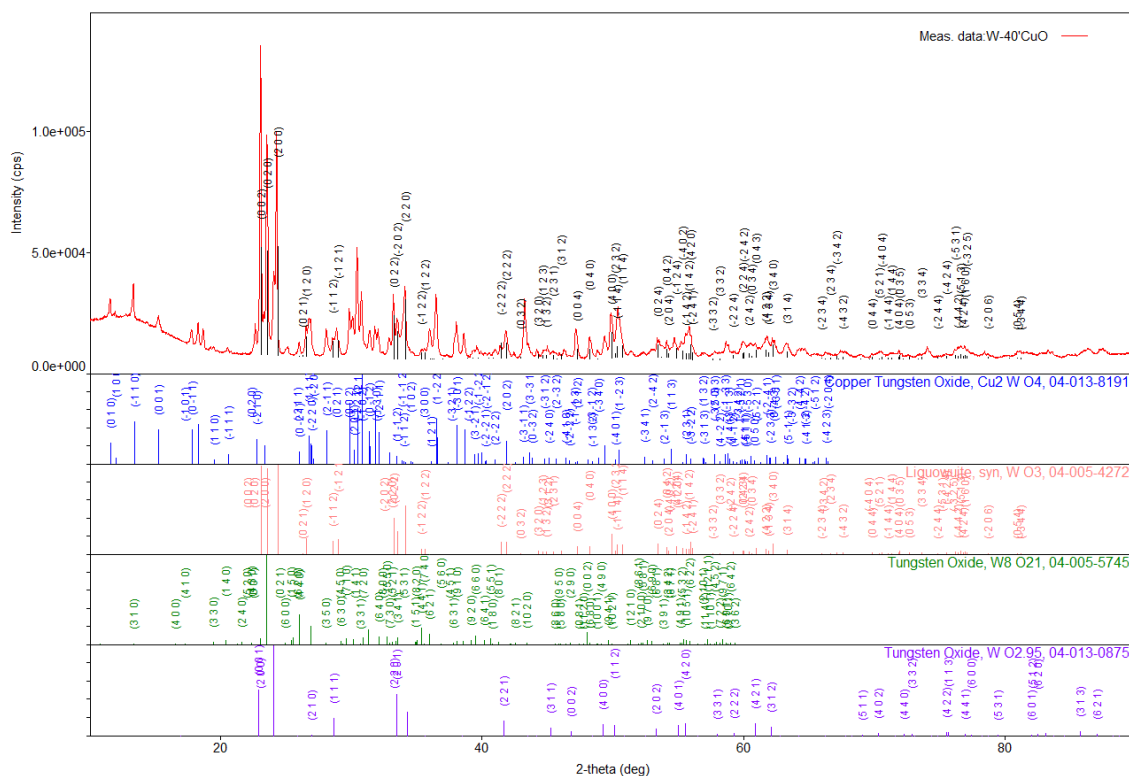
Rentgenografia strukturalna

Analizie rentgenograficznej poddano stałe produkty spalania mieszanin W/CuO. Z uwagi na dużą ilość potencjalnych produktów spalania, badania przeprowadzono dla pozostałości po spalaniu w bombie kalorymetrycznej mieszanin zawierających 40, 50, 60 oraz 70% wolframu. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 14. Uwzględniono również szacowane udziały wagowe poszczególnych produktów stałych. Niestety, udział wagowy poszczególnych pierwiastków w pozostałości nie koreluje z ich udziałem w mieszaninie wyjściowej, co wskazuje na ograniczenia wyznaczania składu ilościowego próbek proszkowych metodą Rietvela.

Tabela 14. Stałe produkty spalania identyfikowane techniką XRD na podstawie pozostałości po bombach kalorymetrycznych.

Zawartość wolframu [%]	Produkty spalania [%]						
40	Cu ₂ WO ₄ (51,3)	W ₈ O ₂₁ (9,1)	-	WO _{2.96} (8,1)	WO ₃ (31,5)	-	-
50	-	-	W ₁₈ O ₄₉ (WO _{2.72}) (70,2)	-	-	-	Cu (29,8)
60	Cu ₂ WO ₄ (26,1)	WO ₂ (8,3)	-	-	WO ₃ (16,5)	W (22,9)	Cu (26,2)
70	-	WO ₂ (14,7)	W ₁₈ O ₄₉ (WO _{2.72}) (31,9)	-	-	W (28,6)	Cu (24,8)

Dane w tabeli wykazują brak tendencji w występowaniu określonych związków wolframu w zależności od zawartości wolframu w mieszaninie wyjściowej. Tlenek wolframu(IV) pojawia się, zgodnie z oczekiwaniami, dla mieszanin o ujemnym bilansie tlenowym, podobnie jak nieprzereagowany wolfram. Zastanawiający jest jednak brak refleksów charakterystycznych dla miedzi w przypadku mieszaniny zawierającej 40% wolframu. Ponadto zauważono, że wolframian(VI) miedzi(I) (Cu₂WO₄) występuje w produktach spalania zamiennie z tlenkiem W₁₈O₄₉. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny zawierającej 40% wolframu przedstawiono na rysunku 59. Dyfraktogramy produktów spalania pozostałych mieszanin przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunki 141 ÷ 143).



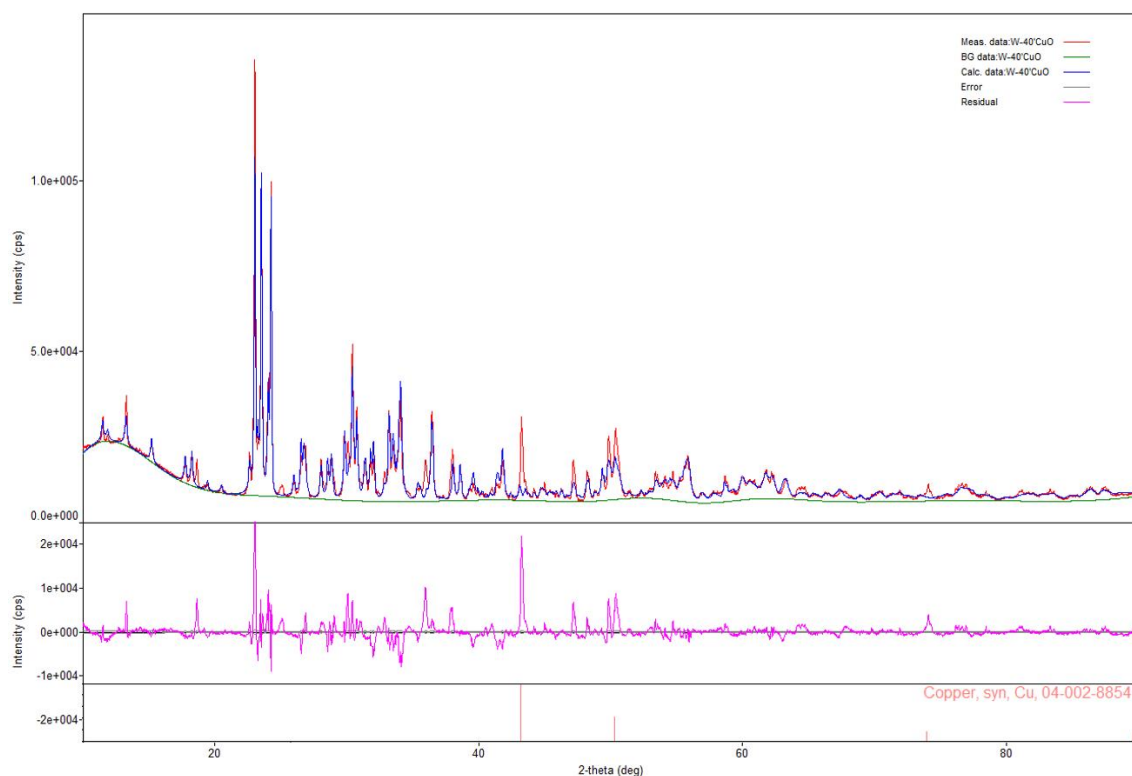
Rysunek 59. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 40 % wolframu.

Na powyższym dyfraktogramie zauważalna jest obecność fazy amorficznej (szeroki refleks poniżej kąta $2\theta = 20^\circ$). Analiza literatury wskazuje, że związki przedstawione w tabeli 14 mogą występować w formie amorficznej. Zgodnie z doniesieniami w fazie amorficznej może występować w szczególności WO_3 [119,120] oraz WO_3 domieszkowane miedzią [121,122]. Obecność miedzi w fazie amorficznej może tłumaczyć brak tej substancji w produktach spalania mieszaniny zawierającej 40% wolframu (mieszaniny o największej zawartości tlenku miedzi(II)).

Sposobem na zidentyfikowanie błędów w analizie XRD, np. wynikających z występowania niektórych związków w fazie amorficznej, jest porównanie uzyskanego dyfraktogramu z teoretycznym wzorcem dyfrakcyjnym, który powstałby, gdyby w próbce obecne były tylko te związki, które zostały zidentyfikowane przez bazę danych. Rysunek 60 przedstawia porównanie dyfraktogramu uzyskanego dla produktów W/CuO (%W = 40 %) z dyfraktogramem teoretycznym obejmującym zidentyfikowane związki (Cu_2WO_4 , W_8O_{21} , $\text{WO}_{2.96}$, WO_3). Na rysunku 60 przedstawiono również pozycje refleksów uzyskanych dla miedzi w produktach spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 50% wolframu.

Różnice w natężeniu refleksów występujących na dyfraktogramie uzyskanym doświadczalnie oraz w wyznaczonym teoretycznie mogą być pominięte, gdyż wynikają one z różnic pomiędzy rzeczywistą ilością danego związku w próbce, a ilością wyznaczoną w teście teoretycznym. Istotne fragmenty dyfraktogramu określone teoretycznie to fragmenty, na których nie pojawiają się odbicia obecne w dyfraktogramie doświadczalnym. Sytuacja ta

występuje przy kącie 2θ wynoszącym około 43° , 50° i 73° . Jak widać z fragmentu z lokalizacjami odbić dla miedzi (dodanym na dole rysunku 60), można podejrzewać, że nie wszystkie składniki mieszaniny zostały dobrze zidentyfikowane.



Rysunek 60. Porównanie dyfraktogramu uzyskanego dla produktów spalania W/CuO (%W = 40%) z krzywą wyznaczoną teoretycznie dla zidentyfikowanych produktów.

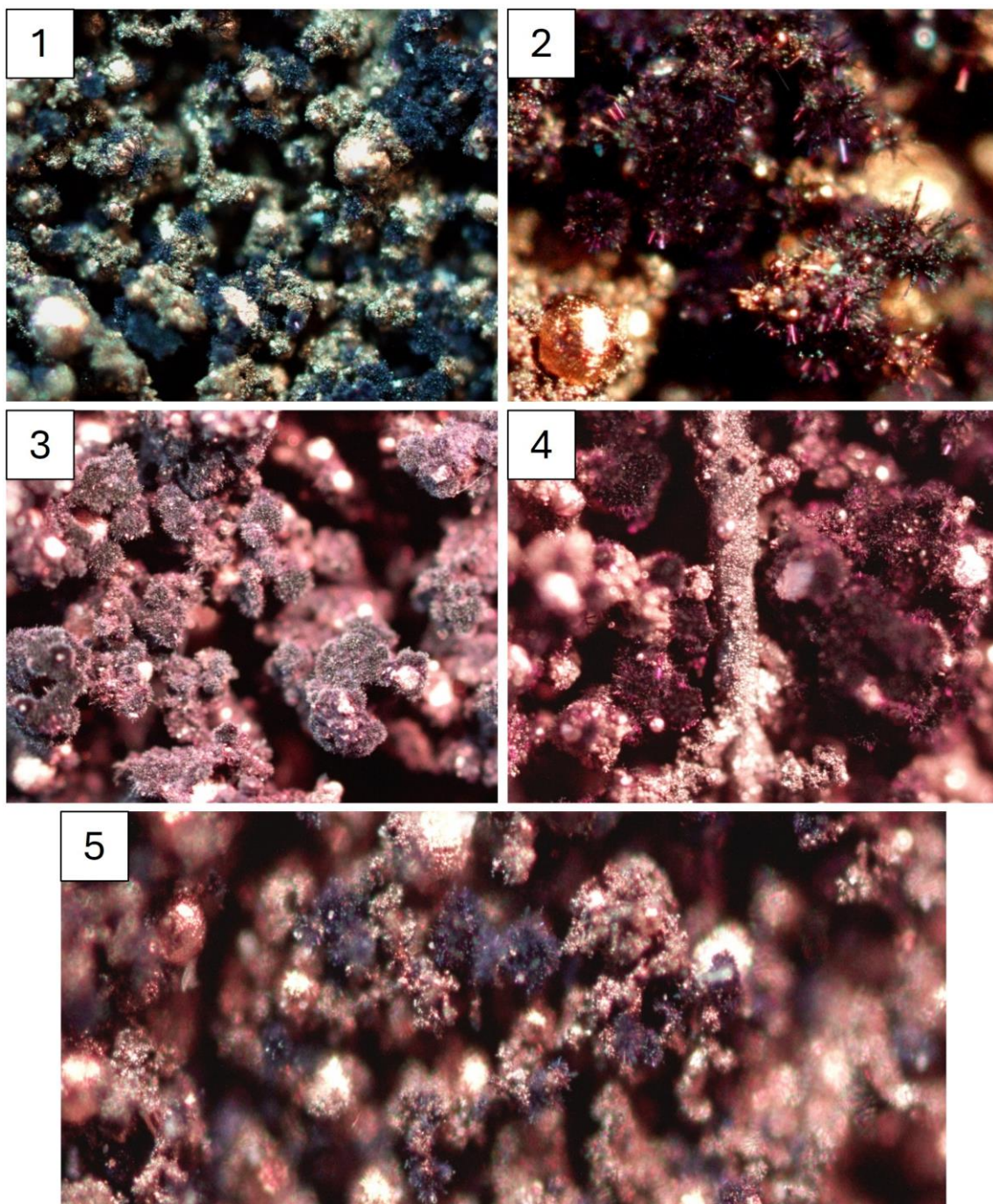
Oznacza to, że w tym przypadku miedź metaliczna powinna być również dodawana do produktów spalania mieszaniny W/CuO. Wydaje się to oczywiste na podstawie stechiometrii reakcji (57), która wskazuje, że na każdy mol zsyntezowanego Cu_2WO_4 przypadają dwa mole miedzi.



Dlatego zakładając, że wolframian(VI) miedzi(I) będzie jedynym produktem utleniania wolframu, na każdą cząsteczkę wolframu powinny być wytworzone dwa atomy miedzi, które zostaną wykryte podczas XRD. Należy również zauważyć, że wolframian(VI) miedzi (I) nie jest w rzeczywistości jedynym produktem spalania mieszaniny zawierającej 40% wolframu - jego tlenki takie jak W_8O_{21} , $\text{WO}_{2,96}$, WO_3 są również obecne, dlatego należy bezwzględnie przyjąć, że brak miedzi w wynikach jest rezultatem trudności w identyfikacji składu jakościowego układu o takiej budowie.

W celu zbadania makroskopowej morfologii produktów spalania wykonano zdjęcia mikroskopowe produktów spalania za pomocą mikroskopu optycznego Carl Zeiss AXIO Lab A1. Na rysunku 61 przedstawiono strukturę produktów spalania otrzymanych z badanych mieszanin

(tj. zawierających od $40 \div 70\%$ wolframu). Wszystkie zdjęcia z wyjątkiem (2) przedstawiają strukturę produktów w powiększeniu $\times 10$. Obraz (2) to 40-krotne powiększenie.



Rysunek 61. Obrazy z mikroskopu optycznego produktów spalania W/CuO dla mieszaniny zawierającej 40% W (1, 2), 50% W (3), 60% W (4) oraz 70% W (5).

Rysunek 61 wskazuje, że otrzymane w wyniku spalania tlenki wolframu (WO_x) charakteryzują się wysoko rozwiniętą, igłową strukturą. W każdym przypadku tworzą mikropręty wystające ze sferycznych agregatów WO_x . Ta struktura krystaliczna jest najczęściej kojarzona z $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [123]. Fioletowo-niebieski kolor, który widać na rysunku 61(1,2) również odpowiada $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [124]. Jednakże analiza przedstawiona w tabeli 14 wskazuje na brak tego tlenku

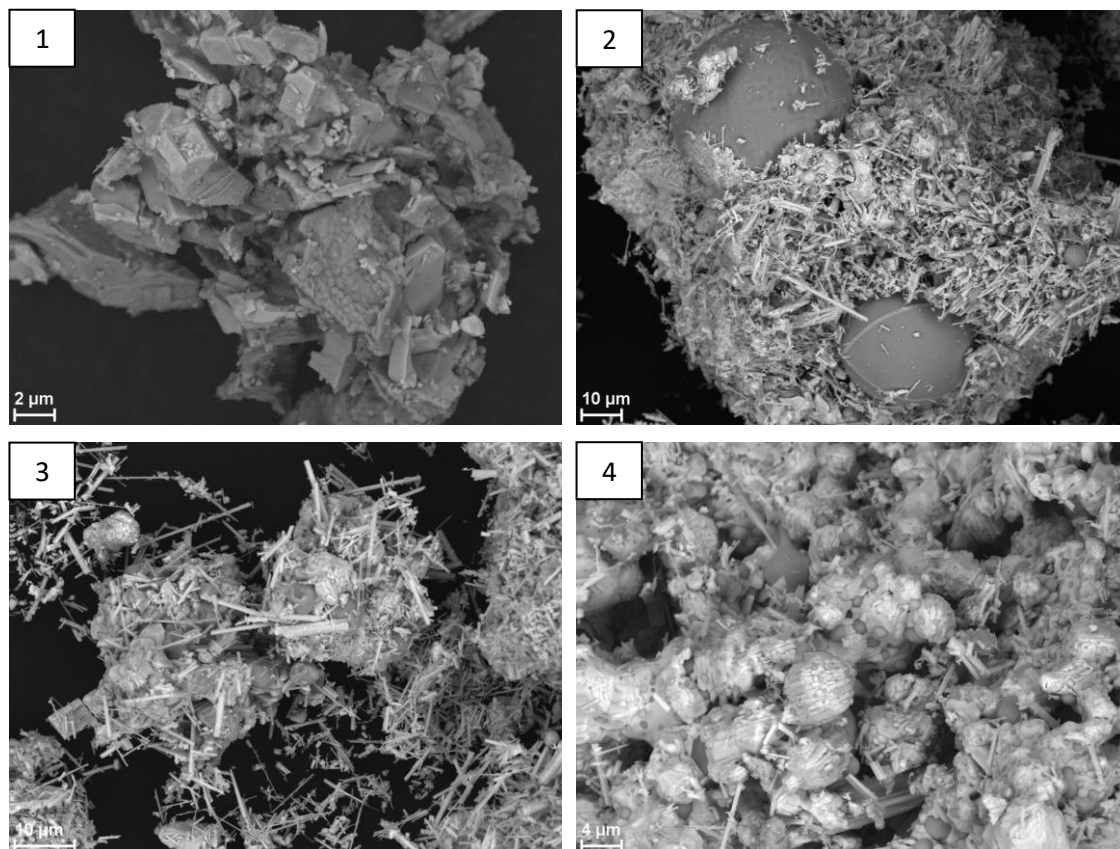
w produktach spalania mieszanin zawierających 40 i 60 % wolframu. Niemniej jednak literatura wskazuje, że tlenek wolframu (VI) może w pewnych warunkach tworzyć kryształy w kształcie nanodrutów.

Rysunek 61(3) przedstawia produkty spalania mieszaniny zawierającej 50% wolframu. Wynika z niego, że wytwarzane tlenki charakteryzują się najgęstszą strukturą włóknistą. Wyniki badań XRD przedstawione w tabeli 14 wskazują na obecność tlenku $W_{18}O_{49}$ w strukturze produktów, który charakteryzuje się najbardziej włóknistą strukturą. Podobny skład jakościowy produktów przedstawiono na rysunku 61(4), jednak ze względu na silnie ujemny bilans tlenowy mieszaniny, ilość wytwarzanych tlenków jest zdecydowanie mniejsza, co przekłada się na gęstość struktury. Warto podkreślić, że wizualnie najgęstszą strukturę produktów spalania mieszaniny W/CuO uzyskano dla mieszaniny zawierającej 50% wolframu tj. dla składu ilościowego zbliżonego do stechiometrii reakcji (53), w której jest około 45,9% W, a w której to produktem reakcji jest $WO_{2,72}$. Założenie, że zerowy bilans tlenowy uzyskiwany jest dla mieszaniny, w której zawartość wolframu oscyluje w granicach $45 \div 50\%$, jest zgodne z wynikami badań kalorymetrycznych, z których wynika, że największa ilość energii (ok. 840 J/g) generowana jest dla mieszaniny zawierającej 45% W.

Rysunek 61(5) przedstawia produkty spalania mieszaniny o najbardziej ujemnym bilansie tlenowym (%W=70%). Ze względu na znaczny niedobór tlenu w układzie obserwuje się niewielką ilość tlenków wolframu. W tym przypadku uzyskuje się również strukturę mikropętów.

Autor nie wyciąga wniosków na temat składu produktów spalania na podstawie barwy próbek, gdyż zależy ona również od intensywności, z jaką próbka została oświetlona podczas wykonywania zdjęć mikroskopowych. Ponadto przykłady chromizmu tlenków WO_x są bardzo dobrze udokumentowane w literaturze [125,126]. Z tego powodu nie można wywnioskować obecności danego tlenku na podstawie samego koloru pokazanego na rysunku 61, ponieważ wysoka temperatura, w której związki te zostały zsyntezowane, oraz możliwa obecność kationów miedzi w zdefektowanej strukturze WO_x mogą powodować znaczne zmiany koloru.

Z uwagi na drobnokrystaliczną oraz rozwiniętą strukturę produktów spalania mieszaniny W/CuO zdecydowano się na wykonanie zdjęć SEM w celu bardziej szczegółowej oceny morfologii produktów spalania. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszanin zawierających $40 \div 70\%$ wolframu przedstawiono na rysunku 62.

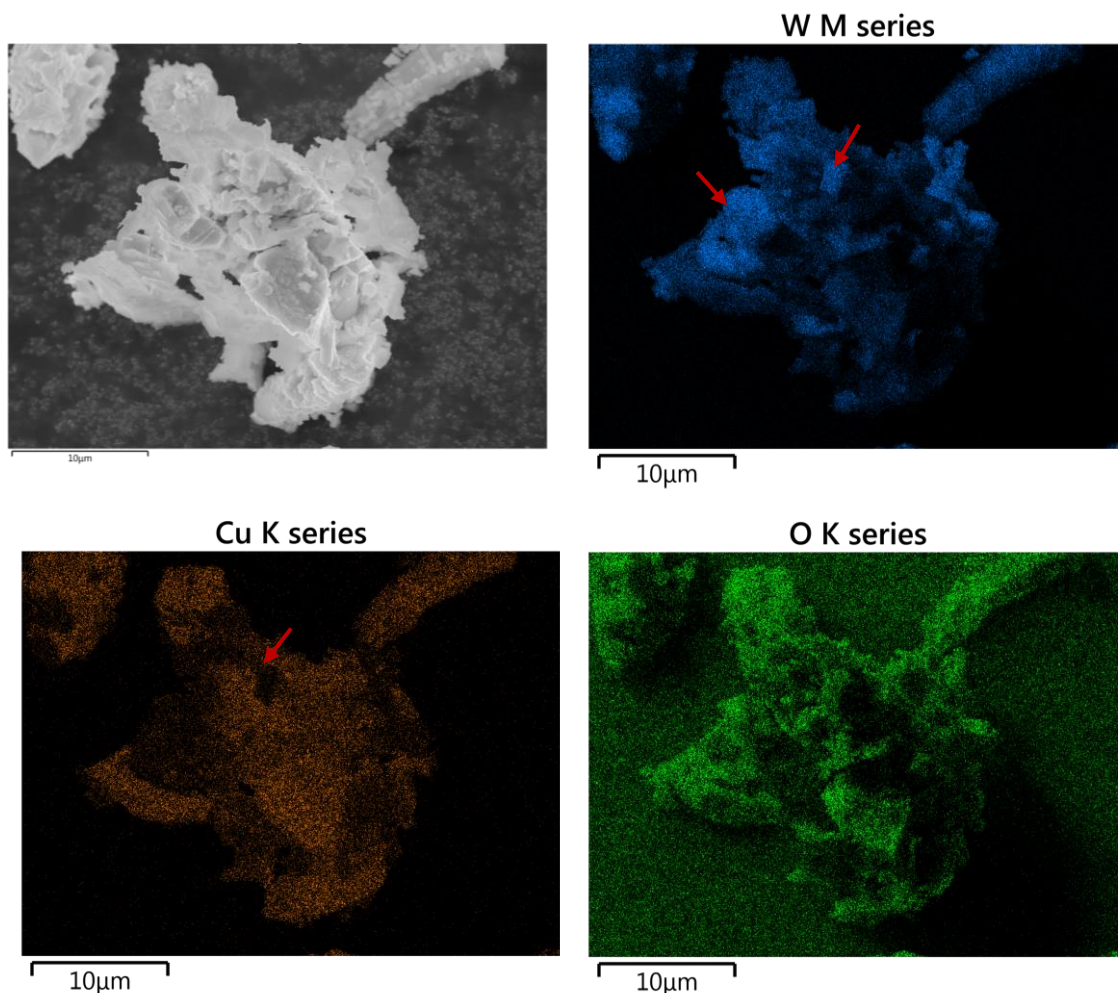


Rysunek 62. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierających: 40% W (1), 50% W (2), 60% W (3), 70% W (4).

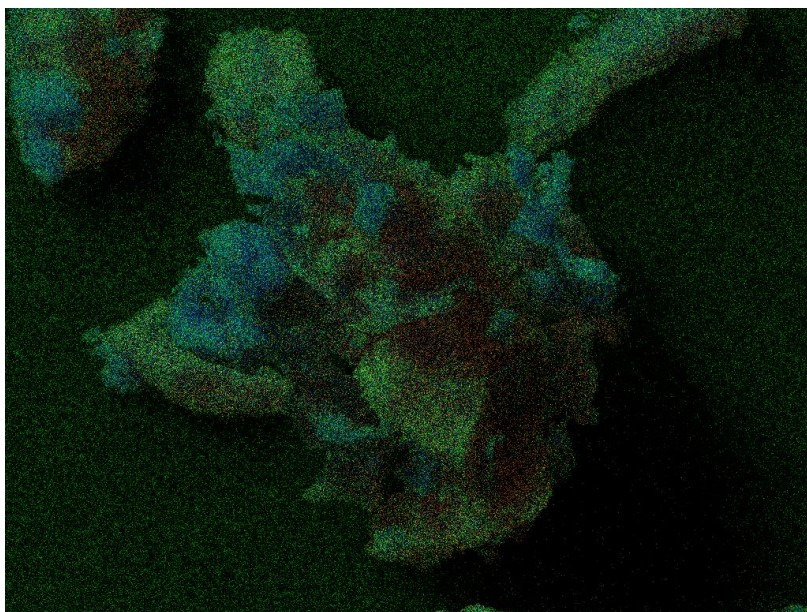
Produkty spalania mieszaniny zawierającej 40% wolframu jako jedyne nie posiadają włóknistej budowy. Widoczne są liczne krystality składające się na pojedynczy polikryształ. W wyniku syntezy spaleniowej nie dochodzi zatem do tworzenia odizolowanych kryształów produktu głównego. Zamiast tego, zapewne z uwagi na silną kontrolę dyfuzyjną procesu, dochodzi do nadbudowania struktury krystalicznej przez kilka produktów spalania jednocześnie. W związku z przeważającą graniastą formą krystalitów, produkty spalania tej mieszaniny charakteryzują się najmniejszą powierzchnią właściwą. Analiza rentgenograficzna produktów spalania wykazała obecność Cu_2WO_4 , W_8O_{21} , $\text{WO}_{2,96}$, WO_3 oraz Cu. Morfologia produktów spalania pozostałych mieszanin jest zdecydowanie inna. Zawierają one tlenki wolframu WO_x w postaci nanoprętów oraz sferyczne cząstki miedzi (z uwagi na ujemny bilans tlenowy mieszaniny). Analiza rysunku 62 wskazuje, że największe ziarna miedzi zaobserwowano dla produktów spalania mieszaniny zawierającej 50% wolframu, co pozwala na postawienie hipotezy, że największa temperatura spalania uzyskana będzie dla mieszanin zawierających wolfram w przedziale $40 \div 50\%$, jako że wzrost temperatury sprzyja topnieniu miedzi i łączeniu się jej w większe agregaty. Proces ten zachodzi już za strefą reakcji. Morfologicznie produkty spalania mieszanin zawierających 50 i 60% W są zbliżone do siebie. Związki powstałe w wyniku spalania mieszaniny zawierającej skrajnie ujemny bilans tlenowy ($\%W = 70\%$) charakteryzują się

niewielką odmienną budową. Niewielkie, sferyczne ziarna miedzi oraz nanowłókna tlenków miedzi są najprawdopodobniej zanurzone w amorficznej osnowie. Obecność struktury amorficznej potwierdzono w badaniach XRD. Wskazuje to na możliwość występowania w produktach spalania tej mieszaniny również WO_3 , pomimo braku zidentyfikowania refleksów pochodzących od tego związku na dyfraktogramie.

Na podstawie rysunku 62(1) niemożliwe jest zidentyfikowanie poszczególnych składników. W tym celu wykonano zdjęcia metodą EDS. Poszczególne mapy pierwiastkowe przedstawiono na rysunku 63. Widoczne są miejscowe zagęszczenia atomów wolframu (dwa takie obszary zaznaczono strzałką). Obszarom tym odpowiada natomiast mniejsze zagęszczenie atomów miedzi, co wskazuje na fakt, że występują w nich tlenki wolframu. Mapa pierwiastkowa miedzi wskazuje, że Cu_2WO_4 nie występuje w postaci pojedynczych krystalitów, lecz stanowi większość objętości próbki. Nakładając jednak mapy pierwiastkowe na siebie (rysunek 64) widoczne są obszary w których dominuje obecność atomów miedzi.



Rysunek 63. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe EDS produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 40% wolframu.

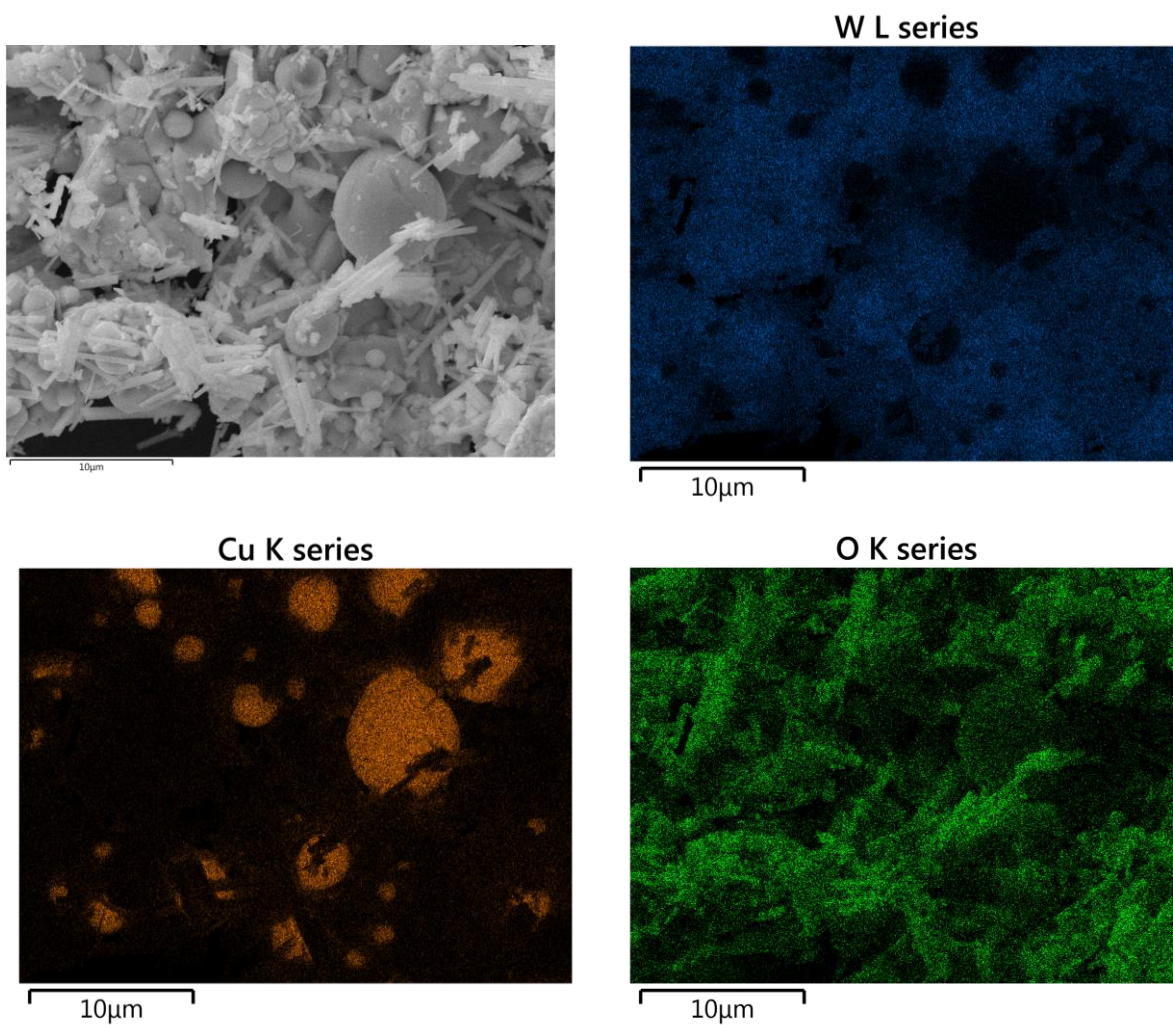


Rysunek 64. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 40%).

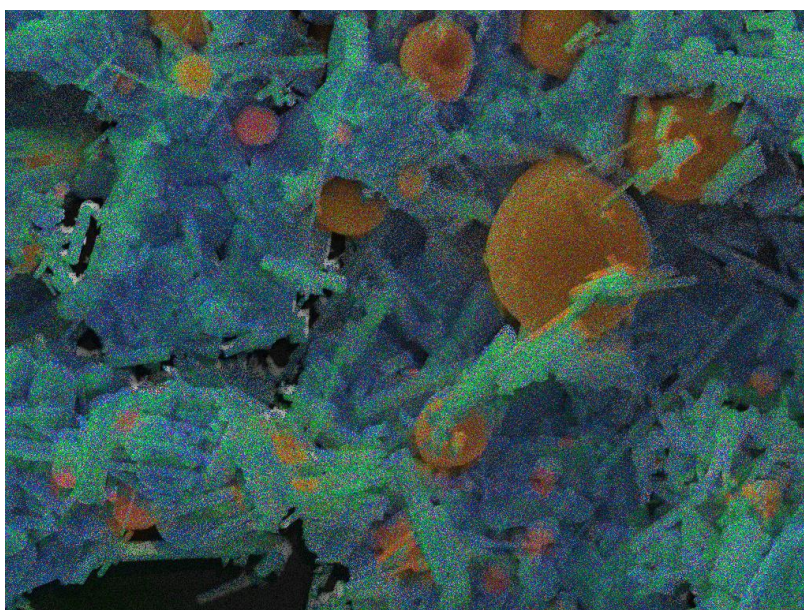
Obszary te mogą stanowić Cu_2WO_4 , w których procentowy udział zarówno wolframu, jak i tlenu jest mniejszy w porównaniu z udziałem tych pierwiastków w W_8O_{21} , $\text{WO}_{2,96}$ oraz WO_3 . Zatem pomimo względnie równomiernego rozproszenia atomów miedzi na zdjęciach EDX produktów spalania, o obecności Cu_2WO_4 można wnioskować na podstawie zmniejszonej ilości sygnałów pochodzących od tlenu oraz wolframu. Literatura wskazuje, że możliwe jest tworzenie amorficznych stopów W-Cu, stąd brak identyfikacji miedzi w badaniach XRD produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 40% wolframu wynika nie tylko ze związania miedzi w postaci wolframianu(IV), ale również z tworzenia się stopów W-Cu [127,128].

Inną strukturę produktów spalania obserwuje się dla mieszanin zawierających ponad 40% W. Pomimo obecności Cu_2WO_4 obserwuje się liczne, sferyczne ziarna miedzi, która jest wykrywalna metodą XRD. Przyczyną tego faktu może być zmniejszony udział Cu_2WO_4 w produktach spalania, co skutkuje zwiększonym udziałem procentowym metalicznej miedzi.

Na rysunku 65 przedstawiono zdjęcia SEM-EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 60% W. Mieszanina ta charakteryzuje się największą liniową prędkością spalania. Poza sferycznymi ziarnami miedzi widoczne są nanowłókna tlenków wolframu. Analiza XRD wykazała obecność nieprzereagowanego wolframu dla próbek zawierających 60 i 70% W. Wynika stąd, że ziarna wolframu powinny być widoczne na mapie pierwiastkowej przedstawionej na rysunku 65 (W). Ziarna te są jednak nierozróżnialne od innych krystalitów zawierających wolfram, najpewniej z uwagi na podobny stopień rozproszenia promieniowania rentgenowskiego przez wolframian(IV) oraz tlenki wolframu.



Rysunek 65. Zdjęcie SEM oraz mapa EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 60% wolframu.



Rysunek 66. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 60%).

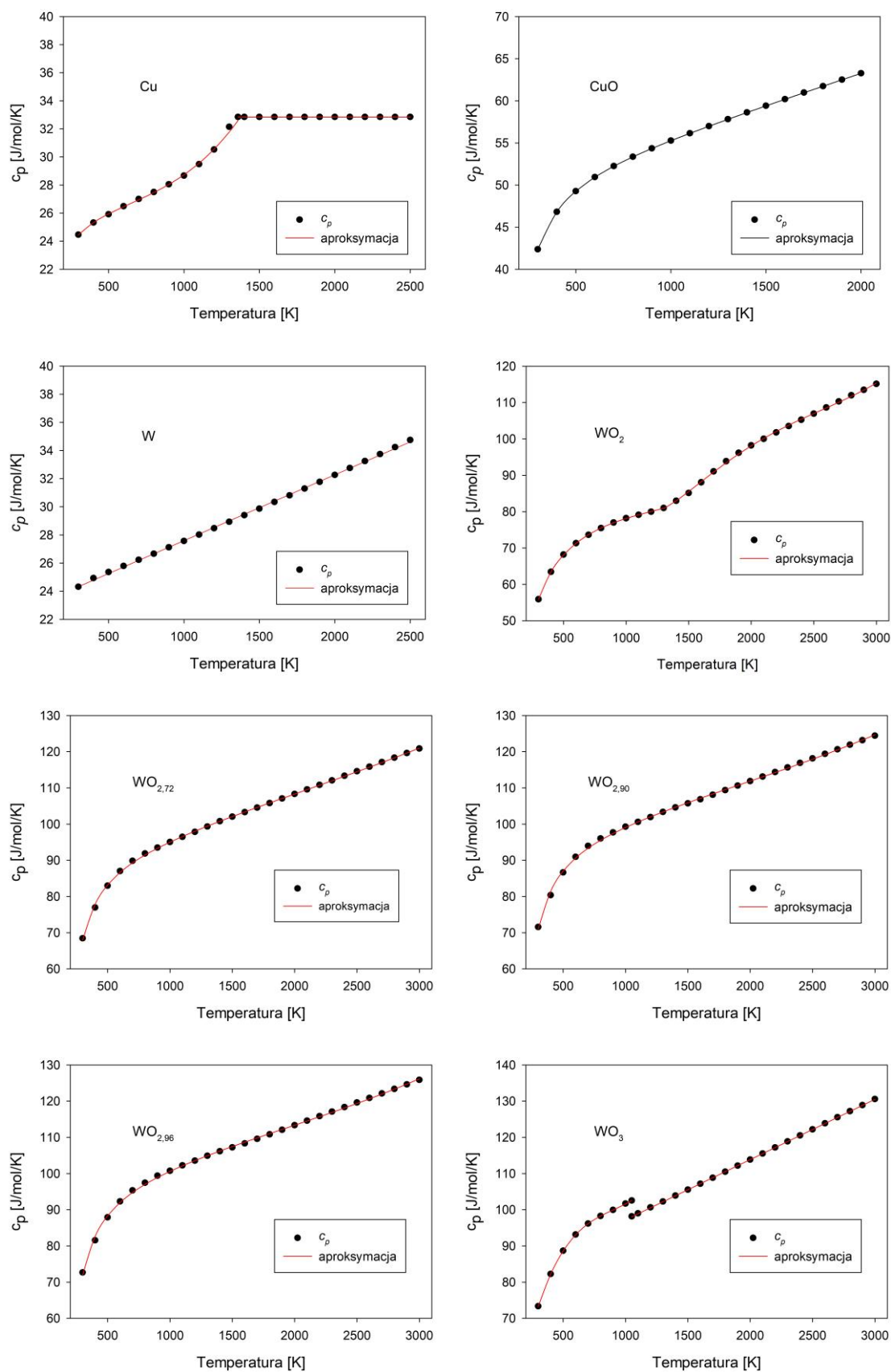
Pomocne w analizie widocznych na zdjęciu SEM krystalitów jest nałożenie map pierwiastkowych przedstawione na rysunku 66, na których widoczne są ziarna miedzi, włókniste tlenki wolframu (obszary z dominującym kolorem zielonym), wolframian(IV) (obszary zielono – pomarańczowe) oraz nieprzereagowany wolfram (obszary niebieskie).

Zdjęcia SEM-EDX produktów spalania mieszanin W/CuO zawierających 50% oraz 70% W przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunki 144 ÷ 147). Najmniejszą ilość włóknistych tlenków wolframu obserwuje się dla mieszaniny zawierającej 70% W, co jest zasadne na gruncie braku wystarczającej ilości utleniacza do całkowitego przereagowania paliwa. Dodatkowo, z uwagi na zmniejszenie udziału paliwa w mieszaninie, dla mieszanin zawierających 60% i 70% W obserwuje się stopniowe zmniejszenie ilości ziaren miedzi.

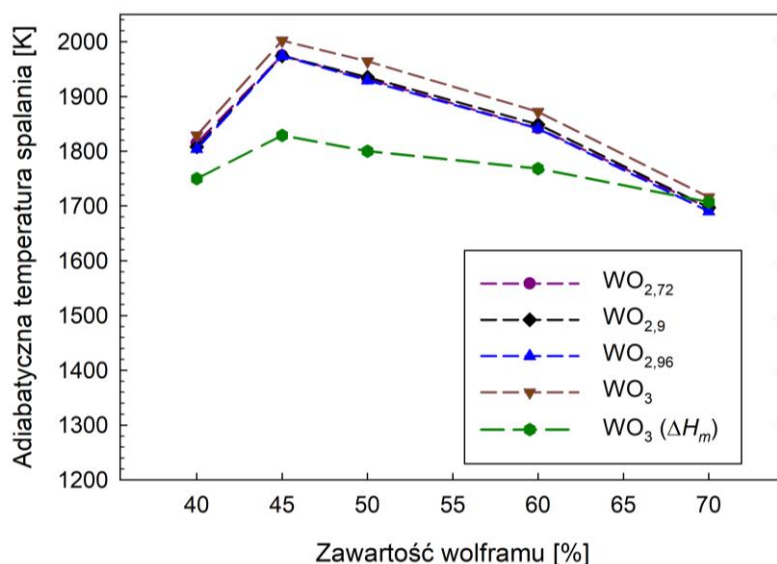
Adiabatyczna temperatura spalania

Zmierzone ciepło spalania oraz posiadane informacje dotyczące składu produktów spalania pozwalają na obliczenie adiabatycznej temperatury spalania. W pierwszej kolejności, zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 4.4.6, przeprowadzono regresję wielomianową opisującą zależność temperaturową ciepła właściwego dla składników mieszanin W/CuO i produktów ich spalania wykorzystując dane z tablic NIST-JANAF [105]. Funkcje te określono dla każdego związku, co do którego założono, że może być obecny w produktach spalania tj. Cu, CuO, WO_{2,72}, WO_{2,9}, WO_{2,96} oraz WO₃. Z uwagi na brak danych literaturowych dotyczących standardowej entalpii tworzenia Cu₂WO₄ oraz zależności jego ciepła właściwego od temperatury nie wyznaczono adiabatycznej temperatury spalania dla założenia występowania w układzie jedynie reakcji (57). Określenie współczynników wielomianu opisującego zależność $C_p(T)$ umożliwiła wyznaczenie energii, która musi zostać dodana do układu, aby podgrzać produkty spalania mieszaniny W/CuO do zadanej temperatury T_a i porównanie jej z ciepłem wyznaczonym doświadczalnie. Na rysunku 67 przedstawiono zależność ciepła właściwego danego produktu spalania od temperatury. Wyznaczenie współczynników liczbowych zależności $C_p(T)$ poszczególnych produktów spalania pozwalają na numeryczne rozwiązanie równania (33). Wyniki obliczeń adiabatycznej temperatury spalania mieszaniny W/CuO przedstawiono na rysunku 68.

Ze względu na rozbieżność między zmierzonym ciepłem a obliczonym ciepłem przy założeniu obecności w produktach tylko WO₂, zrezygnowano z szacowania adiabatycznej temperatury spalania w tym przypadku. Założono, że miedź topi się w temperaturze 1385 K, a jej entalpia topnienia wynosi 13,138 kJ/mol [105]. Ponieważ tabele JANAF dla WO_{2,72}, WO_{2,90} i WO_{2,96} podają wartości pojemności cieplnej tylko dla fazy stałej, porównawczo temperatura spalania została również oszacowana dla stałego WO₃.



Rysunek 67. Zależność ciepła właściwego danego produktu spalania od temperatury dla produktów spalania W/CuO.



Rysunek 68. Adiabatyczna temperatura spalania mieszaniny W/CuO obliczona dla założonego produktu spalania WO_x z wykorzystaniem eksperymentalnie wyznaczonego ciepła spalania.

Jednak z uwagi na topnienie WO_3 w temperaturze 1745 K, obliczono również adiabatyczną temperaturę spalania przy założeniu, że część WO_3 ulega topnieniu. Entalpia topnienia WO_3 wynosi 73,429 kJ/mol [105]. Przy założeniu całkowitego topnienia WO_3 adiabatyczna temperatura spalania jest niższa od temperatury topnienia WO_3 . Tak więc na rysunku 68 przedstawiono wyniki obliczeń przeprowadzonych przy założeniu, że 50% WO_3 topi się w strefie spalania (oznaczone jako $WO_3 (\Delta H_m)$).

Z analizy przedstawionej na rysunku 68 wynika, że spośród czterech badanych mieszanin najwyższą temperaturę spalania ma mieszanina zawierająca 45% wolframu. Temperatura ta wynosi 2000 K przy założeniu obecności stałego WO_3 w produktach spalania. Temperatury mieszanin z produktami spalania $WO_{2,72}$, $WO_{2,90}$ lub $WO_{2,96}$ są zbliżone do siebie. Uwzględnienie topnienia WO_3 zdecydowanie obniża obliczone temperatury spalania. W rzeczywistym procesie temperatury spalania powinny mieścić się w szacowanym zakresie.

Wrażliwość W/CuO na tarcie i uderzenie

Mieszaniny W/CuO nie wykazały wrażliwości na tarcie i uderzenie w badanym zakresie, tj. $GGN > 360$ N oraz $GGN > 50$ J.

Podsumowanie

Następujące wnioski wynikają z przeprowadzonych badań dla mieszanin W/CuO:

- Badania mieszaniny W/CuO prowadzono dla zawartości wolframu w przedziale 40 ÷ 70%. Mieszaniny zawierające poniżej 40% W są trudne do zainicjowania.
- Gęstość mieszaniny W/CuO rośnie liniowo z ciśnieniem elaboracji w całym badanym przedziale zawartości wolframu. W zależności od zawartości wolframu dla ciśnienia zaprasowania w przedziale 200 ÷ 500 MPa otrzymano gęstość od 80% do 90% TMD.

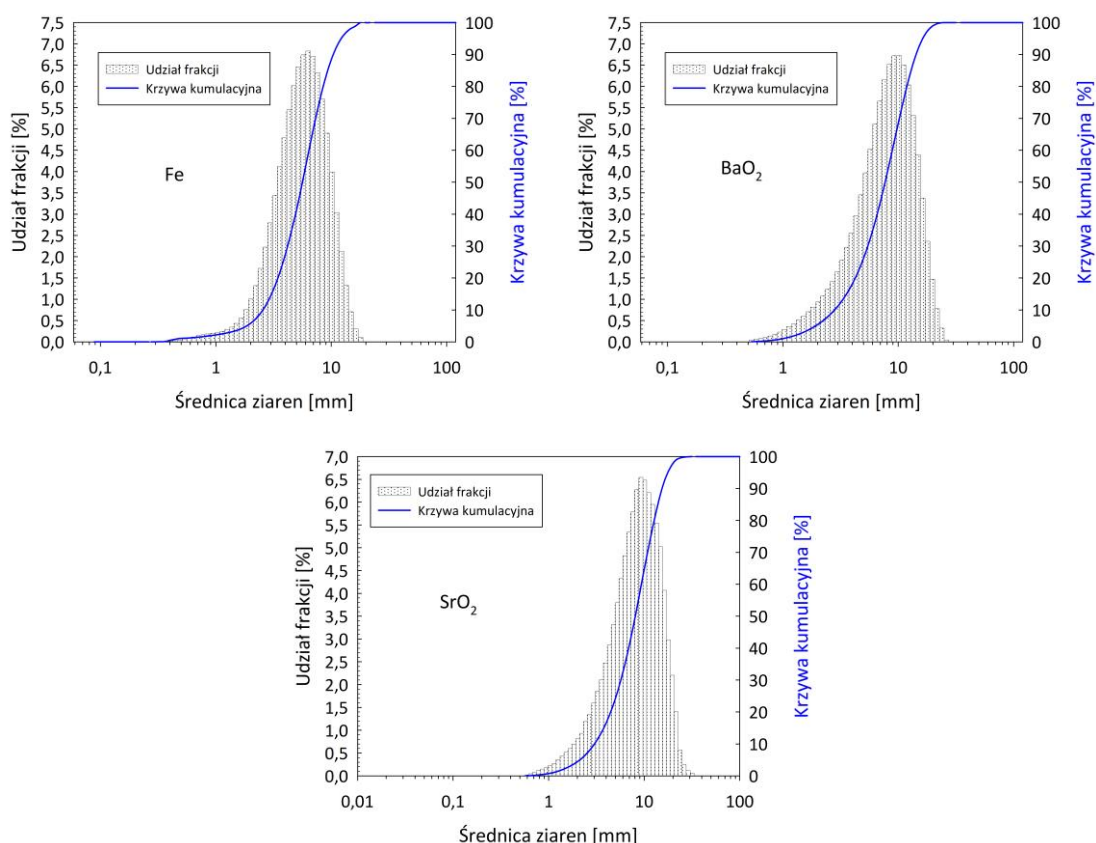
- Im większy udział wolframu w mieszaninie tym gorsza prasowalność mieszaniny.
- Liniową prędkość spalania określono dla mieszanin zaprasowanych pod ciśnieniem 200 ÷ 500 MPa, zawierających ziarna wolframu o średnicy $D[4,3] = 10,5 \mu\text{m}$ oraz trzech frakcji tlenku miedzi(II):
 - $d_{\text{CuO}} < 20 \mu\text{m}$ ($7,9 \text{ mm/s} < v < 13,1 \text{ mm/s}$)
 - $d_{\text{CuO}} < 40 \mu\text{m}$ ($5,6 \text{ mm/s} < v < 8,2 \text{ mm/s}$)
 - $d_{\text{CuO}} < 100 \mu\text{m}$ ($4,1 \text{ mm/s} < v < 6,0 \text{ mm/s}$)
- Zakres prędkości spalania umożliwia wykorzystanie mieszaniny W/CuO w zapalnikach serii 200 ms oraz 250 ms.
- Wzrost ciśnienia elaboracji obniża prędkość spalania W/CuO, co według przytoczonej literatury jest nietypowe dla mieszanin bezgazowych. Największy wpływ ciśnienia elaboracji na liniową prędkość spalania obserwuje się dla mieszanin o ujemnym bilansie tlenowym.
- Spalanie zaczyna się w temperaturze ok. 606°C (analiza termiczna wskazuje na egzotermiczny efekt poniżej temperatury rozkładu CuO lub topnienia któregoś ze składników).
- Reakcja pomiędzy wolframem a tlenkiem miedzi(II) jest reakcją w stanie stałym.
- Wzrost gęstości nie zawsze zwiększa liczbę punktów kontaktu, a może powodować aglomerację W i zmniejszenie porowatości, co wpływa na zmianę mechanizmu przenoszenia ciepła.
- Największe ciepło spalania ($\sim 840 \text{ J/g}$) uzyskuje się dla mieszaniny zawierającej 45% W, a więc dla mieszaniny o niemal zerowym bilansie tlenowym.
- Porównanie ciepła spalania wyznaczonego eksperymentalnie oraz teoretycznie wskazuje na tworzenie tlenków wolframu $\text{WO}_{2,72}$, $\text{WO}_{2,9}$, $\text{WO}_{2,96}$ oraz WO_3 .
- Częstki miedzi obecne są we wszystkich próbkach produktów spalania mieszaniny.
- Badania produktów spalania metodą rentgenografii strukturalnej wykazały obecność tlenków wolframu ($\text{WO}_{2,96}$, WO_3 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) oraz Cu_2WO_4 .
- W produktach spalania występują fazy amorficzne (szczególnie WO_3 i WO_3 domieszkowanego Cu).
- Zdjęcia SEM wykazały obecność nanoprętów WO_x oraz sferycznych cząstek Cu.
- Maksymalną adiabatyczną temperaturą spalania charakteryzuje się mieszanina zawierająca 45% W ($T_a = 2000 \text{ K}$). Dla tej temperatury żaden z produktów spalania nie występuje w stanie gazowym, stąd mieszaninę W/CuO należy uznać za bezgazową również w ujęciu użytkowym.

5.3. Fe/BaO₂, Fe/SrO₂

Dane literaturowe wskazują na możliwość zastosowania w zapalnikach zwłoczących bezgazowych mieszanin wykorzystujących nadtlarki berylowców jako utleniacze. W celu zweryfikowania możliwości wykorzystania związków takich jak BaO₂ oraz SrO₂ przeprowadzono testy tych mieszanin w skali półtechnicznej. Część prezentowanych poniżej wyników badań została opublikowana przez autora w artykule [129].

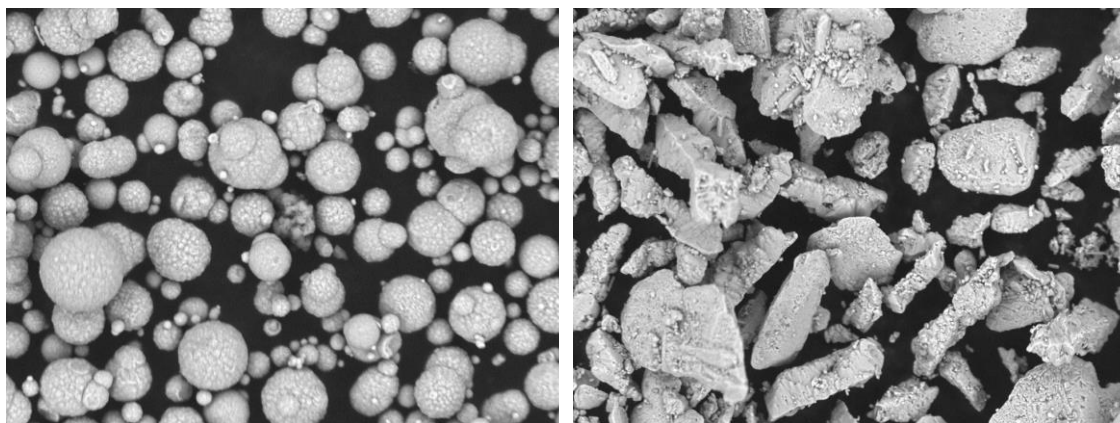
Charakterystyka morfologiczna komponentów

Charakterystykę ziarnową żelaza oraz nadtlarku baru przedstawiono na rysunku 69.



Rysunek 69. Charakterystyka ziarnowa żelaza, nadtlarku baru oraz nadtlarku strontu.

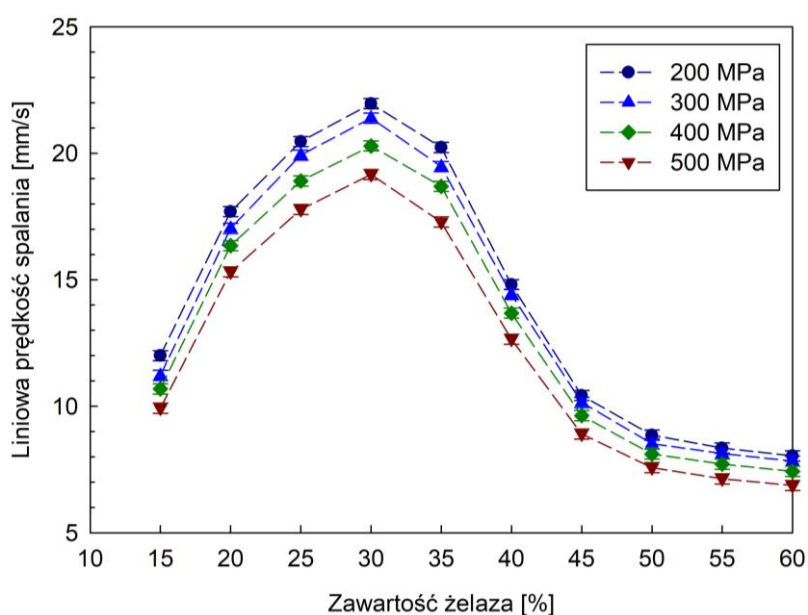
Zarówno ziarna żelaza, jak i nadtlarku baru charakteryzują się kilkumikronową średnicą $D[4,3]$ – odpowiednio 8,3 μm dla żelaza oraz 9,5 μm dla nadtlarku baru. Poniżej, na rysunku 70 przedstawiono zdjęcia SEM wykorzystanych komponentów (Fe oraz BaO₂). Wykorzystane do produkcji mieszanin opóźniających żelazo karbonyłkowe charakteryzuje się sferyczną budową. Na zdjęciu SEM widoczne są również submikronowe, sferyczne ziarna żelaza. Nadtlarek baru przyjmuje postać mniej regularnych graniastopów. Powierzchnia ziaren BaO₂ nie jest gładka, a raczej lekko porowata i nieznacznie rozwinięta przez obecność drobnych kryształitów.



Rysunek 70. Zdjęcia SEM: żelaza karbonylowego (z lewej) oraz nadtlenu baru (z prawej).

Liniowa prędkość spalania

W celu zweryfikowania możliwości wykorzystania mieszanin Fe/BaO_2 oraz Fe/SrO_2 w zapalnikach zwłoczných, przeprowadzono badania czasu zadziałania zapalników, co pozwoliło na obliczenie liniowej prędkości spalania tych mieszanin w funkcji ciśnienia elaboracji, zawartości lepiszcza oraz zawartości paliwa. Wyniki liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/BaO_2 przedstawiono na rysunku 71.



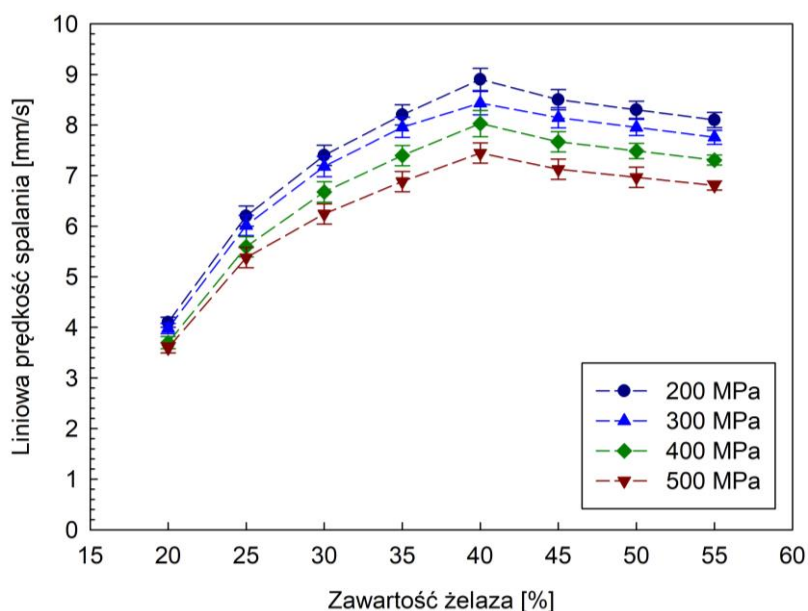
Rysunek 71. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/BaO_2 od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji.

Mieszanina Fe/BaO_2 spala się stabilnie w zakresie zawartości żelaza $15 \div 60\%$. Zapalniki zawierające poniżej 15% oraz powyżej 60% żelaza charakteryzowały się niestabilnym czasem zadziałania lub w skrajnych przypadkach brakiem zdolności zainicjowania spalania lub wygaszeniem frontu spalania. Prędkość spalania badanej mieszaniny zawiera się w zakresie $6,9 \div 22,0$ mm/s. Największą prędkość spalania notuje się dla mieszaniny zawierającej 30% żelaza, natomiast najmniejszą dla mieszaniny zawierającej 60% żelaza. W zakresie zawartości żelaza $50 \div 60\%$ obserwuje się proporcjonalnie niewielkie zmiany w liniowej prędkości spalania.

Mieszanina charakteryzuje się zadowalającym odchyleniem standardowym prędkości spalania, które osiąga maksimum ($\sigma = 0,21$ mm/s) dla zawartości żelaza 30%. Istotną zależnością widoczną na rysunku 71 jest spadek liniowej prędkości spalania przy zwiększeniu ciśnienia elaboracji mieszaniny. Najbardziej wrażliwe na ciśnienie elaboracji są mieszaniny o największej liniowej prędkości spalania (20 ÷ 35% Fe). Wpływ ciśnienia elaboracji na prędkość spalania nie jest liniowy, jako że wpływ ten jest tym bardziej zauważalny im większe ciśnienie elaboracji. Może to wskazywać na obecność reakcji z udziałem gazowego pośrednika w procesie utleniania lub, podobnie jak w przypadku mieszaniny W/CuO, może wskazywać na obecność w trakcie elaboracji zjawisk, które pomimo zwiększania gęstości mieszaniny mogą zmniejszać poziom kontaktu pomiędzy składnikami za sprawą tworzenia niskoreaktywnych aglomeratów poszczególnych komponentów. Na podstawie jedynie zależności $v(P_{el})$ nie można wnioskować o mechanizmie reakcji, w związku z czym, ze względu na brak danych literaturowych w tym zakresie, konieczne jest przeprowadzenie analizy termicznej w celu jego weryfikacji.

Zakres liniowej prędkości spalania wskazuje na możliwość zastosowania mieszaniny w produkcji wielu rodzajów zapalników zwłoczących (serii 200 ms, 250 ms oraz 500 ms).

Zdecydowano się na określenie wpływu zmiany utleniacza na liniową prędkość spalania w mieszaninach z żelazem. Wykorzystano w tym celu nadtlenek strontu, charakteryzujący się podobnymi parametrami fizykochemicznymi, lecz posiadający niższą temperaturę rozkładu [97]. Wyniki badań liniowej prędkości spalania mieszanin Fe/SrO₂ przedstawiono na rysunku 72.



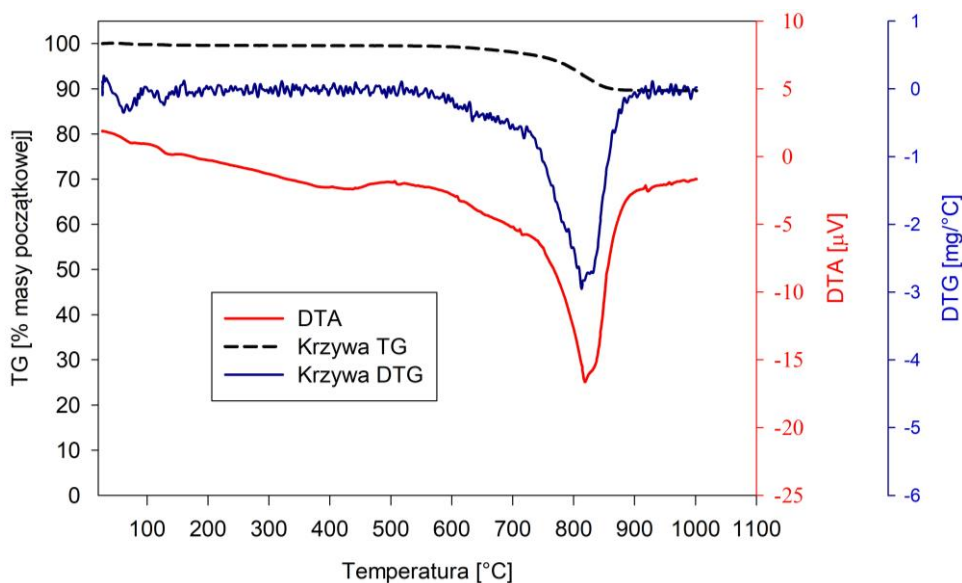
Rysunek 72. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/SrO₂ od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji.

Pomimo niższej temperatury rozkładu SrO₂ w porównaniu z BaO₂, zaobserwowano spadek liniowej prędkości spalania. Jest to solidna podstawa do postawienia hipotezy, że proces

spalania w układzie Fe/BaO₂ zachodził poprzez reakcje w stanie stałym, ponieważ w przypadku dominacji reakcji ciało stałe – gaz lub ciecz – gaz, wykorzystanie utleniacza o niższej temperaturze termicznego rozkładu powinno na ogół zwiększyć prędkość spalania. W celu zweryfikowania hipotezy przeprowadzono analizę termiczną BaO₂ oraz mieszanin Fe/BaO₂.

Analiza termiczna

Umiejscowienie efektów na termogramach jest uzależnione w znacznym stopniu od szybkości ogrzewania próbki. Z uwagi na potrzebę odniesienia położenia efektu związanego z termicznym rozkładem utleniacza z położeniem efektu pochodzącego z zapłonu badanej próbki, zdecydowano się na wykonanie analizy termicznej nadtlenku baru. Nie uznano bowiem za zasadne wnioskowanie na temat mechanizmu reakcji na podstawie doniesień literaturowych [97] w których parametry badania odbiegają od parametrów wykonywanej analizy termicznej mieszaniny Fe/BaO₂. Analizę termiczną przeprowadzono przy użyciu derywatografu MOM Q-1500D. Masy próbek wynosiły około 1000 mg. Pomiar prowadzono w zakresie temperatury od 25 do 1000°C z szybkością ogrzewania 10°C/min. Próbką odniesienia był tlenek glinu. Wszystkie analizy przeprowadzono w atmosferze gazu inertnego (argonu). Termogram nadtlenku baru przedstawiono na rysunku 73.

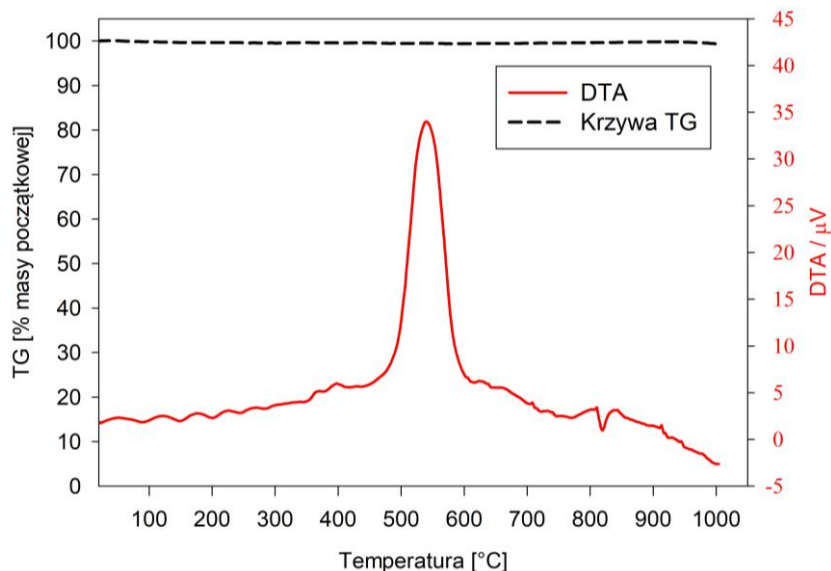


Rysunek 73. Termogram nadtlenku baru.

W celu dokładnej identyfikacji początku rozkładu nadtlenku baru, na powyższym termogramie zaznaczono krzywą DTG, czyli wykres pierwszej pochodnej zmiany masy próbki względem temperatury. Z termogramu wynika, że rozkład nadtlenku baru w tych warunkach rozpoczyna się w temperaturze około 730°C (onset wyznaczony metodą stycznych na podstawie krzywej DTG), osiągając maksimum w temperaturze 817°C (maksimum efektu egzotermicznego) lub 813°C (minimum na krzywej DTG). Nie obserwuje się żadnych przemian polimorficznych lub

fazowych nadtlenku baru w badanym zakresie temperatur, w związku z tym utleniacz w układzie ma potencjał do reakcji z żelazem w stanie stałym do temperatury 730°C.

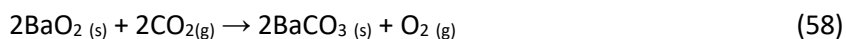
Znając przebieg krzywej DTA nadtlenku baru, przeprowadzenie analizy termicznej mieszaniny Fe/BaO₂ pozwoliło na określenie charakteru reakcji na froncie spalania. Analizę termiczną mieszaniny zawierającej 50% żelaza przedstawiono na rysunku 74.



Rysunek 74. Termogram mieszaniny Fe/BaO₂ zawierającej 50% żelaza.

Początek efektu egzotermicznego widoczny jest w temperaturze około 470°C, a jego maksimum przypada na 540°C. Temperatura ta jest o około 250°C niższa od temperatury początku rozkładu utleniacza, co jednoznacznie wskazuje, że spalanie mieszaniny Fe/BaO₂ jest procesem w układzie ciał skondensowanych. Tym bardziej, że żelazo ulega topnieniu dopiero w temperaturze 1538°C.

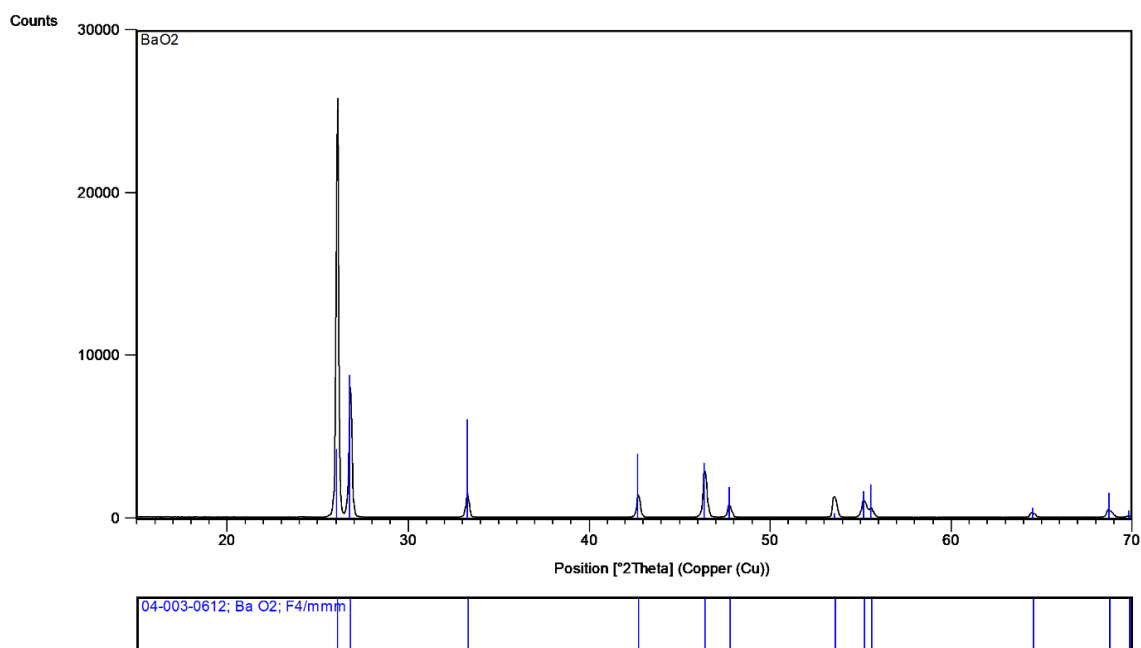
Na termogramie widoczny jest również endotermiczny efekt rozpoczynający się w temperaturze około 810°C. Temperatura ta jest zbliżona do omawianej wyżej temperatury rozkładu nadtlenku baru. Jest natomiast mało prawdopodobne, że w tej temperaturze w układzie pozostaje śladowa ilość nieprzereagowanego BaO₂. Dodatkowo obecność BaO₂ wyklucza się z uwagi na brak widocznego spadku masy na krzywej TG. W badanym zakresie temperatur wyklucza się obecność efektów związanych z przemianami fazowymi produktu rozkładu nadtlenku baru jakim jest tlenek baru [130,131]. W układzie brak zatem substancji (zarówno wśród komponentów mieszaniny jak i potencjalnych produktów spalania), które mogłyby być odpowiedzialne za omawiany efekt endotermiczny. Należy jednak wziąć pod uwagę wysoką reaktywność nadtlenku baru oraz możliwość jego wcześniejszej reakcji z dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu zgodnie z reakcją:



W literaturze wskazuje się, że temperatura rozkładu węglanu baru następuje w temperaturze około 1000°C, może on jednak podlegać przemianie polimorficznej ($\gamma \rightarrow \beta$), która następuje w temperaturze około 804°C [132]. Zjawisko przemiany polimorficznej jest zgodne z pojawieniem się efektu endotermicznego bez zauważalnej zmiany masy. Należy zatem założyć, że za efekt ten odpowiada obecność zanieczyszczeń w układzie w postaci węglanu baru. Celem potwierdzenia czy w wykorzystywanym utleniaczu są obecne inne zanieczyszczenia, przeprowadzono badania metodą rentgenografii strukturalnej.

Rentgenografia produktów spalania

Na rysunku 75 przedstawiono dyfraktogram wykorzystanego nadtlenu baru.



Rysunek 75. Dyfraktogram nadtlenu baru.

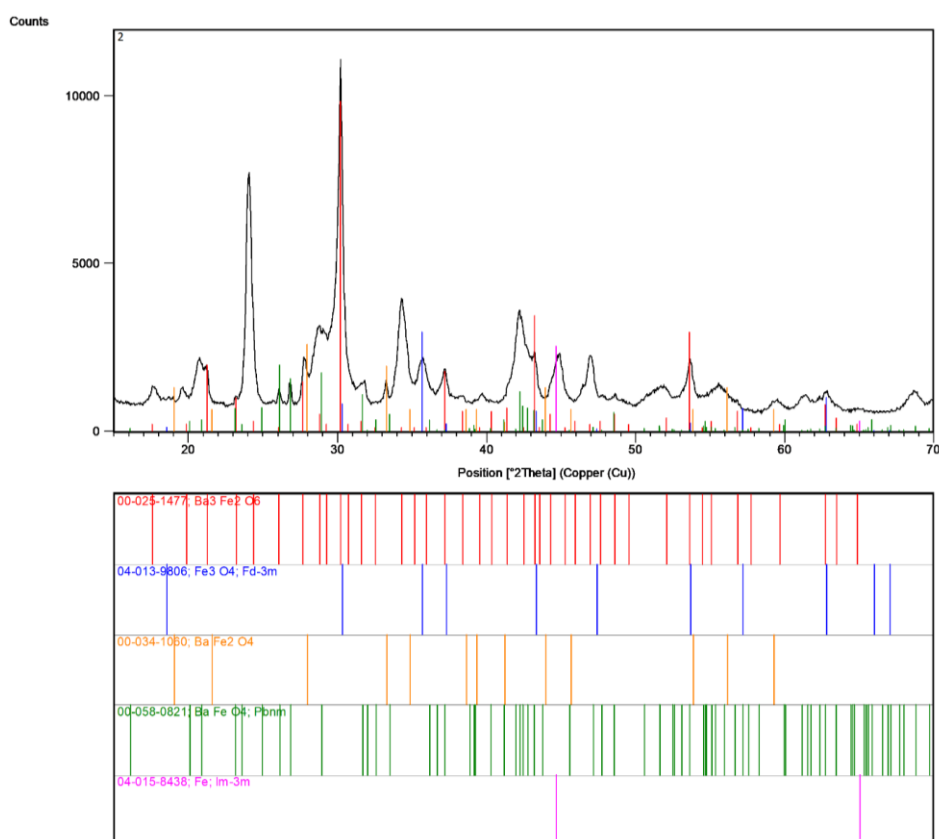
Nie zidentyfikowano w badaniach żadnych refleksów pochodzących od zanieczyszczeń nadtlenu baru tj. węglanu baru lub wodorotlenku baru. Jest jednak możliwe, że związki te występują poniżej granicy oznaczalności metody XRD. W każdym razie wpływ tych związków na proces spalania jest pomijalny.

W tabeli 15 przedstawiono skład stałych produktów spalania mieszanin Fe/BaO₂ zawierających 20, 40 oraz 50% żelaza. W produktach spalania każdorazowo obecny jest tlenek żelaza(II,III) i nieprzereagowane żelazo (również dla mieszaniny zawierającej 20% żelaza). Wynika stąd, że do badań XRD wykorzystane zostały mieszaniny o ujemnym bilansie tlenowym. Dodatkowo obecne są spinele żelaza i baru takie jak BaFeO₃, BaFeO₄, BaFe₂O₄, Ba₂Fe₂O₅ oraz Ba₃Fe₂O₆. Spośród wymienionych spineli dwa z nich nie zostały zidentyfikowane w literaturze w produktach spalania mieszanin Fe/BaO₂: BaFeO₃ oraz Ba₃Fe₂O₆.

Tabela 15. Skład jakościowy stałych produktów spalania mieszanin Fe/BaO₂.

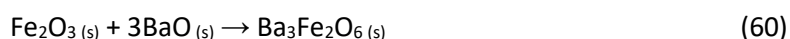
Zawartość żelaza [%]	Produkty spalania							
	Ba ₃ Fe ₂ O ₆	Fe ₃ O ₄	BaFe ₂ O ₄	BaFeO ₄	Fe	BaFeO ₃	BaCO ₃	Ba ₂ Fe ₂ O ₅
20	+	+	+	+	+			
40	+	+	+	+	+	+	+	
50		+	+	+	+	+	+	+

Na rysunku 76 przedstawiono dyfraktogram mieszaniny Fe/BaO₂, zawierającej 20% żelaza. Pozostałe dyfraktogramy zamieszczono w materiałach uzupełniających.



Rysunek 76. Dyfraktogram stałych produktów spalania mieszaniny Fe/BaO₂ zawierającej 20% żelaza.

Proponuje się zatem następujące reakcje mogące zachodzić w układzie, prowadzące do zidentyfikowanych nowych spineli:



Obie te reakcje zachodzą na granicy ciał stałych, lecz nie pomiędzy wyjściowymi komponentami mieszaniny Fe/BaO₂ a pomiędzy produktami reakcji wstępnych. Należy zatem założyć, że im większe będą ziarna żelaza oraz nadtlenku baru, tym bardziej będą dominować reakcje (52) oraz (53) ze względu na kontrolę dyfuzyjną procesu spalania.

Wrażliwość na tarcie i uderzenie

Mieszaniny Fe/BaO₂ oraz Fe/SrO₂ nie wykazały wrażliwości na tarcie i uderzenie w badanym zakresie, tj. GGN > 360N oraz GGN > 50 J.

Podsumowanie

- Mieszanina Fe/BaO₂ spala się stabilnie w zakresie 15 ÷ 60% zawartości żelaza, natomiast poniżej 15% i powyżej 60% Fe obserwuje się niestabilny czas działania zapalników, brak zdolności zapłonu lub wygaszenie frontu spalania.
- Liniowa prędkość spalania mieści się w zakresie 6,9 ÷ 22,0 mm/s, osiągając maksimum przy zawartości 30% Fe i minimum przy 60% Fe, przy czym w zakresie 50 ÷ 60% Fe zmiany prędkości spalania są stosunkowo niewielkie.
- Wzrost ciśnienia elaboracji powoduje spadek liniowej prędkości spalania, szczególnie dla mieszanin o dużej szybkości reakcji (20 ÷ 35% Fe), a charakter tej zależności jest nieliniowy i silniejszy przy wyższych ciśnieniach elaboracji.
- Zakres prędkości spalania mieszaniny Fe/BaO₂ umożliwia jej zastosowanie w zapalnikach zwłoczných serii 200 ms, 250 ms oraz 500 ms.
- Zastąpienie BaO₂ przez SrO₂ skutkuje obniżeniem prędkości spalania, mimo niższej temperatury rozkładu SrO₂, co stanowi podstawę do stwierdzenia, że dominującym mechanizmem reakcji w układzie Fe/BaO₂ są procesy w stanie stałym.
- Analiza termiczna BaO₂ wykazała początek rozkładu w 730°C i maksimum efektu w 813 ÷ 817°C, natomiast mieszanina Fe/BaO₂ (50% Fe) wykazuje egzotermiczny efekt reakcji już przy 470°C, co jednoznacznie potwierdza mechanizm spalania w układzie ciał skondensowanych.
- Obserwowany efekt endotermiczny przy 810°C nie wynika z obecności nieprzereagowanego BaO₂, lecz najprawdopodobniej z obecności śladowych ilości węglanu baru, który w tej temperaturze przechodzi przemianę polimorficzną.
- W produktach spalania każdej z badanych mieszanin Fe/BaO₂ stwierdzono obecność tlenku żelaza(II,III) i resztkowego żelaza, a także spineli żelaza i baru (BaFeO₃, BaFeO₄, BaFe₂O₄, Ba₂Fe₂O₅, Ba₃Fe₂O₆), spośród których dwa (BaFeO₃ oraz Ba₃Fe₂O₆) nie były wcześniej opisywane w literaturze dotyczącej mieszaniny Fe/BaO₂.
- Obecność spineli wskazuje, że w procesie spalania zachodzą reakcje pomiędzy produktami reakcji wstępnych, a nie wyjściowymi komponentami mieszaniny, a ich udział jest tym większy, im większe są ziarna Fe i BaO₂, co sugeruje kontrolę dyfuzyjną całego procesu.

5.4. Si/Pb₃O₄, Si/Bi₂O₃, Si/Sb₂O₃

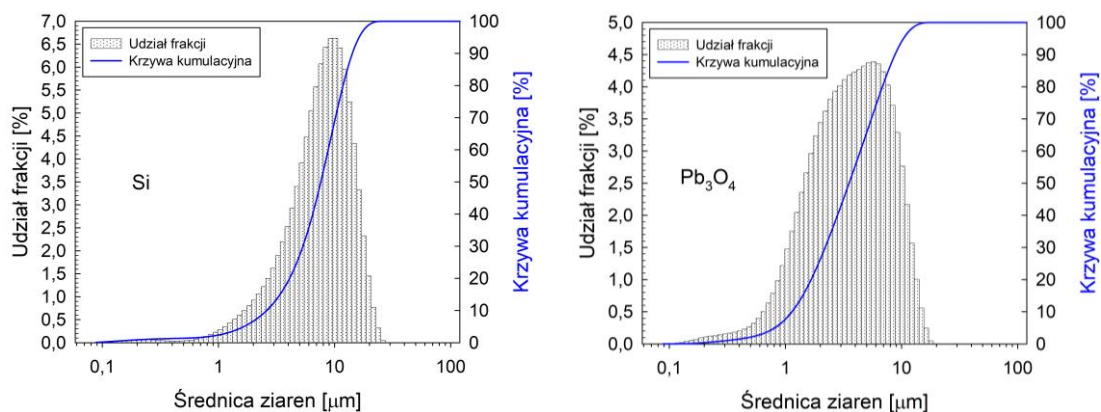
Właściwości fizykochemiczne oraz niska cena krzemu czynią go powszechnie wykorzystywanym komponentem mieszanin opóźniających. Utlenianie krzemu do tlenku krzemu charakteryzuje się względnie niską energią swobodną (w porównaniu do większości metali), w związku z czym termodynamicznie możliwe są spontaniczne reakcje pomiędzy krzemem i większością tlenków metali. Do badań wytypowano mieszaniny krzemu z takimi tlenkami metali, które charakteryzują się niską higroskopijnością, stabilnością fizykochemiczną oraz których użycie w układach opóźniających jest ekonomicznie uzasadnione – Bi₂O₃ oraz Sb₂O₃. Pomimo istniejących doniesień literaturowych dotyczących tych układów z perspektywy tak wdrożeniowej, jak i naukowej, istotne jest rozszerzenie literatury o następujące elementy:

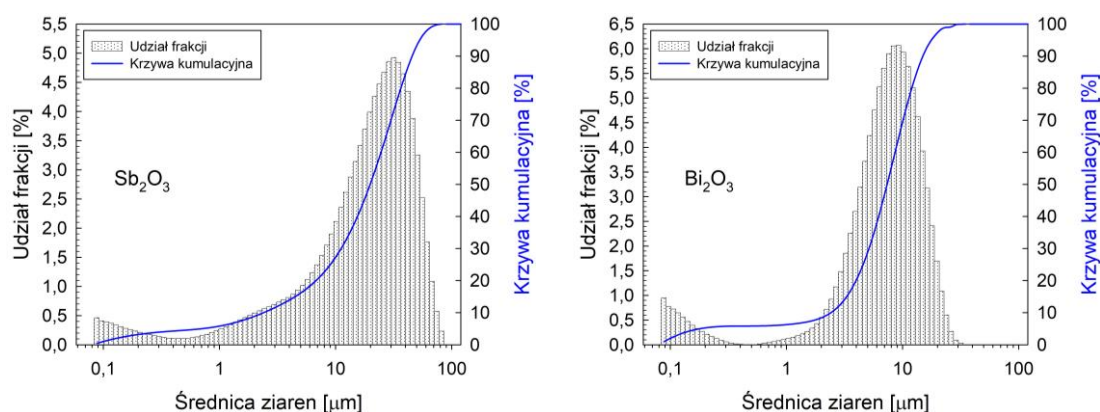
- zależność szybkości spalania od gęstości mieszanin,
- analizę termiczną mieszaniny Si/Bi₂O₃,
- ciepło spalania mieszanin w funkcji zawartości paliwa,
- analizę składu jakościowego produktów spalania.

Ze względu na powszechne wykorzystanie w przemyśle mieszaniny Si/Pb₃O₄ oraz potrzebę jej zastąpienia, zdecydowano się przeprowadzenie badań również dla tej mieszaniny w celach porównawczych. Część wyników badań dotyczących mieszanin zawierających krzem została opublikowana w pracy [133].

Charakterystyka morfologiczna komponentów

Na rysunku 77 przedstawiono charakterystykę ziarnową poszczególnych komponentów mieszanin Si/Pb₃O₄, Si/Bi₂O₃ oraz Si/Sb₂O₃. Z uwagi na dostępność tlenku antymonu(III) o szerokiej charakterystyce ziarnowej zdecydowano się na wykorzystanie go w testach mieszanin opóźniających z dalszym przeprowadzeniem badań wpływu charakterystyki ziarnowej tego komponentu na prędkość spalania. Wykorzystano w tym celu frakcje Sb₂O₃ zawierające ziarna próbki przedstawionej na rysunku 77 (kontynuacja na następnej stronie) o wielkości cząstek w zakresie 20 ÷ 40 µm oraz poniżej 20 µm.





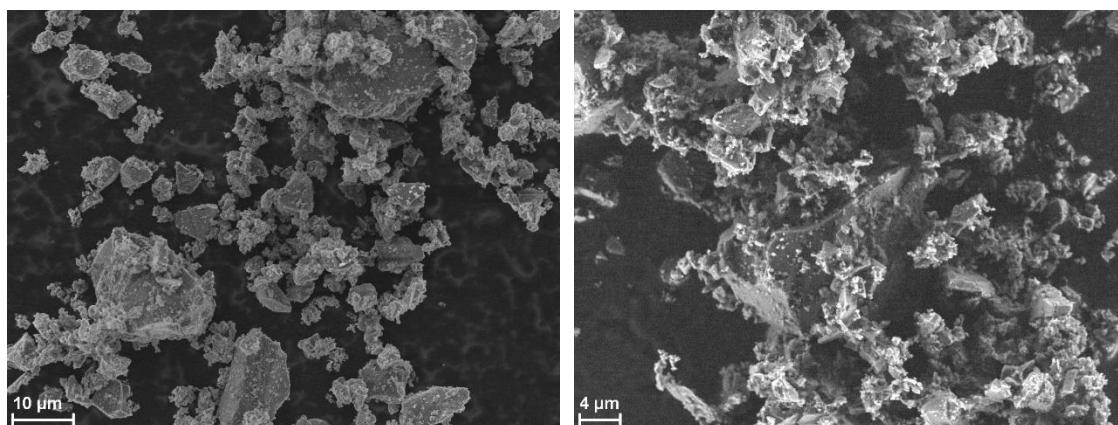
Rysunek 77. Charakterystyka ziarnowa kolejno krzemu, tlenku ołowiu (II, IV), tlenku antymonu(III) oraz tlenku bizmutu(III).

Na podstawie udziału poszczególnych frakcji ziarnowych wyznaczono średnicę de Brouckere'a $D[4,3]$, które wraz z D_{99} i wraz z gęstością teoretyczną przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Gęstość teoretyczna oraz średnice charakterystyczne krzemu, tlenku ołowiu(II,IV), tlenku bizmutu(III) oraz tlenku antymonu(III).

Składnik	ρ [g/cm ³]	$D[4,3]$ [µm]	D_{99} [µm]
krzem	2,3	7,0	16,0
tlenek ołowiu(II, IV)	8,3	8,2	14,1
tlenek bizmutu(III)	8,9	8,3	15,3
tlenek antymonu(III)	5,2	23,8	49,3

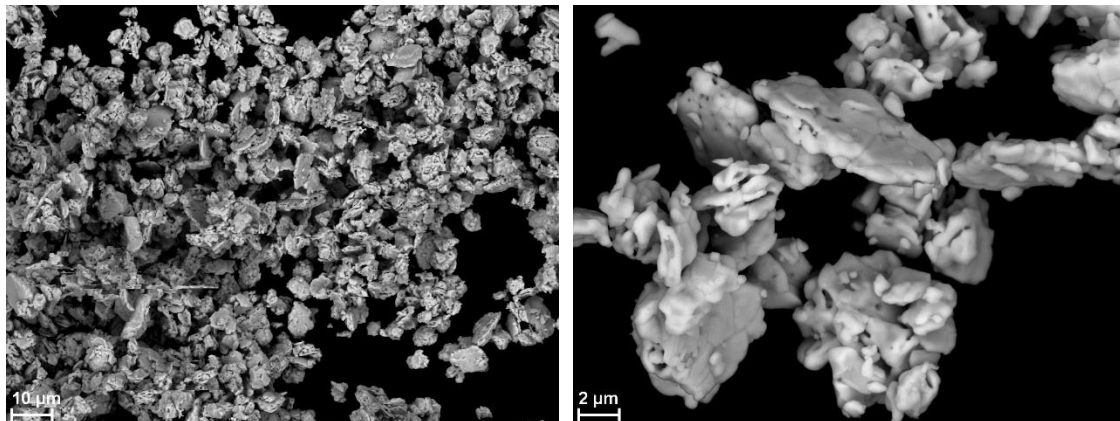
Na rysunkach 78 ÷ 81 przedstawiono zdjęcia SEM wykorzystanych komponentów.



Rysunek 78. Zdjęcia SEM ziaren krzemu.

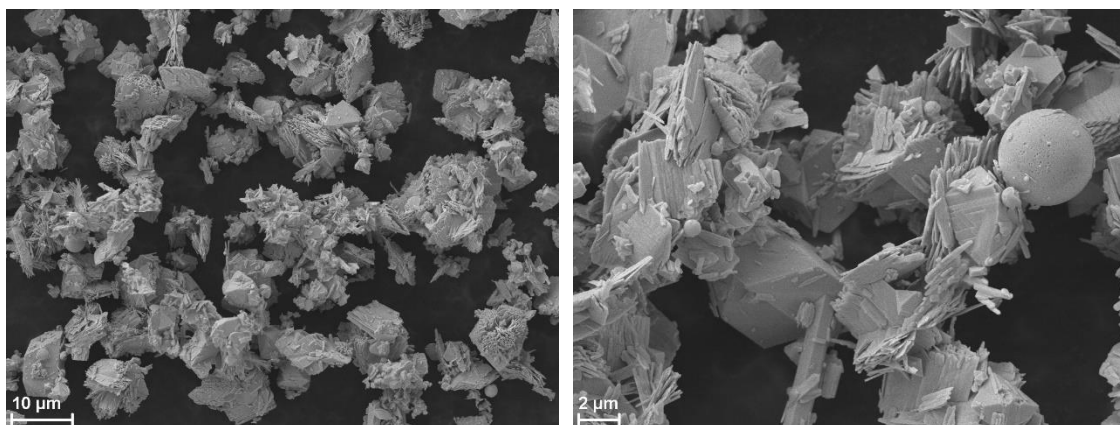
Rysunek 78 wskazuje na graniastą, nieregularną budowę kryształów krzemu. Widoczne na zdjęciu są również ziarna o wielkości submikronowej, które najprawdopodobniej tworzą się w trakcie mechanicznej obróbki za sprawą odłamywania kawałków krystalitów z widocznie chropowatej oraz w niektórych miejscach nieco rozwiniętej powierzchni krzemu. Taka budowa krystaliczna, a co za tym idzie podatność na obciążenia mechaniczne nakłada konieczność świadomej obróbki tego składnika w procesach produkcyjnych.

Przedstawione na rysunku 79 zdjęcia SEM tlenku ołowiu(II, IV) wskazują na mniej rozwiniętą powierzchnię tego komponentu w porównaniu do krzemu. Ziarna tlenku ołowiu(II, IV) również jednak składają się z mniejszych krystalitów, co może doprowadzać do rozdrabniania komponentu. Granice pomiędzy krystalitami tlenku ołowiu(II, IV) są dobrze widoczne.



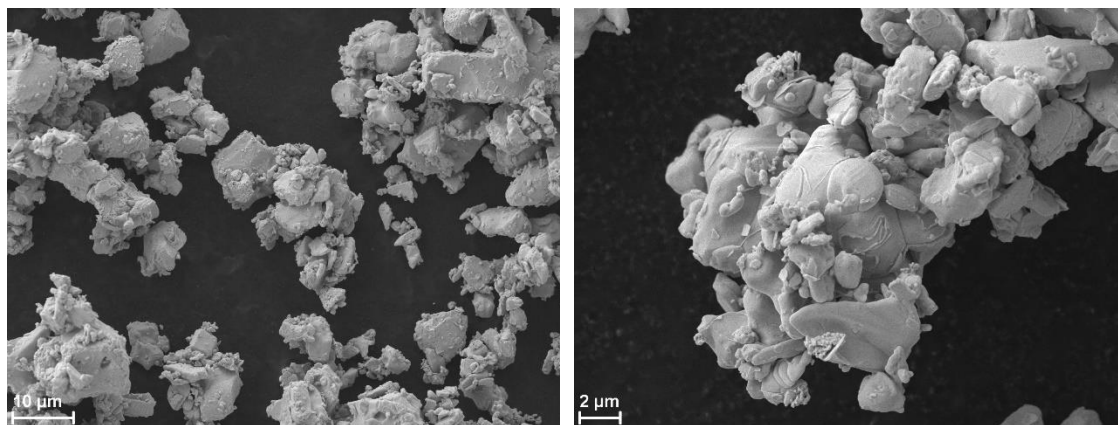
Rysunek 79. Zdjęcia SEM ziaren tlenku ołowiu(II,IV).

Na rysunku 80 przedstawione są ziarna wykorzystanego tlenku antymonu(III). Charakteryzują się one płytkową budową, co zwiększa powierzchnię właściwą tego komponentu. Dodatkowo widoczne są nieliczne ziarna o budowie poligonowej oraz sferycznej. W literaturze wskazuje się, że postać morfologiczna ziaren tlenku antymonu(III) jest uzależniona od warunków prowadzenia syntezy tego związku i może prowadzić do powstania ziaren poligonowych, wrzecionowatych, płytkowych oraz nanoprętów [134]. Dodatkowo opisuje się mechanizm powstawania cząstek sferycznych, które są również widoczne na poniższym zdjęciu SEM [135,136].



Rysunek 80. Zdjęcia SEM ziaren tlenku antymonu(III).

Przedstawione na rysunku 81 zdjęcia SEM tlenku bizmutu(III) posiadają słabo rozwiniętą powierzchnię oraz nieregularną budowę ziaren. Podobnie jak w przypadku innych komponentów, ziarna tlenku bizmutu(III) również składają się z mniejszych krystalitów.

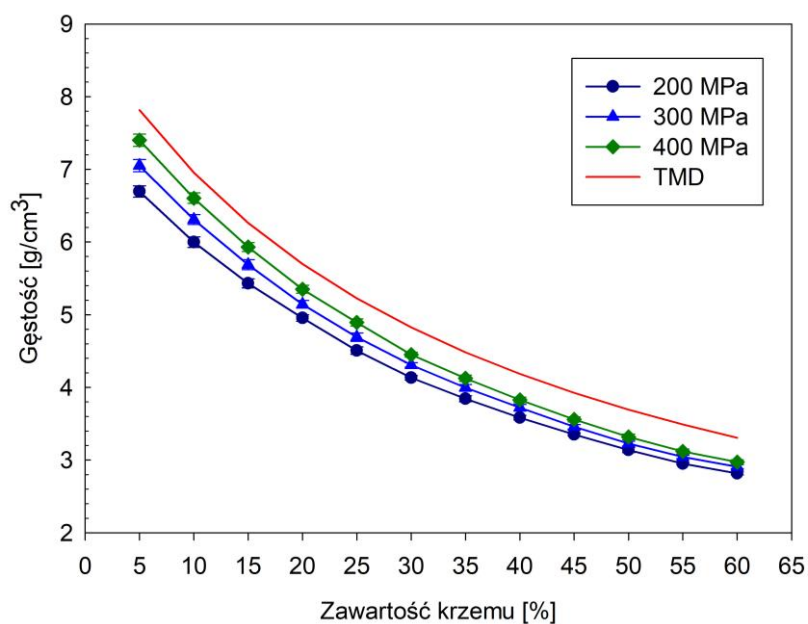


Rysunek 81. Zdjęcia SEM tlenku bizmutu(III).

W celu utrzymania reżimu technologicznego w procesie produkcji mieszanin opóźniających niezbędna jest wiedza dotycząca możliwości wpływu poszczególnych operacji jednostkowych na zmianę parametrów fizykochemicznych układu. Analiza powyższych zdjęć SEM wskazuje które ze składników i dlaczego mogą cechować się podatnością na kruszenie. Istnienie aglomeratów krystalitów sugeruje, że należy unikać wysokoenergetycznego mieszania komponentów na sucho. Z uwagi jednak na brak rozpuszczalności Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 w wodzie, możliwe jest mieszanie składników na mokro, z udziałem lepiszcza (takim jak PVA, NC lub dekstryny).

Liniowa prędkość spalania

Przed przystąpieniem do badań liniowej prędkości spalania określono wpływ zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji na gęstość mieszanin opóźniających. Zależność tę dla mieszaniny Si/ Pb_3O_4 przedstawiono na rysunku 82.



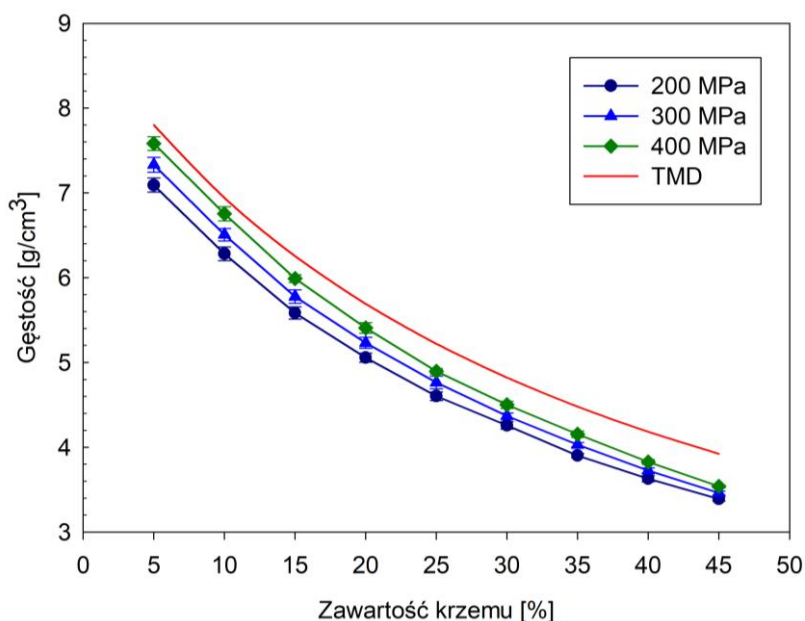
Rysunek 82. Zależność gęstości mieszaniny Si/ Pb_3O_4 od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.

Jak należało oczekiwać biorąc pod uwagę gęstości poszczególnych komponentów największą gęstość ($7,4 \text{ g/cm}^3$) mieszanina Si/ Pb_3O_4 przyjmuje dla zawartości krzemu 5% oraz

ciśnienia elaboracji 400 MPa. Minimalną gęstością jaką uzyskano w badaniach charakteryzowała się mieszanina zawierająca 60% krzemu zaprasowana pod ciśnieniem 200 MPa ($2,8 \text{ g/cm}^3$).

Kluczowym, z punktu widzenia przemysłowego jest spostrzeżenie, że wzrost zawartości krzemu w mieszaninie zmniejsza wpływ ciśnienia elaboracji na jej gęstość. W związku z tym ewentualne różnice w ciśnieniu zaprasowania opóźniaczy lub wielkości dozy będą miały zdecydowanie mniejszy wpływ na obniżenie dokładności działania produkowanych zapalników przy zastosowaniu mieszanin $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ o większej zawartości krzemu. Powyższa uwaga pokazuje jak istotnym dla przemysłu jest wyciąganie praktycznych wniosków z przeprowadzonych badań.

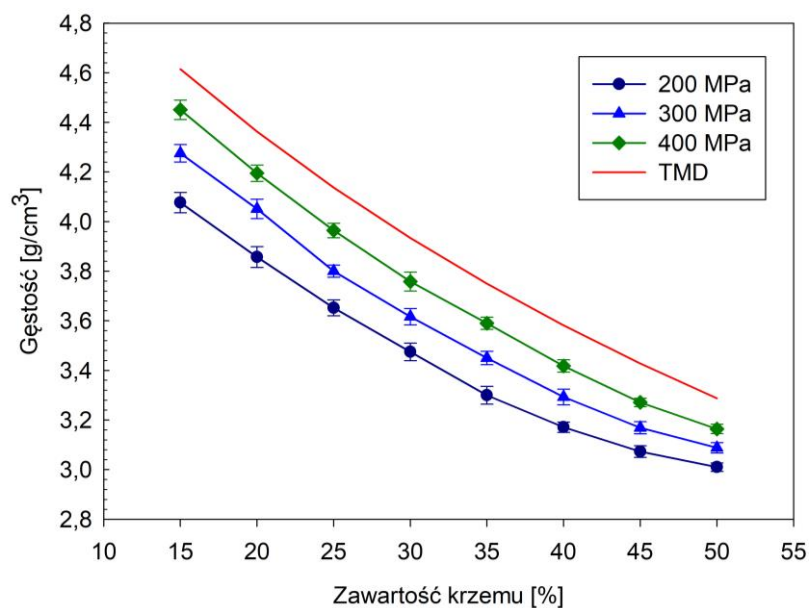
Wyniki badań gęstości mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ przedstawiono na rysunku 83.



Rysunek 83. Zależność gęstości mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.

Z uwagi na zbliżoną gęstość Pb_3O_4 oraz Bi_2O_3 , zależność $\rho(\% \text{Si}, P_{el})$ dla tych dwóch mieszanin jest zbliżona. Widoczne jest jednak mniejsze odchylenie gęstości mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ od TMD dla mieszanin zawierających mały udział krzemu. Wskazuje to na fakt, że prasowalność Bi_2O_3 jest lepsza w porównaniu do Pb_3O_4 . Dla mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ również zaobserwowano spadek wpływu ciśnienia elaboracji na gęstość mieszaniny pod wpływem wzrostu zawartości krzemu. Można w związku z tym postawić hipotezę, że liniowa prędkość spalania mieszanin zawierających ponad 45% krzemu będzie w niewielkim stopniu zależna od ciśnienia elaboracji.

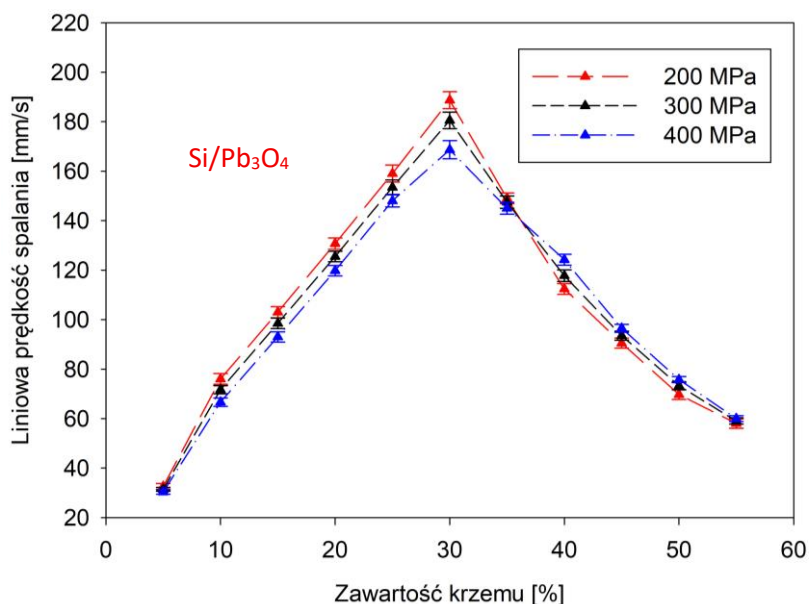
Na rysunku 84 przedstawiono jak zmienia się gęstość mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$. Pozornie większy wpływ ciśnienia elaboracji na gęstość mieszanin $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ wynika z zastosowanej skali na osi gęstości, w rzeczywistości procentowy spadek gęstości mieszanin jest zbliżony dla wszystkich trzech badanych układów.



Rysunek 84. Zależność gęstości mieszaniny Si/Sb₂O₃ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.

Z uwagi na niższą gęstość Sb₂O₃ od gęstości pozostałych tlenków, gęstość mieszaniny Si/Sb₂O₃ jest zdecydowanie niższa i mieści się w zakresie 3,0 ÷ 4,5 g/cm³. Również w przypadku tej mieszaniny, dla większej zawartości krzemu obserwuje się mniejszy wpływ ciśnienia elaboracji na gęstość układu.

Po rozpoznaniu zależności gęstości badanych mieszanin od ciśnienia elaboracji przystąpiono do badań liniowej prędkości spalania. Na rysunku 85 przedstawiono prędkość spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ w funkcji zawartości paliwa i ciśnienia elaboracji.



Rysunek 85. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.

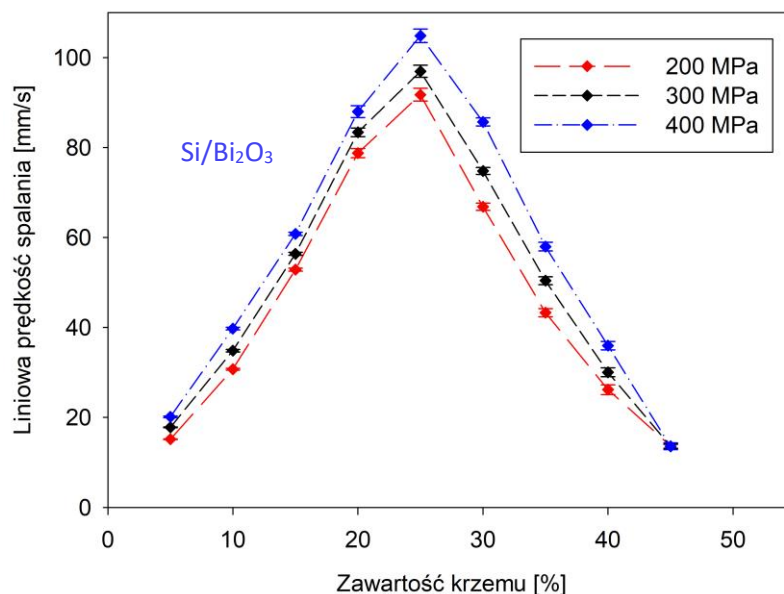
Mieszanina Si/Pb₃O₄ charakteryzuje się szerokim zakresem liniowej prędkości spalania (około 30 do 190 mm/s). W układzie opóźniającym stabilna propagacja frontu spalania wystąpiła

dla mieszanin zawierających od 5 do 55% krzemu. Mieszanina zawierająca 5% krzemu charakteryzuje się najniższą prędkością spalania, natomiast maksymalną prędkość spalania obserwuje się dla mieszaniny zawierającej 30% krzemu. Jedną z najważniejszych zależności pokazanych na rysunku 85 to wpływ ciśnienia elaboracji na wartość liniowej szybkości spalania. W przypadku mieszanin zawierających poniżej 35% krzemu wzrost ciśnienia elaboracji powoduje spadek liniowej prędkości spalania. Taka zależność jest typowa dla mieszanin pirotechnicznych, których główny efekt energetyczny wynika z reakcji zachodzącej na granicy faz ciało stałe-gaz oraz, jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach, również dla mieszanin bezgazowych, w trakcie spalania których dominuje kontrola dyfuzyjna. Co ciekawe, prędkość spalania mieszanin o wyższej zawartości krzemu (ponad 35%) wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia elaboracji. Tendencja ta występuje powszechnie w przypadku spalania mieszanin bezgazowych, których liniowa prędkość spalania jest niezależna od ciśnienia w zapalniku. Taka zmiana zależności szybkości spalania od ciśnienia elaboracji (a co za tym idzie gęstości mieszaniny) wskazuje, że proces spalania mieszaniny $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ jest procesem złożonym, w którym zachodzą co najmniej dwie równoległe reakcje egzotermiczne. Jedną z nich (dominującą dla mieszanin o zawartości krzemu poniżej 35%) polega na utlenianiu paliwa tlenem pochodzącym z termicznego rozkładu utleniacza. Zwiększona prędkość spalania ze względu na wzrost gęstości mieszaniny dla mieszanin zawierających więcej niż 35% krzemu wskazuje, że druga reakcja musi być reakcją zachodzącą w układzie ciał skondensowanych. Literatura nie pozostawia wątpliwości w tej kwestii proponując następującą reakcję:



Temperatura topnienia PbO wynosi 888°C , stąd związek ten nie będzie reagował z krzemem na granicy faz ciało stałe-ciało stałe. Jednak reakcja nadal będzie zachodzić w układzie ciał skondensowanych - w tym przypadku na granicy faz ciało stałe - ciecz. Powyżej temperatury 1477°C krzem będzie reagował z gazowym PbO . Jako że kinetyka dwóch opisanych powyżej reakcji konkurencyjnych zmienia się w zależności od panujących warunków (temperatura, stopień kontaktu paliwa z utleniaczem, gęstość), prędkość spalania będzie się silnie zmieniać, co jest widoczne dla mieszaniny zawierającej 30% krzemu.

Na rysunku 86 przedstawiono liniową prędkość spalania $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$. Badania wykazały, że mieszanina propaguje front spalania w zakresie zawartości krzemu od 5 do 45%. Liniowa prędkość spalania $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ w tych warunkach sięga prawie 110 mm/s , co stwarza perspektywę wykorzystania go jako zamiennika mieszaniny zawierającej czerwony ołów.



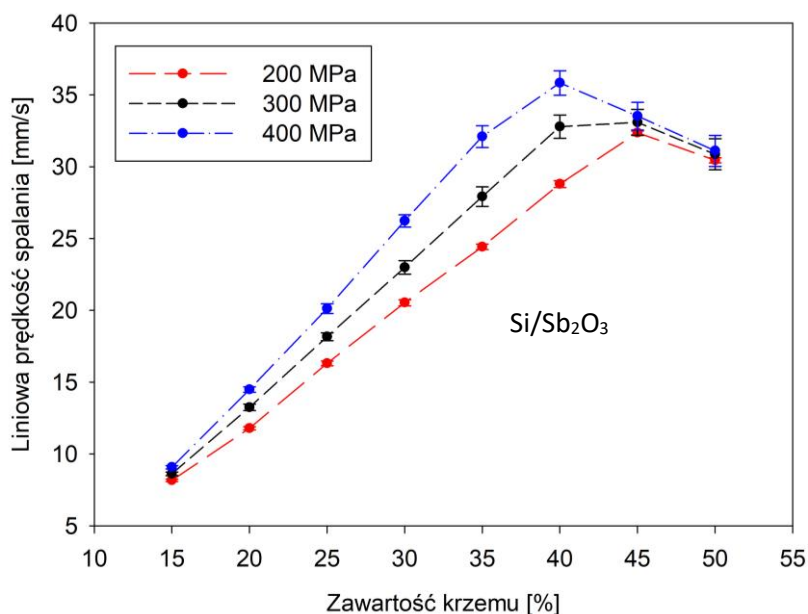
Rysunek 86. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.

Najniższą liniową prędkość spalania (13,6 mm/s) uzyskano dla mieszaniny o skrajnie ujemnym bilansie tlenowym – tj. dla mieszaniny zawierającej 45% krzemu. Co ważne, w całym zakresie zawartości krzemu w mieszaninie, utrzymuje się tendencja do zwiększania prędkości spalania wraz ze wzrostem ciśnienia elaboracji, co wskazuje na bezgazowy charakter tej mieszaniny opóźniającej.

Badania wstępne wskazują, że z uwagi na zakres liniowej prędkości mieszanina Si/Bi₂O₃ może znaleźć zastosowanie w zapalnikach serii 100 ms, 50 ms oraz 25 ms. W szczególności wykorzystanie opisywanej mieszaniny w zapalnikach milisekundowych (25 ms) jest perspektywiczne i pożądane, z uwagi na potrzebę wyeliminowania z procesów produkcyjnych związków ołowiu (tu Pb₃O₃). Należy jednak mieć na uwadze konieczność zastosowania w testach w skali przemysłowej lepiszcza, które umożliwi zgranulowanie mieszaniny. Elaboracja w skali laboratoryjnej możliwa jest bez uprzedniego granulowania mieszaniny, co pozwala na ocenę spalania bez wpływu zawartości lepiszcza. Jednak w skali przemysłowej niemożliwe jest wolumetryczne dozowanie niezgranulowanej mieszaniny.

Na rysunku 87 przedstawiono wyniki pomiaru liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃. Badania wykazały, że front spalania propaguje w ZnAl'owych układach opóźniających dla mieszanin zawierających od 15 do 50% krzemu. Mieszanina Si/Sb₂O₃ charakteryzuje się znacznie mniejszą prędkością spalania w porównaniu do swoich odpowiedników zawierających Pb₃O₄ oraz Bi₂O₃ (od ok. 8 mm/s dla mieszaniny zawierającej 15% krzemu do około 37 mm/s dla zawartości krzemu 40 %). W przypadku tej mieszaniny w całym zakresie zawartości paliwa obserwuje się wzrost liniowej prędkości spalania wraz ze wzrostem ciśnienia elaboracji, co jest

pierwszym powodem do założenia, że zachodzące reakcje są reakcjami zachodzącymi w układzie ciał skondensowanych.



Rysunek 87. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.

W odróżnieniu od mieszanin Si/Pb₃O₄ oraz Si/Bi₂O₃, w mieszaninie Si/Sb₂O₃ nie przenosi się spalanie dla zawartości krzemu poniżej 15%. Stechiometryczna zawartość krzemu w mieszaninie Si/Sb₂O₃ dla założonej następującej reakcji spalania:

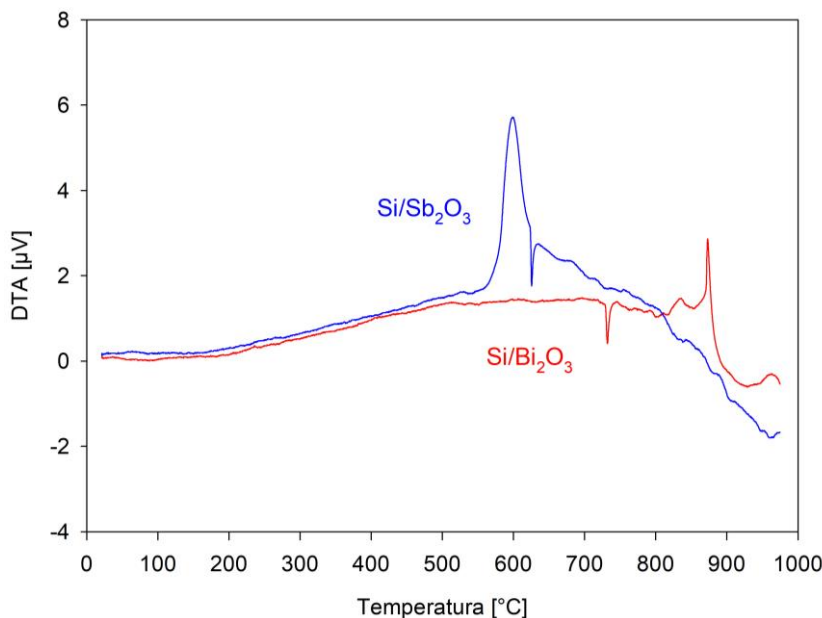


wynosi 12,6% Si. W związku z tym wszystkie mieszaniny użyte w badaniu prędkości spalania charakteryzowały się ujemnym bilansem tlenowym. Wynika z tego, że mieszaniny krzemu i tlenku antymonu o dodatnim bilansie tlenowym charakteryzują się zbyt niskim ciepłem reakcji, aby utrzymać stabilny front spalania.

Co ciekawe, najmniejszą zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia elaboracji obserwuje się dla mieszanin zawierających graniczne zawartości krzemu, tj. 15 i 50%. W szczególności efekt ten jest widoczny dla mieszanin o skrajnie ujemnym bilansie tlenowym i występuje dla wszystkich trzech opisywanych mieszanin. Potwierdza to hipotezę postawioną na podstawie zmian gęstości mieszanin opóźniających w funkcji ciśnienia elaboracji, że dla tych zawartości krzemu liniowa prędkość spalania w niewielkim stopniu będzie zależna od ciśnienia prasowania. Z przemysłowego punktu widzenia jednak nie istnieje możliwość zastosowania mieszaniny Si/Bi₂O₃ zawierającej skrajnie ujemny bilans tlenowy, jako że maksymalną liniową prędkość spalania uzyskuje się dla zawartości krzemu na poziomie około 30%. Podobnie w przypadku mieszaniny Si/Sb₂O₃, zawartość krzemu na poziomie 50% nie zapewnia pożądanej prędkości spalania potrzebnej do uzyskania nominalnego czasu zadziałania zapalnika.

Analiza termiczna

W celu potwierdzenia bezgazowego charakteru badanych mieszanin przeprowadzono ich analizę termiczną w atmosferze gazu obojętnego. Rysunek 88 przedstawia krzywe DTA dla mieszanin $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ i $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ zawierających 20% krzemu.



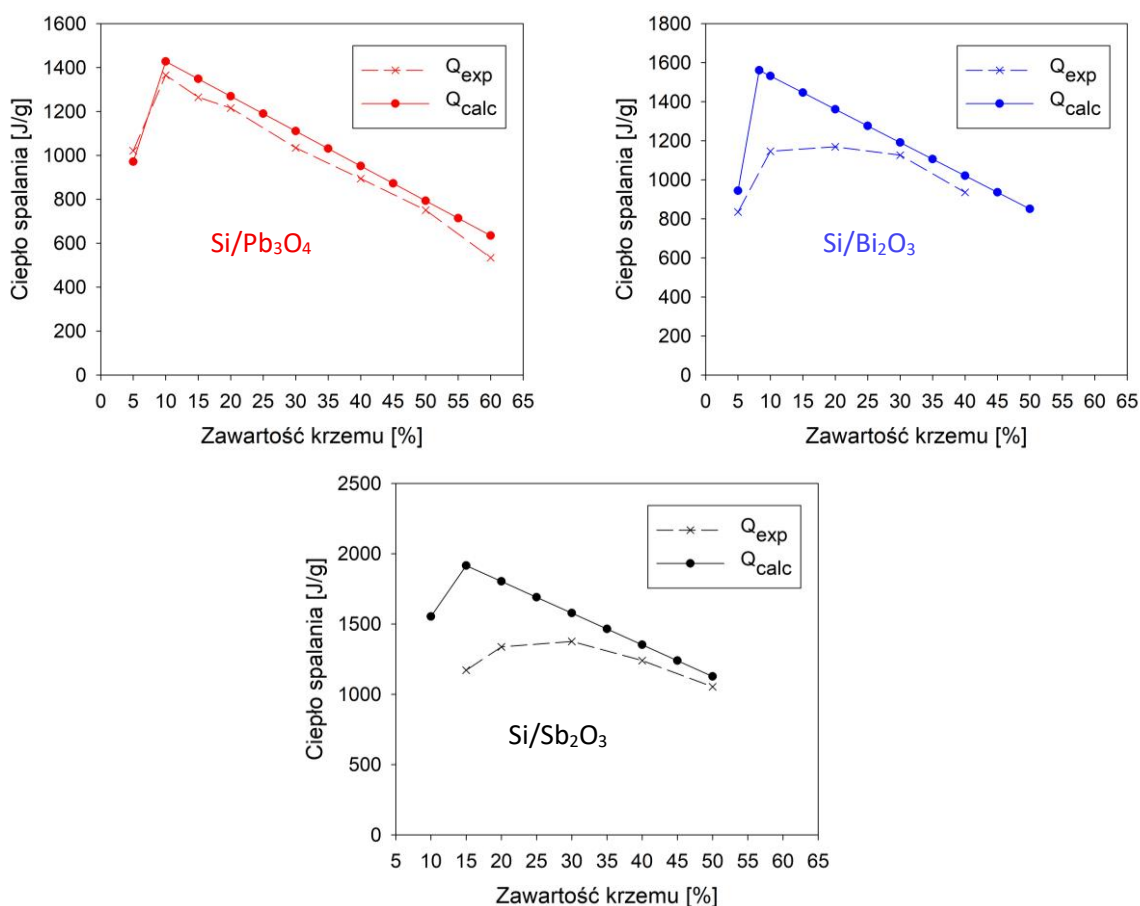
Rysunek 88. Termogram mieszanin $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 20%).

Krzywa DTA dla mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ wykazuje efekt egzotermiczny rozpoczynający się w temperaturze około 560 $^{\circ}\text{C}$, z maksimum w temperaturze 600 $^{\circ}\text{C}$. W [58] podano, że dla mieszaniny o zawartości 40% krzemu efekt ten jest widoczny w zakresie temperatur 500 ÷ 540 $^{\circ}\text{C}$. Dodatkowo podaje się, że Sb_2O_3 ulega topnieniu w temperaturze 928 $^{\circ}\text{C}$, natomiast jego temperatura wrzenia wynosi 1729 $^{\circ}\text{C}$ (następuje dimeryzacja do Sb_4O_6) [108]. Efekt widoczny na termogramie nie jest zatem ani termicznym rozkładem utleniacza, ani przemianą fazową. Krzem pod ciśnieniem normalnym aż do temperatury 1685 $^{\circ}\text{C}$ również nie ulega przemianom polimorficznym czy fazowym. Widoczny efekt egzotermiczny musi zatem pochodzić z reakcji składników na granicy faz ciało stałe-ciało stałe, co potwierdza bezgazowy charakter reakcji w mieszaninie $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$.

Na krzywej DTA mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ występują dwa efekty energetyczne. Pierwszy - endotermiczny, rozpoczyna się w temperaturze około 730 $^{\circ}\text{C}$. Efekt ten należy przypisać polimorficznej przemianie $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [137]. Drugim efektem jest efekt egzotermiczny zachodzący w temperaturze 820 $^{\circ}\text{C}$, który należy uznać za reakcję między dwoma składnikami w stanie stałym. Ze względu na brak przemiany fazowej lub rozkładu termicznego należy zatem również wziąć pod uwagę, że reakcja między krzemem a tlenkiem bizmutu zachodzi w stanie stałym.

Ciepło spalania

Ciepło spalania omawianych mieszanin zostało zmierzone dwukrotnie dla każdego składu mieszaniny pirotechnicznej. Ciepło spalania badanych mieszanin zawierających krzem przedstawiono na rysunku 89. Na wykresie uwzględniono również teoretyczne wartości ciepła spalania, obliczone na podstawie prawa Hessa przy założeniu, że SiO_2 jest produktem głównym reakcji. Maksymalne teoretyczne ciepło spalania uzyskiwane jest dla mieszanin o stechiometrycznym stosunku składników.



Rysunek 89. Porównanie ciepła spalania $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$, $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ wyznaczonego eksperymentalnie oraz teoretycznie.

Wyniki eksperymentalne dotyczące ciepła spalania mieszaniny $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ są najbardziej zgodne z wynikami obliczeń teoretycznych. Maksymalna wartość ciepła spalania dla tej mieszaniny została zmierzona przy zawartości krzemu zbliżonej do stechiometrycznej. Począwszy od zawartości 10% Si, zmierzone wartości ciepła spalania są niższe o $50 \div 100 \text{ J/g}$ w porównaniu z wartościami teoretycznymi. Podobną zależność zaobserwowano w pracy [47], a zmierzone tam wartości ciepła spalania dla mieszanin zawierających krzem o wielkości cząstek $5 \mu\text{m}$ są porównywalne z wartościami przedstawionymi na rysunku 89.

Dla mieszanin $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ i $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ maksymalne ciepło spalania zmierzono przy zawartościach krzemu znacznie wyższych niż stechiometryczne. Zmierzona wartość ciepła spalania mieszaniny

Si/Sb₂O₃ w funkcji zawartości Si dobrze koreluje z wartością kalorymetrycznego ciepła spalania tej mieszaniny podaną w pracy [58], pomimo zastosowania różnych frakcji krzemu. Wskazuje to na brak zależności składu jakościowego produktów spalania od charakterystyki ziarnowej komponentów. Charakterystyczną cechą zależności przedstawionych na rysunku 89 dla wysokiej zawartości Si jest zbieżność krzywej ciepła spalania wyznaczonej empirycznie z krzywą wyznaczoną teoretycznie. Zjawisko to jest najbardziej widoczne dla mieszaniny Si/Sb₂O₃. Należy przypuszczać, że jest to związane z silnym wpływem dyfuzji atomów tlenu na przebieg procesu spalania. Im mniejsza zawartość paliwa, tym większe prawdopodobieństwo wzajemnego kontaktu ziaren utleniacza oraz tym trudniejsze przenikanie jonów przez barierę produktu spalania, jakim jest SiO₂. W przypadku mieszanin o wysokiej zawartości krzemu, stopień kontaktu między cząstkami paliwa i utleniacza jest większy, a zatem większa liczba atomów tlenu bierze udział w spalaniu paliwa i stopień przereagowania składników jest bardziej zbliżony do równowagowego.

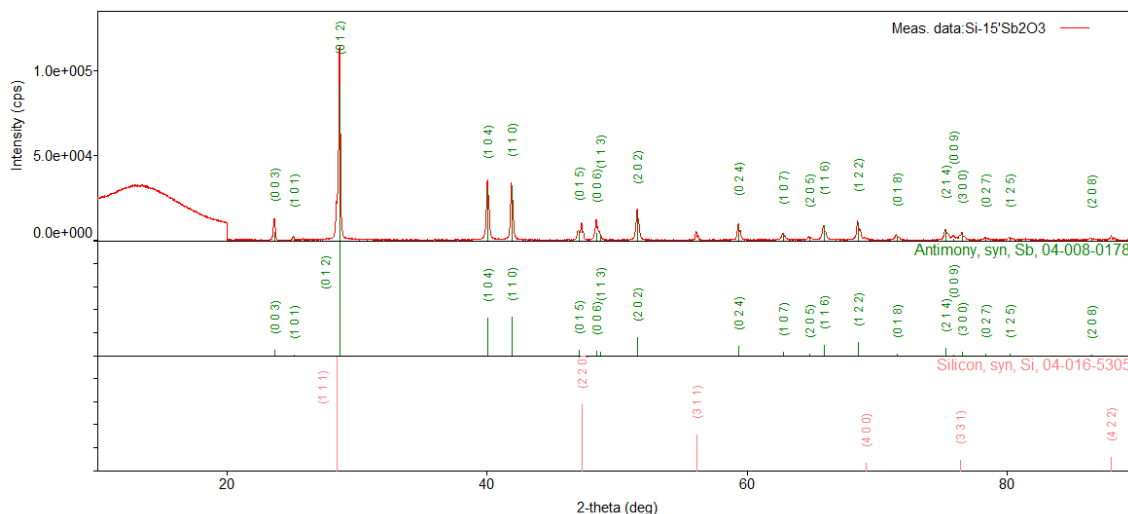
Rentgenografia strukturalna produktów spalania

Aby zweryfikować oszacowane teoretycznie ciepło spalania oraz obliczyć adiabatyczną temperaturę spalania konieczna jest znajomość jakościowego i ilościowego składu produktów spalania. W związku z tym zbadano skład stałych produktów spalania uzyskanych z testowanych mieszanin po pomiarze ciepła reakcji w bombie kalorymetrycznej w obecności gazu inertnego. Próbkę po badaniach kalorymetrycznych przyjmowały różną postać w zależności od zawartości paliwa, co wskazuje, że część produktów mogła występować w fazie ciekłej w trakcie spalania. Dla mieszaniny Si/Sb₂O₃ z zawartością 15% krzemu produkty spalania miały postać zwartej, szklistej bryły, przy zawartości 20 i 30% Si postać zwartych, porowatych spieków, natomiast dla 40 i 50% Si próbki były gąbczaste i spuchnięte. Produkt spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ przy 5 i 10% Si miał postać zwartą i szklistą, natomiast przy większych zawartościach krzemu próbki były porowate i gąbczaste. Produkty spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ miały odmienną postać, przy 5 i 10% Si były zwarte i porowate, natomiast powyżej 15% Si przyjmowały postać sypanego proszku, którego objętość rosła wraz z zawartością krzemu.

Ponieważ produkty badanych mieszanin występują niemal wyłącznie (z wyjątkiem śladowych ilości sublimujących związków) w fazie stałej, ich skład jakościowy można określić za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Próbkę zostały rozdrobnione i poddane analizie XRD oraz SEM-EDS.

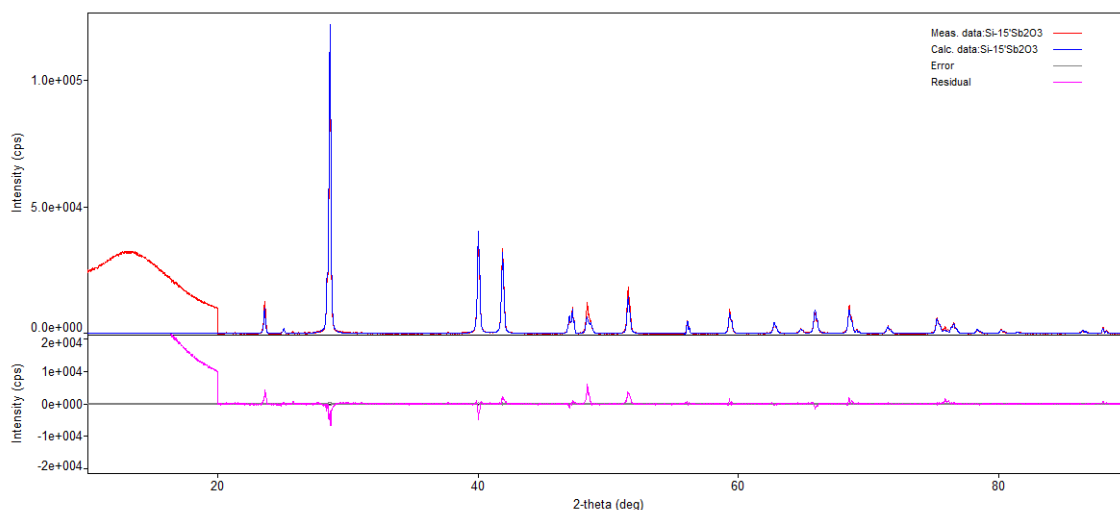
W pierwszej kolejności badaniom poddano produkty spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃. Rysunek 90 przedstawia dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ o zawartości 15% Si. Zidentyfikowane fazy to antymon metaliczny oraz krzem metaliczny stanowiący niespalone paliwo, co jest rezultatem ujemnego bilansu tlenowego mieszaniny. Obecność

antymonu metalicznego wynika z reakcji (62). Na dyfraktogramie widoczne jest rozmycie refleksów dla kąta 2θ poniżej 20° , co świadczy o obecności fazy amorficznej w próbce, najprawdopodobniej jest to SiO_2 . Wniosek ten wydaje się uzasadniony biorąc pod uwagę brak identyfikacji w produktach spalania mieszaniny jakichkolwiek związków zawierających atomy tlenu. Należy więc uznać, że głównym produktem reakcji (62) jest amorficzny dwutlenek krzemu (SiO_2).



Rysunek 90. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ (%Si = 15%).

Celem zweryfikowania czy wszystkie refleksy zostały prawidłowo przypisane przez związki z wykorzystanej bazy ICDD PDF4+, porównano otrzymany dyfraktogram z teoretycznym dyfraktogramem stworzonym przy założeniu obecności jedynie metalicznego antymonu oraz krzemu. Porównanie przedstawiono na rysunku 91.

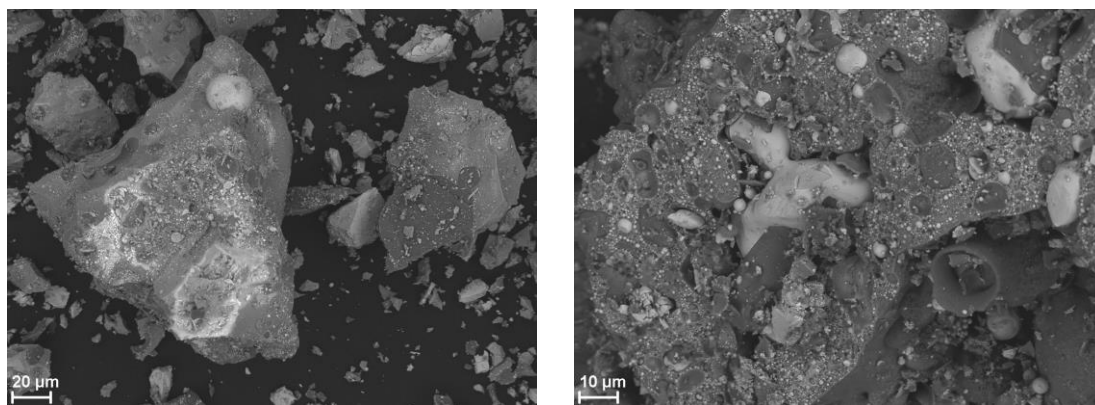


Rysunek 91. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania Si/Sb₂O₃ (%Si = 15%) z dyfraktogramem teoretycznym.

Na powyższym porównaniu widać, że nie istnieją na dyfraktogramie empirycznym refleksy, które nie zostały dopasowane. Jedyne różnice pojawiają się w intensywności już istniejących

refleksów oraz obecności na dyfraktogramie empirycznym szerokiego sygnału dla kąta 2θ poniżej 20° . Potwierdza to przypuszczenie, że w próbce istnieją związki tlenu, które muszą występować w strukturze amorficznej. Z uwagi na szybkość z jaką następuje synteza spaleniowa jest bardzo prawdopodobne, że substancje w trakcie krystalizacji nie mają możliwości utworzenia regularnej struktury krystalicznej. Podobną sytuację rejestrowano dla produktów spalania mieszaniny W/CuO, gdzie tlenek WO_3 również występował w postaci amorficznej. Dalsze oddalenie się od stechiometrycznej zawartości krzemu nie zmieniło składu jakościowego produktów spalania. Dyfraktogram mieszaniny zawierającej 30% Si przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunek 150 oraz 151).

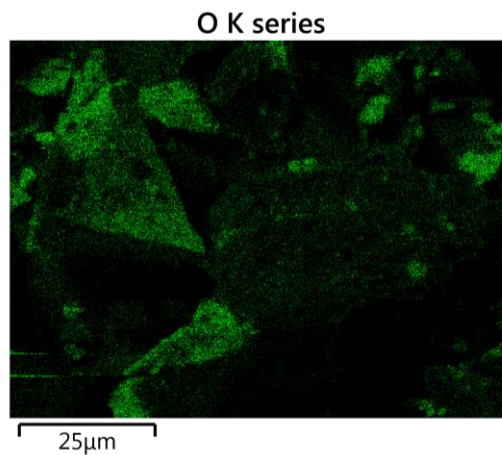
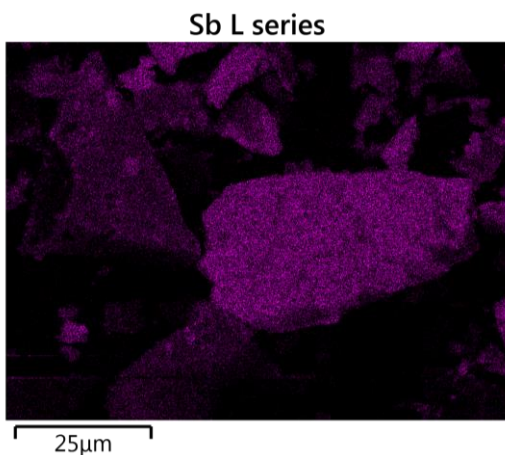
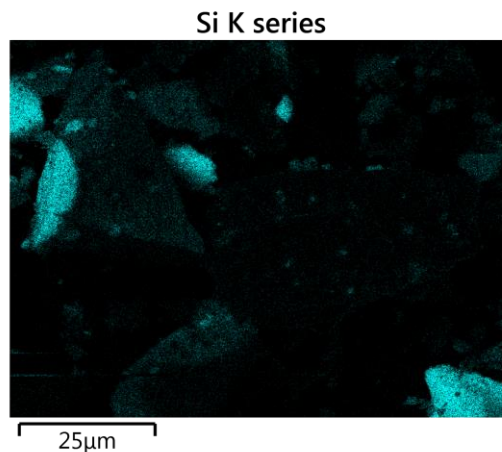
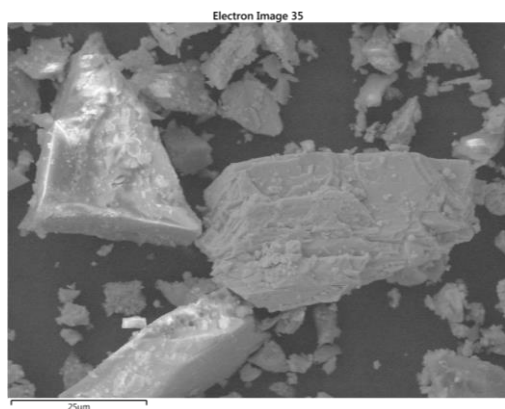
Morfologię produktów spalania zbadano przy użyciu SEM-EDS. Zdjęcia produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃, które zostały poddane badaniom metodą rentgenografii strukturalnej (%Si = 15% i 30%), zostały przedstawione na rysunku 92.



Rysunek 92. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ (%Si = 15% z lewej oraz 30% z prawej).

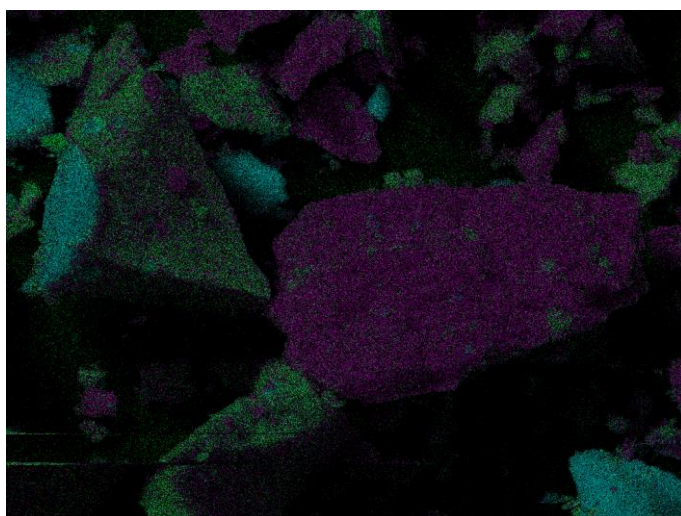
Powyższe zdjęcia wskazują, że morfologia produktów spalania mieszanin Si/Sb₂O₃ zawierających 15% Si oraz 30% Si nie odbiega od siebie. Zauważalne są w produktach spalania obu mieszanin podobne struktury. Widoczne są jasne, sferyczne (lub sferoidalne) ziarna, które najprawdopodobniej stanowią ziarna antymonu oraz nieprzereagowanego krzemu (stopionego w wyniku zajścia reakcji spalania). W potwierdzonej wynikami XRD reakcji (62), w której produktami reakcji pomiędzy krzemem a tlenkiem antymonu(III) są jedynie tlenek krzemu(IV) oraz antymonu, stechiometryczna zawartość krzemu wynosi 12,6%. W związku z tym produkty spalania przedstawione na rysunku 92 są produktami spalania mieszanin o ujemnym bilansie tlenowym. Zasadna jest w związku z tym obecność krzemu.

W celu dokładnego rozróżnienia produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ wykonano zdjęcia SEM-EDS. Na rysunku 93 przedstawiono poszczególne mapy pierwiastkowe produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ zawierającej 15% Si. Jasnym, turkusowym obszarem na mapie krzemu odpowiada nieprzereagowany krzem. Pozostałe, mniej intensywne obszary to tlenek krzemu(IV). Wskazuje na to obecność tlenu w tych obszarach na kolejnej mapie pierwiastkowej.



Rysunek 93. Zdjęcia EDS wybranego obszaru produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15%)

Co ciekawe, widoczne są obszary o zmiennej intensywności sygnałów pochodzących od atomów antymonu. Wskazuje to na fakt, że część antymonu występuje w postaci samodzielnych ziaren, część natomiast w postaci nanokrystalitów w osnowie SiO_2 . Założone mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu i tlenu przedstawiono na rysunku 94.

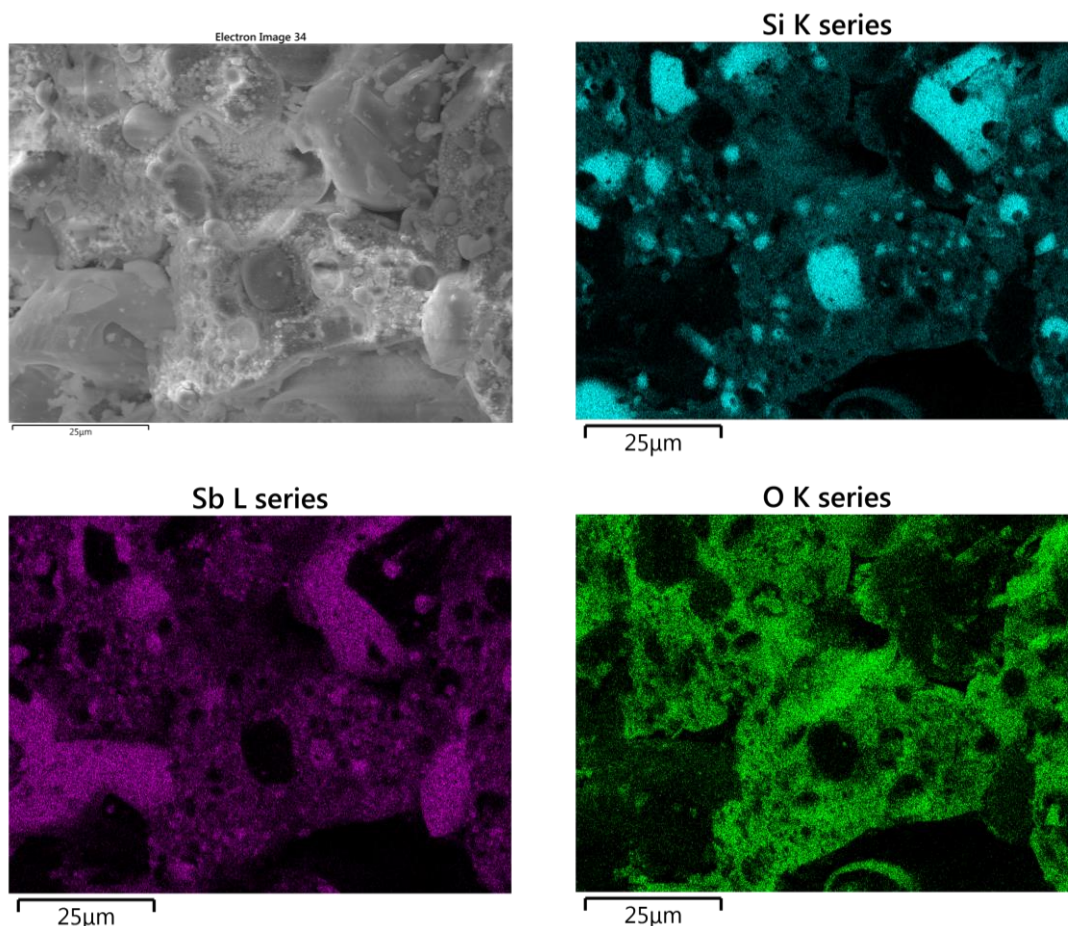


Rysunek 94. Nałożone mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu oraz tlenu z powierzchni produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15%).

Dodatkowe zdjęcia przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunek 152 oraz 153).

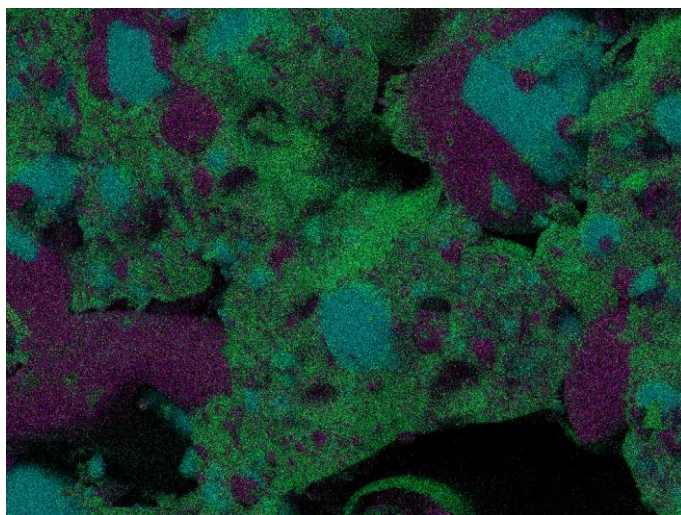
Nałożone mapy SEM-EDS potwierdzają wyniki rentgenografii strukturalnej. Widoczne są ziarna antymonu oraz nieprzereagowanego krzemu zanurzone w osnowie SiO_2 . Nie obserwuje się roztworów stałych Si-Sb.

Na rysunku 95 przedstawiono mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu oraz tlenu produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ zawierającej 30% Si.



Rysunek 95. Zdjęcia EDS wybranego obszaru produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 30%)

Pierwsza struktura, która na zdjęciach SEM wyróżnia się geometrycznie, to najczęściej sferyczne, jasne ziarna najprawdopodobniej stopionego krzemu. Pozostałe dwie struktury to jednolita osnowa o dwóch odcieniach. Antymon nie tworzy w tym przypadku krystalitów o widocznie zaznaczonych krawędziach. Zdjęcia EDS potwierdzają, że sferyczne cząstki to ziarna krzemu. Dodatkowo, poza zianami metalicznego krzemu widoczna jest obecność krzemu w materiale osnowy (poza miejscami występowania antymonu). Wyklucza to zatem istnienie krzemianów lub tlenków podwójnych i wskazuje, że materiałem osnowy może być amorficzny SiO_2 . Na mapie pierwiastkowej tlenu widoczna jest jego obecność wszędzie tam, gdzie znajduje się krzem (poza miejscami występowania sferycznych ziaren). Na rysunku 96 przedstawiono nałożone na siebie mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu oraz tlenu, co dobrze uwidacznia umiejscowienie poszczególnych związków.



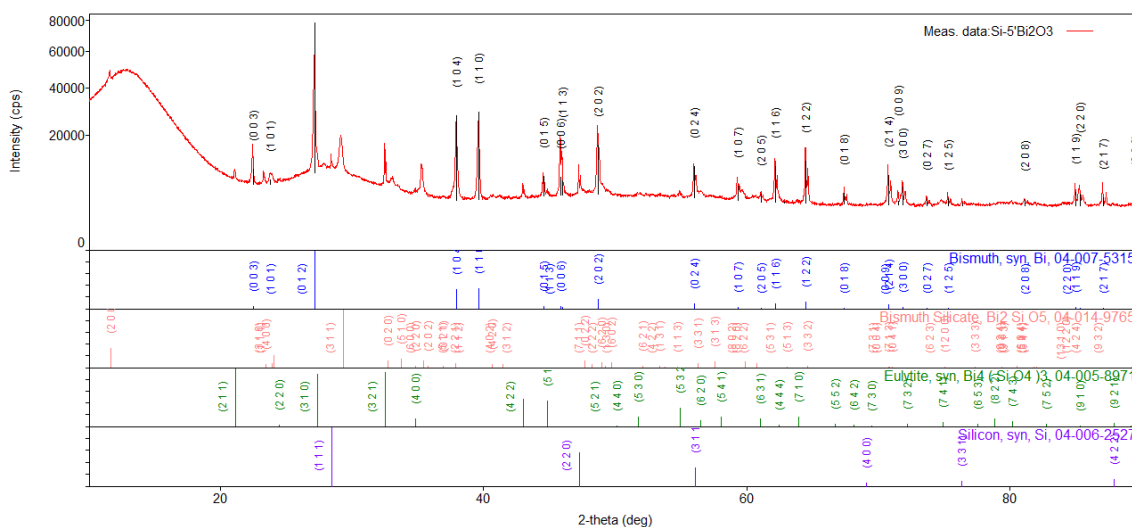
Rysunek 96. Nałożone mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu oraz tlenu z powierzchni produktów spalania Si/Sb₂O₃ (%Si = 30%).

Wyniki badań SEM-EDS walidują skuteczność identyfikacji struktur krystalicznych w przeprowadzonych badaniach metodą rentgenografii strukturalnej produktów spalania Si/Sb₂O₃.

Po identyfikacji składu jakościowego produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ przystąpiono do badań produktów spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃. Najprostsza reakcja, które może zachodzić w układzie to reakcja:



Powyższej reakcji odpowiada zawartość stechiometryczna krzemu 8,27%. Do badań składu produktów spalania zdecydowano się w związku z tym wybrać próbkę po spaleniu mieszaniny zawierające 5% oraz 20% krzemu. Dyfraktogram stałych produktów spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ zawierającej 5% krzemu przedstawiono na rysunku 97. Dyfraktogram produktów spalania dla %Si = 20% przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunek 154 oraz 155).

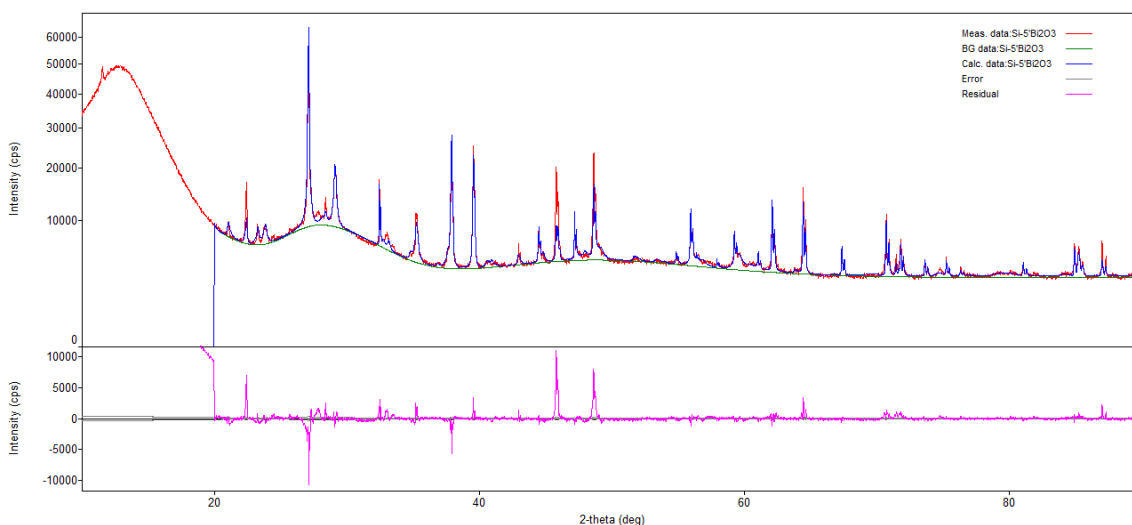


Rysunek 97. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ (%Si = 5%).

Badania produktów spalania Si/Bi₂O₃ wykazały nieco bardziej złożony skład produktów spalania w porównaniu do Si/Sb₂O₃. Dla produktów spalania o składzie Si/Bi₂O₃ zawierających 5% krzemu, interferencję konstruktywną promieniowania rentgenowskiego zarejestrowano dla kątów charakterystycznych nie tylko dla bizmutu i krzemu, ale także dla krzemianów bizmutu: Bi₂SiO₅ i Bi₄(SiO₄)₃. Krzemiany te świadczą o istnieniu wtórnych reakcji pomiędzy pierwotnym produktem spalania (amorficznym SiO₂) a substratem w postaci tlenku bizmutu. Podane krzemiany powstają zgodnie z następującymi reakcjami:



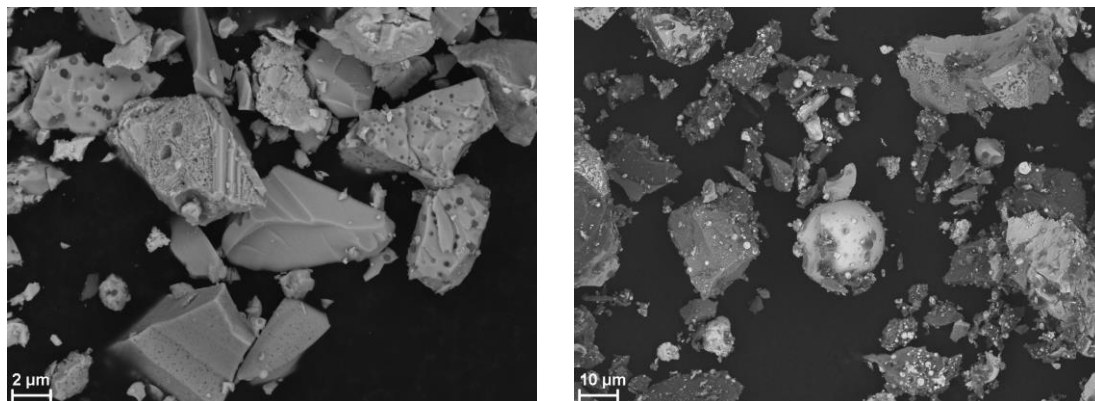
W literaturze podano, że reakcja pomiędzy SiO₂ a Bi₂O₃ zachodzi w temperaturze 625°C [138]. Należy jednak zauważyć, że na podstawie wykonanej analizy DTA wiadomo, że w tej temperaturze w układzie nie występuje jeszcze substrat tej reakcji w postaci SiO₂. Dlatego reakcja ta może zajść dopiero po osiągnięciu przez mieszaninę temperatury 820 °C i następuje po głównej reakcji krzemu z Bi₂O₃. Podobnie jak w przypadku Si/Sb₂O₃ na dyfraktogramie również zidentyfikowano obecność szerokiego sygnału dla kąta 2θ < 20°, co świadczy o obecności amorficznego SiO₂, pomimo istnienia innych związków tlenu (w postaci krzemianów). Celem zweryfikowania poprawności identyfikacji poszczególnych refleksów, wzorem badań poprzednich, porównano otrzymany dyfraktogram z dyfraktogramem zawierającym refleksy mogące być obecne w przypadku występowania jedynie zidentyfikowanych substancji. Porównanie tak otrzymanych dyfraktogramów przedstawiono na rysunku 98. Poza szerokim sygnałem pochodzącym od struktury amorficznej jedyne różnice w ilości intensywności są widoczne tylko dla istniejących refleksów.



Rysunek 98. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania Si/Bi₂O₃ (%Si = 5%) z dyfraktogramem wyznaczonym teoretycznie.

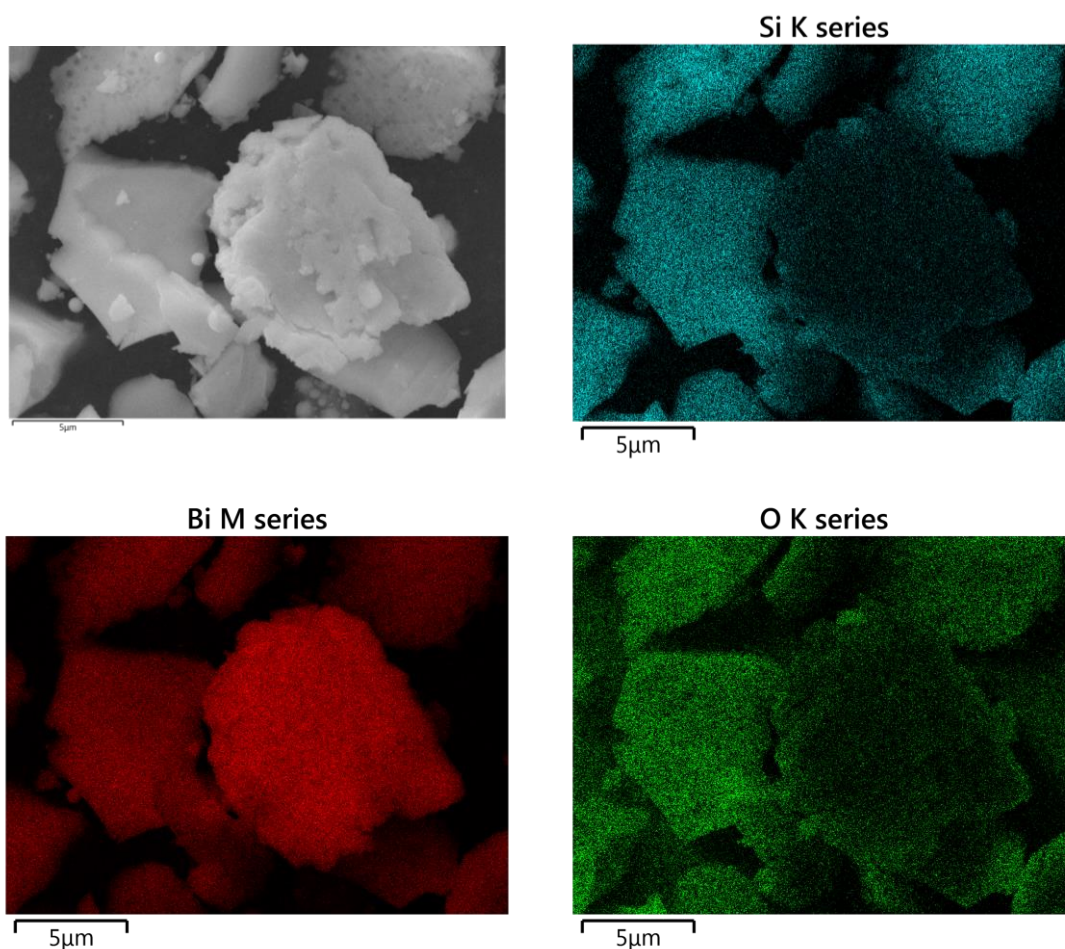
W przypadku mieszaniny o silnie ujemnym bilansie tlenowym nie zarejestrowano refleksów pochodzących od krzemianu bizmutu. Analiza reakcji (64) i (65) wskazuje, że powodem tego jest brak obecności Bi_2O_3 w mieszaninie w momencie powstawania SiO_2 – utleniacz znajdujący się w niedomiarze całkowicie reaguje z ziarnami paliwa. W związku z tym jedynymi związkami zidentyfikowanymi metodą XRD są bizmut metaliczny oraz nieprzereagowany krzem.

Zdjęcia SEM produktów spalania próbek wykorzystanych do badań składu jakościowego przedstawiono na rysunku 99.



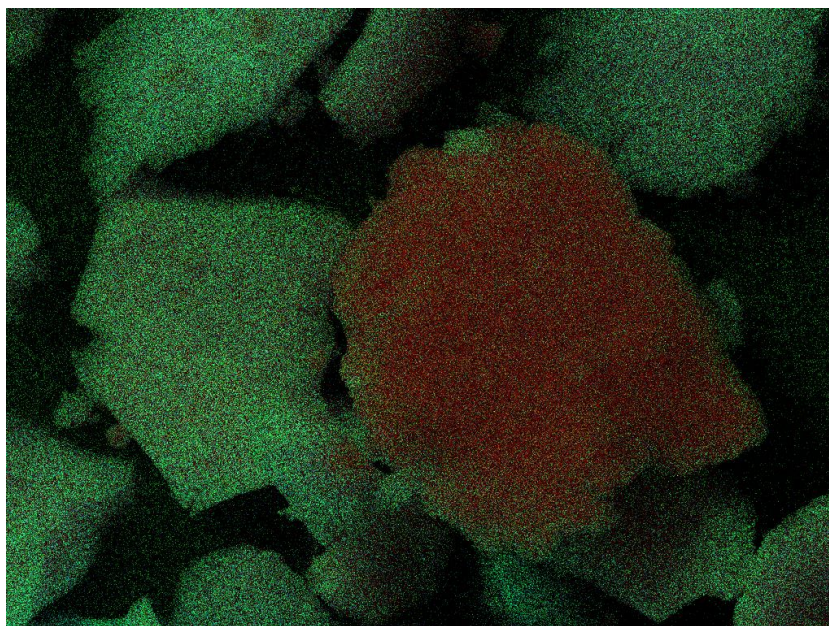
Rysunek 99. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ zawierającej 5% krzemu (z lewej) oraz 20% krzemu (z prawej)

Na zdjęciu SEM produktów spalania mieszaniny $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ o dodatnim bilansie tlenowym (zawierających krzemiany) widoczne są trzy różne struktury. Gładki kryształ w centrum to zapewne fragment amorficznej osnowy SiO_2 . Widoczne są również podobne ziarna lecz posiadające liczne sferyczne wgłębienia. Samo zdjęcie SEM nie wystarcza do tego aby ocenić czy jest to również SiO_2 ze śladami sferycznych, metalicznych ziaren czy też jest to inny produkt spalania (np. jeden z krzemianów). Biorąc pod uwagę występowanie podobnej struktury na zdjęciu SEM produktów spalania mieszaniny zawierającej 20% krzemu, można jednak odrzucić, że są to krzemiany. Zapewne będzie to zatem fragment osnowy, który kontaktował się z ziarnami danego komponentu i który wtopił się w jego strukturę. Struktury o rozwiniętej, warstwowej powierzchni to zapewne krystaliczny bizmut. W celu identyfikacji poszczególnych związków pomóc może mapowanie pierwiastkowe, które z uwagi na różnice w składzie produktów spalania wykonano zarówno dla próbki zawierającej 5% krzemu oraz 20% krzemu. Mapy pierwiastkowe dla próbki zawierającej 5% krzemu przedstawiono na rysunku 100.



Rysunek 100. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania Si/Bi₂O₃ (%Si = 5%).

Porównanie map pierwiastkowych wskazuje, że krzem pojawia się w produktach spalania w tych samych miejscach co bizmut. Nałożenie przedstawionych wyżej map pierwiastkowych przedstawia rysunek 101. Analiza powstałego obrazu wskazuje, że nie występują dla tej próbki ziarna metalicznego bizmutu jak również metalicznego krzemu. W związku z powyższym zarówno ziarna o gładkiej powierzchni, jak również ziarna posiadające sferoidalne deformacje powierzchniowe (widoczne w górnej części zdjęcia SEM - rysunek 100) to krzemiany bizmutu. Wynika stąd, że podobną morfologię powierzchni posiada amorficzny SiO₂ w próbkach zawierających 20% krzemu. W obu przypadkach powstanie deformacji powierzchniowych jest najpewniej wynikiem odparowania jednego ze składników po osiągnięciu jego temperatury wrzenia. Mapy pierwiastkowe dla próbki %Si = 20% przedstawiono w materiałach uzupełniających (rysunki 156 ÷ 159). W tej próbce zidentyfikowany został bizmut, nieprzereagowany krzem (w formie sferycznej) oraz amorficzny SiO₂.



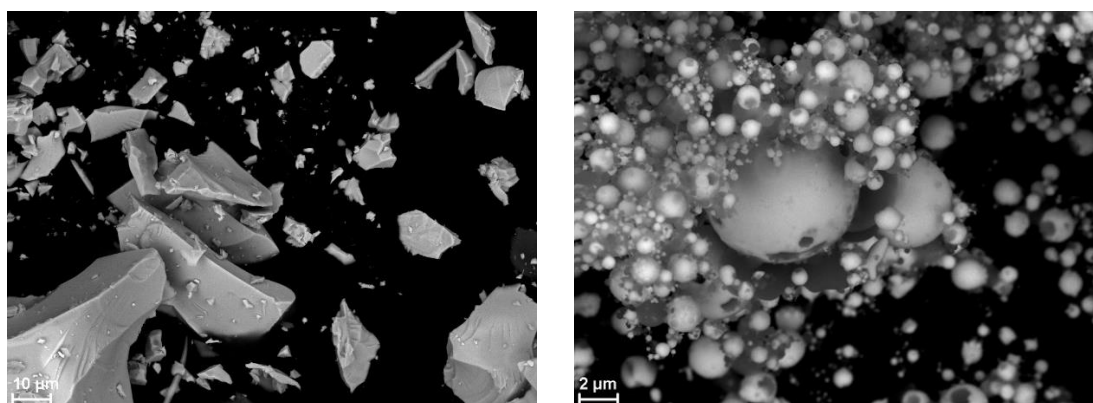
Rysunek 101. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ (%Si = 5%).

Powyższa analiza pokazuje ponownie jak pomocną techniką w określaniu składu i morfologii produktów spalania jest mapowanie pierwiastkowe z wykorzystaniem EDS.

Nie zdecydowano się na przeprowadzenie zarówno analizy termicznej mieszaniny Si/Pb₃O₄, jak i badań XRD jej stałych produktów spalania, jako że wyniki tych badań zostały przedstawione w literaturze [40]. Zdecydowano się jednak na rozszerzenie literatury o weryfikację morfologii produktów spalania tej mieszaniny. Najprostsza reakcja która może zachodzić w układzie to:



Stechiometryczna zawartość krzemu w tej reakcji wynosi 7,57%. Zdecydowano się w związku z tym na wykonanie zdjęć SEM próbek zawierających 5% Si oraz 10% Si, które przedstawiono na rysunku 102.



Rysunek 102. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny Si/Pb₃O₄ zawierającej 5% krzemu (z lewej) oraz 10% krzemu (z prawej).

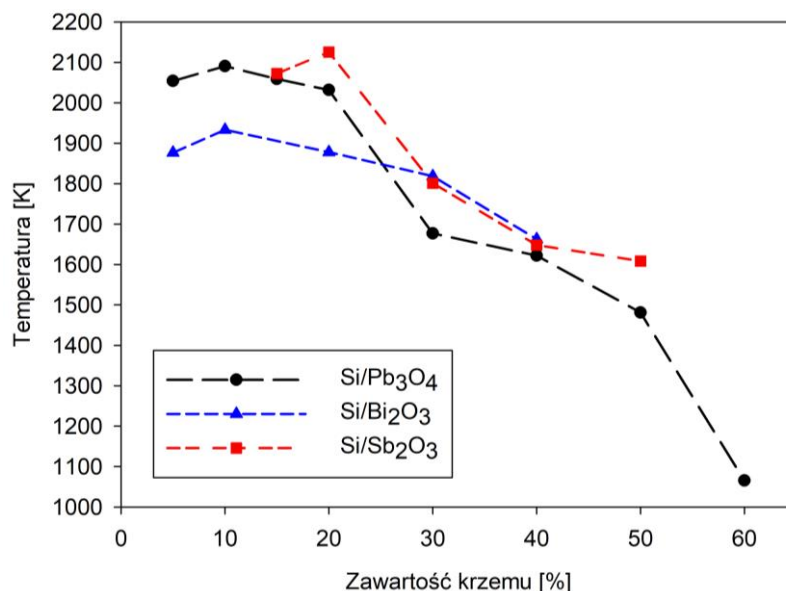
Widoczna jest znaczna różnica w morfologii otrzymanych produktów spalania. Produkty mieszaniny o ujemnym bilansie tlenowym przyjmują postać gładkiego, jednorodnego spieku,

podczas gdy ujemny bilans tlenowy prowadzi do powstania sferycznych, niezwiązanych ze sobą ziaren. Fakt ten tłumaczy różnicę w postaci makroskopowej próbek po badaniach kalorymetrycznych. Podobnie jak w przypadku pozostałych próbek, wykonano analizę EDS, co pozwoliło na identyfikację poszczególnych związków na zdjęciach SEM. Potwierdzono, że związki widoczne na zdjęciach SEM próbki o zawartości krzemu 5% to krzemiany i stałe roztwory $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, jako że mapy pierwiastkowe krzemu, ołowiu oraz tlenu pokrywają się wzajemnie.

Analiza rozmieszczenia pierwiastków metodą EDS potwierdziła obecność w produktach spalania mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ zawierającej 10% krzemu sferycznych ziaren krzemu (co potwierdza istnienie ujemnego bilansu tlenowego dla tej mieszaniny) oraz sferycznych ziaren ołowiu (powstałych na skutek kondensacji par ołowiu) zanurzonych w amorficznej osnowie z SiO_2 . Mapy pierwiastkowe badanych próbek przedstawiono w materiałach uzupełniających.

Adiabatyczna temperatura spalania

Wyznaczone wartości ciepła spalania mieszanin $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$, $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ oraz skład stałych produktów spalania pozwala na wyznaczenie adiabatycznej temperatury spalania, zgodnie z metodologią podaną w rozdziale 4.4.6. Po wyznaczeniu współczynników wielomianów zależności ciepła właściwego danego komponentu od temperatury (zależności te przedstawiono w materiałach uzupełniających), temperaturę adiabatyczną wyznaczono numerycznie na podstawie eksperymentalnego ciepła spalania. Zależność $T_a(\% \text{Si})$ podano na rysunku 103.



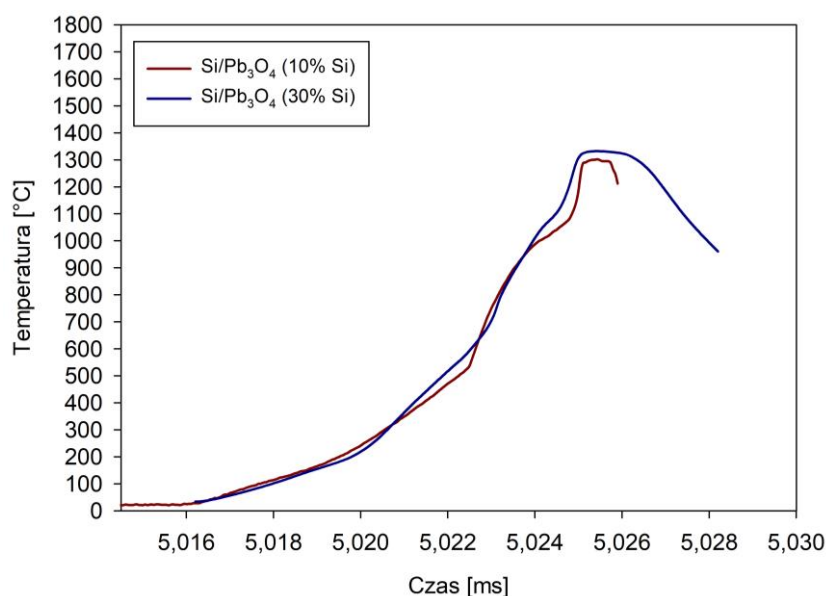
Rysunek 103. Porównanie adiabatycznej temperatury spalania $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$, $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ w funkcji zawartości krzemu.

Największą adiabatyczną temperaturą spalania charakteryzuje się mieszanina $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$, co jest uzasadnione z powodu dużego ciepła spalania tej mieszaniny (maksymalne ciepło 1376 J/g dla mieszaniny o zawartości 30% Si) przy zbliżonej wartości ciepła właściwego produktów

spalania. Zarówno $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ jak $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ osiągają maksimum adiabatycznej temperatury spalania (odpowiednio około 2090 oraz 1930 K) dla zawartości krzemu około 10%. Jest to oczywiste dla mieszaniny $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$, dla której uzyskano maksimum ciepła spalania przy zawartości krzemu 10%, natomiast dla mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ najwyższe ciepło spalania uzyskano dla mieszaniny zawierającej 20% Si. Dodatkowo całkowite ciepło właściwe produktów spalania maleje wraz ze wzrostem zawartości krzemu w mieszaninie, jako że ilość utleniacza oddala się od zawartości stechiometrycznej i przez to obniża się zawartość produktu o najwyższym cieple właściwym SiO_2 . Adiabatyczna temperatura spalania zależy jednak, jak przedstawiono w równaniu (33), nie tylko od ciepła spalania czy sumy ciepła właściwego składników, ale również od efektów energetycznych przemian fazowych $(\Delta H_m)_i$ oraz $(\Delta H_b)_i$, które w znaczący sposób obniżają ilość energii obecnej na sposób ciepła, aż do całkowitego przejścia fazowego przez dany składnik mieszaniny (tutaj topnienie Bi). Podobna sytuacja występuje w przypadku mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$, dla której należy wziąć pod uwagę topnienie i parowanie antymonu oraz również topnienie SiO_2 z uwagi na wysoką temperaturę reakcji.

Spośród mieszanin zawierających poniżej 20% krzemu, mieszanina $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ charakteryzuje się najmniejszą adiabatyczną temperaturą spalania, która oscyluje na poziomie 1900 K. Temperatura ta jest niższa o niemal 200 K w porównaniu z $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$, co wskazuje na potencjalnie mniejsze ryzyko zapalenia metanu przez zapalniki zawierające układ opóźniający z $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$. Najmniejsze różnice w adiabatycznej temperaturze spalania obserwuje się dla mieszanin zawierających 40% Si.

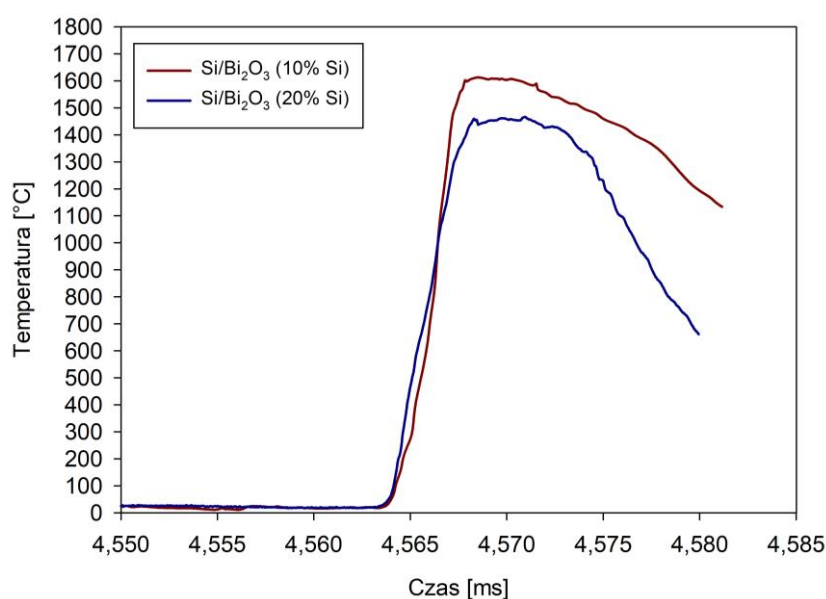
Celem weryfikacji wyznaczonych wartości T_a przeprowadzono badania profili temperaturowych. Do badań wybrano te mieszaniny opóźniające, które zgodnie z danymi na rysunku 103 charakteryzują się najwyższą adiabatyczną temperaturą spalania oraz te, które osiągają największe liniowe prędkości spalania. Profile temperaturowe mieszanin $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ zawierających 10 oraz 30% krzemu przedstawiono na rysunku 104. Szybkość narastania temperatury jest zbliżona w obu pomiarach, pomimo różnicy w składzie próbki, a co za tym idzie w jej przewodności. ale różnice w przewodności kompensuje w tym przypadku różnica w prędkości propagacji frontu spalania. W zakresie temperatur około $500 \div 600^\circ\text{C}$ widoczne jest na wykresie zwiększenie szybkości ogrzewania próbki. Może to świadczyć o tym, że w tym zakresie temperatur następuje zapłon próbki (dotarcie frontu spalania do termopary).



Rysunek 104. Profile temperaturowe mieszanin Si/Pb₃O₄ zawierających 10% Si oraz 30% Si.

Chociaż z teoretycznych oszacowań adiabatycznej temperatury spalania wynika, że na froncie spalania mieszaniny zawierającej 10% krzemu osiągnięta jest temperatura 2090 K (1817°C), w badaniach z wykorzystaniem wysokotemperaturowych termopar zarejestrowano temperaturę dużo niższą około 1300°C. Różnica ta może wynikać z dużych strat ciepła za sprawą parowania ołowiu oraz z uszkodzenia termopary, na co może wskazywać otrzymanie w trakcie pomiaru nierzeczywistych wartości odpowiedzi dla czasu następującego po zakończeniu rejestracji danych pokazanych na rysunku 104. Z kolei dla próbki zawierającej 30% Si obserwuje się zbliżoną temperaturę wyznaczoną empirycznie (około 1325°C) do temperatury adiabatycznej (około 1400°C).

Na rysunku 105 przedstawiono profile temperaturowe mieszaniny Si/Bi₂O₃.



Rysunek 105. Profile temperaturowe mieszanin Si/Bi₂O₃ zawierających 10% Si oraz 20% Si.

Temperatura adiabatyczna T_a mieszaniny Si/Bi₂O₃ zawierającej 10% Si wynosi około 1930 K (około 1657°C). Zmierzona eksperymentalnie temperatura spalania wynosi około 1615°C. Widoczna jest zatem bardzo dobra korelacja tych temperatur. Przy zwiększeniu zawartości krzemu do 20% T_a spada nieznacznie (do 1875K tj. 1600°C). Na przebiegu profili temperaturowych obserwuje się jednak zdecydowanie silniejszy spadek temperatury maksymalnej. Dla 20% Si temperatura T_a wynosi około 1460°C. Wzrost różnicy pomiędzy z obliczoną i zmierzoną temperaturą spalania dla mieszanin o zwiększonej zawartości krzemu można wytłumaczyć większymi stratami ciepła w trakcie badań profili temperaturowych. Wzrost zawartości krzemu powoduje, z uwagi na wysoki współczynnik przewodzenia ciepła, zwiększoną dyssypację energii do materiału tulejki opóźniacza oraz łuski zapalnika.

Wrażliwość na tarcie i uderzenie

Mieszaniny Si/Pb₃O₄ wykazują największą wrażliwość na tarcie spośród wszystkich badanych mieszanin. Badaniom poddano mieszaniny o czterech składach ilościowych, zawierających 20%, 30%, 40% oraz 50% Si. Największą wrażliwość wykazała mieszanina zawierająca 40% Si (DGN = 128 N, DGW = 144 N). Dla pozostałych mieszanin (20%, 30% oraz 50% Si) DGN wynosiła 144 N, natomiast DGW = 160 N. W każdym przypadku nie zanotowano oznak reakcji podczas badań wrażliwości na uderzenie, tj. DGN > 50 J.

Mieszaniny Si/Bi₂O₃ oraz Si/Sb₂O₃ nie wykazały wrażliwości na tarcie i uderzenie.

Podsumowanie

Następujące wnioski wynikają z przeprowadzonych badań dla mieszanin Si/Pb₃O₄, Si/Bi₂O₃, Si/Sb₂O₃:

- Dla zastosowanej charakterystyki ziarnowej komponentów otrzymano następujące zakresy liniowej prędkości spalania:
 - Si/Pb₃O₄ (5 ÷ 55% Si): 30,3 ÷ 188,7 mm/s
 - Si/Bi₂O₃ (5 ÷ 45% Si): 13,6 ÷ 104,8 mm/s
 - Si/Sb₂O₃ (15 ÷ 50% Si): 8,1 ÷ 35,8 mm/s
- Zakres liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ umożliwia wykorzystanie jej jako mieszaniny w zapalnikach serii 25 ms (zastąpienie Si/Pb₃O₄).
- Przedział liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ czyni ją perspektywiczną w zastosowaniu do zapalników serii LP (z ang. *long period*) tj. 100 oraz 200 ms.
- Wzrost ciśnienia zaprasowania mieszaniny Si/Pb₃O₄ zmniejsza liniową prędkość spalania w zakresie zawartości krzemu do około 35% Si. Dalszy wzrost zawartości paliwa powoduje odwrócenie tej zależności. Wskazuje to na zmianę głównego

mechanizmu przenoszenia ciepła dla granicznej gęstości mieszaniny lub zwiększenia udziału reakcji w stanie stałym za sprawą wzrostu zawartości paliwa.

- Zarówno dla mieszanin $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ obserwuje się zwiększenie liniowej prędkości spalania pod wpływem wzrostu ciśnienia elaboracji.
- Bezgazowy charakter mieszanin $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ potwierdzono metodą różnicowej analizy termicznej.
- Największe ciepło spalania uzyskuje się dla mieszaniny $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ zawierającej 30% Si ($\sim 1375 \text{ J/g}$). podobną wartość uzyskuje się dla mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ zawierającej 10% Si ($\sim 1365 \text{ J/g}$). W przypadku mieszaniny $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ maksymalnym ciepłem spalania ($\sim 1170 \text{ J/g}$) charakteryzuje się mieszanina zawierająca 20% Si.
- W produktach spalania $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ zawierającej 5% Si zidentyfikowano oprócz metalicznego bizmutu, amorficznego tlenku krzemu(IV) również obecność krzemianów bizmutu (Bi_2SiO_5 oraz $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$). Wskazuje to na zachodzenie reakcji wtórnych pomiędzy produktem utleniania krzemu, a nieprzereagowanym utleniaczem. Dla mieszaniny zawierającej 20% Si jedynymi produktami reakcji był tlenek krzemu(IV) oraz metaliczny bizmut.
- W produktach spalania mieszaniny $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ zidentyfikowano proste związki takie jak antymon, tlenek krzemu(IV) oraz nieprzereagowany krzem.
- Zdjęcia SEM pozwoliły na zidentyfikowanie w produktach spalania mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ zawierającej 5% Si krzemianów oraz roztworów stałych $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Zwiększenie zawartości krzemu do 10% całkowicie zmienia charakterystykę oraz morfologię ziaren produktów: z krzemianów o wyraźnie zaznaczonych krawędziach ziaren na globularne ziarna ołowiu zanurzone w osnowie tlenku ołowiu(IV).
- Na podstawie wyznaczonego eksperymentalnie ciepła spalania oraz znajomości składu ilościowego i ciepła właściwego produktów spalania, wyznaczono adyabatyczną temperaturę spalania mieszanin $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$, $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$:
 - $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$: $T_{a \text{ max.}}$ = $\sim 2090\text{K}$ (10% Si)
 - $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$: $T_{a \text{ max.}}$ = $\sim 1930\text{K}$ (10% Si)
 - $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$: $T_{a \text{ max.}}$ = $\sim 2125\text{K}$ (20% Si)
- Wyniki badań temperatury spalania przy użyciu termopar wysokotemperaturowych dobrze korelują z temperaturą wyznaczoną teoretycznie.
- Profile temperaturowe mieszaniny $\text{Si}/\text{Pb}_3\text{O}_4$ wskazują na złożoność procesu spalania oraz występowanie odseparowanych stref reakcji.

5.5. Al/Bi₂O₃, Al/CuO

Wysoka entalpia utleniania glinu ($\Delta H_{\text{tw. Al}_2\text{O}_3}^\circ = -1675.7 \text{ kJ/mol}$) czyni go powszechnie wykorzystywanym składnikiem w materiałach wybuchowych, zarówno w materiałach kruszących, materiałach pędnych oraz mieszaninach pirotechnicznych. Z uwagi na jego powszechne zastosowanie oraz dostępność, zdecydowano się przeprowadzić testy mieszanin opóźniających zawierających glin. W tym celu przeprowadzono serię testów z tlenkiem miedzi(II) oraz tlenkiem bizmutu(III). Poniżej w tabeli 17 przedstawiono podstawowe dane fizykochemiczne glinu.

Tabela 17. Dane fizykochemiczne glinu [108].

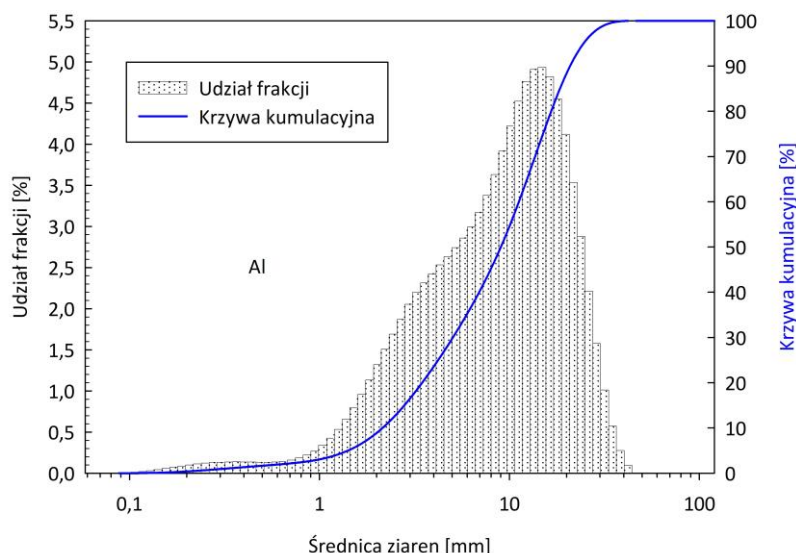
Składnik	$\Delta H_{\text{utl.} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$ [kJ/mol]	T_t [°C]	ΔH_t [kJ/mol]	T_w [°C]	ΔH_w [kJ/mol]	ρ [g/cm ³]	λ [W/(m K)]
Glin	-1675.7	660,3	10,79	2470	293,4	2,7	237

Temperatura topnienia glinu jest mniejsza od temperatury spalania mieszanin pirotechnicznych (w szczególności tych, które wydzielają znaczną ilość energii na sposób ciepła). Z kolei temperatura wrzenia glinu jest wyższa od temperatury spalania większości mieszanin pirotechnicznych. W związku z tym glin na froncie spalania będzie występował w postaci stopionej, a same reakcje będą miały miejsce na granicy faz ciecz – ciało stałe lub ciecz – ciecz.

Charakterystyka morfologiczna komponentów

Na rysunku 106 przedstawiono charakterystykę ziarnową glinu wykorzystanego do produkcji mieszanin opóźniających Al/Bi₂O₃ oraz Al/CuO. Charakterystyka ziarnowa utleniaczy (Bi₂O₃ oraz CuO) została przedstawiona w poprzednich rozdziałach. Do badań wykorzystano Bi₂O₃, której charakterystyka ziarnowa została przedstawiona na rysunku 77, natomiast do produkcji mieszanin Al/CuO wykorzystano CuO przesiane przez sito o średnicy oczek 20 µm.

Wykorzystany w badaniach glin charakteryzuje się średnicą $D[4,3] = 11,4 \text{ µm}$. 90% ziaren tego komponentu ma średnicę poniżej 23 µm (D_{90}). Nie istnieje w związku z tym możliwość otrzymania drobniejszej frakcji glinu za sprawą separacji frakcji z wykorzystaniem sit laboratoryjnych.

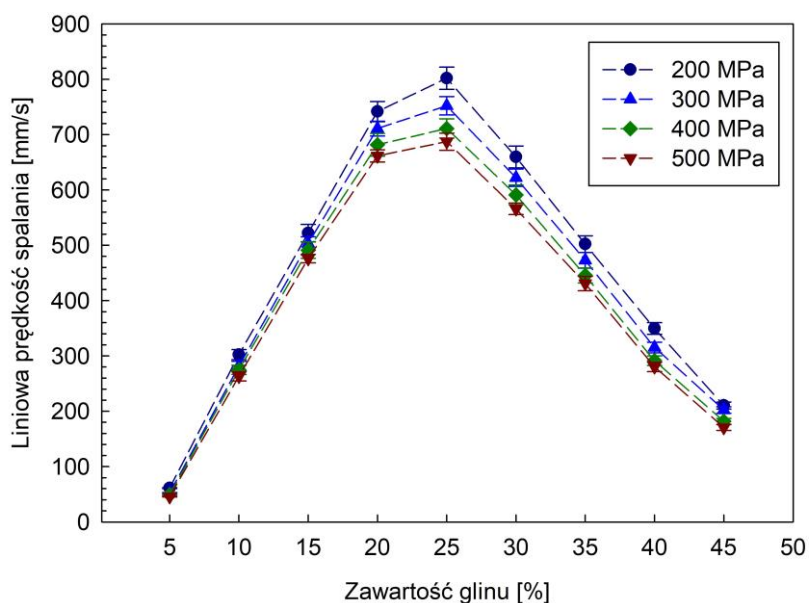


Rysunek 106. Charakterystyka ziarnowa glinu.

Widoczna jest również obecność niewielkiej ilości frakcji submikronowych (2,87% wszystkich ziaren – na krzywej kumulacyjnej). Należy mieć na uwadze, że obecność tej frakcji ziarnowej może mieć istotny wpływ na liniową prędkość spalania z uwagi na zmianę liczby punktów kontaktu, jak również na proces starzenia się mieszaniny opóźniającej za sprawą tworzenia warstwy pasywnej, co efektywnie zmniejsza zawartość paliwa w trakcie spalania mieszaniny.

Liniowa prędkość spalania

Przeprowadzone testy spalania mieszaniny $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ wykazały propagację frontu spalania tej mieszaniny w układach opóźniających dla zawartości glinu $5 \div 45\%$. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ przedstawiono na rysunku 107.



Rysunek 107. Zależność liniowej prędkości spalania $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ od zawartości glinu oraz ciśnienia elaboracji.

Mieszanina Al/Bi₂O₃ charakteryzuje się najszerszym zakresem liniowej prędkości spalania ze wszystkich opisywanych w tej pracy mieszanin. Co więcej, mieszanina ta osiąga również największą liniową prędkość spalania spośród badanych mieszanin (do około 800 mm/s dla mieszaniny zawierającej 25% glinu, zaprasowanej pod ciśnieniem 200 MPa). Maksimum zależności $v(\%Al)$ obserwuje się dla mieszaniny zawierającej glin w przedziale 20 ÷ 25%. Podobnie jak w przypadku bezgazowych mieszanin W/CuO oraz Fe/BaO₂, liniowa prędkość spalania mieszaniny Al/Bi₂O₃ maleje wraz ze wzrostem ciśnienia elaboracji (gęstości). Wskazuje to na fakt, że proces spalania Si/Bi₂O₃ zachodzi z dominującym udziałem przenoszenia ciepła przez fazę gazową, w tym sublimacji i parowania składników. Stąd zwiększenie gęstości utrudnia permeację gazów przez układ i spowalnia proces przenoszenia ciepła. Najmniejszą liniową prędkość spalania uzyskano dla mieszaniny Al/Bi₂O₃ zawierającej 5% Al. Jeśli założy się, że na froncie spalania zachodzi reakcja:



to stechiometryczna zawartość glinu w mieszaninie wynosi 10,39%. W związku z tym najniższą prędkość spalania w badaniach uzyskano dla mieszaniny o dodatnim bilansie tlenowym. Wyników pomiarów liniowej prędkości spalania dla mieszanin zawierających powyżej 45% glinu nie podajono, jako że obserwuje się w tym zakresie obecność niewypałów oraz duże odchylenie standardowe prędkości spalania. Zdecydowanie mniejsza dokładność zapalników zawierających ponad 45% glinu związana jest z utrudnionym procesem zapłonu, przez co czas zadziałania zapalników może się wydłużyć, a samo wyznaczenie liniowej prędkości spalania obarczone jest dużym błędem względnym (z uwagi na dużą prędkość spalania Al/Bi₂O₃).

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 107 autor nie dopuszcza możliwości stosowania mieszaniny Al/Bi₂O₃ jako mieszaniny opóźniającej, ponieważ jej liniowa prędkość spalania cechuje się zbyt dużą zależnością od zawartości glinu. Niewielkie odchylenie od nominalnego składu ilościowego (co w procesie produkcyjnym wynikać może nie tylko z niedotrzymania reżimu technologicznego, ale również z procesu starzenia się mieszaniny – głównie pod wpływem stopniowego utleniania ziaren paliwa) prowadzić będzie do znacznej utraty precyzji wyprodukowanych zapalników. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż w przemyśle kładzie się duży nacisk na utrzymanie reżimu technologicznego w trakcie operowania ze sproszkowanym glinem. Wskazuje się bowiem na podwyższoną wrażliwość mieszanin pirotechnicznych zawierających to paliwo na procesy starzeniowe. Wynika to z faktu amfoterycznego charakteru powłoki pasywnej wytworzonej na powierzchni ziaren glinu w wyniku silnie egzotermicznej reakcji glinu z wodą oraz tlenem.

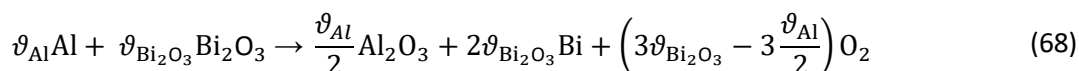
Mieszanina Al/CuO w całym badanym zakresie zawartości glinu (5 ÷ 70%) nie mogła zostać zainicjowana od główki zapalczej ani poprzez bezpośredni kontakt mieszaniny podsypkowej

(Si/Pb₃O₄ – 50:50). Gęstość badanych mieszanin po procesie elaboracji przedstawiono w materiałach uzupełniających. Z uwagi na brak możliwości wykorzystania układu Al/CuO w zapalnikach zwłoczných, nie przeprowadzano dalszych badań tej mieszaniny.

Ciepło spalania

W celu określenia przyczyny tak dużej liniowej prędkości spalania mieszaniny Al/Bi₂O₃ przeprowadzono badania jej ciepła spalania. Wyniki otrzymane empirycznie porównano na rysunku 108 z ciepłem spalania obliczonym na podstawie prawa Hessa przy założeniu, że jedynym źródłem ciepła w układzie jest reakcja (60). Ciepło spalania mieszanin o dodatnim bilansie tlenowym wyznaczono biorąc pod uwagę dwie możliwości:

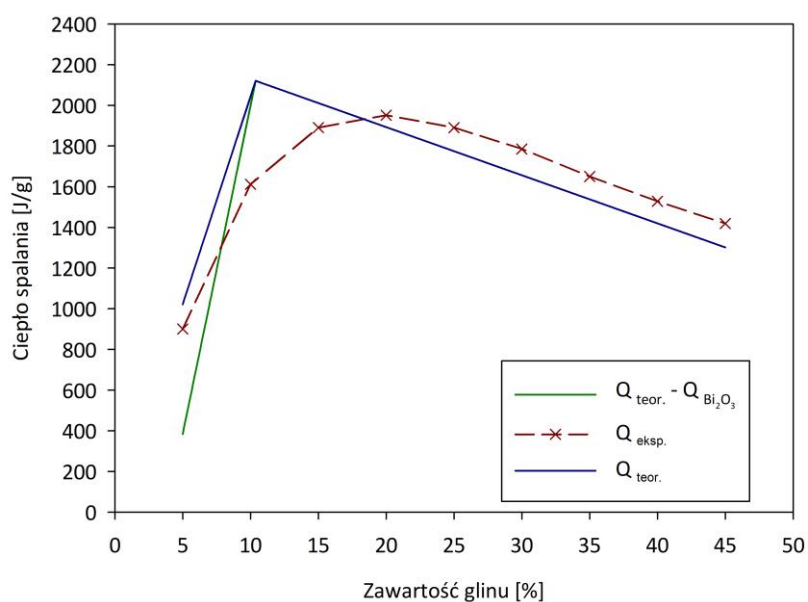
1. proces termicznego rozkładu nadmiaru utleniacza nie wpływa na ciepło reakcji z uwagi na ponowne utlenienie metalicznego bizmutu do Bi₂O₃.
2. rozkład Bi₂O₃ jest w badanym układzie procesem nieodwracalnym przez co ciepło spalania wynika ze stechiometrii reakcji, w której jednym z produktów jest gazowy tlen:



gdzie:

$$\vartheta_{Bi_2O_3} = \frac{M_{Al} - \%Al \cdot M_{Al}}{\%Al \cdot M_{Bi_2O_3}} \quad (69)$$

Na rysunku 108 ciepło reakcji wyznaczone zgodnie z prawem Hessa przy założeniu reakcji 61 oznaczono jako $Q_{teor.} - Q_{Bi_2O_3}$. Ciepło reakcji wynikające z założenia 1 oznaczono jako $Q_{teor.}$.



Rysunek 108. Ciepło spalania mieszaniny Al/Bi₂O₃ w funkcji zawartości glinu.

Najmniejsze ciepło spalania (900 J/g) uzyskano dla próbki zawierającej 5% Al, czyli przy dodatnim bilansie tlenowym. Wartość ta okazała się większa od obliczonej teoretycznie na podstawie prawa Hessa dla równania (68), zgodnie z którym nadmiarowe Bi_2O_3 powinno ulec endotermicznemu rozkładowi. Prawdopodobną przyczyną rozbieżności jest niepełny rozkład Bi_2O_3 podczas spalania mieszaniny z 5% Al lub też wtórne utlenienie części bizmutu tlenem pochodzącym z rozkładu utleniacza. Hipoteza ta znajduje potwierdzenie w obserwacjach pozostałości po spalaniu – największe ilości metalicznego bizmutu odnotowano bowiem nie w mieszaninie stechiometrycznej (10% Al), lecz w tych o zawartości 15 i 20% Al. Podobne wnioski wynikają z analizy resztek zapalników po testach czasu zadziałania: dla mieszanin z 15 i 20% Al dochodziło czasem do rozsadzenia łuski nad układem opóźniającym i wyrwania korkoostłonki z zacisku. Brak pełnego przereagowania komponentów tłumaczy uzyskanie największego ciepła spalania właśnie w mieszaninach o lekko ujemnym bilansie tlenowym (15 ÷ 20% Al).

Dla mieszaniny stechiometrycznej (10% Al) otrzymano empirycznie wartość 1612 J/g, czyli o 386 J/g mniejszą od przewidywanej teoretycznie. Niższe ciepło spalania wynika z niepełnego przereagowania spowodowanego koniecznością dyfuzji jonów przez ziarna komponentów, podczas gdy prawo Hessa zakłada jednorodność układu.

W przypadku mieszanin $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ zawierających 20 ÷ 45% Al analiza kalorymetryczna wykazała, że ich ciepło spalania przewyższa wartości obliczone na podstawie reakcji (67). Wskazuje to na obecność produktów spalania nieuwzględnionych w tej reakcji, najprawdopodobniej powstających w wyniku wtórnych procesów między produktami reakcji (67) a bizmutem wydzielonym podczas rozkładu Bi_2O_3 . W literaturze zaproponowano w tym kontekście dodatkową reakcję:



Powyższa reakcja, szczególnie w przypadku mieszanin o dodatnim bilansie tlenowym, będzie dodatkowym źródłem ciepła podnoszącym całkowity efekt cieplny mieszaniny. Jednak dla mieszanin o ujemnym bilansie tlenowym, udział reakcji (70) będzie mniejszy z uwagi na zmniejszoną zawartość Bi_2O_3 .

Wrażliwość na tarcie i uderzenie

Zarówno mieszaniny $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ jak i Al/CuO nie wykazały wrażliwości na tarcie i uderzenie w badanym zakresie pomiarowym, tj. $\text{GGN} > 360 \text{ N}$ oraz $\text{GGN} > 50 \text{ J}$.

Podsumowanie

- Mieszanina $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ charakteryzuje się szerokim zakresem liniowej prędkości spalania (45 ÷ 800 mm/s).
- Wzrost ciśnienia elaboracji wpływa na zmniejszenie liniowej prędkości spalania $\text{Al}/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

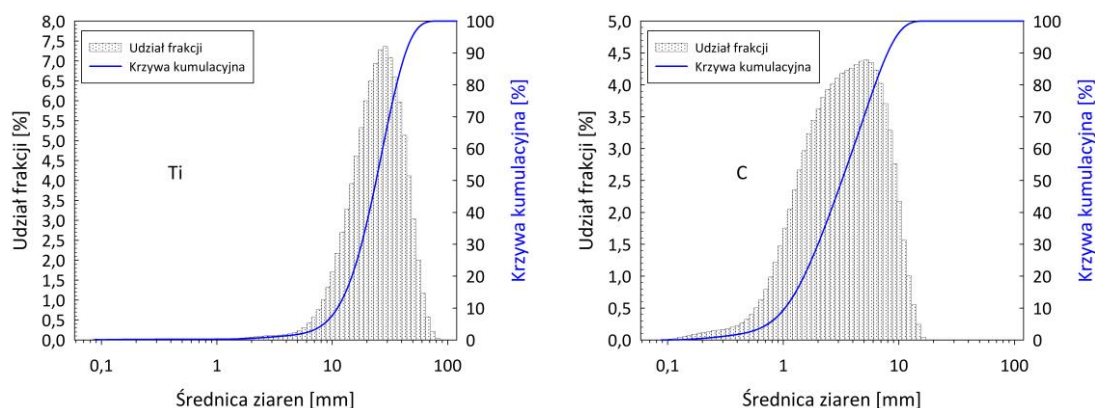
- Minimalną zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia zaprasowania obserwuje się dla mieszaniny zawierającej 5% glinu (dodatni bilans tlenowy).
- Ciepło spalania mieszaniny Al/Bi₂O₃ wynosi 900 ÷ 1950 J/g, osiągając maksimum dla mieszaniny zawierającej 20% glinu.
- Ze względu na szybkość zachodzenia procesu spalania, możliwa jest obecność zarówno reakcji w stanie stałym, jak również termicznego rozkładu Bi₂O₃ (w szczególności z centralnej części ziaren Bi₂O₃). Proces ten jest w związku z tym silnie uzależniony od wielkości ziaren utleniacza.
- Ze względu na duże ciepło spalania oraz relatywnie niską temperaturę wrzenia bizmutu, będącego produktem reakcji, spalanie Al/Bi₂O₃ generuje dużą ilość gazów, co wpływa na znaczne zwiększenie ciśnienia wewnątrz komory zapalnika. W skrajnych wypadkach dochodzi do rozerwania korpusu zapalnika, co wyklucza zastosowanie tej mieszaniny jako mieszaniny opóźniającej.
- Z uwagi na trudności w zapłonie przy użyciu rurki detonującej oraz główki zapalczej, mieszanina Al/CuO o zastosowanej charakterystyce ziarnowej komponentów nie nadaje się do zastosowania w układach opóźniających.

5.6. Ti/C, Ti/C-3Ni/Al, Ti/CuO

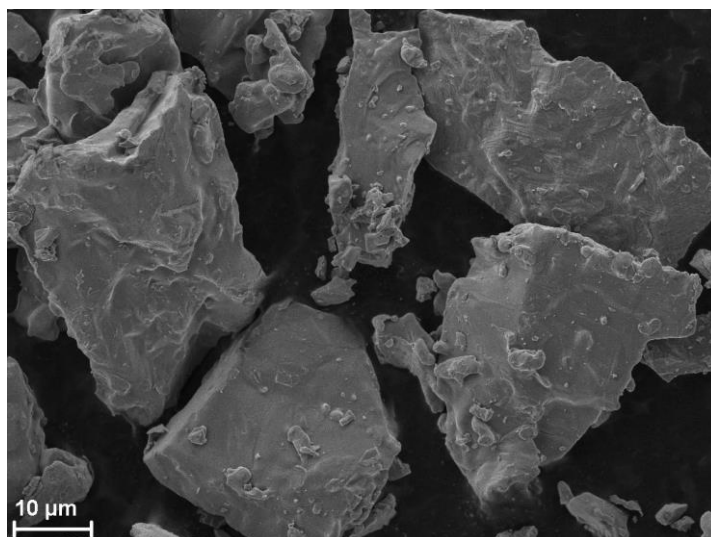
Do układów z tytanem należą układy międzymetaliczne takie jak Ti/C które wydają się być perspektywiczne z punktu widzenia stabilności fizykochemicznej komponentów oraz bezgazowego mechanizmu reakcji spalania. Podjęto również próbę zbadania układu tytanu z tlenkiem miedzi.

Charakterystyka morfologiczna komponentów

Charakterystykę ziarnową proszków CuO i Al przedstawiono odpowiednio w rozdziale 5.2 oraz 5.5. Rysunek 109 przedstawia charakterystykę ziarnową Ti oraz C. Pomimo przesiania tytanu o szerokiej charakterystyce ziarnowej ($<100\ \mu\text{m}$) przez sito o średnicy oczka $25\ \mu\text{m}$, jedynie około 50% ziaren ma średnicę mniejszą (po udziale objętościowym) od $25\ \mu\text{m}$. Fakt ten wynika bezpośrednio z kształtu ziaren, których morfologia została przedstawiona na rysunku 110. Ziarna niklu charakteryzowały się wąską charakterystyką ziarnową z $D[4,3] = 6,8\ \mu\text{m}$.



Rysunek 109. Charakterystyka ziarnowa tytanu (z lewej) oraz grafitu (z prawej).



Rysunek 110. Zdjęcie SEM ziaren tytanu.

Na zdjęciu widoczna jest obecność wydłużonych płytkowych ziaren, które w trakcie przesiewania wibracyjnego mogą ustawiać się dłuższą osią poprzecznie do płaszczyzny sita i tym

sposobem przejść do frakcji głównej. Z uwagi na wydłużony kształt ziarna jego objętość jest większa od objętości kuli, której średnica odpowiada wymiarom oczka, stąd laserowa analiza wielkości cząstek wykazała obecność znacznej ilości cząstek o średnicy większej od 25 μm .

Liniowa prędkość spalania

Podobnie jak w przypadku mieszaniny Al/CuO, również w przypadku Ti/CuO oraz Ti/C zaobserwowano trudności w zainicjowaniu mieszaniny. Układy opóźniające zawierające mieszaniny Ti/CuO o zawartości tytanu w przedziale 10 ÷ 70% (z gradacją co 5%) testowano w zapalnikach elektrycznych. Do testów zastosowano główki zapalcze, których ciepło spalania wynosiło ok. 0,12 kJ. Do zapłonu doszło jedynie w pojedynczych przypadkach dla mieszaniny zawierającej 45% Ti. Zakładając zachodzenie następujących reakcji na froncie spalania:



Stechiometryczna zawartość tytanu w tej mieszaninie wynosi 37,6%. Wynika stąd, że możliwa do zainicjowania w badanych układach jest mieszanina o lekko ujemnym bilansie tlenowym. Jest to zasadne na gruncie zmniejszenia powierzchni wzajemnego kontaktu ziaren utleniacza pod wpływem zwiększenia zawartości paliwa w mieszaninie, co zwiększa początkową powierzchnię reakcyjną. Zdecydowano w związku z tym na określenia możliwości zapłonu mieszaniny Ti/CuO w zapalnikach nieelektrycznych zawierających podsypkę mieszaniny podpałowej (Si/Pb₃O₄, 50/50). Liczba zainicjowanych zapalników wzrosła w tym przypadku z 3 na 10 badanych (dla układu elektrycznego) do 5 na 10 badanych. W związku z powyższym, ze względu na brak uzyskania powtarzalnych wyników, nie prowadzono dalszych badań nad układem Ti/CuO.

Układy opóźniające zawierające mieszaniny Ti/C nie propagowały frontu spalania niezależnie od materiału tulejki, z których były wykonane (ZnAl, Al, CuZn). W badaniach [21] podano, że średnica krytyczna mieszaniny Ti/C mieści się w przedziale 4,0 ÷ 4,8 mm. Zastosowanie silniejszego impulsu cieplnego oraz tulejek wykonanych ze stopu ZnAl (a więc stopu o mniejszym współczynniku przewodzenia ciepła od Al), nie obniżyło średnicy krytycznej do 3,0 mm. Nie wyklucza się jednak możliwości zastosowania mieszaniny Ti/C jako mieszaniny opóźniającej w ogólności, jako że zmniejszenie wielkości ziaren skutkuje obniżeniem temperatury zapłonu, a tym samym zmniejsza średnicę krytyczną. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że niekorzystne jest obniżanie wielkości cząstek tytanu poniżej granicznej wartości, dla której udział warstwy pasywnej w całkowitej objętości ziaren paliwa będzie uniemożliwiał propagację frontu spalania. Perspektywiczne jest jednak obniżanie wymiaru ziaren grafitu lub sadzy.

Pomimo trudności z zapłonem, ze względu na brak danych literaturowych dotyczących tak ciepła spalania, jak i składu jakościowego produktów spalania mieszaniny Ti/C oraz Ti/C-Ni/Al wykonano badania kalorymetryczne tych mieszanin, a otrzymane produkty wykorzystano do badań metodą XRD.

Analiza kalorymetryczna

W trakcie prowadzenia badań kalorymetrycznych zauważono, że niezależnie od składu ilościowego mieszaniny Ti/C oraz Ti/C-Ni/Al nie następuje zapłon w bombie kalorymetrycznej pod wpływem przepuszczenia prądu przez drut wykonanego ze stopu Kanthal. W związku z tym zastosowano w badaniach mieszaninę zapalającą, którą stanowiła mieszanina Sb/KMnO₄ zawierająca 33% Sb.

Badaniom kalorymetrycznym poddano mieszaninę Ti/C zawierającą 90% Ti. Stechiometryczna zawartości Ti zakładając, że w myśl reakcji (72) jedynym produktem reakcji jest węgiel tytanu (TiC), wynosi 80,0%.



Entalpia powyższej reakcji wynosi -3079 J/g [139]. Dodatkowo określono ciepło spalania mieszanin czteroskładnikowych Ti/C-3Ni/Al w których proporcje równomolowej mieszaniny Ti/C do 3Ni/Al wynosiły 40:60, 35:65 oraz 40:60. Dla każdej mieszaniny badanie przeprowadzono dwukrotnie. Wyniki przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Wyniki pomiarów ciepła spalania mieszanin Ti/C oraz Ti/C-3Ni/Al (40:60, 35:65, 30:70).

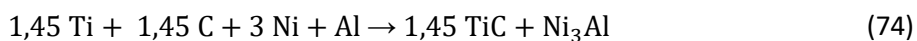
Badane mieszaniny	Ti/C (90:10)	Ti/C-3Ni/Al		
		(30:70)	(35:65)	(40:60)
Wyniki pomiarów ciepła spalania [J/g]	1837	741	1406	1734
	1837	721	1486	1699
Średnie ciepło spalania [J/g]	1837	730 ± 10	1450 ± 30	1720 ± 20

Równanie reakcji spalania mieszaniny zawierającej 90% Ti można zapisać w następujący sposób:

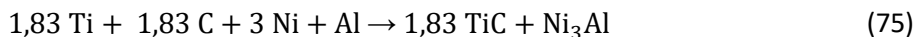


Entalpia reakcji (73) wynosi -1543 J/g. Wyniki pomiarów są zatem o około 294 J/g większe od wartości teoretycznej. Wynika stąd, że w produktach spalania znajdują się również inne związki niż węgiel tytanu o regularnym układzie krystalograficznym (B1). W celu potwierdzenia tej hipotezy przeprowadzono badania produktów spalania metodą rentgenografii strukturalnej.

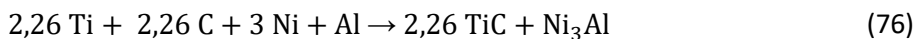
Reakcję spalania mieszanin Ti/C-3Ni/Al, w których tytan oraz węgiel znajdują się w stosunku równomolowym oraz w których stosunek Ti/C do 3Ni/Al wynosi 30:70 można przedstawić zgodnie z równaniem:



Teoretyczne ciepło spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (30:70) wyznaczone na podstawie powyższego równania wynosi 1451 J/g. Ciepło spalania mieszaniny, dla której stosunek Ti/C : 3Ni/Al wynosi 35:65, w której na froncie spalania zachodziłaby jedynie reakcja w myśl równania:



wynosi 1567 J/g. Natomiast dla mieszaniny o stosunku TiC : 3Ni/Al wynoszącym 40:60, reakcję można przedstawić następująco:



Ciepło spalania tej mieszaniny wynosi 1684 J/g. W tabeli 19 porównano ciepło spalania badanych mieszanin (wyznaczone teoretycznie na podstawie reakcji (63) ÷ (76) z ciepłem spalania wyznaczonym eksperymentalnie.

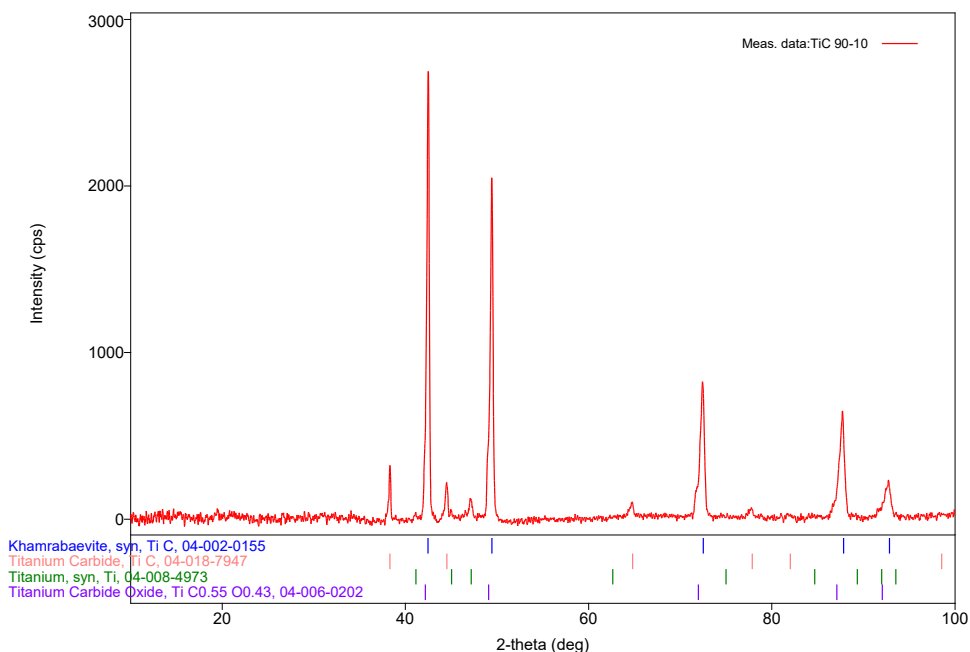
Tabela 19. Porównanie ciepła spalania mieszanin Ti/C oraz Ti/C-3Ni/Al wyznaczonych teoretycznie i eksperymentalnie.

Badane mieszaniny	Ti/C	Ti/C-3Ni/Al		
		(30:70)	(35:65)	(40:60)
Teoretyczne ciepło spalania	1543	1451	1567	1684
Eksperymentalne ciepło spalania	1837	730	1450	1720

Analiza wyników wskazuje, że ciepło spalania mieszanin Ti/C-3Ni/Al wyznaczone empirycznie różni się w znaczący sposób od ciepła wyznaczonego na podstawie reakcji (73) ÷ (76). Podobnie jak w przypadku rozbieżności dla samego Ti/C, różnice te mogą wynikać z tworzenia roztworów stałych oraz produktów o różnej strukturze krystalicznej (a więc o innej entalpii tworzenia niż entalpia tworzenia zakładanych produktów tj. TiC oraz Ni₃Al). Największą różnicę pomiędzy wartością eksperymentalną a teoretyczną obserwuje się dla mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (30:70), dla której wartość zmierzona doświadczalnie jest niemal dwukrotnie niższa od wartości teoretycznej. Fakt ten może wynikać z niepełnego przereagowania tytanu z węglem z uwagi na istnienie konkurencyjnych reakcji, przez co udział najbardziej egzotermicznej reakcji w ogólnym cieple reakcji ulega zmniejszeniu. W celu weryfikacji postawionego założenia konieczne jest uzupełnienie literatury o określenie składu jakościowego produktów spalania mieszanin Ti/C-3Ni/Al.

Rentgenografia produktów spalania

Próbki proszkowe uzyskane z badań kalorymetrycznym poddano badaniom składu jakościowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Ti/C (o równomolowym stosunku składników), przedstawiono na rysunku 111.



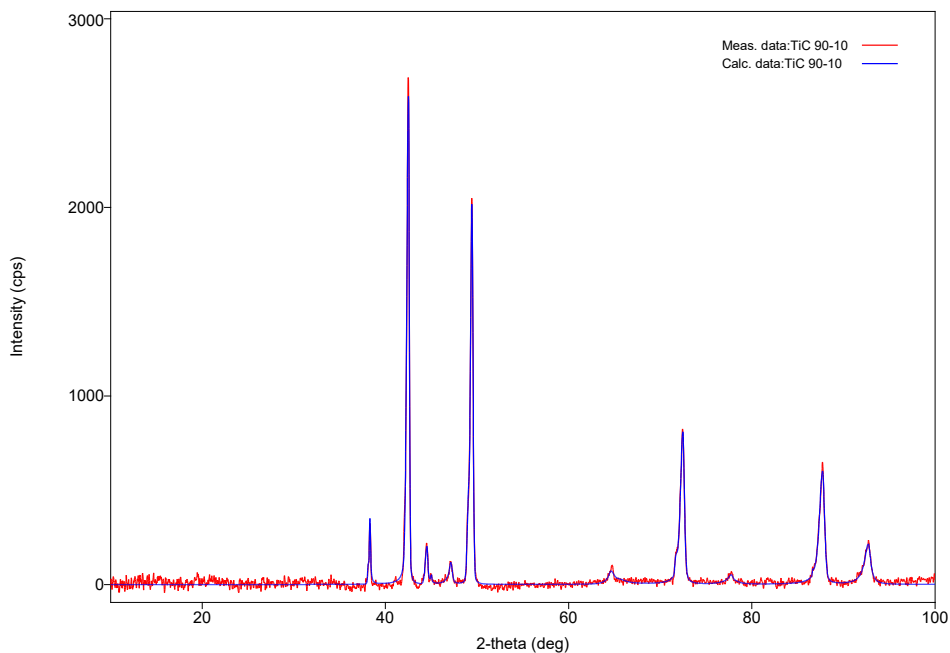
Rysunek 111. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Ti/C (%Ti = 80%).

Na powyższym dyfraktogramie widoczne są dwie struktury krystaliczne TiC. Refleksy o największej intensywności odpowiadają strukturze sześcienniej o sieci ściennie centrowanej (FCC), należącej do grupy przestrzennej Fm-3m, o wymiarach komórki elementarnej $a = b = c = 4.276 \text{ \AA}$. Za część refleksów o mniejszej intensywności odpowiadają TiC występujący w sieci o tej samej strukturze, lecz innych wymiarach komórki elementarnej: $a = b = c = 4.721 \text{ \AA}$. Istnienie kilku postaci krystalograficznych produktów spalania może wpływać na ciepło spalania mieszaniny z uwagi na różnice w entalpii tworzenia danej struktury krystalograficznej, z czego wynikają różnice pomiędzy ciepłem spalania wyznaczonym teoretycznie oraz eksperymentalnie.

Dodatkowo zauważalne są refleksy pochodzące od nieprzereagowanego tytanu oraz węgla tytanu zawierającego atomy tlenu w strukturze krystalicznej (najprawdopodobniej pochodzące od zanieczyszczenia w postaci warstwy pasywnej wytworzonej na ziarnach tytanu). Obecność nieprzereagowanego tytanu jest zasadna na gruncie zastosowania w mieszaninie nadmiaru tytanu w rozumieniu reakcji (72).

W celu weryfikacji czy fazy krystaliczne zostały prawidłowo zidentyfikowane na podstawie powyższego dyfraktogramu (w szczególności czy nie istnieją refleksy, które nie zostały przypisane żadnemu z wymienionych wyżej struktur) na rysunku 112 dyfraktogram produktów

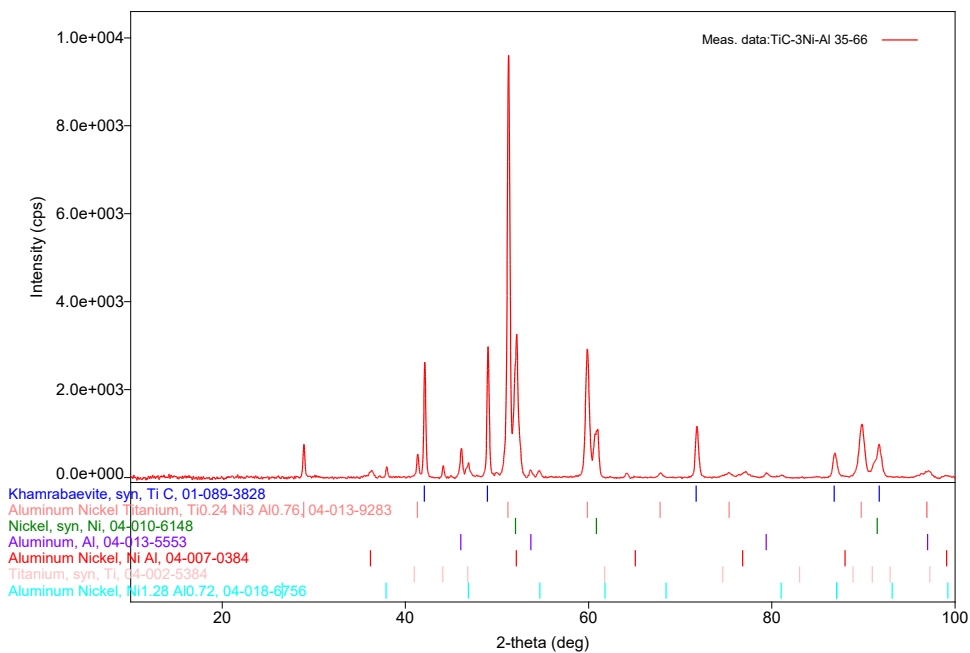
spalania Ti/C zestawiono z dyfraktogramem otrzymanym teoretycznie dla związków zidentyfikowanych przez bazę PDF-4+ 2021.



Rysunek 112. Zestawienie dyfraktogramu produktów spalania Ti/C z dyfraktogramem teoretycznym.

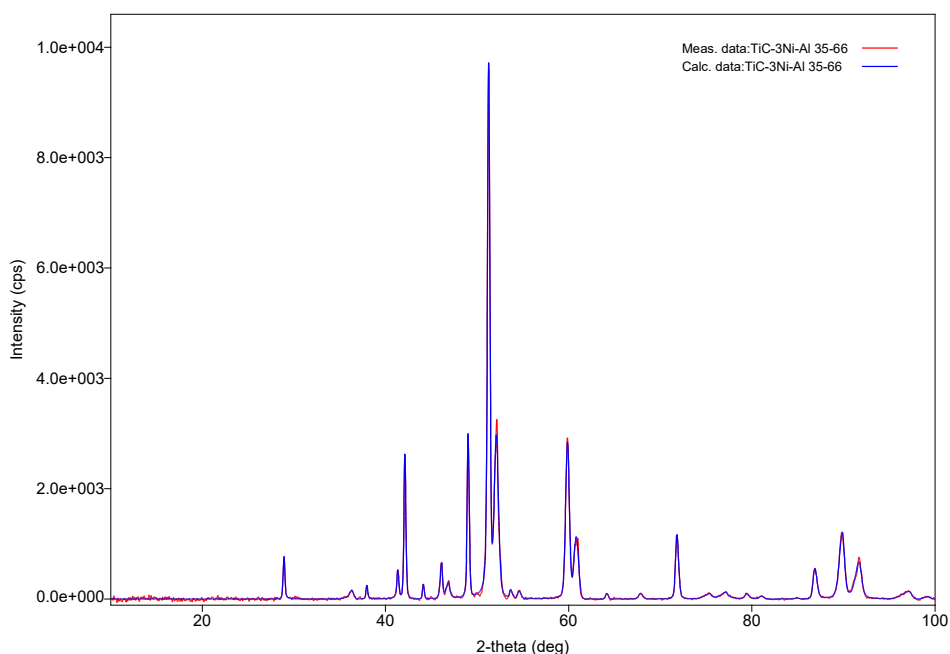
Dyfraktogramy te cechują się bardzo dobrą zgodnością. Co ważne, nie istnieją na dyfraktogramie refleksy, które nie byłyby przypisane do żadnego ze zidentyfikowanych związków co wskazuje na prawidłowe określenie składu jakościowego produktów spalania.

Analizę składu jakościowego produktów spalania układu Ti/C-3Ni/Al przeprowadzono dla mieszaniny o stosunku (35:65). Dyfraktogram produktów spalania tej mieszaniny przedstawiono na rysunku 113.



Rysunek 113. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (35:65).

W produktach spalania zidentyfikowano węglík tytanu (odmianę o wymiarach komórki elementarnej zbliżonych do obecnej dla czystek próbki Ti/C tj. $a = b = c = 4.316 \text{ \AA}$), nieprzereagowany nikiel, glin oraz roztwory stałe Ti-Ni-Al, które można nazwać roztworem substytucyjnym tytanu w sieci krystalicznej Ni_3Al . Niepełny stopień przereagowania komponentów (obecność niklu oraz glinu w produktach spalania) tłumaczy niższe ciepło właściwe otrzymane eksperymentalnie od ciepła wyznaczonego teoretycznie. Podobnie jak w przypadku produktów spalania Ti/C, dyfraktogram produktów spalania Ti/C-3Ni/Al otrzymany na drodze eksperymentalnej porównano z dyfraktogramem otrzymanym teoretycznie dla próbki w której znajdują się wyłącznie związki (oraz roztwory stałe) zidentyfikowane na rysunku 114.



Rysunek 114. Zestawienie dyfraktogramu produktów spalania Ti/C-3Ni/Al (35:65) z dyfraktogramem teoretycznym.

Wysoka zgodność nałożonych dyfraktogramów daje podstawy sądzić, że związki układy krystaliczne obecne w produktach spalania Ti/C-3Ni/Al zostały zidentyfikowane prawidłowo.

O deficycie energetycznym układu 3Ni/Al (rozumianym jako energii, której dodanie jest konieczne do układu aby nastąpiła propagacja frontu spalania) świadczy fakt, że dla mieszaniny Ti/C-3Ni/Al w której proporcje pomiędzy składnikami wynoszą 30:70, eksperymentalne ciepło spalania jest niemal dwukrotnie niższe od wyznaczonego teoretycznie, podczas gdy mieszanina o stosunku Ti/C : 3Ni/Al wynoszącym 40:60 charakteryzuje się ciepłem spalania większym od teoretycznego. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zjawiska jest zbyt małe ciepło reakcji pomiędzy niklem oraz glinem. Dyfraktogram przedstawiony wyżej wskazuje tym bardziej, że głównym produktem nie jest Ni_3Al lecz NiAl , co w istotny sposób wpływa na stechiometrię, obniżając ciepło reakcji. Układ 3Ni/Al może być traktowany niemalże jako inert, przez co wzrost jego udziału w masie mieszaniny powoduje niepełne przereagowanie komponentów.

Wrażliwość na tarcie i uderzenie

Zarówno układy międzymetaliczne jak również Ti/CuO nie wykazały wrażliwości na tarcie i uderzenie w badanym zakresie pomiarowym tj. GGN > 360 N oraz GGN > 50 J.

Podsumowanie

- Zarówno w przypadku mieszaniny Ti/C, jak i Ti/CuO nie obserwuje się zapłonu w układzie opóźniającym w wyniku przyłożenia impulsu cieplnego pochodzącego z rurki detonującej lub główki zapalczej. Wynika to z wysokiej temperatury zapłonu tych mieszanin oraz średnicy krytycznej wyższej od zastosowanej średnicy słupa mieszaniny pirotechnicznej.
- Pomimo pozornie prostego układu jakim jest Ti/C, ciepło spalania tej mieszaniny wyznaczone eksperymentalnie nie koreluje z ciepłem wyznaczonym dla założenia, że jedyny efekt egzotermiczny pochodzi od reakcji syntezy TiC. Węglik tytanu występuje w produktach spalania w postaci różnych struktur krystalograficznych. Obecne są również roztwory stałe, które istotnie wpływają na ciepło spalania.
- Ciepło spalania Ti/C (90% Ti) wyznaczone doświadczalnie (1837 J/g) jest o niespełna 300 J/g wyższe od ciepła wynikającego z reakcji w którym jedynym produktem jest TiC.
- Dodatek 3Ni/Al powoduje znaczne obniżenia ciepła spalania.
- W produktach spalania Ti/C-3Ni/Al zidentyfikowano nieprzereagowane komponenty, TiC, niestechiometryczne związki Ni-Al oraz Ti-Ni-Al, co uniemożliwia dokładne wyznaczenie ciepła spalania oraz temperatury spalania w sposób teoretyczny.

5.7. Podsumowanie badań

Na podstawie przeglądu literaturowego wybrano najbardziej perspektywiczne mieszaniny, mogące znaleźć zastosowanie w zapalnikach materiałów wybuchowych. Kierując się wymaganiami dotyczącymi komponentów tych mieszanin oraz biorąc pod uwagę pożądane właściwości fizykochemiczne paliw i utleniaczy przeprowadzono również badania mieszaniny dotąd nie opisanej w literaturze: W/CuO.

Dla każdej opisywanej mieszaniny przeprowadzono badania jej liniowej prędkości spalania, ciepła spalania oraz składu jakościowego produktów spalania. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono teoretycznie adiabatyczną temperaturę spalania, którą dla wybranych mieszanin potwierdzono empirycznie z wykorzystaniem termopar wysokotemperaturowych. Szczególną uwagę poświęcono przedstawieniu parametrów komponentów badanych mieszanin (charakterystyka ziarnowa, morfologia ziaren) w celu umożliwienia odtworzenia wyników.

Parametrem, który uznano za kluczowy do opracowania nowych mieszanin opóźniających (lub opracowania zamienników już istniejących mieszanin), jest liniowa prędkość spalania. Badania wykazały możliwość otrzymania mieszanin o następującym zakresie liniowej prędkości spalania:

W/CuO:	5 ÷ 14 mm/s
Fe/BaO₂:	7 ÷ 23 mm/s
Fe/SrO₂:	3,5 ÷ 9 mm/s
Si/Pb₃O₄:	30 ÷ 190 mm/s
Si/Bi₂O₃:	15 ÷ 105 mm/s
Si/Sb₂O₃:	8 ÷ 35 mm/s
Al/Bi₂O₃:	50 ÷ 800 mm/s

Powyższe mieszaniny dają możliwość skonstruowania zapalników serii 25 ms (80mm/s), 100 ms (20 mm/s), 200 ms (10 mm/s) oraz 250 ms (8 mm/s). Najbardziej perspektywiczne mieszaniny w związku z tym to W/CuO, Fe/BaO₂, Si/Bi₂O₃ oraz Si/Sb₂O₃. W celu potwierdzenia bezgazowego charakteru tych mieszanin przeprowadzono ich analizę termiczną, która każdorazowo wykazała, że reakcja pomiędzy ich komponentami zachodzi w układzie ciał skondensowanych.

6. Prace wdrożeniowe

Certyfikacja zapalników materiałów wybuchowych następuje na podstawie przeprowadzenia przez jednostkę certyfikującą szeregu badań, przedstawionych w normie PN-EN 13763-1:2006 „Materiały wybuchowe do użytku cywilnego – Zapalniki i przekaźniki – Część 1: Wymagania”. Badania te obejmują między innymi

- pomiar i statystyczną ocenę czasu zadziałania zapalników,
- badania starzeniowe,
- stabilność termiczną,
- odporność mechaniczną.

Na podstawie wyników przedstawionych w poprzednim rozdziale wytypowano spośród badanych mieszanin te, które okazały się najbardziej perspektywiczne z punktu widzenia pożądanej liniowej prędkości spalania, stabilności fizykochemicznej komponentów oraz parametrów spalania. Z uwagi na szerokie potrzeby w zakresie wprowadzenia nowych mieszanin opóźniających zdecydowano się na przeprowadzenie badań tych mieszanin, które dają możliwość opracowania zapalników serii 25 ms, 50 ms, 100 ms oraz 250 ms. Spośród badanych mieszanin mogących znaleźć zastosowanie w zapalnikach milisekundowych to mieszanina $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ wykazuje największą powtarzalność. Z kolei mieszaniny W/CuO , Fe/BaO_2 oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ wykazują potencjał w zastosowaniu w zapalnikach decysekundowych, ćwierć oraz półsekundowych.

Po wytypowaniu najbardziej perspektywicznych składów jakościowych przystąpiono do badań w skali technicznej i półtechnicznej. Z uwagi na ograniczoną dostępność wolframu o pożądanej wielkości ziaren ($D[4,3] = \sim 10 \mu\text{m}$) testy mieszanin W/CuO przeprowadzono w skali laboratoryjnej, operując na szarżach wielkości do 1 kg. W pozostałych przypadkach wielkość pojedynczej szarży wynosiła 5 kg. Ze względu na konieczność operowania w procesie technologicznym na granulacie mieszaniny pirotechnicznej, nie zaś na mieszaninie, której komponenty nie są związane ze sobą w większe aglomeraty, przeprowadzono serię testów granulacji z różnymi rodzajami lepiszcza. Wybrano w tym celu nitrocelulozę, dekstrynę oraz alkohol poliwinylowy.

Dodatkowo ze względów użytkowych określono wpływ materiału tulejki opóźniacza na czas zadziałania zapalnika. Do testów wykorzystano tulejki wykonane ze stopu ZnAl , otrzymane metodą wtryskową oraz tulejki aluminiowe i stalowe wykonane metodą obróbki skrawaniem (toczenie zewnętrzne i wiercenie otworu). W celu wykazania aplikacyjnego charakteru pracy, w niniejszym rozdziale wyniki badań przedstawiono nie w odniesieniu do liniowej prędkości spalania danej mieszaniny opóźniającej, lecz w odniesieniu czasu zadziałania zapalnika

dziesiątego stopnia opóźnienia (zawierającego układ opóźniający, w którym wysokość słupa masy pirotechnicznej wynosi 20 mm). Takie ujęcie wpływu składu ilościowego mieszaniny, ciśnienia elaboracji, zawartości lepiszcza oraz materiału tulejki bezpośrednio wskazuje w zapalnikach jakiego typu można wykorzystać dany układ opóźniający. Stanowi to lepsze, bardziej jasne podsumowanie działalności wdrożeniowej.

Ze względów bezpieczeństwa proces certyfikacji zapalników musi uwzględniać badania starzeniowe nowych zapalników materiałów wybuchowych. Wynika to z faktu, że potencjalna zmiana liniowej prędkości spalania mieszanin opóźniających, która pociąga za sobą zmianę czasu zadziałania zapalnika, wpływa ostatecznie na efektywność i bezpieczeństwo prowadzonych robót strzałowych. W związku z powyższym zapalniki przechowywano przez okres 6 miesięcy w temperaturze pokojowej w celu weryfikacji ewentualnych zmian ich czasu zadziałania oraz oceny czy ich stabilność i dokładność są na pożądanym poziomie.

6.1. Granulowanie

Proces granulowania mieszanin opóźniających jest krytycznym etapem produkcji zapalników z kilku powodów. Po pierwsze w jego skład wchodzi mieszanie komponentów, co wykonane prawidłowo zapewnia homogeniczność układu i stabilność procesu spalania. Po drugie stabilność granulatu oraz jego morfologia wpływają na jakość procesu dozowania porcji mieszanin opóźniających do tulejki opóźniacza, co rzutuje na powtarzalność procesu elaboracji (przede wszystkim w świetle stałości wysokości oraz średniej gęstości doży). Do testów granulacji wytypowanych wstępnie mieszanin wykorzystano trzy rodzaje lepiszcza: nitrocelulozę, dekstryny oraz alkohol poliwinylowy. Dla każdego z wyżej wymienionych lepiszczy wykonano trzy szarże każdej z badanych mieszanin, zawierających 0,2%, 0,35% oraz 0,5% lepiszcza (w przeliczeniu na suchą masę lepiszcza). Roztwory lepiszczy wykonane były przy użyciu mieszalnika mechanicznego poprzez rozpuszczenie nitrocelulozy w octanie etylu oraz dekstryny i alkoholu poliwinylowego w gorącej wodzie demineralizowanej. Stężenie roztworów lepiszczy wynosiło około 5%. Testy wykonano w skali półtechnicznej, dodając roztwory lepiszcza do komponentów zmieszanych wstępnie w mieszalniku Turbula. W mieszalniku planetarnym następowało mieszanie około 5 kg suchej mieszaniny z roztworem lepiszcza o objętości $0,5 \div 1,5 \text{ dm}^3$ w zależności od jego stężenia oraz typu lepiszcza. Proces mieszania na mokro prowadzono przez okres około 5 min (w zależności od lotności rozpuszczalnika). Po zakończonym procesie mieszanina transportowana była na tace stalowe, na których wykładana była w postaci cienkiej warstwy. Następnie tace te były umieszczane w odpowiednich suszarkach (tzw. podtężalnikach) w celu odparowania rozpuszczalnika. Czas potrzebny na odparowanie rozpuszczalnika był różny w zależności od jego lotności. W celu uniknięcia tworzenia gradientu

stężenia rozpuszczalnika, do podtężalnika kierowane były mieszaniny po mieszalniku planetarnym o gęstej konsystencji, a warstwa mieszaniny ułożona na tacy rozkładana była w taki sposób, aby grubość warstwy nie przekraczała 2 cm. Ogranicza to efekt zwiększania stężenia lepiszcza w dolnych partiach mieszaniny w podtężalniku pod wpływem odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni warstwy. Wysuszoną masę kruszono ręcznie przy użyciu mosiężnego odważnika o sferycznym profilu. Otrzymane granulki przesiewano przez zestaw sit o wielkości oczek 0,3 mm oraz 0,8 mm, przekazując frakcję pośrednią na odcinek elaboracji.

6.1.1. Granulowanie z nitrocelulozą (W/CuO, Si/B₂O₃, Si/Sb₂O₃, Fe/BaO₂)

Granulowaniu z nitrocelulozą poddano największą grupę mieszanin, jako że octan etylu, będący rozpuszczalnikiem nitrocelulozy, nie rozpuszcza ani nie reaguje z nadtlenkami berylowców. Ze względu na lotność octanu etylu, proces mieszania w mieszalniku wstęgowym trwał krócej w porównaniu z granulacją w obecności dekstryny czy PVA.

W/CuO/NC

Do prób wykorzystano wolfram o średnicy $D[4,3] = 10,5 \mu\text{m}$ oraz tlenek miedzi, którego charakterystyka została przedstawiona w rozdziale 5.2, przesiany przez sito laboratoryjne o wielkości oczek $20 \mu\text{m}$. Z uwagi na dużą różnicę gęstości wolframu oraz tlenku miedzi(II), spodziewano się trudności w homogenizacji układu. Jednak mieszanie komponentów w mieszalniku Turbula z powodzeniem mogło zostać zastosowane, jako że nie zaobserwowano w analizie mikroskopowej suchej mieszaniny aglomeratów pojedynczego komponentu. Analogicznie do badań przeprowadzonych w rozdziale 5.2, przygotowano mieszaniny o zawartości wolframu w przedziale $40 \div 70\%$ z gradacją co 5% W. Po mieszanii wytrząsającym w czasie 6 godzin, przystąpiono do mieszania zasiewu z roztworem nitrocelulozy (NC) w octanie etylu. Na około 500 g mieszaniny W/CuO o zadanej zawartości wolframu wykorzystano 125 ml roztworu nitrocelulozy o stężeniu odpowiadającym pożądanej zawartości NC w finalnym granulacie (0,2%, 0,35% oraz 0,5%). Proces mieszania prowadzono przez około 10 min w temperaturze 60°C, po czym uzyskaną masę wykładano na tace suszarnicze.

Po odparowaniu rozpuszczalnika przystąpiono do kruszenia mieszaniny. Mieszanina zawierająca 0,5% NC charakteryzowała się zauważalnie większą twardością wysuszonej warstwy. Każdorazowo 1 kg skruszonej masy przesiano przez sita w celu uzyskaniu frakcji o wielkości ziaren pomiędzy 0,3 mm a 0,8 mm (frakcja główna). Otrzymane nadziarno zawrócono do procesu kruszenia, w związku z czym otrzymano dwie frakcje - podziarno (frakcję pyłów, dla których wielkość ziaren granulatu jest mniejsza od 0,3 mm) oraz frakcję główną. Kluczowa z punktu widzenia zasadności ekonomicznej stosowania danego lepiszcza (oraz jego zawartości) jest wydajność procesu granulowania mieszaniny opóźniającej, rozumiana jako

udział masy frakcji głównej do masy mieszaniny poddanej kruszeniu z następczym przesiewaniem. W związku z tym każdorazowo dokonywano pomiaru masy frakcji pyłów oraz frakcji głównej w celu określenia ewentualnego wpływu składu ilościowego lub zawartości lepiszcza na wydajność procesu elaboracji. W tabeli 20 przedstawiono wyniki wydajności granulacji mieszanin W/CuO w obecności 0,2% NC.

Tabela 20. Parametry granulacji mieszanin W/CuO zawierających 0,2% NC.

Zawartość wolframu [%]	Masa frakcji pyłów [g]	Masa frakcji głównej [g]	Wydajność granulowania [%]
40	348	652	65,2
50	334	648	64,8
60	370	630	63,0
70	384	616	61,6

Dla mieszanin zawierających 0,2% NC średnia wydajność procesu granulowania wynosi 63,7%. W tabeli 21 przedstawiono parametry granulacji dla czterech mieszanin W/CuO, zawierających 0,35% NC.

Tabela 21. Parametry granulacji mieszanin W/CuO zawierających 0,35% NC.

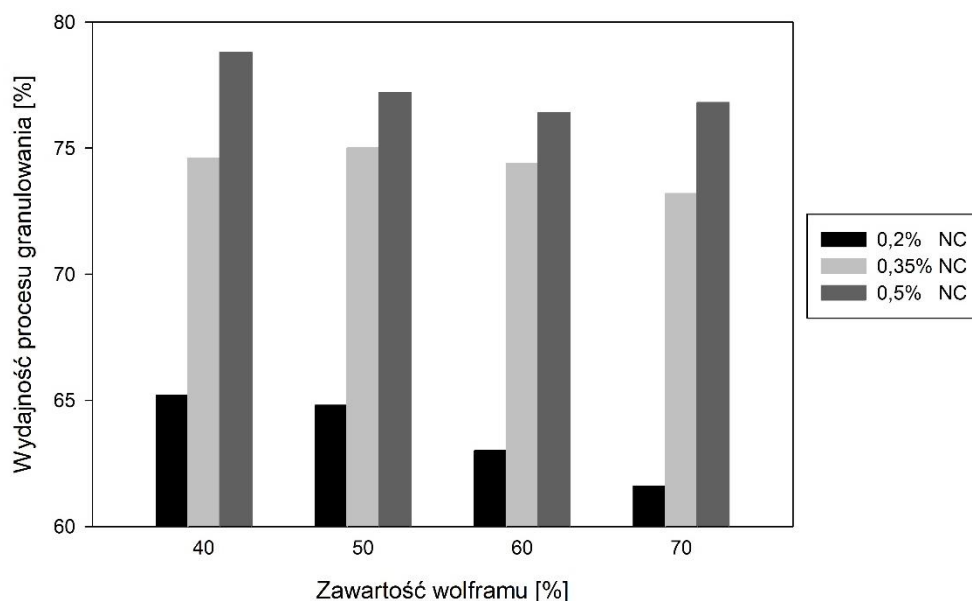
Zawartość wolframu [%]	Masa frakcji pyłów [g]	Masa frakcji głównej [g]	Wydajność granulowania [%]
40	254	746	74,6
50	240	750	75,0
60	256	744	74,4
70	268	732	73,2

Dla mieszanin zawierających 0,35% NC średnia wydajność procesu granulowania wynosi 73,4%. Masę poszczególnych frakcji wraz z wydajnością granulowania mieszanin zawierających 0,5% NC przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Parametry granulacji mieszanin W/CuO zawierających 0,5% NC.

Zawartość wolframu [%]	Masa frakcji pyłów [g]	Masa frakcji głównej [g]	Wydajność granulowania [%]
40	212	788	78,8
50	228	772	77,2
60	236	764	76,4
70	232	768	76,8

Dla mieszanin zawierających 0,5% NC średnia wydajność procesu granulowania wynosi 77,3%. Wydajność procesu granulowania mieszanin z NC zobrazowano na rysunku 115.



Rysunek 115. Wydajność procesu granulowania W/CuO/NC w zależności od zawartości NC.

Najniższą wydajność procesu granulowania obserwuje się dla mieszanin zawierających 0,2% NC. Zwiększenie zawartości nitrocelulozy (do poziomu 0,35% oraz 0,5%) skutkuje wzrostem wydajności o około 10 ÷ 15 p.p. Granulowanie mieszanin zawierających 0,5% NC charakteryzuje się nieco większą wydajnością od granulowania mieszanin zawierających 0,35% NC, natomiast zmiana ta nie jest aż tak widoczna w porównaniu z mieszaninami zawierającymi 0,2% NC. Dodatkowo, z uwagi na jednokrotne przeprowadzenie procesu granulacji dla mieszaniny o danej zawartości wolframu oraz nitrocelulozy, nie jest możliwe przeprowadzenie testu istotności statystycznej w celu określenia, czy zmiana wydajności granulowania o kilka procent jest istotna statystycznie. Nie obserwuje się natomiast jednoznacznego wpływu zawartości wolframu na wydajność procesu granulowania.

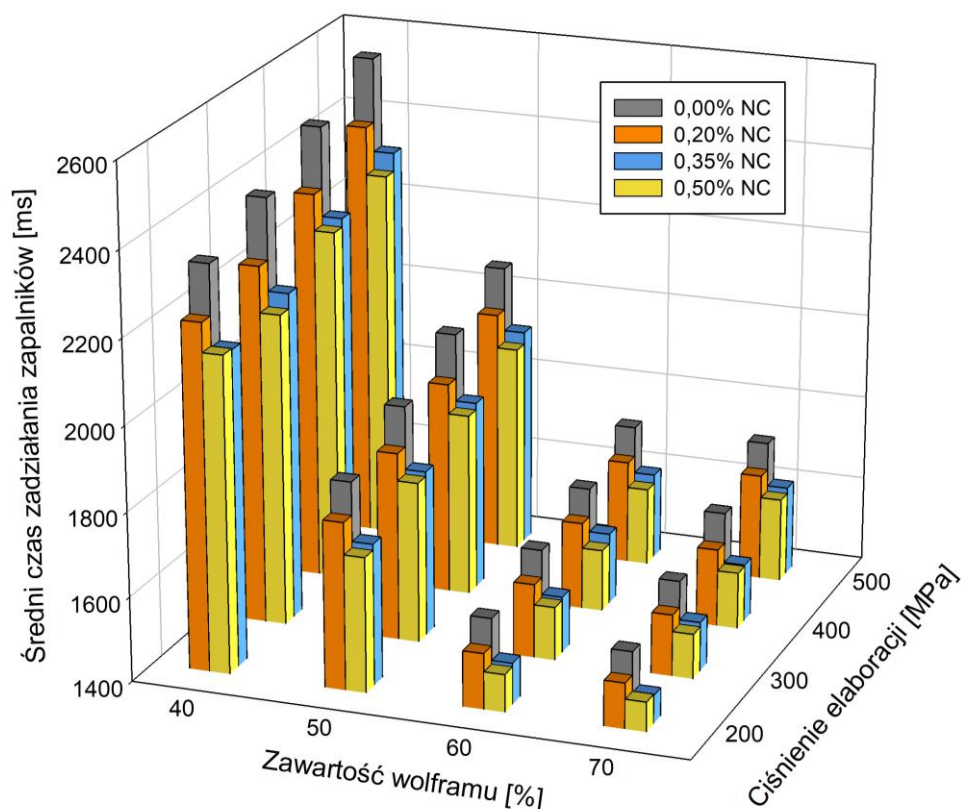
Otrzymanie granulatu o pożądanej charakterystyce ziarnowej i trwałości pozwoliło na przeprowadzenie procesu elaboracji w skali przemysłowej, podczas której parametry były zbliżone z parametrami elaboracji pojedynczej (wielkość dozy mieszaniny opóźniającej, ilość doz, ciśnienie elaboracji, czas prasowania). Jediną różnicą była skala elaboracji. Prasy linii produkcyjnej zawierają układ 104 stempli prasujących dozy mieszaniny pirotechnicznej pod zadany ciśnieniem. Równomierność prasowania dla wszystkich stempli układu jest gwarantowana przez tzw. olejowy układ kompensacyjny, w którym stemple są zawieszone, a na górną część każdego stempla działa gęsta ciecz pod tym samym ciśnieniem. Wykorzystanie pras linii produkcyjnej pozwoliło na wykonanie 100 sztuk opóźniaczy w jednym cyklu. Do badań czasu zadziałania zapalników wykorzystano, zgodnie z normą PN-EN 13763-1:2006 „Materiały wybuchowe do użytku cywilnego -- Zapalniki i przekaźniki - Część 16: Oznaczanie dokładności opóźnienia”, 10 zmontowanych zapalników elektrycznych zawierające przygotowane układy

opóźniające. Czas zadziałania zapalników wraz z odchyleniem standardowym przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Czas zadziałania zapalników zawierających W/Cu/NC.

%W [%]	%NC [%]	Czas zadziałania [ms]							
		200 MPa		300 MPa		400 MPa		500 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
40	0	2335	24	2393	18	2469	23	2547	21
	0,2	2216	35	2248	29	2323	28	2394	43
	0,35	2144	31	2175	24	2257	17	2324	28
	0,5	2147	28	2139	30	2237	31	2279	37
50	0	1872	27	1940	23	2009	26	2071	25
	0,2	1795	19	1845	21	1904	16	1971	28
	0,35	1733	32	1791	32	1849	25	1919	29
	0,5	1719	22	1781	30	1833	27	1891	26
60	0	1595	21	1639	22	1674	26	1716	30
	0,2	1531	24	1574	18	1607	32	1645	27
	0,35	1497	27	1533	15	1570	20	1604	19
	0,5	1488	36	1526	31	1547	27	1584	29
70	0	1562	24	1607	35	1655	24	1716	34
	0,2	1507	29	1545	27	1584	29	1652	25
	0,35	1466	29	1516	34	1537	31	1612	35
	0,5	1470	31	1506	32	1534	34	1599	37

W celu lepszego zobrazowania zmian czasu zadziałania zapalników pod wpływem zmiany zawartości wolframu, nitrocelulozy oraz ciśnienia zaprasowania W/CuO/NC dane z powyższej tabeli zestawiono graficznie na rysunku 116.

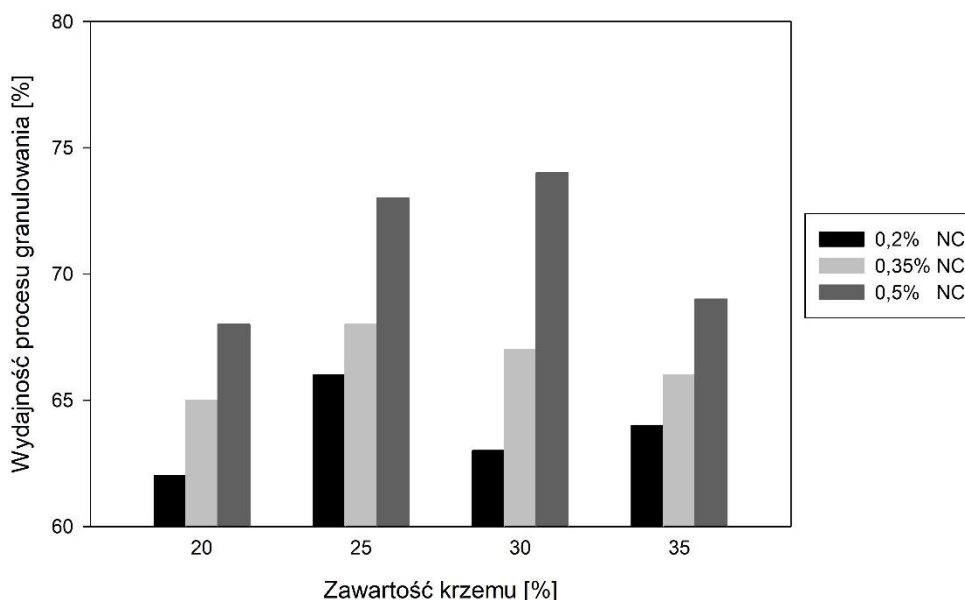


Rysunek 116. Średni czas zadziałania zapalników zawierających W/CuO/NC w funkcji zawartości wolframu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.

Obecność nitrocelulozy w mieszaninie W/CuO (do zawartości 0,5%) zmniejsza czas zadziałania zapalników w całym zakresie zawartości wolframu oraz ciśnienia elaboracji. Dodatek 0,2% NC przyczynia się do zmniejszenia czasu zadziałania średnio o ok. 6% wartości początkowej. Zwiększenie zawartości NC do 0,35% powoduje spadek czasu zadziałania o około 10% wartości początkowej. Dalsze zwiększanie zawartości NC do 0,5% jedynie nieznacznie zmniejsza czas zadziałania lub nie ma na niego wpływu. Spadek czasu zadziałania zapalników dla mieszaniny W/CuO/NC pod wpływem zwiększenia udziału NC tłumaczy się wstępnym podgrzaniem komponentów przez propagację frontu spalania nitrocelulozy, który w układzie wyprzedza właściwy front spalania. Obniżenie wpływu dodatku NC ponad daną wartości może wynikać z dychotomicznego charakteru lepiszcza – jak ustalono wyżej jest dodatkowym źródłem ciepła w układzie, z drugiej natomiast strony ogranicza poziom kontaktu pomiędzy komponentami, obniżając szybkość zachodzenia reakcji w stanie stałym.

Si/Bi₂O₃/NC

Analogiczne badania wpływu NC na wydajność procesu granulowania oraz liniową prędkość spalania przeprowadzono dla układu Si/Bi₂O₃. Z uwagi na większą dostępność komponentów oraz relatywnie niski ich koszt (w odniesieniu do W/CuO) zwiększono szarżę produkcyjne z 1 kg do 5 kg. Ze względu na potencjalną możliwość wykorzystania mieszaniny Si/Bi₂O₃ jako mieszaniny do zapalników milisekundowych, badaniom wpływu NC poddano cztery składy charakteryzujące się największą liniową prędkością spalania, tj. składy z zawartością Si 20% ÷ 35% Si z gradacją co 5%. Proces granulowania prowadzono analogicznie do granulowania mieszaniny W/CuO. Po przeprowadzeniu granulowania oraz otrzymaniu frakcji pyłów oraz frakcji właściwej, frakcje te zważono w celu określenia wydajności procesu granulowania. Wyniki przedstawiono na rysunku 117.



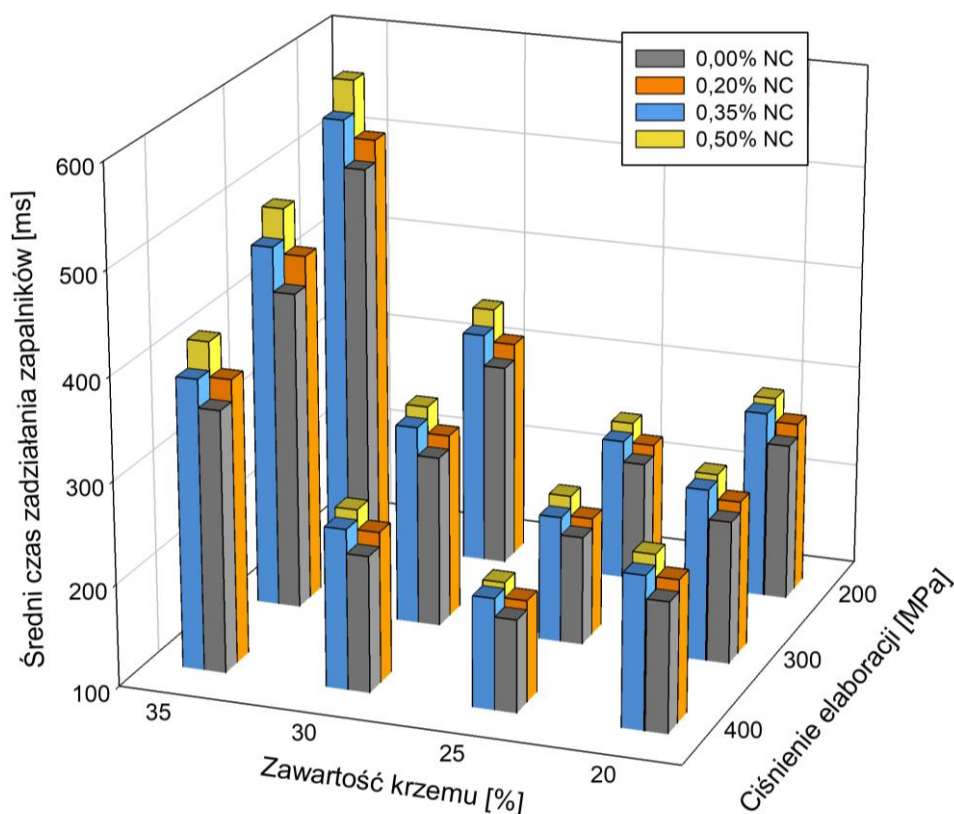
Rysunek 117. Wydajność procesu granulowania Si/Bi₂O₃/NC w zależności od zawartości NC.

Ponownie jak w przypadku mieszanin W/CuO, nie obserwuje się wyraźnej tendencji wydajności procesu granulowania względem zawartości paliwa w mieszaninie. Jest natomiast zauważalny wpływ zawartości lepiszcza na wydajność granulowania. Największą wydajność uzyskano dla 0,5% NC, gdzie średnia wydajność wyniosła 71,0%. Dla mieszanin zawierających 0,2% NC oraz 0,35% NC było to odpowiednio 62,5% oraz 66,3%. Uzyskany granulat mieszaniny opóźniającej pozwolił na przeprowadzenie procesu elaboracji opóźniaczy w skali technicznej.

Zmontowane zapalniki elektryczne zawierające mieszaninę Si/Bi₂O₃/NC zbadano następnie na czas zadziałania. Wyniki przedstawiono w tabeli 38 w materiałach uzupełniających. Otrzymana zależność jest odwrotna do tej dla W/CuO/NC. Dodatek energetycznego lepiszcza w postaci NC zwiększył czas zadziałania zapalników z Si/Bi₂O₃/NC. Największy wpływ NC

obserwuje się dla mieszanin zawierających 35% Si, a więc dla tej zawartości krzemu, przy której obserwuje się największą zależność czasu zadziałania mieszaniny od ciśnienia elaboracji.

Silna zależność czasu zadziałania zapalnika od ciśnienia elaboracji wskazuje, że w tym zakresie zawartości paliwa proces spalania mieszaniny jest bardzo podatny na stopień kontaktu pomiędzy komponentami. Zasadne w związku z tym jest stwierdzenie, że wprowadzenie do układu lepiszcza flegmatyzującego mieszaninę będzie w największym stopniu wpływało na mieszaniny o tej zawartości paliwa. Wpływ dodatku NC na czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/NC przedstawiono na rysunku 118. Ze względu na inną zależność liniowej prędkości spalania tej mieszaniny od ciśnienia elaboracji w porównaniu do mieszaniny W/CuO, kierunek osi X oraz Y został odwrócony względem rysunku 116 w celu lepszej widoczności słupków danych.



Rysunek 118. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/NC w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.

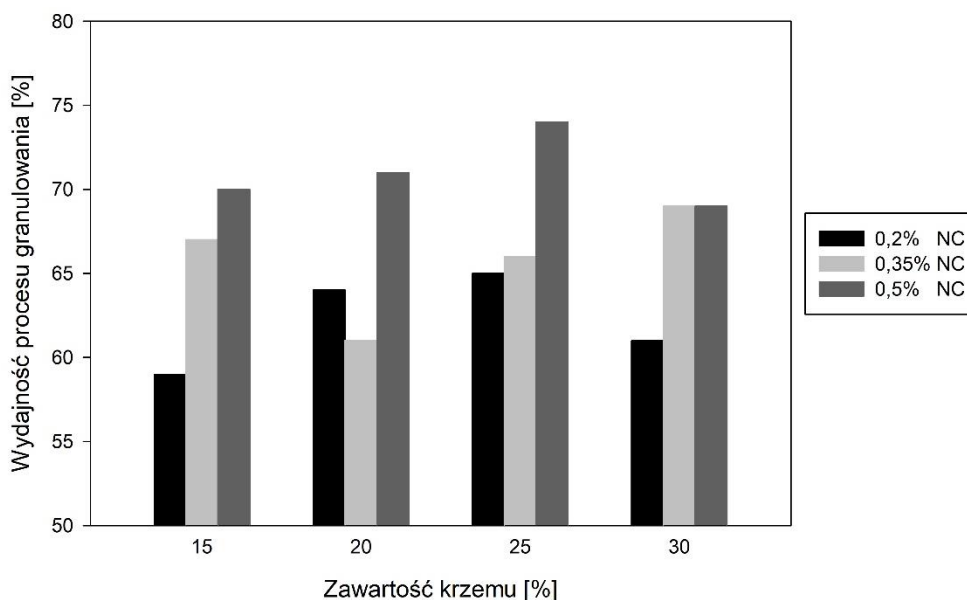
Ponownie obserwuje się większą zmianę czasu zadziałania zapalnika po dodaniu 0,2% NC niż w przypadku zwiększenia jej zawartości do 0,5% masy mieszaniny. Istotną różnicą jest natomiast sam charakter wpływu lepiszcza na czas zadziałania w porównaniu do W/CuO/NC. Z względu na większą liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ od W/CuO, front propagacji spalania NC nie wyprzedza właściwego frontu spalania pochodzącego od reakcji w stanie stałej

między Si a Bi_2O_3 . Nie następuje zatem wstępne podgrzanie komponentów, co więcej, nitroceluloza ogranicza kontakt pomiędzy reagentami, zmniejszając szybkość reakcji.

Si/Sb₂O₃/NC

Granulowanie mieszaniny Si/Sb₂O₃ przeprowadzono dla tych samych wielkości szarż, tj. 5 kg. Ze względu na perspektywę wykorzystania mieszaniny Si/Sb₂O₃ w zapalnikach serii 100 ms oraz 200 ms i z uwagi na wartości liniowej prędkości spalania przedstawione na rysunku 87, do badań procesu granulacji wykorzystano mieszaniny o czterech zawartościach krzemu: 15%, 20%, 25% oraz 30%. Co istotne z punktu widzenia oceny wpływu lepiszcza na proces propagacji frontu spalania, mieszanina Si/Sb₂O₃ charakteryzuje się w tym zakresie stałą tendencją związaną z wpływem ciśnienia elaboracji na liniową prędkość spalania. Im większa zawartość krzemu w mieszaninie tym większy wpływ ciśnienia elaboracji na liniową prędkość spalania. Analogicznie zatem do wyników otrzymanych dla mieszaniny Si/Bi₂O₃/NC należy się spodziewać największego negatywnego wpływu nitrocelulozy na czas zadziałania zapalnika dla mieszaniny o większej zawartości krzemu (w tym wypadku 30% Si).

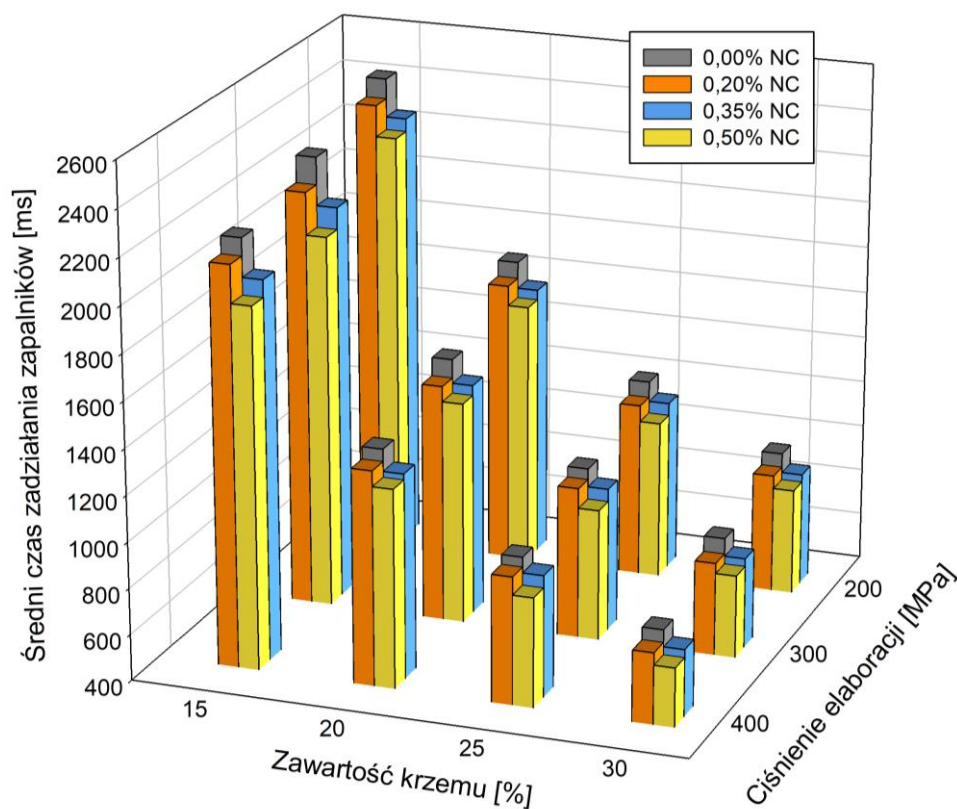
Po przeprowadzeniu procesu przesiewania skruszonej masy Si/Sb₂O₃/NC, na podstawie masy frakcji pyłów oraz masy frakcji głównej określono wydajność procesu granulowania dla każdej szarży, którą podano na rysunku 119.



Rysunek 119. Wydajność procesu granulowania Si/Sb₂O₃/NC w zależności od zawartości NC.

Wpływ zawartości NC na proces granulowania mieszaniny Si/Sb₂O₃ nie jest tak jednoznaczny jak w przypadku mieszaniny Si/Bi₂O₃, mając jednak na uwadze powtarzalność procesu granulowania należy uznać, że wzrost zawartości NC z 0,2% do 0,5% co do zasady zwiększa wydajność granulowania, która średnio wynosi 65%.

Dla każdej otrzymanej szarży Si/Sb₂O₃/NC przeprowadzono elaborację opóźniaczy pod ciśnieniem 200 MPa, 300 MPa oraz 400 MPa. Wpływ zawartości NC na średni czasu zadziałania zapalników elektrycznych zawierających Si/Sb₂O₃/NC, przedstawiono na rysunku 120. Wyniki pomiaru średniego czasu zadziałania zapalników wraz z odchyleniem standardowym każdej z serii przedstawiono w materiałach uzupełniających w tabeli 39.



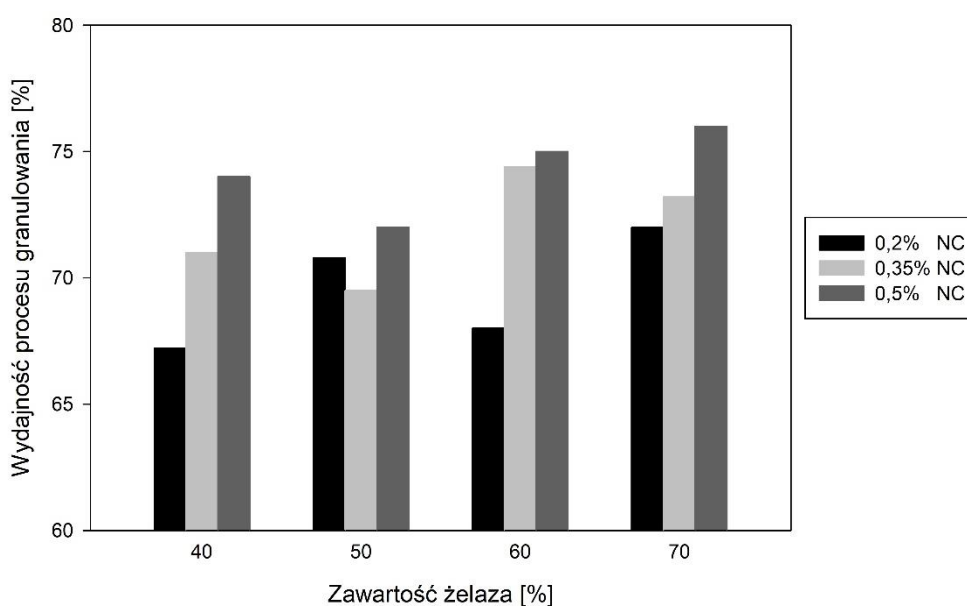
Rysunek 120. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/NC w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.

Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/NC wykazuje zależność względem zawartości NC jak w przypadku mieszaniny W/CuO/NC, tj. dodatek NC nieznacznie obniża czas zadziałania. Największą względną zmianę czasu zadziałania pod wpływem dodatku NC obserwuje się dla mieszanin zawierających 30% Si, które charakteryzują się najmniejszym czasem zadziałania przy jednoczesnym największym wpływie ciśnienia elaboracji na czas zadziałania. Hipoteza jakoby NC miała poprzez zmniejszenie poziomu kontaktu komponentów obniżać szybkość reakcji dla mieszanin najbardziej zależnych od ciśnienia elaboracji (%Si = 30%) znajduje w tym miejscu potwierdzenie. Zmiany czasu zadziałania widoczne na rysunku 120 dla poszczególnych szarż produkcyjnych są złożeniem wielu efektów jakie wynikają z zastosowania dodatku NC.

Z powyższych badań wynika, że układ Si/Sb₂O₃ z powodzeniem można zastosować w zapalnikach serii 100 ms oraz 200 ms.

Fe/BaO₂/NC

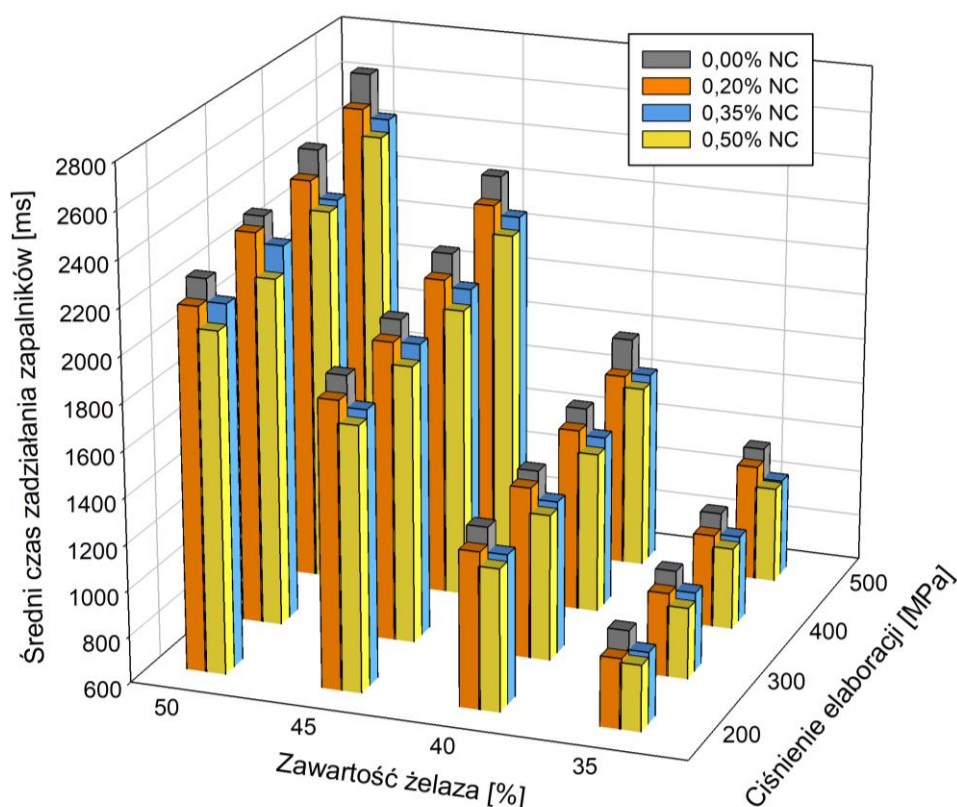
Spośród badanych lepiszczy jedynie nitroceluloza może być wykorzystana w celu zgranulowania mieszaniny Fe/BaO₂, jako że nadtlenek baru reaguje z wodą tworząc wodorotlenek baru. Wymaga to wykorzystania w procesie granulowania rozpuszczalnika organicznego, takie jak np. octan etylu. Na podstawie liniowej prędkości spalania, jaką uzyskuje się dla mieszaniny Fe/BaO₂ można myśleć o wykorzystaniu tej mieszaniny w zapalnikach serii 100 ms, 200 ms oraz 250 ms (jako że prędkość spalania tej mieszaniny to ok. $7 \div 22$ mm/s). Do badań granulacji oraz wpływu NC wybrano składy, które pokrywają niemal cały przedział liniowej prędkości spalania tj. zawierające 35%, 40%, 45% oraz 50% Fe. Wydajność procesu granulacji przedstawiono na rysunku 121.



Rysunek 121. Wydajność procesu granulowania Fe/BaO₂/NC w zależności od zawartości NC.

Obserwuje się średnio nieznaczny wzrost wydajności granulowania mieszaniny Fe/BaO₂/NC ze wzrostem udziału NC. Średnia wydajność procesu granulowania wynosi około 70%. Podobnie jak w przypadku poprzednich mieszanin, dodatek nitrocelulozy poprawia wydajność procesu granulowania poprzez lepsze związanie komponentów, co ogranicza proces wykruszania się fragmentów granulatu.

Uzyskany granulát wykorzystano do elaboracji układów opóźniających oraz czasu zadziałania zapalników. Wyniki badań zależności czasu zadziałania zapalników od zawartości żelaza, ciśnienia elaboracji oraz zawartości nitrocelulozy w mieszaninie opóźniającej Fe/BaO₂/NC pokazano na rysunku 122. Wyniki liczbowe pomiarów przedstawiono w tabeli 40 w materiałach uzupełniających.



Rysunek 122. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO₂/NC w funkcji zawartości żelaza, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.

Czas zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO₂/NC wykazuje największą zależność od zawartości NC spośród badanych mieszanin. Niezależnie od zawartości żelaza w mieszaninie, dodatek NC obniżył czas zadziałania zapalników. Największy wpływ NC obserwuje się dla mieszanin zawierających 50% Fe. W tym miejscu należy zauważyć, że to właśnie dla mieszanin o tej zawartości żelaza obserwuje się najmniejszą zależność czasu zadziałania od ciśnienia elaboracji (a zatem również od stopnia kontaktu pomiędzy komponentami). Mieszanina zawierająca 50% Fe wykazuje również największy czas zadziałania zapalników spośród przedstawionych na rysunku 122. Największy wpływ NC tłumaczy się w związku z tym, podobnie jak w przypadku układu W/CuO/NC, korzystnym wpływem wyprzedzenia przez front spalania NC właściwego frontu reakcji Fe/BaO₂. Co istotne, mieszanina Fe/BaO₂ niezawierająca NC charakteryzuje się znacznie niższym odchyleniem standardowym czasu zadziałania w porównaniu do układów Fe/BaO₂. Należy w związku z tym założyć, że reżim technologiczny w trakcie granulowania tej mieszaniny oraz sama zawartość NC mają kluczowe znaczenie dla czasu zadziałania zapalnika.

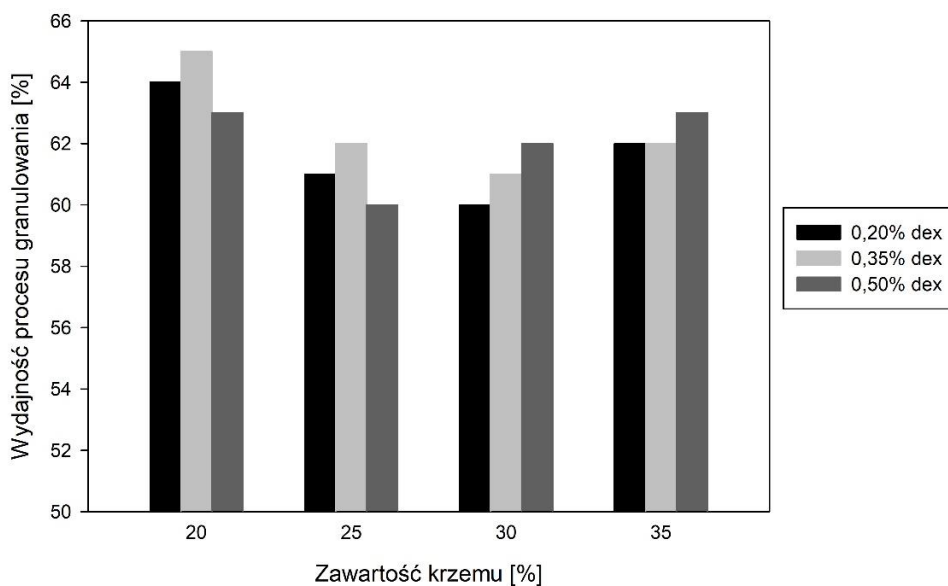
6.1.2. Granulowanie z dekstryną ($\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$)

Kolejnym lepiszczem wykorzystanym w badaniach była dekstryna (dex). To naturalne lepiszcze znajduje powszechne zastosowanie głównie w produkcji pirotechniki widowiskowej. Jako że rozpuszczalnikiem dekstryny jest woda, użycie jej w mieszaninach zawierających reaktywne lub higroskopijne komponenty jest niemożliwe. Dodatkowo dekstryna nie jest energetycznym lepiszczem. Obniża bilans tlenowy mieszaniny co może obniżać prędkość spalania lub w skrajnych przypadkach być przyczyną problemów z zainicjowaniem spalania mieszaniny. Sytuację taką zaobserwowano w przypadku układu W/CuO , gdzie dla mieszanin zawierających 50% wolframu oraz mieszanin zawierających 70% wolframu, z których obie flegmatyzowane były dekstryną w ilości 0,2% zaobserwowano około 50% niewypałów zapalników. Rozebranie zapalnika potwierdziło prawidłowe zadziałanie główki zapalczej oraz brak zapalenia mieszaniny opóźniającej. W związku z powyższym zdecydowano się na przeprowadzenie testów granulacji z dekstryną dla dwóch układów: $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$. Proces granulacji z dekstryną był zbliżony do granulowania mieszanin opóźniających w obecności NC. Analogicznie do testów z NC określono wydajność procesu granulowania. Ze względu na różną lepkość roztworów NC oraz dekstryny, co przekłada się na inną reologię mieszanej masy, zastosowano inne stężenie dekstryny w roztworze w porównaniu z roztworem NC. Do przygotowania szarży mieszaniny pirotechnicznej o masie 5 kg wykorzystano ok $1,25 \text{ dm}^3$ roztworu dekstryny (w zależności od stężenia). W celu przygotowania granulatu o zawartości dekstryny wynoszącej 0,2%, 0,35% oraz 0,5% wykorzystano wodę demineralizowaną o temperaturze około 65°C oraz odpowiednio 10 g, 17,5 g oraz 25 g dekstryny.

$\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$

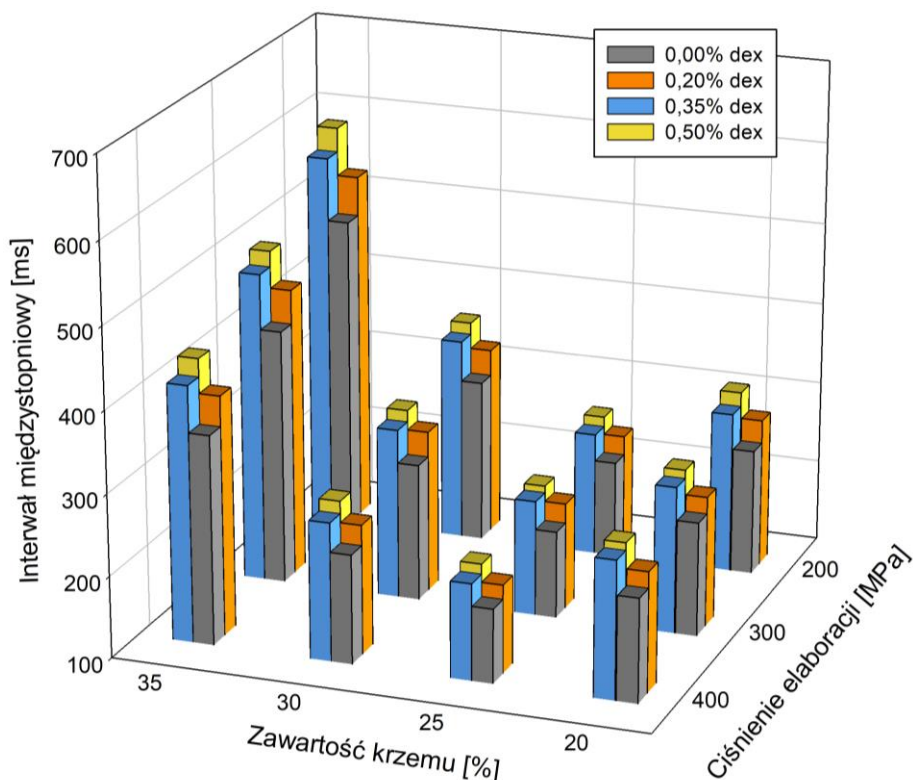
Jako że zarówno krzem jak i tlenek bizmutu(III) nie są higroskopijne lub rozpuszczalne w wodzie, możliwa była granulacja mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ z lepiszczem w obecności wody. Po skruszeniu i zgranulowaniu wysuszonej w podtężalniku masy $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$ zauważono, że granulat ten cechuje się mniejszą twardością w porównaniu do granulatu $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{NC}$. Objawia się to również obecnością większej ilości pyłów związanych z kruszeniem i przesiewaniem granulatu, a tym samym mniejszą wydajnością procesu granulowania. Wydajność granulowania mieszanin o zawartości krzemu w przedziale $20 \div 35\%$ Si w zależności od zawartości dekstryny przedstawiono na rysunku 123. Porównując wydajność granulowania dla mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$ z wydajnościami granulowania z wykorzystaniem NC, zauważalny jest spadek w uzysku frakcji głównej. Średnia wydajność granulowania mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$ wynosi około 62% podczas gdy dla $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{NC}$ jest to około 67%. Strata komponentów w wyniku

granulowania jest zatem o 5% masy zasiewu większa w przypadku granulowania w obecności dekstryny.



Rysunek 123. Wydajność procesu granulowania Si/Bi₂O₃/dex w zależności od zawartości dex.

Przesiany granulat wykorzystano do elaboracji układów opóźniających, które wykorzystano do badania czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/dex. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃/dex od zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dekstryny przedstawiono na rysunku 124.



Rysunek 124. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/dex w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dex.

Dane liczbowe do wykresu przedstawiono w tabeli 41 w materiałach uzupełniających.

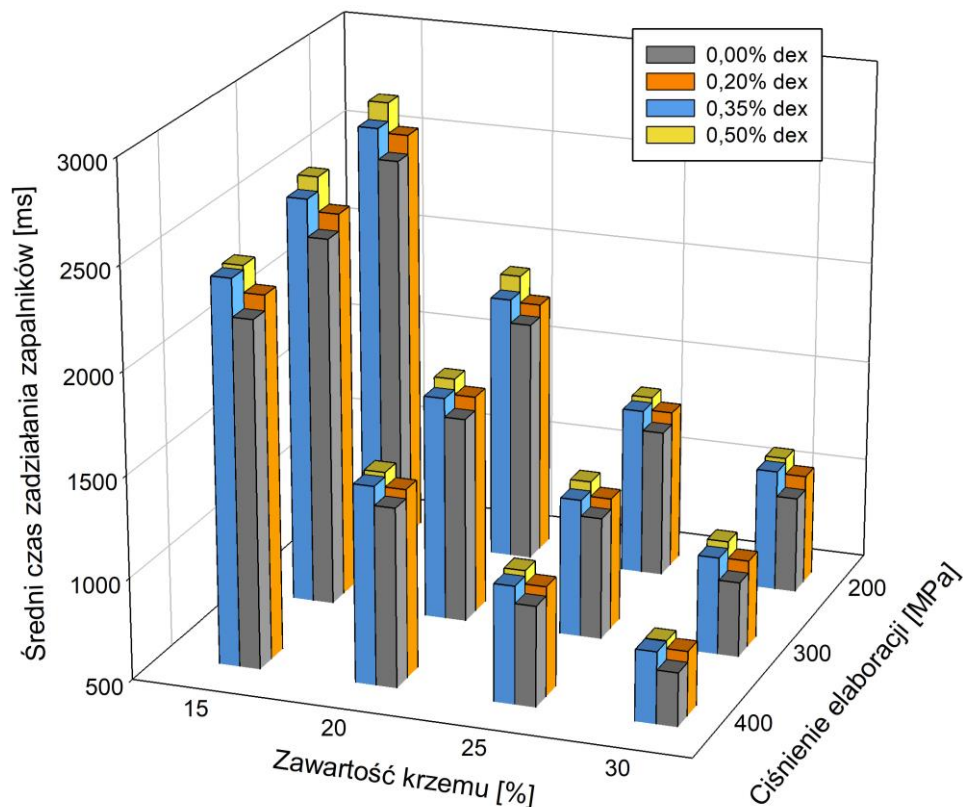
Dodatek dekstryny do układu $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$, podobnie jak w przypadku NC powoduje wzrost czasu zadziałania zapalników w całym zakresie zawartości krzemu. W przypadku dekstryny jednak obserwuje się większy wzrost czasu zadziałania, jako że dekstryna nie jest lepiszczem energetycznym. Jej dodatek do mieszanin opóźniających obniża bilans tlenowy mieszaniny. Istotną uwagą z punktu widzenia dokładności zapalników zwłocznych jest to, że czas zadziałania zapalników zawierających $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$ charakteryzuje się większym odchyleniem standardowym niż w przypadku mieszanin $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{NC}$. Konieczne zdaje się ustalenie źródła mniejszej dokładności zapalników, zawierających układy opóźniające na bazie $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$. Poszlaką może być trwałość samego granulatu oraz pytanie o stabilność składu ilościowego mieszaniny na drodze procesów technologicznych. Przypuszcza się, że podczas mechanicznego ścierania i kruszenia granulatu $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$, który wykazał mniejszą trwałość od $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{NC}$, następuje wypadanie do frakcji pyłów danego komponentu mieszaniny. Preferencyjnie będzie to komponent lub oba komponenty nie oblepione właściwie lepiszczem. W związku z tym finalna zawartość dekstryny w mieszaninie może być inna od tej zakładanej na podstawie wsadu początkowego. Sytuacja ta jest analogiczna do wykruszania się z granulatu mieszaniny pirotechnicznej granulowanej na sucho komponentu o większej twardości (jak w przypadku omawianej mieszaniny Sb/KMnO_4).

$\text{Si/Sb}_2\text{O}_3/\text{dex}$

Mieszanina $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ wykazuje niższą liniową prędkość spalania od $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$. Z tego też względu wpływ nitrocelulozy był dla niej zupełnie inny w porównaniu z $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$, gdzie obserwowano wzrost czasu zadziałania zapalnika po dodaniu NC. W celu określenia wpływu dekstryny na mieszaniny o prędkości spalania pozwalającej na skonstruowanie zapalnika decysekundowego, przeprowadzono próby granulowania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ z dekstryną. Wydajność procesu granulowania była zbliżona do tej dla mieszanin $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$ (około 60%). Nie zaobserwowano wpływu składu ilościowego mieszaniny (tak zawartości paliwa, jak i lepiszcza) na wydajność procesu granulowania. Podobnie jak w przypadku $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3/\text{dex}$, granulat $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3/\text{dex}$ charakteryzował się zmniejszoną trwałością w porównaniu do mieszanin z nitrocelulozą.

Wpływ dekstryny na czas zadziałania zapalników u układach $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3/\text{dex}$ przedstawiono na rysunku 125. Dane liczbowe do wykresu podano w tabeli 42 w materiałach uzupełniających. Widoczny jest niewielki wzrost czasu zadziałania pod za sprawą dodatku dekstryny. Zauważalna jest w tym miejscu kluczowa różnica pomiędzy nitrocelulozą, jako lepiszczem energetycznym zmniejszającym czas zadziałania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$, a dekstryną, zwiększającą ten czas. Ze względu na

ujemny bilans tlenowy dekstryny, nie następuje propagacja samodzielnego frontu spalania tego lepiszcza tak jak może to nastąpić w przypadku mieszanin z nitrocelulozą. Sam wpływ dekstryny ogranicza się zatem wyłącznie do związania komponentów oraz zmniejszenia poziomu kontaktu pomiędzy nimi. Naturalnie wpływa to na zwiększenie czasu zadziałania zapalników.



Rysunek 125. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/dex w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dekstryny.

Warto zauważyć, że największy względny wzrost czasu zadziałania zapalnika pod wpływem dodania dekstryny obserwowany jest dla mieszaniny Si/Sb₂O₃/dex zawierającej 30% Si. Jest to mieszanina, dla której obserwuje się największy wpływ ciśnienia elaboracji na czas zadziałania. Potwierdza się zatem tendencja większej wrażliwości na zawartość lepiszcza tych mieszanin, które wykazują dużą zależność czasu zadziałania od ciśnienia elaboracji.

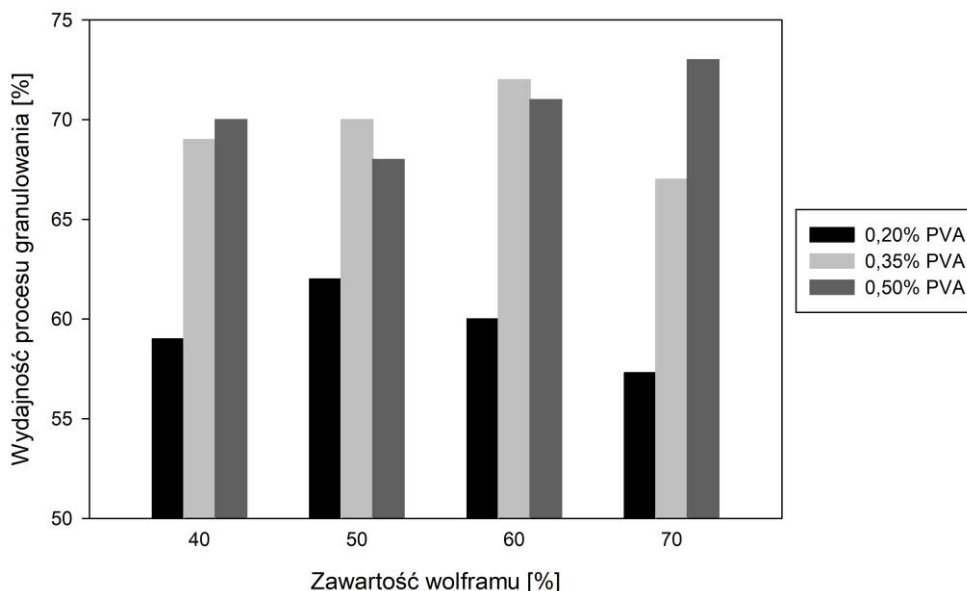
6.1.4. Granulowanie z PVA (W/CuO, Si/B₂O₃, Si/Sb₂O₃)

Kolejnym lepiszczem, który znalazł zastosowanie w przemyśle jest alkohol poliwinylowy (PVA). Wykorzystuje się go do granulowania pirotechniki na mokro w środowisku wodnym. Nie nadaje się w związku z tym do granulowania mieszanin zawierających reaktywne lub rozpuszczalne w wodzie komponenty. Alkohol poliwinylowy wykorzystano w procesie granulowania trzech mieszanin: W/CuO/PVA, Si/Bi₂O₃/PVA oraz Si/Sb₂O₃/PVA. Przygotowano szarże mieszanin opóźniających o analogicznych do poprzednich testów zawartościach paliwa oraz lepiszcza. Proces granulowania przygotowano podobnie do poprzednich testów. Po wstępnym wymieszaniu komponentów na sucho w mieszalniku turbula, suchą mieszaninę zalano roztworem lepiszcza. Istotnym spostrzeżeniem z technologicznego punktu widzenia jest gorsza rozpuszczalność PVA w wodzie w porównaniu do dekstryny w wodzie czy NC w octanie etylu. Z tego względu proces rozpuszczania PVA nie mógł być prowadzony przy użyciu tej samej metody. Korzystając z najlepszych praktyk przemysłowych, suchy PVA wsypywano małymi porcjami do wody o temperaturze około 20°C mieszając roztwór przy użyciu mieszalnika łopatkowego. Nie zaleca się rozpuszczania PVA bezpośrednio w gorącej wodzie ze względu na możliwość aglomeracji PVA, co zmniejszając poziom kontaktu lepiszcza z rozpuszczalnikiem utrudnia proces rozpuszczania. W związku z tym najlepszym rozwiązaniem jest zdyspergowanie ziaren PVA w zimnej wodzie oraz podniesienie temperatury do około 70°C z ciągłym mieszaniem roztworu. Po przygotowaniu roztworów lepiszcza wymieszano je z komponentami mieszanin pirotechnicznych w mieszalniku planetarnym. Wodę odparowano z wymieszanej masy w podtężalniku, a wysuszoną masę zgranulowano przecierając ją przez sito o szerokości oczka 1 mm. Dla każdej mieszaniny określono wydajność procesu granulowania.

W/CuO/PVA

Pomimo braku zainicjowania mieszanin W/CuO/dex zawierających 30% i 70% wolframu, zdecydowano się na sprawdzenie czy obecność PVA w mieszaninie z W/CuO wpłynie równie negatywnie na zapalność jak dekstryna. Przygotowano w związku z tym mieszaniny o zawartości wolframu w przedziale 40 ÷ 70% z gradacją co 5% W. Dla każdej zawartości wolframu przygotowano po trzy mieszaniny o różnej zawartości PVA (analogicznej do poprzednich testów tj. 0,2%, 0,35% oraz 0,5%). Wydajność procesu granulowania W/CuO/PVA przedstawiono na rysunku 126. Podobnie jak w przypadku granulowania w obecności nitrocelulozy, obserwuje się skokowy wzrost wydajności granulowania przy zwiększeniu zawartości lepiszcza z 0,2% do 0,35%, po czym wydajność nie zmienia się znacząco przy dalszym zwiększeniu zawartości lepiszcza. Podobną zależność wydajności procesu granulowania otrzymano dla mieszaniny W/CuO/NC. Wynika stąd, że jedynie większa zawartość lepiszcza jest w stanie efektywnie

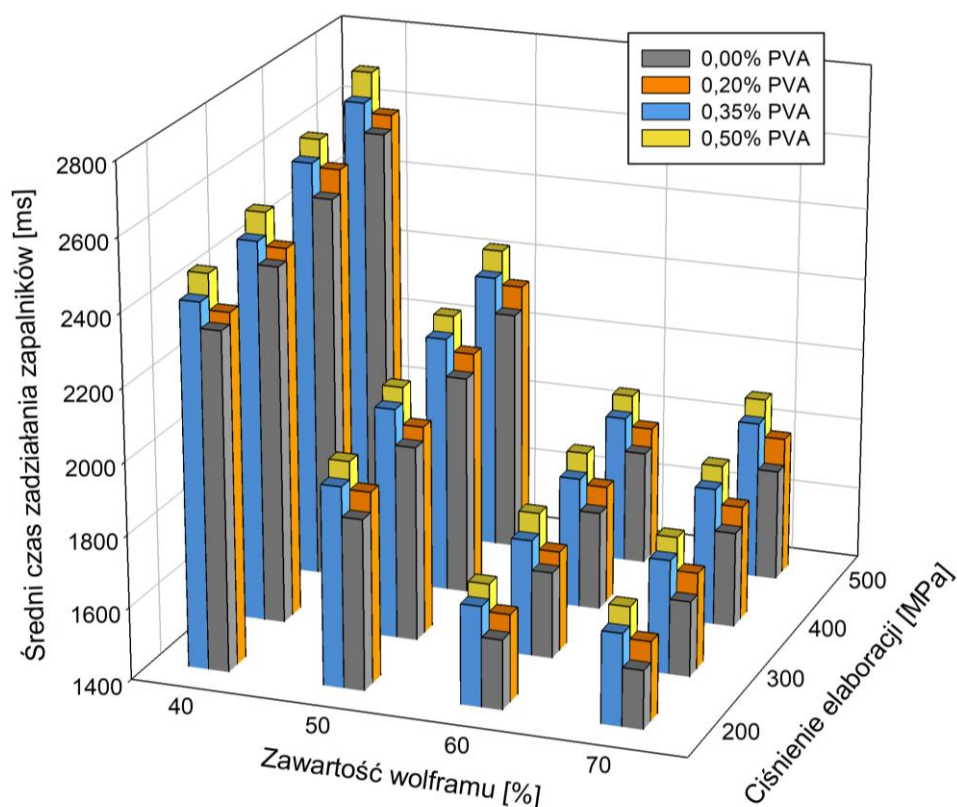
związać ze sobą komponenty o względnie dużej gęstości. Szczególnie ciężar ziaren wolframu może w negatywny sposób wpływać na stabilność granulatu, jako że zwiększa to energię z jaką granule w trakcie przesiewania oraz przesypywania uderzają o dno. Nie bez znaczenia jest również ciężar z jaką górna warstwa granulatu naciska na części poniżej.



Rysunek 126. Wydajność procesu granulowania W/CuO/PVA w zależności od zawartości W oraz PVA.

Z powyższych rozważań wynika konieczność stosowania zwiększonej zawartości lepiszcza w mieszaninach W/CuO, jako że poprawia to nie tylko trwałość granulatu, ale i wydajność procesu granulowania, co jest niezwykle istotne z ekonomicznego punktu widzenia w świetle zastosowania wolframu, który jest najbardziej kosztownym komponentem spośród wykorzystywanych w niniejszej pracy.

Otrzymane granulaty wykorzystano do elaboracji układów opóźniających. Przygotowano po 30 sztuk układów opóźniających dla każdej z czterech zawartości wolframu z zastosowaniem ciśnienia elaboracji w zakresie $200 \div 500$ MPa (z gradacją co 100 MPa). Pomimo że PVA nie można zaliczyć do lepiszczy energetycznych (nie posiada grup eksplozoforowych), mieszaniny W/CuO/PVA zainicjowano w zapalniku z wykorzystaniem główki zapalczej, przez co możliwy był pomiar czasu zadziałania zapalnika oraz wyznaczenie czasu zadziałania zapalników. Jedynie dla mieszaniny zawierającej 40% W zaobserwowano dwa niewypały (na trzydzieści badanych zapalników). Na rysunku 127 przedstawiono wpływ PVA na czas zadziałania zapalników zawierających W/CuO (w odniesieniu do mieszaniny niegranulowanej). Ze względu na inny charakter fizykochemiczny alkoholu poliwinylowego od nitrocelulozy, obserwuje się odmienny wpływ tych lepiszczy na czas zadziałania. Podczas gdy NC powodowała zmniejszenie czasu zadziałania (za sprawą wstępnego podgrzania komponentów przed właściwym frontem spalania), PVA powoduje wzrost czasu zadziałania.

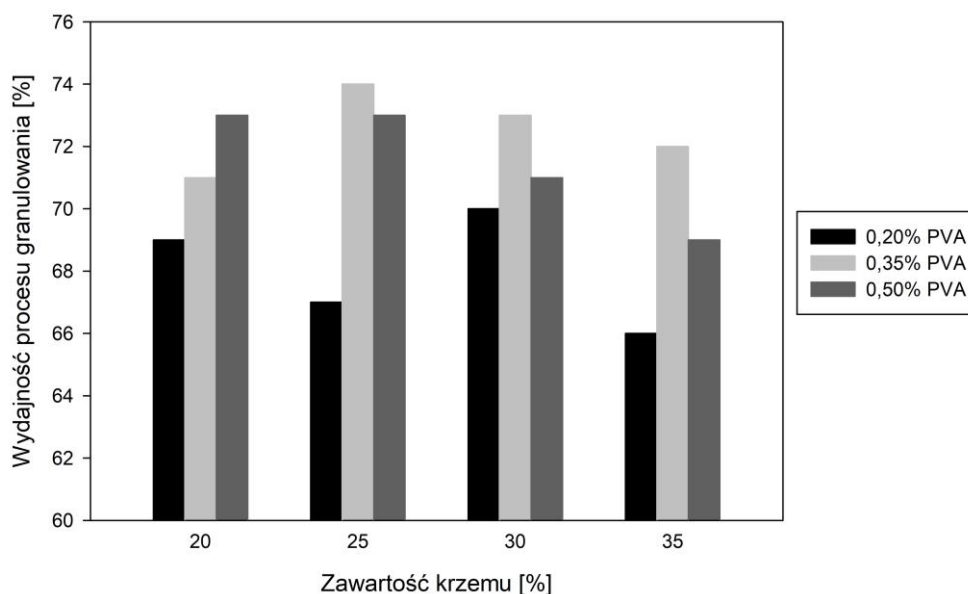


Rysunek 127. Średni czas zadziałania zapalników zawierających W/CuO/PVA w funkcji zawartości wolframu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości PVA.

Największą względną zmianę czasu zadziałania po dodaniu lepszca obserwuje się dla mieszanin W/CuO/PVA o zawartości wolframu 70%. Jako że wykres słupkowy służy jedynie do zaprezentowania ewentualnej tendencyjności zmian czasu zadziałania, lecz utrudnia odczytanie dokładnych wartości, średni czas zadziałania wraz z odchyleniem standardowym zapalników zawierających W/CuO/PVA przedstawiono w tabeli 43 w materiałach uzupełniających.

Si/Bi₂O₃/PVA

Granulowanie w obecności PVA przeprowadzono również dla mieszaniny Si/Bi₂O₃. Wydajność procesu granulowania przedstawiono na rysunku 128. Dla wszystkich badanych mieszanin Si/Bi₂O₃/PVA obserwuje się wzrost wydajności granulowania pod wpływem zwiększenia zawartości PVA z 0,2% do 0,35%. Dalszy wzrost zawartości PVA do 0,5% nie powoduje poprawy granulowania. Średnia wydajność procesu granulowania w obecności PVA jest większa od wydajności granulowania z wykorzystaniem dekstryny o niespełna 10 p.p. (wzrost z około 62% na 71%). Obserwuje się ponadto większą trwałość granulatu Si/Bi₂O₃/PVA w porównaniu do Si/Bi₂O₃/dex.

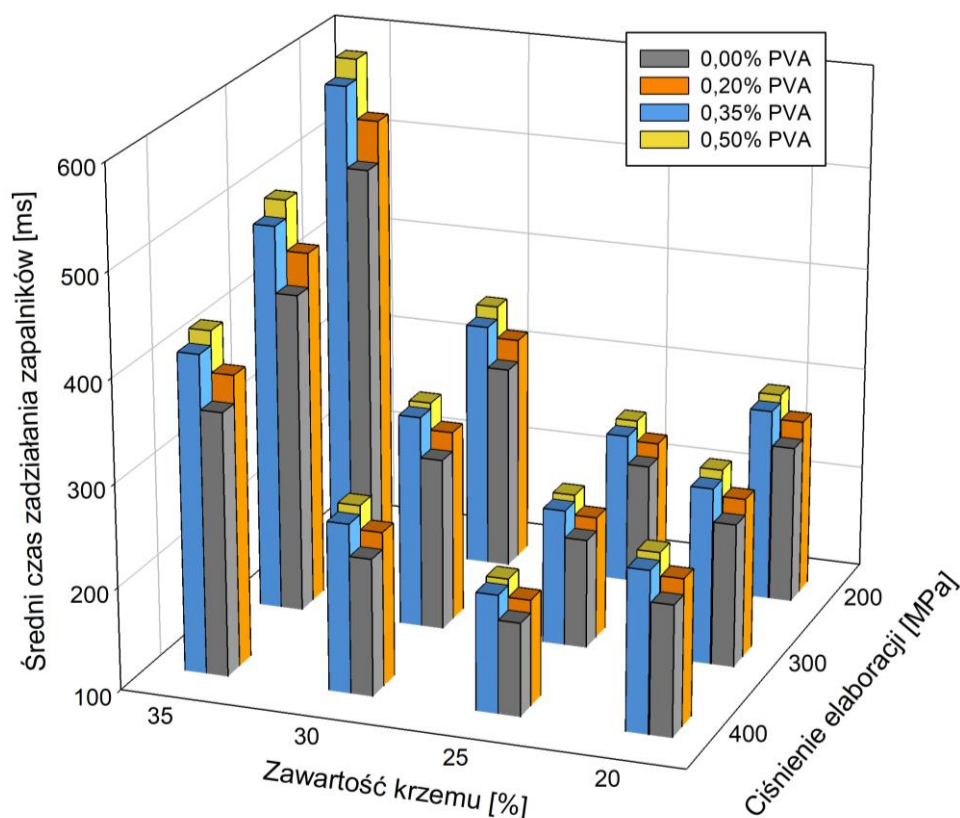


Rysunek 128. Wydajność procesu granulowania Si/Bi₂O₃/PVA w zależności od zawartości Si oraz PVA.

Zawartość krzemu nie wpływa istotnie na proces granulowania mieszaniny Si/Bi₂O₃/PVA. Co istotne, zaobserwowano również lepszą sypkosć granulatu Si/Bi₂O₃/PVA w porównaniu do Si/Bi₂O₃/dex. Jest to szczególnie istotne z uwagi na charakter wolumetrycznego dozowania mieszanin opóźniających do tulejek opóźniaczy. Zwiększona sypkosć ułatwia przesypywanie mieszaniny z zasobnika mieszaniny poprzez płytkę dozującą oraz płytkę lejkową. Jest to zatem istotny parametr związany z granulem mieszaniny, który należy wziąć pod uwagę w trakcie projektowania mieszaniny.

Wpływ PVA na czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/PVA przedstawiono na rysunku 129. Liczbowe wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 44 w materiałach uzupełniających. Widoczny jest wzrost czasu zadziałania pod wpływem dodatku PVA. Podobnie jak pozostałe lepiszcza, wykorzystanie PVA jako lepiszcza również przyczynia się do wzrostu czasu zadziałania zapalników. Względna zmiana czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/PVA jest większa średnio o 2,5 p.p. w porównaniu z Si/Bi₂O₃/NC, lecz mniejsza o około 3 p.p. w porównaniu do Si/Bi₂O₃/dex. Analiza średniego czasu zadziałania zapalników wskazuje, że układ Si/Bi₂O₃ nie wykazuje zmiennej (istotnej statystycznie) zależności liniowej prędkości spalania od zawartości lepiszcza w funkcji zawartości paliwa. Innymi słowy dla danego ciśnienia elaboracji oraz danej zawartości lepiszcza, niezależnie od zawartości krzemu w mieszaninie obserwuje się zbliżoną względną zmianę czasu zadziałania zapalników.

Wzrost czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃ pod wpływem zastosowania lepiszcza jest wielokrotnością pojedynczego interwału międzystopniowego zapalników milisekundowych (25 ms).



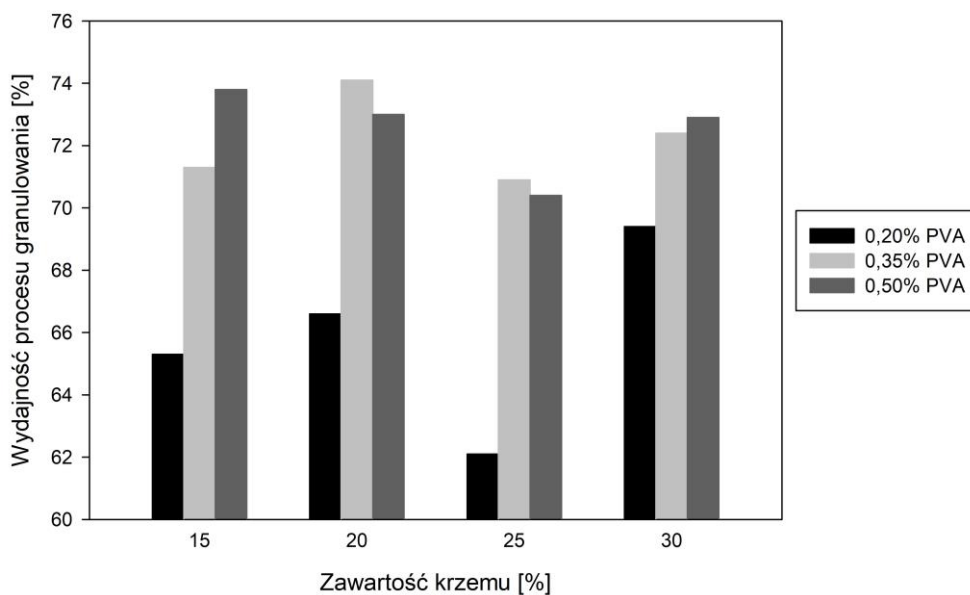
Rysunek 129. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/PVA w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości PVA.

Podkreśla to jak istotne z punktu widzenia dokładności (oraz precyzji) zapalników jest utrzymanie reżimu technologicznego oraz taki dobór technologii mieszania i granulowania, który nie będzie tworzył gradientu stężeń lepiszcza.

Si/Sb₂O₃/PVA

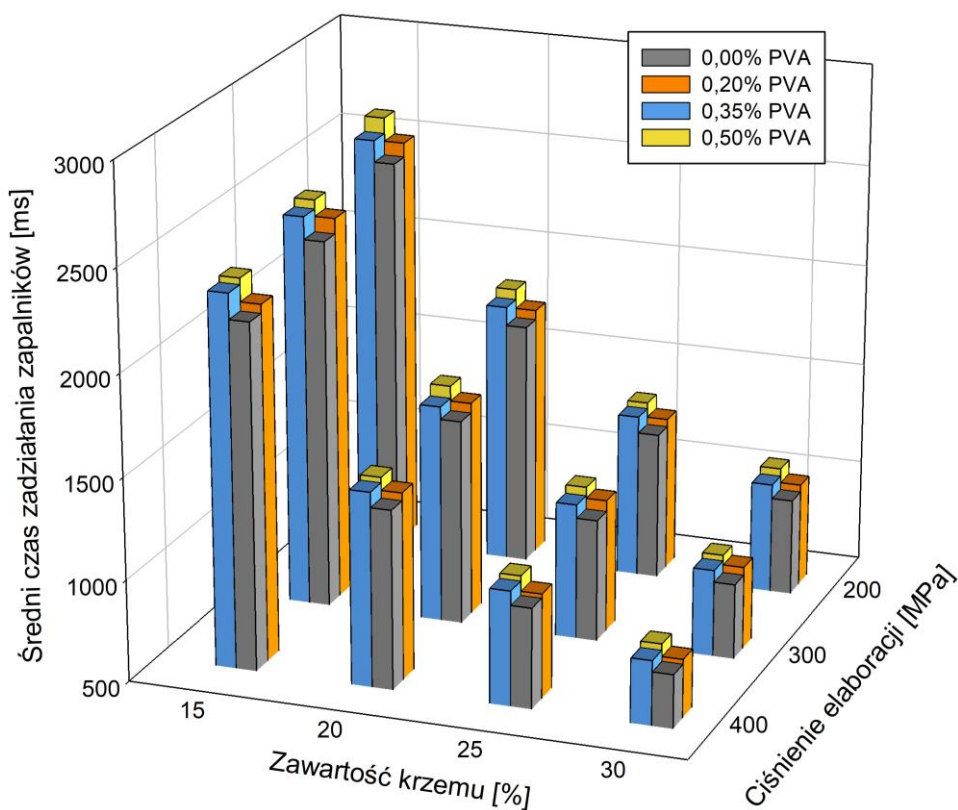
Relatywnie wysoka wydajność procesu granulowania z wykorzystaniem PVA oraz brak negatywnego wpływu tego lepiszcza na możliwość zainicjowania mieszaniny stanowią argument do wykorzystania PVA do granulacji innych mieszanin opóźniających. Analogicznie do poprzednich testów przeprowadzono próby granulowania mieszaniny Si/Sb₂O₃/PVA, której wydajność przedstawiono na rysunku 130. Wydajność granulowania mieszanin Si/Sb₂O₃/PVA jest zbliżona do wydajności granulowania mieszanin Si/Bi₂O₃/PVA (pomimo istotnej różnicy gęstości utleniacza). Podtrzymana jest tendencja wzrost wydajności granulowania pod wpływem zwiększenia zawartości lepiszcza z 0,2 do 0,35%. Dalsze zwiększanie zawartości lepiszcza (do 0,5%) nie wpływa tak silnie na wydajność granulowania, a sama zmiana wydajności nie jest jednoznaczna - dla mieszanin zawierających 20 oraz 25% Si obserwuje się nieznaczny spadek wydajności granulowania pod wpływem zwiększenia zawartości PVA z 0,35 do 0,5%. Sama zmiana jest jednak niewielka i może nie być istotna statystycznie. Zastosowanie zawartości PVA ponad 0,35%, pomimo lepszego związania komponentów, zwiększa twardość wysuszonej

w podtężalniku masy, przez co w trakcie kruszenia może dochodzić do silniejszej fragmentacji masy.



Rysunek 130. Wydajność procesu granulowania Si/Sb₂O₃/PVA w zależności od zawartości Si oraz PVA.

Wpływ zawartości PVA w mieszaninie Si/Sb₂O₃/PVA na czas zadziałania zapalników przedstawiono na rysunku 131. Liczbowe wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 45 w materiałach uzupełniających.



Rysunek 131. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/PVA w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dekstryny.

Podobnie jak w przypadku dekstryny, dodatek PVA zwiększa czas zadziałania zapalników zawierających mieszaninę Si/Sb₂O₃. Wpływ ten jest jednak mniejszy w porównaniu z dekstryną, pomimo niższego bilansu tlenowego PVA w porównaniu do dekstryny, która jako węglowodan zbudowana z pochodnych cukrów prostych posiada w swojej strukturze większy udział atomów tlenu do węgla i wodoru. Wskazuje to na fakt, że również inne właściwości fizykochemiczne lepszczą rzutują na jego wpływ na proces elaboracji oraz spalania mieszanin opóźniających. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że NC, dekstrynę oraz PVA uszeregować można względem wzrastającej aktywności w mieszaninach opóźniających:

dekstryna > alkohol poliwinylowy > nitroceluloza

Co istotne z przemysłowego punktu widzenia, ponownie obserwuje się silniejszą zależność czasu zadziałania zapalników od zawartości lepszczą w mieszaninie opóźniającej dla mieszanin Si/Sb₂O₃, których prędkość spalania jest bardziej zależna od ciśnienia elaboracji. Dla mieszaniny zawierającej 30% Si obserwuje się w związku z tym większy wzrost czasu zadziałania (względem wartości początkowej) niż dla mieszaniny zawierającej 15% Si. Wskazuje to na bardziej perspektywiczne wykorzystanie do produkcji zapalników mieszanin Si/Sb₂O₃ o mniejszej zawartości krzemu. Analizując otrzymane czasy zadziałania zapalników dla mieszanin zawierających 15% oraz 20% Si, wartości te są zbliżone do zapalników serii 200 ms oraz 250 ms, co stanowi argument za wykorzystaniem tego typu mieszanin.

6.1.5. Podsumowanie

Przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie wpływu zawartości lepiszcza na wydajność procesu granulowania wybranych mieszanin opóźniających oraz czas zadziałania zapalników. Na podstawie badań wstępnych przedstawionych w rozdziale 5 wytypowano do testów wdrożeniowych następujące mieszaniny:

- **W/CuO/NC, W/CuO/PVA,**
- **Si/Bi₂O₃/NC, Si/Bi₂O₃/dex, Si/Bi₂O₃/PVA,**
- **Si/Sb₂O₃/NC, Si/Sb₂O₃/dex, Si/Sb₂O₃/PVA,**
- **Fe/BaO₂/NC.**

Spośród przedstawionych wyżej składów jakościowych przygotowano wiele wariantów mieszanin różniących się zawartością paliwa oraz lepiszcza. Zawartość paliwa dobrano tak, aby uzyskać mieszaninę o liniowej prędkości spalania zapewniającej uzyskanie pożądanego interwału międzystopniowego tj. 25 ms, 100 ms, 200 ms, 250 ms oraz 500 ms.

Szarzę mieszaniny o danej zawartości paliwa przygotowano w trzech wariantach, różniących się zawartości lepiszcza (0,2%, 0,35% oraz 0,5%).

Określono wydajność procesu granulowania każdej z mieszanin. Największą średnią wydajność uzyskano dla NC oraz PVA (około 70%). Najmniej wydajnym procesem granulowania jest granulowanie w obecności dekstryny (około 60%). Nie obserwuje się jednoznacznego wpływu zawartości paliwa na wydajność procesu granulowania dla żadnej z zastosowanych zawartości lepiszcza. Wydajność granulowania z wykorzystaniem NC oraz PVA wzrasta za sprawą zwiększenia zawartości lepiszcza z 0,2% do 0,35%. Dalsze zwiększenie zawartości lepiszcza nie wpływa istotnie na wydajność procesu granulowania.

Najbardziej stabilnym granulem okazał się granulat zawierający 0,35% oraz 0,5% NC oraz PVA. W przypadku dekstryny obserwuje się większe kruszenie granulek w wyniku kruszenia masy po podsuszeniu w podtężalniku oraz przesypywania otrzymanego granulatu. Granulki zawierające 0,35% oraz 0,5% NC oraz PVA są wyraźnie twardsze od tych zawierających 0,2% lepiszcza. Powyższe wskazuje na zasadność kontynuowania badań z wykorzystaniem NC oraz PVA, rezygnując tym samym z zastosowania dekstryny jako lepiszcza. Dodatkowym argumentem przemawiającym za rezygnacją z wykorzystania dekstryny jest potrzeba wzmożonej kontroli jakości tego surowca. Jako że jest to produkt pochodzenia naturalnego, obserwuje się znaczne wahania w parametrach roztworu tego lepiszcza (pH oraz lepkości). W szczególności zmiany pH mogą mieć istotne znaczenie w procesie starzeniowym oraz zwiększać wpływ zawartości wody na stabilność czasu zadziałania zapalników.

Wykorzystanie nitrocelulozy w mieszaninach milisekundowych ($\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) zwiększa czas zadziałania zapalników w całym zakresie zawartości paliwa. Wynika to ze zmniejszenia poziomu kontaktu komponentów oraz utrudnieniu procesu przewodzenia ciepła do strefy nieprzereagowanej mieszaniny. Zastosowanie nitrocelulozy w mieszaninach W/CuO , $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ oraz Fe/BaO_2 (a więc w mieszaninach, których prędkość spalania jest mniejsza od 40 mm/s) skutkuje zmniejszeniem czasu zadziałania zapalników. Nitroceluloza w tym wypadku, stanowiąc energetyczne lepiszcze, jest dodatkowym źródłem ciepła w układzie i pomimo zmniejszenia poziomu kontaktu pomiędzy komponentami, pozytywnie wpływa na liniową prędkość spalania. Efekt ten jest nieintuicyjny na gruncie zastosowania NC w mieszaninach bezgazowych, w których szybkość reakcji ściśle zależy od poziomu kontaktu. Wykazano jednak, że w przypadku W/CuO oraz Fe/BaO_2 wzrost ciśnienia zaprasowania zmniejsza liniową prędkość spalania (zwiększa czas zadziałania zapalników). Wskazuje to na wielopłaszczyznowy charakter kinetyki procesu spalania.

Zastosowanie dekstryny w przypadku każdej badanej mieszaniny skutkuje wzrostem czasu zadziałania zapalników. Ze względu na silnie ujemny bilans tlenowy dekstryna stanowi bufor opóźniający proces utleniania paliwa. Zapalniki zawierające mieszaniny opóźniające z dekstryną charakteryzują się większym odchyleniem standardowym czasu zadziałania w porównaniu z ich odpowiednikami zawierającymi NC oraz PVA.

Wykorzystanie PVA skutkuje, podobnie jak w przypadku dekstryny, wzrostem czasu zadziałania zapalników. Ze względu na silnie ujemny bilans tlenowy lepiszcze te nie jest zdolne do podtrzymania samodzielnej reakcji rozkładu, w związku z czym wpływ PVA jest bliźniaczy do dekstryny. Od strony praktycznej zastosowanie PVA jest suboptymalne ze względu na większy czas rozpuszczania PVA w gorącej wodzie w porównaniu z rozpuszczaniem NC w octanie etylu. Wieloetapowy charakter procesu rozpuszczania PVA, wynikający z jego zbrylania i powstawania grudek po bezpośrednim wrzuceniu do wody o temperaturze $60 \div 90^\circ\text{C}$ sprawia, że cały proces przygotowania granulatu mieszaniny opóźniającej jest wydłużony.

Mając na uwadze powyższe wnioski, zdecydowano się w dalszych badaniach wykorzystywać mieszaniny zawierające NC oraz PVA jako lepiszcze w ilości 0,35%. Ze względów technologicznych optymalne jest również ustalenie konkretnego ciśnienia elaboracji, jako że przezbijanie maszyny (prasy) jest dodatkową operacją technologiczną, wydłużającą czas produkcji oraz tym samym zwiększającą jednostkowy koszt zapalnika. Należy zaznaczyć, że dywersyfikowania parametrów produkcyjnych (w tym półproduktów wykorzystywanych do produkcji) negatywnie wpływa na przejrzystość procesu i utrudnia zachowanie reżimu technologicznego. Zdecydowano się na wykorzystanie ciśnienia elaboracji 400 MPa.

6.2. Badania aplikacyjne

Ze względu na poszukiwanie mieszanin, które wykorzystywane w zapalnikach pozwoliłoby na otrzymanie interwału międzystopniowego 25 ms, 100 ms, 200 ms oraz 250 ms (zatem uzyskania dla zapalników dziesiątego stopnia czasu zadziałania odpowiednio 250 ms, 1 000 ms, 2 000 ms oraz 2 500 ms) do dalszych testów wybrano mieszaniny o następujących składach ilościowych (w dalszych częściach pracy wykorzystuje się następujące oznaczenia):

- 25 ms: **Si/Bi₂O₃/NC** (20,2% Si), **Si/Bi₂O₃/PVA** (20,8% Si), **Si/Bi₂O₃/dex** (22,1% Si)
- 100 ms: **Si/Sb₂O₃/NC** (24,2% Si)
- 200 ms: **Si/Sb₂O₃/NC** (15,5% Si), **Fe/BaO₂** (46,4% Fe)
- 250 ms: **W/CuO/PVA** (41,4% W)

Przedstawione powyższej mieszaniny przygotowano zgodnie z metodyką podaną w rozdziale 6.1. Dla każdej mieszaniny przygotowano zapalniki stopni 15 ÷ 20. Wykorzystane do dalszych badań składy ilościowe wynikają z aproksymacji liniowej wyników czasu zadziałania zapalników dla przyjętych zawartości paliwa oraz lepiszcza (przedstawionych w materiałach uzupełniających) oraz niewielkich korekt za sprawą przeprowadzenia testów wstępnych tak, aby uzyskać czas zadziałania możliwie zbliżony do nominalnego. Różnice w zawartości krzemu pomiędzy mieszaninami zawierającymi 0,35% lepiszcza wskazują jednoznacznie na wpływ poszczególnego lepiszcza na czas zadziałania. Mieszanina zawierająca 25% krzemu charakteryzuje się największą liniową prędkością spalania, stąd celem uzyskania nominalnego czasu zadziałania zapalników zawierających mniej energetyczne/aktywne chemicznie lepiszcze, konieczna jest taka korekta zawartości krzemu, która w odpowiedni sposób zbliży się do 25% Si.

Mieszaninę **Si/Bi₂O₃/dex** (22% Si) przygotowano w celach porównawczych do określenia wpływu tego lepiszcza na parametry starzeniowe oraz zmianę czasu zadziałania zapalników pod wpływem temperatury. Podobnie jak w przypadku NC oraz PVA, dekstrynę użyto w ilości 0,35% masy mieszaniny. Badania aplikacyjne przeprowadzano z wykorzystaniem 30 szt. zapalników zawierających tulejki wykonane ze stopu ZnAl metodą odlewania.

6.2.1. 25 ms

W tabelach 24, 25 oraz 26 przedstawiono zestawienie czasu zadziałania poszczególnych zapalników oraz dane statystyczne wyników dla zapalników zawierających trzy rodzaje mieszanin opóźniających:

- **Si/Bi₂O₃/NC** (20,2% Si, 0,35% NC, 400 MPa),
- **Si/Bi₂O₃/PVA** (20,8% Si, 0,35% NC, 400 MPa),
- **Si/Bi₂O₃/dex** (22,1% Si, 0,35% NC, 400 MPa).

Tabela 24. Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/NC wraz z analizą statystyczną.

	LP.	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
		15	16	17	18	19	20
Si/Bi₂O₃/NC (20,2% Si) Interwał międzystopniowy: 25 ms	1	372	403	431	452	478	509
	2	372	403	429	454	476	501
	3	370	404	428	457	473	505
	4	377	401	424	455	479	503
	5	371	402	431	455	476	503
	6	373	398	432	457	473	502
	7	373	404	428	456	473	499
	8	370	403	427	456	478	501
	9	370	404	426	457	473	502
	10	372	406	431	452	477	512
	11	369	407	426	457	478	500
	12	372	404	424	453	478	504
	13	374	404	422	453	479	504
	14	372	405	431	454	476	505
	15	372	405	428	451	479	509
	16	370	403	426	457	479	505
	17	372	404	431	454	477	499
	18	370	400	430	454	475	500
	19	373	407	426	451	474	500
	20	370	400	428	457	478	506
	21	373	403	418	458	480	501
	22	371	402	426	453	478	501
	23	376	404	432	453	474	505
	24	374	403	429	460	482	504
	25	369	404	430	454	478	505
	26	373	407	426	451	481	503
	27	369	398	423	458	475	506
	28	371	402	425	457	477	507
	29	373	402	424	452	475	503
	30	373	402	425	451	473	502
Nominalny czas opóźnienia [ms]		375	400	425	450	475	500
Średni czas opóźnienia [ms]		372	403	427	455	477	504
Minimalny czas opóźnienia [ms]		369	398	418	451	473	499
Maksymalny czas opóźnienia [ms]		377	407	432	460	482	512
Maksymalna różnica [ms]		8	9	14	9	9	13
Odchylenie standardowe [ms]		1,9	2,3	3,3	2,5	2,5	3,1
Skorygowany znamionowy czas [ms]		375	400	425	450	475	500
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]		25	25	25	25	25	25
Test Grubbsa, górna granica [ms]		378	410	438	462	485	513
Test Grubbsa, dolna granica [ms]		366	396	417	447	469	494
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]		388	413	438	463	488	513
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]		363	388	413	438	463	488
Ilość obserwacji odstających		0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k		6,82	5,83	4,36	4,45	6,05	4,08

Tabela 25. Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/PVA wraz z analizą statystyczną.

	LP.	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
		15	16	17	18	19	20
Si/Bi₂O₃/PVA (20,8% Si) Interwał międzystopniowy: 25 ms	1	373	400	425	448	470	503
	2	372	400	422	450	470	489
	3	374	394	425	453	473	500
	4	377	398	424	446	474	491
	5	368	395	425	443	469	498
	6	370	394	424	454	472	495
	7	378	396	424	445	473	486
	8	371	401	423	444	476	497
	9	373	397	429	449	474	496
	10	371	397	426	456	463	497
	11	368	395	422	451	472	491
	12	370	400	430	443	466	491
	13	376	402	425	438	464	493
	14	376	401	424	457	472	492
	15	370	393	425	446	466	493
	16	369	400	426	441	471	494
	17	372	393	431	445	470	494
	18	375	402	423	449	468	497
	19	372	398	428	446	465	491
	20	375	405	424	445	472	493
	21	373	396	428	451	470	494
	22	379	397	424	444	474	488
	23	377	395	427	448	472	500
	24	373	390	424	443	472	496
	25	377	393	425	446	472	499
	26	376	396	420	445	466	496
	27	378	394	426	441	472	494
	28	371	396	426	442	467	498
	29	374	400	427	452	474	491
	30	380	395	426	439	471	488
Nominalny czas opóźnienia [ms]		375	400	425	450	475	500
Średni czas opóźnienia [ms]		374	397	425	447	470	494
Minimalny czas opóźnienia [ms]		368	390	420	438	463	486
Maksymalny czas opóźnienia [ms]		380	405	431	457	476	503
Maksymalna różnica [ms]		12	15	11	19	13	17
Odchylenie standardowe [ms]		3,3	3,4	2,4	4,8	3,3	4,0
Skorygowany znamionowy czas [ms]		375	400	425	450	475	500
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]		25	25	25	25	25	25
Test Grubbsa, górna granica [ms]		384	408	433	462	481	507
Test Grubbsa, dolna granica [ms]		363	387	418	432	460	482
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]		388	413	438	463	488	513
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]		363	388	413	438	463	488
Ilość obserwacji odstających		0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k		4,75	3,98	7,28	2,70	3,33	2,36

Tabela 26. Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/dex wraz z analizą statystyczną.

	LP.	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
		15	16	17	18	19	20
Si/Bi₂O₃/dex (22,1% Si) Interwał międzystopniowy: 25 ms	1	372	393	422	449	474	492
	2	367	396	435	452	474	487
	3	374	399	417	445	474	490
	4	373	395	417	437	484	494
	5	370	397	419	449	477	495
	6	366	401	426	446	475	485
	7	366	400	427	444	472	486
	8	372	389	421	439	476	495
	9	364	392	422	451	475	489
	10	372	395	422	443	472	483
	11	364	395	422	442	479	487
	12	369	401	413	440	476	485
	13	366	390	422	452	465	491
	14	375	399	423	445	474	487
	15	366	398	422	435	469	488
	16	372	395	421	445	467	484
	17	376	397	424	444	462	481
	18	373	391	422	444	470	491
	19	365	403	424	450	478	495
	20	373	399	430	441	467	488
	21	378	394	417	441	468	494
	22	372	398	420	435	466	489
	23	375	397	423	439	466	487
	24	375	402	422	449	479	496
	25	377	400	426	443	477	486
	26	375	402	427	440	472	488
	27	374	392	426	448	470	489
	28	374	395	423	438	478	497
	29	367	394	429	447	475	492
	30	371	390	425	447	475	490
Nominalny czas opóźnienia [ms]		375	400	425	450	475	500
Średni czas opóźnienia [ms]		371	396	423	444	473	489
Minimalny czas opóźnienia [ms]		364	389	413	435	462	481
Maksymalny czas opóźnienia [ms]		378	403	435	452	484	497
Maksymalna różnica [ms]		14	14	22	17	22	16
Odchylenie standardowe [ms]		4,1	3,9	4,3	4,8	5,0	4,1
Skorygowany znamionowy czas [ms]		375	400	425	450	475	500
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]		25	25	25	25	25	25
Test Grubbsa, górna granica [ms]		384	408	436	459	488	502
Test Grubbsa, dolna granica [ms]		358	384	410	429	457	477
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]		388	413	438	463	488	513
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]		363	388	413	438	463	488
Ilość obserwacji odstających		0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k		2,96	3,20	3,42	1,90	2,92	0,64

Najmniejszym odchyleniem standardowym charakteryzowały się zapalniki na bazie **Si/Bi₂O₃/NC**, największym odchyleniem standardowym charakteryzowała się **Si/Bi₂O₃/dex**.

Przedstawione w tabelach dane wskazują, że mieszanina **Si/Bi₂O₃** granulowana zarówno z NC oraz PVA spełnia wymagania stawiane w normie. Współczynnik C_k określający precyzję (odchylenie od nominalu) oraz dokładność zapalników (odchylenie standardowe) będąc większy od 2,12 potwierdza tę tezę. Dla żadnej z zastosowanych mieszanin nie stwierdzono obecności obserwacji odstających dla czasu zadziałania zapalników. Warto zauważyć, że mieszanina **Si/Bi₂O₃/dex** charakteryzuje się najniższym współczynnikiem C_k . Wynika to zarówno z nieco większego odchylenia standardowego oraz w największym stopniu z odchylenia od wartości nominalnej. W celu korekty wyników należałoby zatem zmniejszyć ilość krzemu w mieszaninie (jako że oddalenie się od zawartości krzemu na poziomie 25%, dla której obserwuje się maksimum liniowej prędkości spalania, spowoduje wzrost czasu zadziałania zapalników). Takie korekty składu są standardową praktyką przemysłową – często wykorzystywaną szczególnie w przypadku mieszanin granulowanych bez udziału lepiszcza, których końcowy skład ilościowy podlega dużym wahaniom za sprawą braku powtarzalności procesu granulowania. Korektę składu wykonano również w przypadku opisywanych wyżej mieszanin w celu uzyskania średniego czasu zadziałania zbliżonego do nominalnego. Mieszaniny z NC oraz PVA wykazały w związku z tym większą powtarzalność procesu granulowania w porównaniu do mieszanin z dekstryną. Jest to kolejny argument za wykorzystaniem NC oraz PVA jako lepiszcza.

6.2.2. 100 ms

W tabeli 27 przedstawiono zestawienie czasu zadziałania poszczególnych zapalników oraz dane statystyczne wyników dla zapalników zawierających **Si/Sb₂O₃/NC** (24,2% Si, 0,35% NC, 400 MPa). Odchylenie standardowe zapalników serii 100 ms oscyluje w granicach 9,3 ÷ 11,8 ms, co jest zadowalającą wartością w świetle interwału międzystopniowego. Wszystkie 6 serii zapalników charakteryzują się współczynnikiem $c_k > 2,12$, co stanowi spełnienie najważniejszego warunku formalnego pod kątem dopuszczenia zapalników do obrotu. Podobnie jak w przypadku mieszanin milisekundowych (**Si/Bi₂O₃**) nie występują w wynikach czasu zadziałania zapalników obserwacje odstające, co wskazuje na stabilny front spalania mieszaniny **Si/Sb₂O₃/NC**.

Tabela 27. Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/NC wraz z analizą statystyczną.

	LP.	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
		15	16	17	18	19	20
Si/Sb₂O₃/NC (24,2% Si) Interwał międzystopniowy: 100 ms	1	1492	1611	1700	1808	1929	2036
	2	1474	1613	1689	1802	1909	2039
	3	1488	1602	1695	1807	1906	2022
	4	1489	1617	1702	1831	1921	2019
	5	1489	1596	1728	1795	1898	2018
	6	1505	1618	1703	1812	1927	2032
	7	1477	1611	1705	1817	1912	2038
	8	1494	1609	1685	1803	1909	2016
	9	1494	1606	1689	1800	1923	2022
	10	1473	1629	1727	1803	1915	2031
	11	1503	1618	1699	1808	1908	2041
	12	1476	1594	1718	1804	1917	2039
	13	1476	1588	1723	1793	1901	2009
	14	1475	1605	1716	1825	1908	2025
	15	1486	1614	1686	1823	1932	2052
	16	1503	1623	1712	1830	1905	2019
	17	1492	1586	1694	1825	1909	2012
	18	1488	1606	1709	1836	1942	2025
	19	1482	1618	1736	1806	1933	2020
	20	1488	1601	1711	1813	1898	2026
	21	1491	1601	1709	1831	1907	2044
	22	1500	1628	1709	1810	1909	2022
	23	1495	1590	1701	1821	1918	2021
	24	1486	1605	1702	1805	1918	2039
	25	1486	1612	1701	1840	1942	2022
	26	1486	1617	1715	1819	1919	2014
	27	1488	1614	1721	1823	1903	2026
	28	1484	1622	1712	1806	1926	2024
	29	1496	1609	1713	1799	1924	2028
	30	1507	1609	1718	1822	1916	2013
Nominalny czas opóźnienia [ms]		1500	1600	1700	1800	1900	2000
Średni czas opóźnienia [ms]		1489	1609	1708	1814	1916	2026
Minimalny czas opóźnienia [ms]		1473	1586	1685	1793	1898	2009
Maksymalny czas opóźnienia [ms]		1507	1629	1736	1840	1942	2052
Maksymalna różnica [ms]		34	43	51	47	44	43
Odchylenie standardowe [ms]		9,3	11,0	12,8	12,6	11,9	10,5
Skorygowany znamionowy czas [ms]		1500	1600	1700	1800	1900	2000
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]		100	100	100	100	100	100
Test Grubbsa, górna granica [ms]		1518	1643	1747	1853	1953	2059
Test Grubbsa, dolna granica [ms]		1460	1575	1668	1775	1879	1994
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]		1550	1650	1750	1850	1950	2050
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]		1450	1550	1650	1750	1850	1950
Ilość obserwacji odstających		0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k		5,88	5,25	4,68	4,05	4,01	3,16

6.2.3. 200 ms

Zapalniki serii 200 ms przygotowano z wykorzystaniem dwóch typów mieszanin, z których każda zawierała 0,35% NC oraz była zaprasowana pod ciśnieniem 400 MPa:

- **Si/Sb₂O₃/NC** (15,5% Si),
- **Fe/BaO₂/NC** (46,4% Fe).

Indywidualne wyniki czasu zadziałania zapalników serii 200 ms przedstawiono w materiałach uzupełniających (tabela 46). Poniżej, w tabelach 28 oraz 29 przedstawiono analizę statystyczną czasu zadziałania zapalników (kolejno stopni 15 ÷ 20) na bazie obu powyższych mieszanin.

Tabela 28. Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/NC (15,5% Si).

Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	2995	3178	3380	3587	3773	4006
Minimalny czas opóźnienia [ms]	2906	3130	3311	3500	3725	3928
Maksymalny czas opóźnienia [ms]	3073	3221	3447	3664	3805	4103
Maksymalna różnica [ms]	167	91	136	164	80	175
Odchylenie standardowe [ms]	37,2	24,6	35,2	42,2	20,2	40,6
Skorygowany znamionowy czas [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]	200	200	200	200	200	200
Test Grubbsa, górna granica [ms]	3110	3254	3490	3718	3835	4132
Test Grubbsa, dolna granica [ms]	2879	3102	3271	3456	3710	3880
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]	3100	3300	3500	3700	3900	4100
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]	2900	3100	3300	3500	3700	3900
Ilość obserwacji odstających	0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k	3,60	4,51	3,23	2,92	5,08	3,26

Tabela 29. Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO₂/NC (46,4% Fe).

Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	3014	3171	3406	3587	3767	4020
Minimalny czas opóźnienia [ms]	2897	3079	3336	3514	3679	3945
Maksymalny czas opóźnienia [ms]	3115	3262	3501	3739	3865	4096
Maksymalna różnica [ms]	218	183	165	225	186	151
Odchylenie standardowe [ms]	52,1	52,2	38,0	57,7	41,0	39,7
Skorygowany znamionowy czas [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]	200	200	200	200	200	200
Test Grubbsa, górna granica [ms]	3176	3333	3524	3766	3895	4143
Test Grubbsa, dolna granica [ms]	2853	3009	3288	3408	3640	3897
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]	3100	3300	3500	3700	3900	4100
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]	2900	3100	3300	3500	3700	3900
Ilość obserwacji odstających	0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k	2,33	1,93	3,50	2,13	2,32	2,86

Zapalniki zawierające **Si/Sb₂O₃/NC** (15,5% Si) charakteryzują się większym odchyleniem standardowym w porównaniu z odpowiednikiem zawierającym 24,2% Si. Jest to zasadne na gruncie większego czasu zadziałania. Nie obserwuje się dla tej serii zapalników wyników odstających, a współczynnik $c_k > 2,12$ wskazuje na odpowiednie zbliżenie średniej czasu zadziałania do wartości nominalnej.

Zapalniki zawierające **Fe/BaO₂/NC** (46,4% Fe) charakteryzują się większym odchyleniem standardowym oraz mniejszym współczynnikiem c_k . Współczynnik ten dla stopnia 16 nie spełnia wymagań stawianych w normie. Niska wartość współczynnika c_k wynika z odchylenia średniej czasu zadziałania zapalników od wartości nominalnej ($t_{nom,16} - \bar{t}_{i,16} = 29$ ms) oraz wysokiego odchylenia standardowego wyników ($\sigma = 52,2$ ms). Dla stopnia 17 wartość współczynnika c_k jest niemal równa wartości granicznej, co również wskazuje na niską precyzję i dokładność zapalników tego stopnia.

Spośród dwóch mieszanin zaproponowanych jako mieszaniny opóźniające zapalników serii 200 ms to mieszaninę **Si/Sb₂O₃/NC** (15,5% Si) należy uznać za dokładniejszą oraz spełniającą wymogi formalne przedstawione w normie.

6.2.4. 250 ms

Zapalniki serii 250 ms przygotowano z wykorzystaniem mieszaniny **W/CuO/PVA** (41,4% W) – dla mieszanin z NC nie uzyskano odpowiednio długiego czasu zadziałania. Indywidualne wyniki czasu zadziałania zapalników serii 250 ms przedstawiono w materiałach uzupełniających (tabela 47). W tabeli 30 przedstawiono analizę statystyczną czasu zadziałania zapalników (kolejno stopni 15 ÷ 20) na bazie tej mieszaniny. W wyniku badań nie stwierdzono obserwacji odstających. Dla zapalników stopnia 15 ÷ 20 obserwuje się współczynnik c_k zgodny z normą.

Tabela 30. Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników zawierających W/CuO/PVA (41,4% W).

Nominalny czas opóźnienia [ms]	3750	4000	4250	4500	4750	5000
Średni czas opóźnienia [ms]	3735	4004	4256	4483	4713	5007
Minimalny czas opóźnienia [ms]	3652	3932	4139	4411	4660	4908
Maksymalny czas opóźnienia [ms]	3830	4076	4351	4568	4813	5162
Maksymalna różnica [ms]	178	144	212	157	153	254
Odchylenie standardowe [ms]	42,2	33,9	45,5	34,0	31,9	66,5
Skorygowany znamionowy czas [ms]	3750	4000	4250	4500	4750	5000
Skorygowana nominalna różnica czasu [ms]	250	250	250	250	250	250
Test Grubbsa, górna granica [ms]	3866	4109	4397	4588	4812	5214
Test Grubbsa, dolna granica [ms]	3604	3899	4115	4377	4613	4801
Górna granica ze skorygowanych czasów [ms]	3875	4125	4375	4625	4875	5125
Dolna granica ze skorygowanych czasów [ms]	3625	3875	4125	4375	4625	4875
Ilość obserwacji odstających	0	0	0	0	0	0
Współczynnik c_k	3,68	5,05	3,70	4,47	3,87	2,50

6.3. Wpływ materiału tulejki na czas zadziałania zapalników

Ze względu na możliwość wykorzystania do produkcji układów opóźniających tulejek wykonanych z innych materiałów oraz inną metodą, należy określić wpływ przewodności tulejki na czas zadziałania zapalników. Pozwoli to na weryfikację, czy dane mieszaniny można zastosować również z wykorzystaniem alternatywnych metod produkcji tulejek. Dodatkowo stanowi istotne źródło wiedzy dla technologów, pozwalające na ocenę wpływu ewentualnych rozbieżności składu stosowanego stopu ZnAl z zapisami przedstawionymi w charakterystyce jakościowej surowców i półproduktów.

Badania przeprowadzono dla mieszanin przedstawionych w rozdziale 6.2. W przypadku mieszanin milisekundowych zrezygnowano z badania wpływu materiału tulejki na czas zadziałania zapalników zawierających wszystkie trzy rodzaje lepiszcza (NC, PVA, dex). Przyjęto, że tak niewielkie różnice w zawartości krzemu nie będą miły istotnego statystycznie wpływu na czas zadziałania. W związku z tym wykorzystano mieszaninę **Si/Bi₂O₃/NC** (20,2% Si).

6.3.1. Aluminium

Do badań wykorzystano tulejki aluminiowe (Al) o wymiarach tożsamych z wykorzystywanymi dotąd tulejkami ZnAl. Tulejki wykonano z pręta metodą skrawania oraz wiercenia. Wykorzystano w tym celu pręty aluminium o kodzie 6060 (zgodnie z zapisami normy EN 573-1). Zawartość głównych dodatków stopowych dla aluminium 6060 wynosi:

$$0,35\% < \text{Mg} < 0,6\% \quad 0,1\% < \text{Fe} < 0,3\% \quad 0,3\% < \text{Si} < 0,6\% \quad \text{Zn} < 0,15\%$$

Zgodnie z normą ten typ aluminium charakteryzuje się przewodnością cieplną 209 W/(m K) oraz ciepłem właściwym w 20°C wynoszącym 898 J/(kgK). W tabeli przedstawiono średni czas zadziałania zapalników stopnia 10 zawierających badane mieszaniny zaprasowane w tulejkach aluminiowych. Do badań wykorzystano po 10 sztuk zapalników każdego typu. Oznaczenia 25 ms, 100 ms, 200 ms oraz 250 ms dotyczą zastosowanej mieszaniny zgodnie z klasyfikacją podaną we wstępie rozdziału 6.2.

Tabela 31. Parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek Al.

Badany parametr	25 ms	100 ms	200 ms Si/Sb ₂ O ₃	200 ms Fe/BaO ₂	250 ms
Nominalny czas opóźnienia [ms]	250	1000	2000	2000	2500
Średni czas opóźnienia [ms]	244	991	1992	1993	2476
Minimalny czas opóźnienia [ms]	243	968	1966	1936	2454
Maksymalny czas opóźnienia [ms]	246	1002	2015	2078	2510
Maksymalna różnica [ms]	3	33	48,8	142	55,4
Odchylenie standardowe [ms]	0,9	10,4	13,7	37,7	15,5

Wykorzystanie tulejek aluminiowych, które charakteryzują się większą przewodnością cieplną w porównaniu do tulejek ZnAl, spowodowało uzyskanie czasu zadziałania zapalników poniżej wartości nominalnej dla danej serii. Wynika to stąd, że pomimo większej dyssypacji energii poza granice układu, nieprzereagowana część mieszaniny zostaje silniej podgrzana radialnie (od tulejki do rdzenia kolumny mieszaniny opóźniającej). Skutkuje to zwiększeniem liniowej prędkości spalania.

6.3.2. ZnAl

Ze względu na przeprowadzenie badań aplikacyjnych z wykorzystaniem tulejek stopni 15 ÷ 20, w celu porównania wyników pomiarów czasu zadziałania zapalników o różnych tulejkach opóźniaczy, zdecydowano się na powtórzenie badań wytypowanych mieszanin w tulejkach ZnAl – tym razem stopnia 10. W tabeli 32 przedstawiono parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek ZnAl.

Tabela 32. Parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek ZnAl.

Badany parametr	25 ms	100 ms	200 ms Si/Sb ₂ O ₃	200 ms Fe/BaO ₂	250 ms
Nominalny czas opóźnienia [ms]	250	1000	2000	2000	2500
Średni czas opóźnienia [ms]	251	1008	2005	2007	2493
Minimalny czas opóźnienia [ms]	249	986	1947	1893	2388
Maksymalny czas opóźnienia [ms]	255	1036	2043	2089	2557
Maksymalna różnica [ms]	6	51	97	195,3	168
Odchylenie standardowe [ms]	1,6	14,1	27,5	50,0	48,1

Zapalniki zawierające układy opóźniające z tulejkami ZnAl charakteryzują się większym czasem zadziałania w porównaniu do ich odpowiedników z tulejkami aluminiowymi.

6.3.3. Stal

W tabeli 33 przedstawiono parametry czasu zadziałania zapalników zawierających tulejki wykonane ze stali 1.0715 (wg. normy EN 10027). Dla każdej serii zastosowano 10 zapalników.

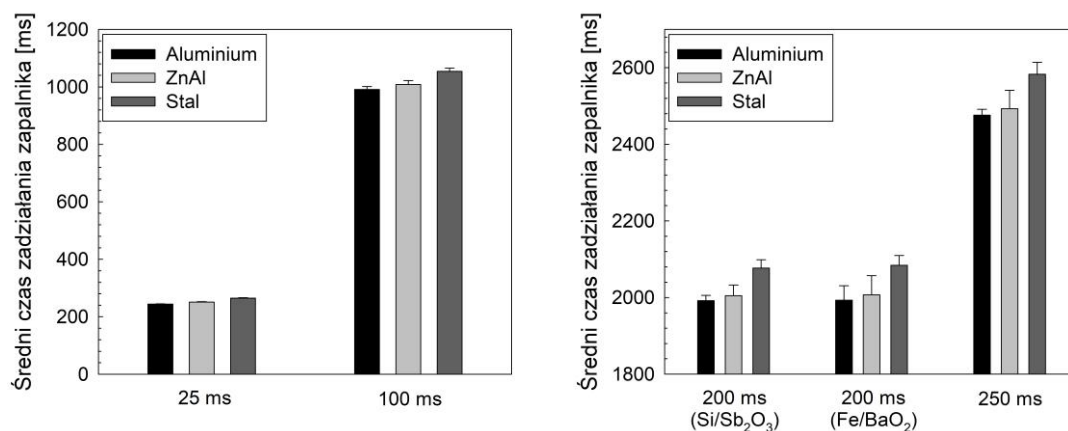
Tabela 33. Parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek ZnAl.

Badany parametr	25 ms	100 ms	200 ms Si/Sb ₂ O ₃	200 ms Fe/BaO ₂	250 ms
Nominalny czas opóźnienia [ms]	250	1000	2000	2000	2500
Średni czas opóźnienia [ms]	265	1054	2077	2084	2583
Minimalny czas opóźnienia [ms]	262	1037	2036	2038	2522
Maksymalny czas opóźnienia [ms]	275	1071	2109	2121	2644
Maksymalna różnica [ms]	7	34	73	83	122
Odchylenie standardowe [ms]	1,7	11,8	22,5	27,0	33,0

Dla zapalników zawierających tulejki stalowe obserwuje się czas zadziałania nieznacznie większy od nominalnego.

6.3.4. Podsumowanie

Zestawienie otrzymanych wyników czasów zadziałania zapalników zawierających tulejki aluminiowe, ZnAl oraz stalowe przedstawiono na rysunku 132.



Rysunek 132. Wpływ materiału tulejki na czas zadziałania zapalników serii 25 ms, 100 ms, 200 ms (Si/Sb₂O₃), 200 ms (Fe/BaO₂) oraz 250 ms (W/CuO).

Każdorazowo obserwuje się tendencję zwiększenia czasu zadziałania zapalników pod wpływem zastosowania tulejki o mniejszej przewodności cieplnej. Największe zmiany widoczne są dla zapalników z tulejkami stalowymi, jako że przewodność stali jest znacznie mniejsza od przewodności aluminium czy ZnAl. Istotnie zmienia się również dokładność zapalników, miarą której jest odchylenie standardowe. Najmniejszą dokładność obserwuje się dla zapalników zawierających tulejki wykonane metodą wtryskową (ZnAl). Największą natomiast dla tulejek aluminiowych wykonanych metodą skrawania z wierceniem osiowym.

6.4. Wpływ temperatury na czas zadziałania zapalników

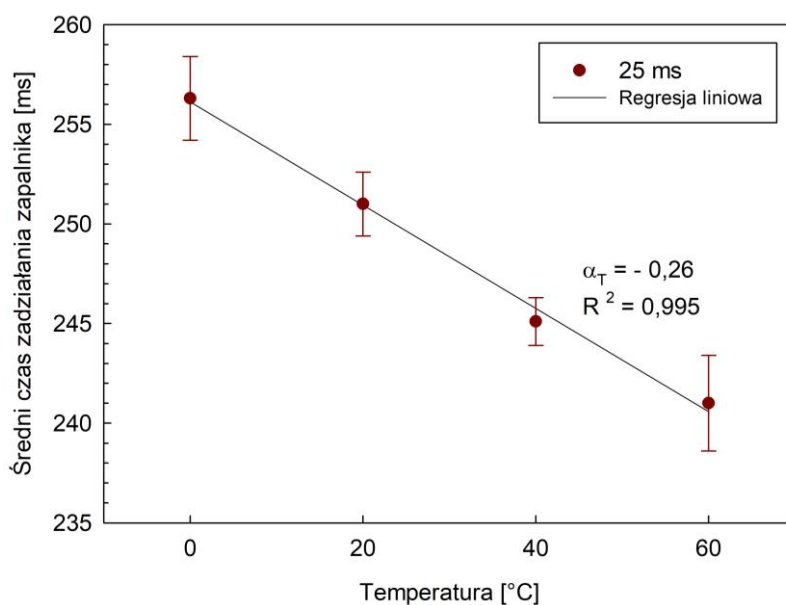
Istotnym parametrem z punktu widzenia wydajności urobku oraz przede wszystkim bezpieczeństwa prowadzenia robót strzałowych jest precyzja zadziałania zapalników w warunkach zmiennych temperatur. Od środków strzałowych wymaga się aby zachowywały stabilność w szerokim zakresie temperatury (często w granicach $-20^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$). Przyczyną tego jest fakt, że środki strzałowe wykorzystywane są na wielu polach eksploatacji, przykładowo w zakładach odkrywkowych i podziemnych, dla których różnica temperatury roboczej sięgać może nawet 60°C . Jak wykazano w przeglądzie literaturowym, liniowa prędkość spalania mieszanin opóźniających charakteryzują się liniową zależnością od temperatury. Na potrzeby tej pracy współczynnik kierunkowy zależności czasu zadziałania zapalnika od temperatury nazwano współczynnikiem temperaturowym zapalnika (α_T). Jednak sam współczynnik temperaturowy nie pozwala na trafne porównanie zapalników różnych serii. W tym celu najwygodniej operować na względnej zmianie czasu zadziałania w odniesieniu do arbitralnie przyjętego przedziału temperatury.

W związku z powyższym przeprowadzono serię testów z wykorzystaniem mieszanin będących przedmiotem wdrożenia. Ponownie, z tytułu przewidywanej niewielkiej różnicy we właściwościach fizykochemicznych mieszanin **Si/Bi₂O₃/NC** (20,2% Si), **Si/Bi₂O₃/PVA** (20,8% Si), **Si/Bi₂O₃/dex** (22,1% Si), badanie współczynnika temperaturowego dla zapalników serii 25 ms przeprowadzono dla mieszaniny z nitrocelulozą tj. **Si/Bi₂O₃/NC** (20,2% Si). Przygotowano po 10 sztuk zapalników dziesiątego stopnia każdej z serii, zawierających tulejki ZnAl.

Każdorazowo badanie opierało się na kondycjonowaniu zapalnika w komorze klimatycznej przez okres 24 godzin w zadanej temperaturze (0°C, 40°C lub 60°C). Następnie zapalniki w seriach po 10 sztuk były transportowane w izolowanym naczyniu na stanowisko pomiaru czasu zadziałania. Czas zadziałania zapalników stopnia 10 dla temperatury 20°C zaczerpnięto z rozdziału 6.3.

6.4.1. 25 ms

Na rysunku 133 przedstawiono średnie czasu zadziałania zapalników dziesiątego stopnia zawierających mieszaninę **Si/Bi₂O₃/NC**, badanych w różnej temperaturze.



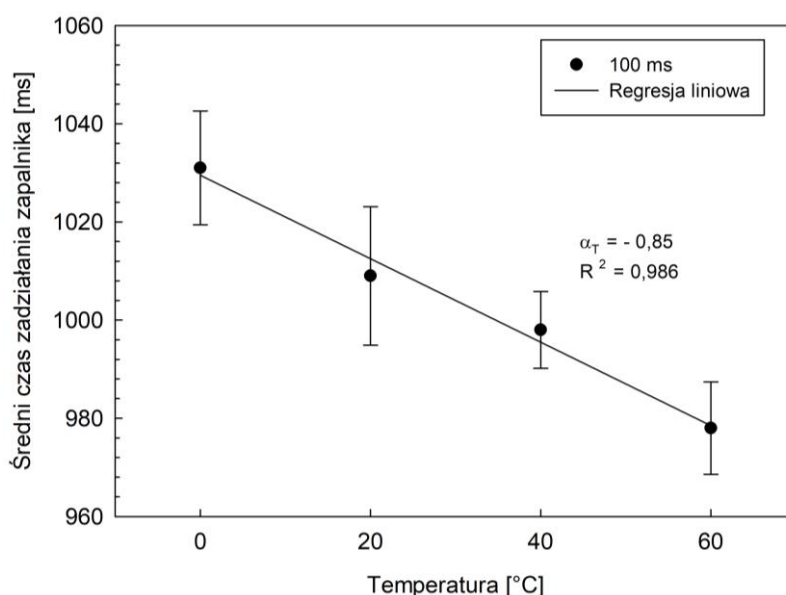
Rysunek 133. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 25 ms od temperatury.

Zauważalny jest spadek czasu zadziałania zapalnika pod wpływem wzrostu temperatury (co jest zasadne na gruncie doniesień literaturowych dotyczących wzrostu liniowej prędkości spalania pod wpływem zwiększenia temperatury). Zależność czasu zadziałania od temperatury jest liniowa na co wskazuje współczynnik r^2 zbliżony do jedności. Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że zapalniki zawierające mieszaninę Si/Bi₂O₃/NC charakteryzują się wyższym (mniej ujemnym) współczynnikiem α_T od zapalników zawierających Si/Pb₃O₄ [47], co pozytywnie świadczy o proponowanej alternatywie dla mieszaniny milisekundowej. Niższy co do wartości

bezwzględnej współczynnik α_T pozwala na operowanie zapalnikami w szerszym zakresie temperatury bez znacznego odchylenia od nominalnego czasu zadziałania.

6.4.2. 100 ms

Wszelkie kolejne mieszaniny opóźniające charakteryzują się wielokrotnie niższą liniową prędkością spalania. Zasadnym jest pytanie które mieszaniny będą najbardziej podatne na temperaturę układu i czy dla zapalników o większym czasie zadziałania należy spodziewać się większego lub też mniejszego wpływu temperatury. Na rysunku 134 podano wyniki badań zapalników serii 100 ms (zawierających mieszaninę $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ o zawartości krzemu 24,2%).



Rysunek 134. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 100 ms od temperatury.

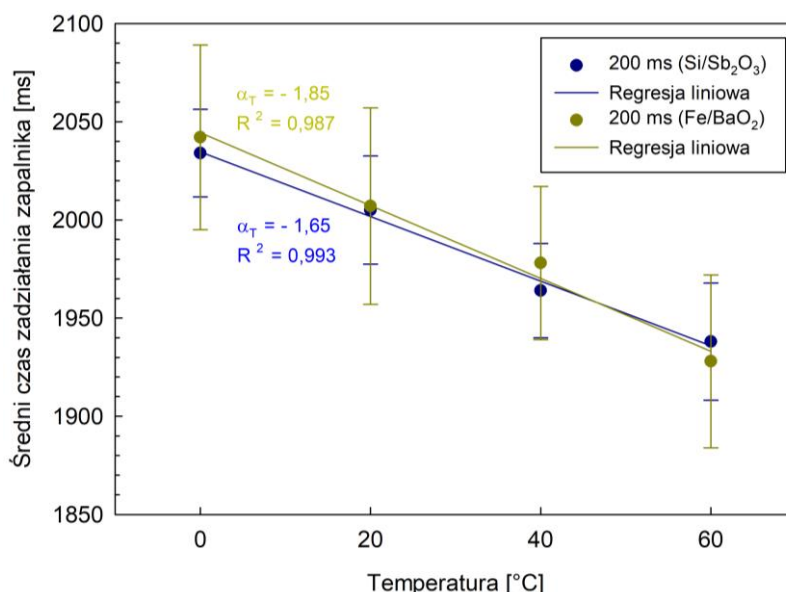
Współczynnik temperaturowy zapalników serii 100 ms wynosi -0,35. Jednak w celu bardziej praktycznego przedstawienia zmiany czasu zadziałania zapalników pod wpływem temperatury, wyznaczono, jaki procent nominalnego czasu zadziałania stanowi różnica w czasie zadziałania zapalników w badanych w temperaturze 20°C ($\bar{t}_{20^\circ\text{C}}$) oraz 60°C ($\bar{t}_{60^\circ\text{C}}$) (zakres temperatury wybrano ze względów praktycznych – w celu odniesienia zmiany czasu zadziałania zapalnika na przodku kopalni podziemnej a temperaturą wynikającą z normy badania zapalników):

$$\frac{\bar{t}_{20^\circ\text{C}} - \bar{t}_{60^\circ\text{C}}}{1000 \text{ ms}} * 100\% = 3,1\% \quad (77)$$

W przypadku łączenia zapalników danej serii, wartość ta nie stanowi istotnej różnicy, która mogłaby wpłynąć zauważalnie na efekt robót strzałowych, jako że czas zadziałania pozostałych zapalników serii ulegnie analogicznej zmianie. Należy jednak mieć na uwadze możliwość łączenia w siatce strzałowej zapalników innych serii, których zmiana czasu zadziałania będzie inna, co może prowadzić do zbliżenia do siebie detonacji sąsiednich ładunków. Projektując siatkę strzałową należy w związku z tym mieć na uwadze wpływ temperatury.

6.4.3. 200 ms

Na rysunku 135 przedstawiono wyniki czasu zadziałania zapalników serii 200 ms, zawierających **Si/Sb₂O₃/NC** (15,5% Si) oraz **Fe/BaO₂/NC** (46,4% Fe).



Rysunek 135. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 200 ms od temperatury.

Widoczna jest zbliżona zależność temperaturowa czasu zadziałania zapalników zawierających mieszaniny **Si/Sb₂O₃/NC** oraz **Fe/BaO₂/NC**. Zmiana czasu zadziałania zapalników względem czasu nominalnego wynosi:

$$\text{Si/Sb}_2\text{O}_3/\text{NC} : \frac{\bar{t}_{20^\circ\text{C}} - \bar{t}_{60^\circ\text{C}}}{2000 \text{ ms}} * 100\% = 3,3\% \quad (78)$$

$$\text{Fe/BaO}_2/\text{NC} : \frac{\bar{t}_{20^\circ\text{C}} - \bar{t}_{60^\circ\text{C}}}{2000 \text{ ms}} * 100\% = 4,0\% \quad (79)$$

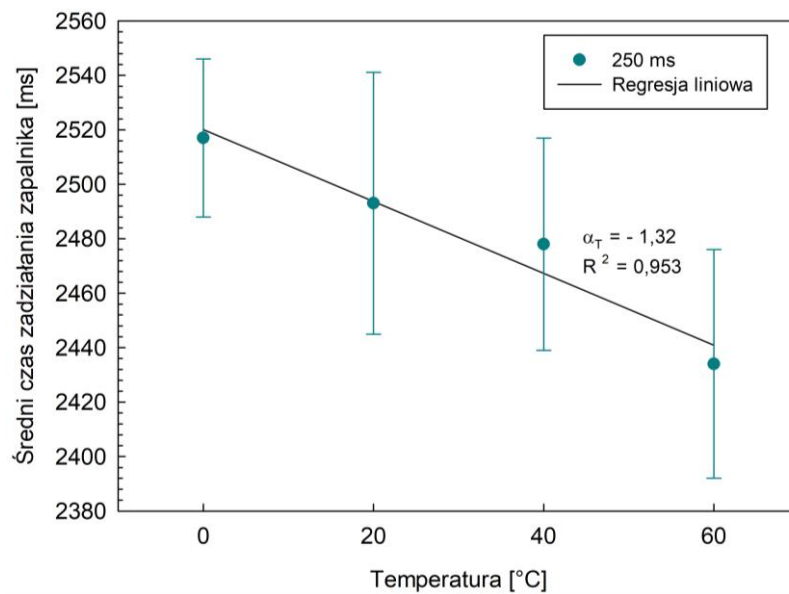
Dla mieszanin **Si/Sb₂O₃/NC** obserwuje się zbliżoną wartość zależności temperaturowej. Dla mieszaniny **Fe/BaO₂/NC** zależność temperaturowa wynosi 4,0% czasu nominalnego co odpowiada różnicy w średnim czasie zadziałania zapalników wynoszącej ~ 80 ms.

6.4.4. 250 ms

Spośród badanych zapalników najdłuższe czasy zadziałania uzyskuje się dla mieszaniny **W/CuO/PVA** (41,4% W). Czas zadziałania zapalników w warunkach zmiennej temperatury przedstawiono na rysunku 136.

Zapalniki serii 250 ms charakteryzują się mniejszą zależnością temperaturową od zapalników serii 200 ms. Współczynnik temperaturowy tych zapalników wynosi $\alpha_T = -1,32$. Natomiast względna zmiana czasu zadziałania zapalników w temperaturze 20 oraz 60 wynosi:

$$\frac{\bar{t}_{20^\circ\text{C}} - \bar{t}_{60^\circ\text{C}}}{2500 \text{ ms}} * 100\% = 2,4\% \quad (80)$$



Rysunek 136. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 250 ms od temperatury.

Biorąc pod uwagę odchylenie standardowe wyników oraz czas zadziałania zapalników należy zauważyć, że względna zmiana czasu zadziałania zapalników serii 250 ms jest najmniejsza spośród badanych typów zapalników.

6.5. Badania starzeniowe

Aby zweryfikować stabilność czasu zadziałania zapalników podczas składowania, wykonano badania zapalników po okresie 3 i 6 miesięcy. W celu statystycznej oceny dokładności zapalników, podobnie jak w przypadku badań opisanych w rozdziale 6.2. Testom poddano każdorazowo 30 sztuk zapalników. Wyniki testów starzeniowych zapalników serii 25 ms oraz 100 ms przedstawiono odpowiednio w tabeli 34 oraz 35.

Tabela 34. Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 25 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.

Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	375	400	425	450	475	500
Średni czas opóźnienia [ms]	372	403	427	455	477	504
Współczynnik c_k	6,82	5,83	4,36	4,45	6,05	4,08
3 miesiące						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	375	400	425	450	475	500
Średni czas opóźnienia [ms]	374	403	428	458	480	503
Współczynnik c_k	7,34	5,64	3,87	3,69	4,02	3,96
6 miesięcy						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	375	400	425	450	475	500
Średni czas opóźnienia [ms]	376	402	429	456	478	505
Współczynnik c_k	6,30	6,12	3,26	4,09	3,54	2,91

Tabela 35. Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 100 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.

Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Średni czas opóźnienia [ms]	1489	1609	1708	1814	1916	2026
Współczynnik c_k	5,88	5,25	4,68	4,05	4,01	3,16
3 miesiące						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Średni czas opóźnienia [ms]	1512	1615	1721	1817	1923	2024
Współczynnik c_k	4,92	4,24	3,88	4,07	3,32	3,41
6 miesięcy						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Średni czas opóźnienia [ms]	1514	1610	1719	1821	1924	2027
Współczynnik c_k	4,56	5,23	4,51	3,38	2,92	3,09

Zauważalny jest brak tendencji zmiany czasu zadziałania zapalników serii 25 ms w czasie. Wynika stąd, że w trakcie składowania nie zachodzi w układzie pasywacja paliwa lub reakcje w stanie stałym pomiędzy komponentami. Świadczy to o dużej stabilności fizykochemicznej mieszaniny Si/Bi₂O₃/NC. Zapalniki serii 100 ms wydłużają nieznacznie swój czas zadziałania pod wpływem składowania przez okres 3 miesięcy. Dalsze przechowywanie nie wpływa istotnie na zmianę czasu zadziałania. W tabeli 36 przedstawiono wyniki dla zapalników serii 200 ms.

Tabela 36. Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 200 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.

Si/Sb ₂ O ₃ /NC						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	2995	3178	3380	3587	3773	4006
Współczynnik c _k	3,60	4,51	3,23	2,92	5,08	3,26
3 miesiące						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	3009	3192	3395	3603	3798	4018
Współczynnik c _k	4,87	4,18	4,32	5,95	5,88	3,84
6 miesięcy						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	3007	3196	3404	3609	3811	4021
Współczynnik c _k	4,39	6,09	5,73	5,39	3,81	2,94
Fe/BaO ₂						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	3014	3171	3406	3587	3767	4020
Współczynnik c _k	2,33	1,93	3,50	2,13	2,32	2,86
3 miesiące						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	3033	3208	3421	3608	3789	4031
Współczynnik c _k	1,74	2,45	2,76	3,21	2,19	2,25
6 miesięcy						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3000	3200	3400	3600	3800	4000
Średni czas opóźnienia [ms]	3041	3219	3438	3621	3807	4045
Współczynnik c _k	1,58	2,18	2,24	2,53	2,80	1,30

Wśród zapalników serii 200 ms to te zawierające Si/Sb₂O₃/NC charakteryzują się większą stabilnością oraz lepszym współczynnikiem c_k . Zapalniki zawierające mieszaninę Fe/BaO₂/NC należy uznać za niespełniającą wymagań normy, jako że w wielu przypadkach współczynnik c_k wynosi poniżej 2,12. Wynika to z reaktywności nadtlenu baru, który w odróżnieniu od innych zastosowanych utleniaczy reaguje z wodą. W związku z tym mieszanina Fe/BaO₂/NC wymaga zdecydowanie większego reżimu technologicznego (w szczególności w odniesieniu do czystości rozpuszczalnika NC, który zawierając śladowe ilości wody może prowadzić do powstania zanieczyszczenia w postaci Ba(OH)₂).

W tabeli 37 przedstawiono porównanie czasu zadziałania zapalników 250 ms badanych bezpośrednio po zmontowaniu oraz po upływie 3 i 6 miesięcy.

Tabela 37. Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 250 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.

Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3750	4000	4250	4500	4750	5000
Średni czas opóźnienia [ms]	3735	4004	4256	4483	4713	5007
Współczynnik c_k	3,68	5,05	3,70	4,47	3,87	2,50
3 miesiące						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3750	4000	4250	4500	4750	5000
Średni czas opóźnienia [ms]	3743	4003	4259	4491	4729	5002
Współczynnik c_k	4,10	5,88	5,03	4,91	3,79	4,35
6 miesięcy						
Badany parametr	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
Nominalny czas opóźnienia [ms]	3750	4000	4250	4500	4750	5000
Średni czas opóźnienia [ms]	3746	4009	4254	4496	4722	5008
Współczynnik c_k	4,92	4,35	4,72	5,01	3,28	4,77

Zapalniki serii 250 ms nie wykazują zmian starzeniowych. Wynika to z faktu wysokiej stabilności fizykochemicznej komponentów mieszaniny opóźniającej (W oraz CuO). W trakcie składowania zapalników nie dochodzi do reakcji w stanie stałym na powierzchni ziaren, które zwiększałyby grubość warstwy pośredniej, tym samym zmniejszając poziom kontaktu i wydłużając czas zadziałania. Mieszanina W/CuO/PVA charakteryzuje się bardzo dobrym współczynnikiem c_k , który spełnia wymagania normy.

7. Podsumowanie i wnioski

W pracy przeprowadzono szeroką analizę bezgazowych mieszanin pirotechnicznych pod kątem możliwości ich zastosowania w układach opóźniających zapalników materiałów wybuchowych. Przegląd literatury pozwolił na wybranie najbardziej perspektywicznych mieszanin oraz wskazanie nowych, dotąd nie stosowanych w układach opóźniających (W/CuO). Rozszerzono doniesienia literaturowe o badania liniowej prędkości spalania mieszanin oraz wykazano jej zależność od czynników takich jak gęstość mieszaniny, charakterystyka ziarnowa oraz skład ilościowy mieszaniny. Wykazano, że dla mieszanin bezgazowych, z uwagi na złożony oraz wielopłaszczyznowy charakter procesu transportu energii w układzie, wzrost gęstości nie zawsze przyczynia się do zwiększenia liniowej prędkości spalania. Bezgazowy charakter mieszanin potwierdzono z wykorzystaniem analizy termicznej.

Przeprowadzenie badań kalorymetrycznych oraz analizy składu produktów spalania pozwoliło na wyznaczenie adiabatycznej temperatury spalania badanych mieszanin. Uzyskane w sposób półempiryczny wartości porównano z temperaturą spalania zmierzoną doświadczalnie z wykorzystaniem termopar wysokotemperaturowych. Ciepło, skład produktów stałych i temperaturę spalania dla większości badanych mieszanin wyznaczono po raz pierwszy i wyniki badań opublikowano. Na tej podstawie można stwierdzić, że cel badawczy pracy został zrealizowany.

Badania podstawowe pozwoliły na wybranie najbardziej perspektywicznych mieszanin bezgazowych oraz wstępne oszacowanie takiego składu ilościowego, który umożliwi uzyskanie zapalników serii 25 ms, 100 ms, 200 ms oraz 250 ms, tj. spełnienie celu wdrożeniowego pracy, jakim było zastąpienie części obecnych mieszanin pirotechnicznych oraz wprowadzenie nowych, bezgazowych mieszanin opóźniających. Przeprowadzono serię badań wdrożeniowych, których celem była optymalizacja procesu granulowania oraz dobranie lepiszcza, który gwarantowałby pożądaną trwałość granulatu mieszaniny opóźniającej. Dodatkowo określono wpływ zawartości lepiszcza na czas zadziałania zapalników. Badania te umożliwiły wskazanie składu mieszanin, dla których możliwe jest uzyskanie precyzyjnych zapalników spełniających wymagania normy EN 13763-1:2006. Zgodnie z metodyką przedstawionej w tej normie testowano otrzymane zapalniki oraz wykazano ich zgodność z przedstawionymi wymaganiami.

W celach użytkowych wyznaczono wpływ temperatury oraz materiału tulejki na czas zadziałania zapalników. Uzyskane wyniki pozwalają na świadomy dobór tak konstrukcji zapalnika, jak i składu jakościowego mieszaniny do odpowiedniego zastosowania.

Mając na uwadze powyższe należy stwierdzić, że cel wdrożeniowy pracy został osiągnięty, tzn. otrzymano bezgazowe mieszaniny pirotechniczne, które z powodzeniem zastosowano do produkcji zapalników serii 25 ms, 100 ms, 200 ms oraz 250 ms.

Literatura

1. Warchoń, R. & Nita, M. Mieszaniny pirotechniczne stosowane w pirotechnicznych układach opóźniających środków bojowych. *Problemy Techniki Uzbrojenia* **131**, 57–66 (2014).
2. Charsley, E. L., Chen, C. H., Boddington, T., Laye, P. G. & Pude, J. R. G. Differential thermal analysis and temperature profile analysis of pyrotechnic delay systems: ternary mixtures of silicon, boron and potassium dichromate. *Thermochimica Acta* **35**, 141–152 (1980).
3. Nyborg, L., Nylund, A. & Olefjord, I. Thickness Determination of Oxide Layers on Spherically-shaped Metal Powders by ESCA. *Surface And Interface Analysis* **12**, 11–114 (1988).
4. Babar, Z. & Qadeer MALIK, A. Thermal Decomposition, Ignition and Kinetic Evaluation of Magnesium. *Central European Journal of Energetic Materials* **12**, 579–592 (2015).
5. Di-Hua, O., Qian-Tao, Z., Xin, C., Zhi-Yong, G. & Chun-Hai, Y. Preparation and the thermal properties of porous barium nitrate. *Science and Technology of Energetic Materials* **82**, (2021).
6. James, D., Fourré, E., Ishii, M. & Bowker, M. Catalytic decomposition/regeneration of Pt/Ba(NO₃)₂ catalysts: NO_x storage and reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **45**, 147–159 (2003).
7. Kar, A., Kailas, S. V. & Suwas, S. Formation sequence of intermetallics and kinetics of reaction layer growth during solid state reaction between titanium and aluminum. *Materialia* **11**, (2020).
8. Fan, R. H., Lü, H. L., Sun, K. N., Wang, W. X. & Yi, X. B. Kinetics of thermite reaction in Al-Fe₂O₃ system. *Thermochimica Acta* **440**, 129–131 (2006).
9. Norell, M., Nyborg, L., Tunberg, T. & Olefjord, I. Thickness Determination of Surface Oxides on Metal Powder by AES Depth Profiling. *Surface And Interface Analysis* **19**, 71–76 (1992).
10. Martin, J. E. *et al.* Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles. *Langmuir* **24**, 4329–4334 (2008).
11. Zakharova, E. V. *et al.* Characterization of multiphase oxide layer formation on micro and nanoscale iron particles. *Metals* **11**, 1–13 (2021).
12. Kubota, Naminosuke. *Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion*. (Wiley-VCH, 2002).
13. Tribelhorn, M. J., Blenkinsop, M. G. & Brown, M. E. *Combustion of some iron-fuelled binary pyrotechnic systems*. *Thermochimica Acta* **256**, (1995).

14. Birch, W. J., White, T. J. & Hosein, S. Electronic detonators: a step forward in blast vibraton control? in *15th extractive industry geology conference* (2010).
15. Iwano, K., Hashiba, K., Nagae, J. & Fukui, K. Reduction of tunnel blasting induced ground vibrations using advanced electronic detonators. *Tunnelling and Underground Space Technology* **105**, (2020).
16. Wu, X., Gong, M., Wu, H. & Liu, X. Parameter calculation of the initiating circuit with mixed use of nonel detonators and electronic detonators in tunnel controlled-blasting. *Tunnelling and Underground Space Technology* **113**, (2021).
17. Kabwe, E. Velocity of detonation measurement and fragmentation analysis to evaluate blasting efficacy. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* **10**, 523–533 (2018).
18. Grobler, H. P. Using electronic detonators to improve all-round blasting performances. *Fragblast* **7**, 1–12 (2003).
19. Dunmead, S. D. & Semler, C. E. Kinetics of Combustion Synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni Systems. *Journal of the American Ceramic Society* 72–93 (1989).
20. Takizuka, M., Onda, T., Kuwahara, T. & Kubota, N. Combustion of Ti/C Pyrolants. *Journal of Pyrotechnics* **10**, (1999).
21. Miklaszewski, E. J., Poret, J. C., Shaw, A. P., Son, S. F. & Groven, L. J. Ti/C-3Ni/Al as a replacement time delay composition. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **39**, 138–147 (2014).
22. Seplyarsky, B. S., Kochetkov, R. A., Lisina, T. G. & Abzalov, N. I. The Effect of Synthesis Conditions on Phase Composition and Structure of Combustion Products of Nickel-Bonded Titanium Carbide. *Advanced Materials & Technologies* 022–028 (2017).
23. Takizuka, M., Onda, T. & Kubota, N. Thermal Decomposition Characteristics of Ti/C/TF Pyrolants. in *34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit* (1998).
24. Takizuka, M., Onda, T., Kuwahara, T. & Kubota, N. Combustion of Ti/C Pyrolants. *Journal of Pyrotechnics* **10**, (1999).
25. Miklaszewski, E. J. *et al.* Combustion Characteristics of Condensed Phase Reactions in Sub-Centimeter Geometries. in *38th International Pyrotechnics Seminar* 276–284 (12AD).
26. Fritz, G. M., Grzyb, J. A., Knio, O. M., Grapes, M. D. & Weihs, T. P. Characterizing solid-state ignition of runaway chemical reactions in Ni-Al nanoscale multilayers under uniform heating. *Journal of Applied Physics* **118**, (2015).
27. Yan, S. *et al.* Modeling and ignition performance study of Al/Ni multilayer energy-containing microdevices. *Journal of Applied Physics* **134**, (2023).

28. Lee, H. *et al.* Ignition of nickel coated aluminum agglomerates using shock tube. *Combustion and Flame* **221**, 160–169 (2020).
29. Kitabjian, P. H. & Nix, W. D. Atomic size effects in Ni-Al based solid solutions. *Acta Metallurgica* **46**, (1998).
30. Qiu, X. & Wang, J. Bonding silicon wafers with reactive multilayer foils. *Sensors and Actuators, A: Physical* **141**, 476–481 (2008).
31. Gavens, A. J., Van Heerden, D., Mann, A. B., Reiss, M. E. & Weihs, T. P. Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils. *Journal of Applied Physics* **87**, 1255–1263 (2000).
32. Wang, J. *et al.* Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils. *Journal of Applied Physics* **95**, 248–256 (2004).
33. Abraham, A. *et al.* Bimetal Al–Ni nano-powders for energetic formulations. *Combustion and Flame* **173**, 179–186 (2016).
34. Yang, S. lan, Meng, K. juan, Xie, W. xi, Nie, H. qi & Yan, Q. L. Tuning the reactivity of Al–Ni by fine coating of halogen-containing energetic composites. *Defence Technology* **18**, 1810–1821 (2022).
35. Jerke, M. R., Crawford, G. A. & Groven, L. J. Processing of reactive Ni–Al powders via the LabRAM. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **49**, (2024).
36. Brown, M. E., Taylor, S. J. & Tribelhorn, M. J. Fuel-Oxidant Particle Contact in Binary Pyrotechnic Reactions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **23**, 320–327 (1998).
37. A, Y. H. & Tanaka, T. *Role of the Contact Points Between Particles on the Reactivity of Solids*.
38. Khan, A., Malik, A. Q., Lodhi, Z. H. & Badshah, G. Study of effect of binders and loading pressures on the performance of the time delay pyrotechnic compositions. *Journal of Energetic Materials* **36**, 386–397 (2018).
39. Moghadam, A. & Moghadam, A. Thermoanalytical studies of pyrotechnic reactions. *Scientia Iranica* **10**, 267–272 (2003).
40. Al-Kazraji, S. S. & Rees, G. J. The Fast Pyrotechnic Reaction of Silicon and Red Lead Part 1. Differential Thermal Analysis Studies. *COMBUSTION AND FLAME* **31**, 105–113 (1978).
41. Jakubko, J. & Černošková, E. *Differential Thermal Analysis Of The Mixtures Of Silicon And Red Lead*. *Journal of Thermal Analysis* **50**, (1997).
42. Zhang, H., Liu, S. H., Liu, F., Yan, S. L. & Li, W. Y. Study on the reaction mechanism between Pb_3O_4 and Si in stored silicon delay composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **132**, 327–336 (2018).

43. Al-Kazraji, S. S. & Rees, G. J. Thermogravimetric studies of the decomposition of red lead (Pb_3O_4). *Journal of Thermal Analysis* **20**, 471–476 (1981).
44. Al-Kazraji, S. S. & Rees, G. J. The fast pyrotechnic reaction of silicon and red lead: heats of reaction and rates of burning. *Fuel* **58**, 139–143 (1979).
45. Nafees, M., Ikram, M. & Ali, S. Thermal stability of lead sulfide and lead oxide nanocrystalline materials. *Applied Nanoscience (Switzerland)* **7**, 399–406 (2017).
46. Ben Kacem, I., Gautron, L., Coillot, D. & Neuville, D. R. Structure and properties of lead silicate glasses and melts. *Chemical Geology* **461**, 104–114 (2017).
47. Jakubko, J. Pressure and temperature effects on burning rate of the silicon - Red lead system. *Journal of Energetic Materials* **15**, 151–161 (1997).
48. Khan, A., Lodhi, Z. H. & Qadeer Malik, A. Development and Experimental Investigation on Delay Time Consistency of Modified Si/PbO/Pb₃O₄/FG pyrotechnic delay composition. *Technology & Applied Science Research* **7**, 2167–2170 (2017).
49. Khan, A., Malik, A. Q., Lodhi, Z. H. & Ul Abidin, Z. Effect of body material and temperature variation on the performance of the time delay pyrotechnic compositions. *Defence Technology* **14**, 261–265 (2018).
50. P. G. Klemens & T. K. Chu. *Thermal Conductivity 14*. (Springer, 1976).
51. Sweet, J. N., Roth, E. P. & Moss, M. Thermal Conductivity of Inconel 718 and 304 Stainless Steel. *International Journal of Thermophysics* **8**, (1987).
52. Focke, W. W., Tichapondwa, S. M., Montgomery, Y. C., Grobler, J. M. & Kalombo, M. L. Review of Gasless Pyrotechnic Time Delays. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **44**, 55–93 (2019).
53. Ricco, I. M. M., Focke, W. W. & Conradie, C. Alternative oxidants for silicon fuel in time-delay compositions. *Combustion Science and Technology* **176**, 1565–1575 (2004).
54. Agrawal, Y. K., Shashimohan, A. L. & Biswas, A. B. Studies On Antimony Oxides: Part I Thermal Analysis of Sb₂O₃ in Air, Nitrogen And Argon. *Journal of Thermal Analysis* **7**, 635–641 (1975).
55. Orman, R. G. & Holland, D. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 2587–2596 (2007).
56. Zeng, D. W. *et al.* Thermal stability of Sb/Sb₂O₃ composite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **96**, 454–458 (2006).
57. Rugunanan, R. A. & Brown, M. E. Combustion of binary and ternary silicon/oxidant pyrotechnic systems, part IV: Kinetic aspects. *Combustion Science and Technology* **95**, 117–138 (1993).

58. Rugunanan, A. A. & Brown, M. E. Combustion of binary and ternary silicon/oxidant pyrotechnic systems, part II: Binary systems with Sb_2O_3 and KNO_3 as oxidants. *Combustion Science and Technology* **95**, 85–99 (1993).
59. Yamasue, E., Susa, M., Fukuyama, H. & Nagata, K. Thermal conductivities of silicon and germanium in solid and liquid states measured by non-stationary hot wire method with silica coated probe. *Journal of Crystal Growth* **234**, 121–131 (2002).
60. Zhu, W., Zheng, G., Cao, S. & He, H. Thermal conductivity of amorphous SiO_2 thin film: A molecular dynamics study. *Scientific Reports* **8**, (2018).
61. Volklein, F., Kessler, E. & Wlklein, F. Thermal Conductivity and Thermoelectric Figure of Merit of Thin Antimony Films. *Physica Status Solidi (B)* **158**, 521–529 (1990).
62. Ilunga, K., del Fabbro, O., Yapi, L. & Focke, W. W. The effect of $\text{Si-Bi}_2\text{O}_3$ on the ignition of the Al-CuO thermite. *Powder Technology* **205**, 97–102 (2011).
63. Kalombo, L., Fabbro, O. Del, Conradie, C. & Focke, W. W. Sb_6O_{13} and Bi_2O_3 as Oxidants for Si in Pyrotechnic Time Delay Compositions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **32**, 454–460 (2007).
64. Klinkova, L. A., Nikolaichik, V. I., Barkovskii, N. V. & Fedotov, V. K. Thermal stability of Bi_2O_3 . *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **52**, 1822–1829 (2007).
65. Poret, J. C., Shaw, A. P., Groven, L. J., Chen, G. & Oyler, K. D. Environmentally Benign Pyrotechnic Delays. in *38th International Pyrotechnics Seminar* 494–500 (2012).
66. Wang, L., Luss, D. & Martirosyan, K. S. The behavior of nanothermite reaction based on $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$. *Journal of Applied Physics* **110**, (2011).
67. Li, S. *et al.* Thermal behavior and combustion performance of $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ nanothermites with the effect of potassium perchlorate. *Materials Research Express* **8**, (2021).
68. Glavier, L. *et al.* Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$, Al/CuO , Al/MoO_3 nanothermites and Al/PTFE . *Combustion and Flame* **162**, 1813–1820 (2015).
69. Westphal, E. R. *et al.* The Effects of Confinement on the Fracturing Performance of Printed Nanothermites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **44**, 47–54 (2019).
70. Alexander Tappan, T. S., Patrick Ball, J. & Colovos, J. W. Inkjet Printing of Energetic Materials. in *The 38th International Pyrotechnics Seminar* (2012).
71. Patel, V. K., Ganguli, A., Kant, R. & Bhattacharya, S. Micropatterning of nanoenergetic films of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$ for pyrotechnics. *RSC Advances* **5**, 14967–14973 (2015).
72. Lahiner, G. *et al.* A diffusion-reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films. *Journal of Applied Physics* **122**, (2017).

73. Rossi, C. Engineering of Al/CuO Reactive Multilayer Thin Films for Tunable Initiation and Actuation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **44**, 94–108 (2019).
74. DeLisio, J. B., Yi, F., LaVan, D. A. & Zachariah, M. R. High Heating Rate Reaction Dynamics of Al/CuO Nanolaminates by Nanocalorimetry-Coupled Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 2771–2777 (2017).
75. Stamatis, D. & Dreizin, E. L. Fully Dense Al-CuO Nanocomposite Powders for Energetic Formulations. in *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit* (46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2008).
76. Stamatis, D., Jiang, Z., Hoffmann, V. K., Schoenitz, M. & Dreizin, E. L. Fully dense, aluminum-rich Al-CuO nanocomposite powders for energetic formulations. *Combustion Science and Technology* **181**, 97–116 (2009).
77. Salvagnac, L., Assie-Souleille, S. & Rossi, C. Layered Al/CuO thin films for tunable ignition and actuations. *Nanomaterials* **10**, 1–6 (2020).
78. Nicollet, A. *et al.* Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition. *Journal of Applied Physics* **121**, (2017).
79. Monk, I., Schoenitz, M., Jacob, R. J., Dreizin, E. L. & Zachariah, M. R. Combustion Characteristics of Stoichiometric Al-CuO Nanocomposite Thermites Prepared by Different Methods. *Combustion Science and Technology* **189**, 555–574 (2017).
80. Deng, S. *et al.* Tuning the morphological, ignition and combustion properties of micron-Al/CuO thermites through different synthesis approaches. *Combustion and Flame* **195**, 303–310 (2018).
81. Harrison, R. A Thermal Study of a Simple Al–CuO Pyrotechnic Crackle Composition. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **44**, 733–743 (2019).
82. Wang, H., Jian, G., Egan, G. C. & Zachariah, M. R. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles. *Combustion and Flame* **161**, 2203–2208 (2014).
83. Muhammad, R. & Khan, A. Thermal-cum kinetic behavior of Thermites. *NUST Journal of Engineering Sciences* **5**, 1–6 (2012).
84. Pourmortazavi, S. M., Hajimirsadeghi, S. S., Kohsari, I., Fathollahi, M. & Hosseini, S. G. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing either aluminum or magnesium powder as fuel. *Fuel* **87**, 244–251 (2008).
85. Wang, C. ai *et al.* Thermodynamics and performance of Al/CuO nanothermite with different storage time. *Defence Technology* **17**, 741–747 (2021).
86. Dolgoborodov, A. Y. *et al.* Ignition of nanothermites by a laser diode pulse. *Defence Technology* **18**, 194–204 (2022).

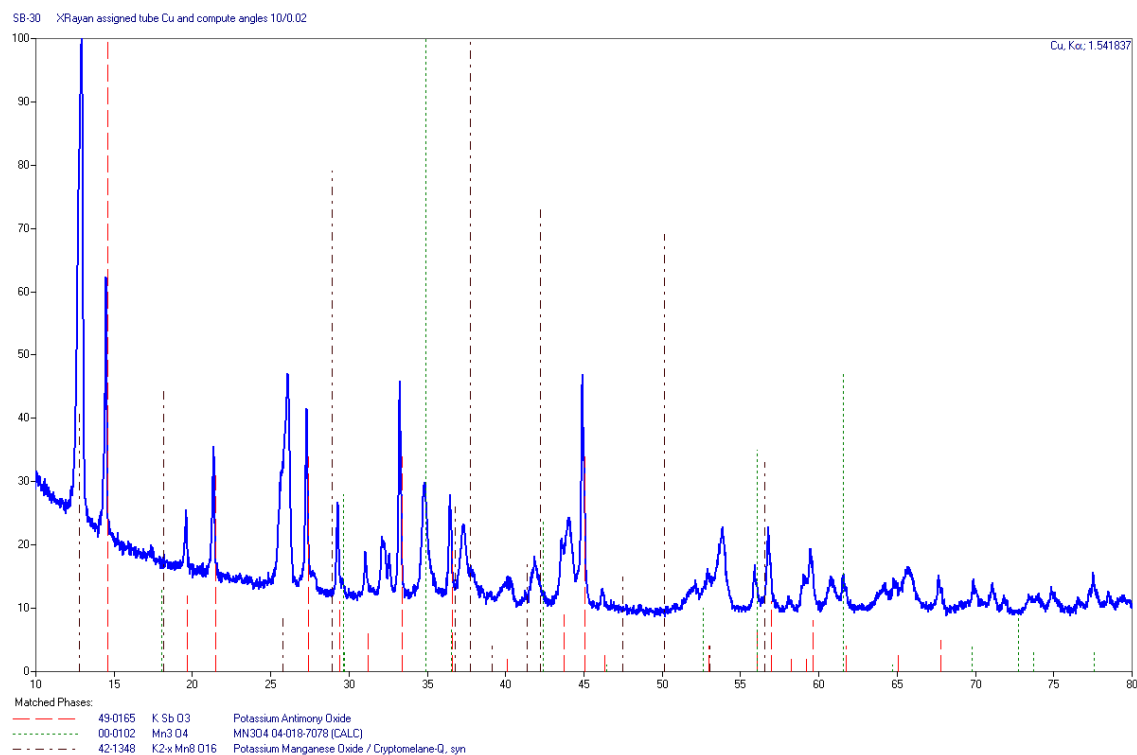
87. Yin, Y. *et al.* Fabrication of electrophoretically deposited, self-assembled three-dimensional porous Al/CuO nanothermite films for highly enhanced energy output. *Materials Chemistry and Physics* **194**, 182–187 (2017).
88. Lee, K. *et al.* Formation of Cu layer on Al nanoparticles during thermite reaction in Al/CuO nanoparticle composites: Investigation of off-stoichiometry ratio of Al and CuO nanoparticles for maximum pressure change. *Combustion and Flame* **162**, 3823–3828 (2015).
89. Baijot, V. *et al.* Modeling the pressure generation in aluminum-based thermites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **40**, 402–412 (2015).
90. Fedorov, A. V. & Shulgin, A. V. Molecular dynamics modeling melting of of aluminum nanoparticles of the embedded atom method. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **51**, 333–337 (2015).
91. A.J. Brammer, E.L. Charsley, T.T. Griffiths, J.J. Rooney & S.B. Warrington. A study of the pyrotechnic performance of the silicon-bismuth oxide system. in *Pyrotechnics 22nd International Seminar* (1996).
92. Yang, L. C. Ignition transfer effectiveness from primers to physically separated pyrotechnic boosters. in *49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, (American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2013).
93. Yang, L. C. Reaction rate analysis for selected solid-to-solid-reaction pyrotechnic compositions. in *48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit 2012* (AIAA International, 2012). doi:10.2514/6.2012-3733
94. Wu, T. *et al.* In-detail elaborating the way of titanium in thermite reactions. in *11th European Combustion Meeting 2023* (2023).
95. Zhu, P., Shen, R., Fiadosenka, N. N., Ye, Y. & Hu, Y. Dielectric structure pyrotechnic initiator realized by integrating Ti/CuO-based reactive multilayer films. *Journal of Applied Physics* **109**, (2011).
96. Wu, T. *et al.* Design and fabrication of a fast-response and low-energy input micro igniter. *Sensors and Actuators A: Physical* **376**, (2024).
97. Tribelhorn, M. J. & Brown, M. E. Thermal decomposition of barium and strontium peroxides. *Thermochimica Acta* **255**, 154 (1995).
98. Tichapondwa, S. M., Focke, W. W., del Fabbro, O., Gisby, J. & Kelly, C. A Comparative Study of Si-BaSO₄ and Si-CaSO₄ Pyrotechnic Time-Delay Compositions. *Journal of Energetic Materials* **34**, 342–356 (2016).
99. Beck, M. W. & Brown, M. E. Burning of Antimony/Potassium Permanganate Pyrotechnic Compositions in Closed Systems. *COMBUSTION AND FLAME* **65**, 263 (1986).

100. Beck, M. W. & Brown, M. E. Modification of the Burning Rate of Antimony/Potassium Permanganate Pyrotechnic Delay Compositions. *COMBUSTION AND FLAME* **66**, 67–75 (1986).
101. Moghaddam, A. Z. Combustion reactions of antimony + potassium permanganate mixtures. Rate of propagation and influence of loading pressure. *Thermochimica Acta* **223**, 193–200 (1993).
102. Beck, M. W. & Brown, M. E. Thermal Analysis of Antimony/Potassium Permanganate Pyrotechnic Compositions. *Thermochimica Acta* **65**, 197–212 (1983).
103. Huang, D. H., Tran, T. N. & Yang, B. Investigation on the reaction of iron powder mixture as a portable heat source for thermoelectric power generators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **116**, 1047–1053 (2014).
104. Choisez, L. *et al.* Phase transformations and microstructure evolution during combustion of iron powder. *Acta Materialia* **239**, (2022).
105. Malcolm, W. & Chase, J. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. (American Chemical Society, American Institute of Physics, 1998).
106. L. E. Fried. *CHEETAH 1.39 User's Manual*. **UCRL-MA-117541 Rev.3**, (Lawrence Livermore National Laboratory, 1996).
107. Gerlich, M., Trzciński, W. & Hara, M. Some Aspects of the Burning Process of Antimony and Potassium Manganate(VII) Compositions. *Materials* **15**, (2022).
108. Barin, I. & Platzki, G. *Thermochemical Data of Pure Substances. third edition*, VCH Verlagsgesellschaft mbH **304**, (1995).
109. Puszyński, J., Degreve, J. & Hlavacek, V. Modeling of Exothermic Solid-Solid Noncatalytic Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **26**, 51 (1987).
110. Margolis, S. B. & Williams, F. A. Flame Propagation in Solids and High-Density Fluids With Arrhenius Reactant Diffusion. *COMBUSTION AND FLAME* **83**, 390–398 (1991).
111. Brotman, S., Djafari Rouhani, M., Charlot, S., Estève, A. & Rossi, C. A benchmark study of burning rate of selected thermites through an original gasless theoretical model. *Applied Sciences (Switzerland)* **11**, (2021).
112. Krishnan, S. *et al.* An approach to thermocouple measurements that reduces uncertainties in high-temperature environments. *Energy and Fuels* **29**, 3446–3455 (2015).
113. Kee, Y. Y., Asako, Y., Ken, T. L. & Sidik, N. A. C. Uncertainty of temperature measured by thermocouple. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* **68**, 54–62 (2020).

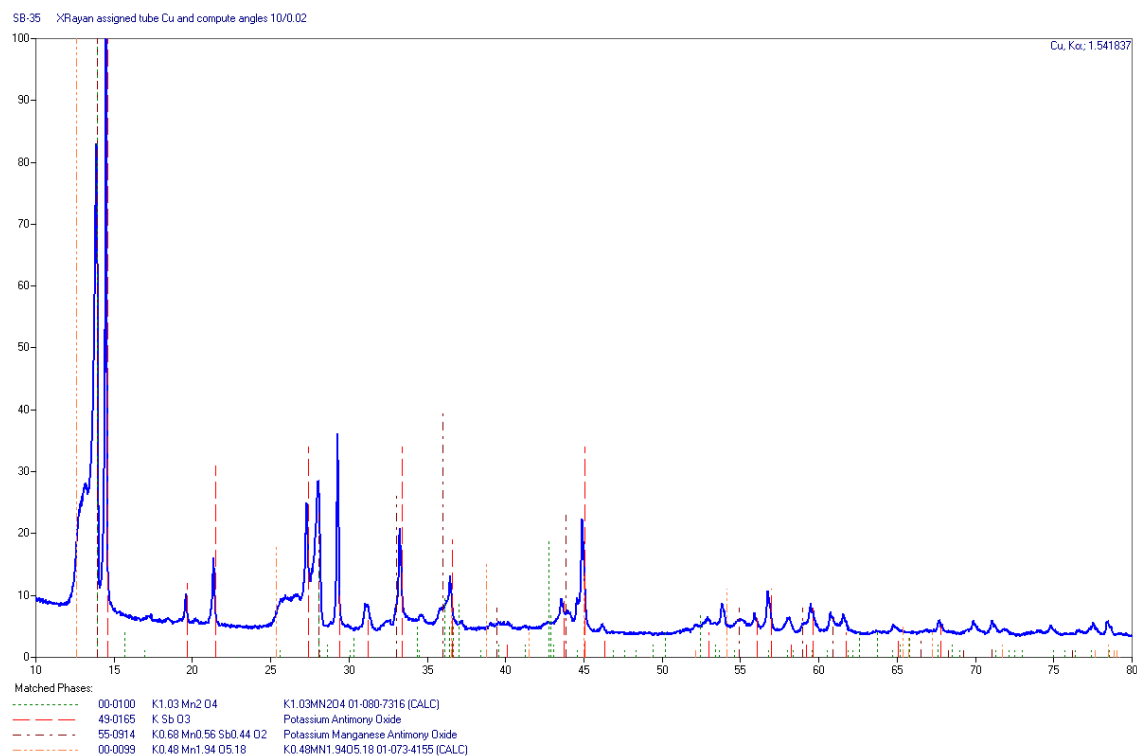
114. Butler, B., Shannon, K. S. & Butler, B. W. A review of error associated with thermocouple temperature measurement in fire environments. in *Proceedings of the 2nd Fire Ecology Congress* (2003).
115. Ongrai, O., Pearce, J. V., Machin, G. & Sweeney, S. J. Comparative study of Pt/Pd and Pt-Rh/Pt thermocouples. *International Journal of Thermophysics* **31**, 1506–1516 (2010).
116. Gerlich, M., Hara, M. & Trzciński, W. A. Tungsten and Copper (II) Oxide Mixtures as Gasless Time Delay Compositions for Mining Detonators. *Materials* **16**, (2023).
117. Gao, D., Zhang, Z., Yang, Z. & Xue, D. Interface mediated ferromagnetism in bulk CuO/Cu₂O composites. *Applied Physics Letters* **101**, (2012).
118. Hu, W., Donat, F., Scott, S. A. & Dennis, J. S. The interaction between CuO and Al₂O₃ and the reactivity of copper aluminates below 1000 °C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production. *RSC Advances* **6**, 113016–113024 (2016).
119. Ozkan, E., Lee, S. H., Tracy, C. E., Pitts, J. R. & Deb, S. K. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79**, 439–448 (2003).
120. Berggren, L., Azens, A. & Niklasson, G. A. Polaron absorption in amorphous tungsten oxide films. *Journal of Applied Physics* **90**, 1860–1863 (2001).
121. Gopalan, C. *et al.* Structure of copper-doped tungsten oxide films for solid-state memory. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 1844–1848 (2007).
122. Chen, L. *et al.* Amorphous copper tungsten oxide with tunable band gaps. *Journal of Applied Physics* **108**, (2010).
123. Zhu, L. *et al.* WO₂ triggered nucleation and growth of ultra-long W₁₈O₄₉ structures, from nanobundles to single-crystalline microrod. *Acta Materialia* **148**, 55–62 (2018).
124. Hu, W. B. *et al.* Generation of hollow crystalline tungsten oxide fibres. *Applied Physics A* **70**, 231–233 (2000).
125. Mukherjee, A., Sengupta, S. K., Steeves, D. M., Soares, J. W. & Whitten, J. E. Mechanism of thiol-induced color change of tungsten oxide nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **752**, (2020).
126. Xue, Z. *et al.* All-in-one, reversible yellow-green color switching tungsten oxide electrochromic devices. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* **384**, (2020).
127. Hrubantova, A. *et al.* Copper tungsten oxide (Cu_xWO_y) thin films for optical and photoelectrochemical applications deposited by reactive high power impulse magnetron co-sputtering. *Journal of Applied Physics* **132**, (2022).

128. Microhardness properties of Cu–W amorphous thin films. *Journal of materials science* **33**, 3401–3405 (1998).
129. Gerlich, M. M. & Wojewódka, A. T. Study of gasless compositions used in time-delay elements: Fe/BaO₂ composition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **139**, 3473–3479 (2020).
130. Jorda, J. & Jondo, T. Barium oxides: equilibrium and decomposition of BaO₂. *Journal of Alloys and Compounds* **327**, 167–177 (2001).
131. Bazeera, A. Z. & Amrin, M. I. Synthesis and Characterization of Barium Oxide Nanoparticles. *IOSR Journal of Applied Physics* **01**, 76–80 (2017).
132. Earnest, C. M. & Miller, E. T. An assessment of barium and strontium carbonates as temperature and enthalpy standards. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **130**, 2277–2282 (2017).
133. Gerlich, M., Trzciński, W. A. & Hara, M. Combustion Characteristics and Thermochemistry of Selected Silicon-Based Compositions for Time-Delay Detonators. *Materials* **18**, (2025).
134. Wang, D., Zhou, Y., Song, C. & Shao, M. Phase and morphology controllable synthesis of Sb₂O₃ microcrystals. *Journal of Crystal Growth* **311**, 3948–3953 (2009).
135. Chin, H. S., Cheong, K. Y. & Razak, K. A. Review on Oxides of antimony nanoparticles: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Materials Science* **45**, 5993–6008 (2010).
136. Qi, W. *et al.* Synthesis and characterization of Sb₂O₃ nanoparticles by liquid phase method under acidic condition. *Journal of Crystal Growth* **588**, (2022).
137. Qiu, Y. *et al.* Phase-transitions of α - And β -Bi₂O₃ nanowires. *Materials Letters* **65**, 780–782 (2011).
138. Lu, J. Q., Wang, X. F., Wu, Y. T. & Xu, Y. Q. Synthesis of Bi₂SiO₅ powder by molten salt method. *Materials Letters* **74**, 200–202 (2012).
139. Fischer, S. H. & Grubelich, M. C. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications. in *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit* 1–13 (American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 1996).

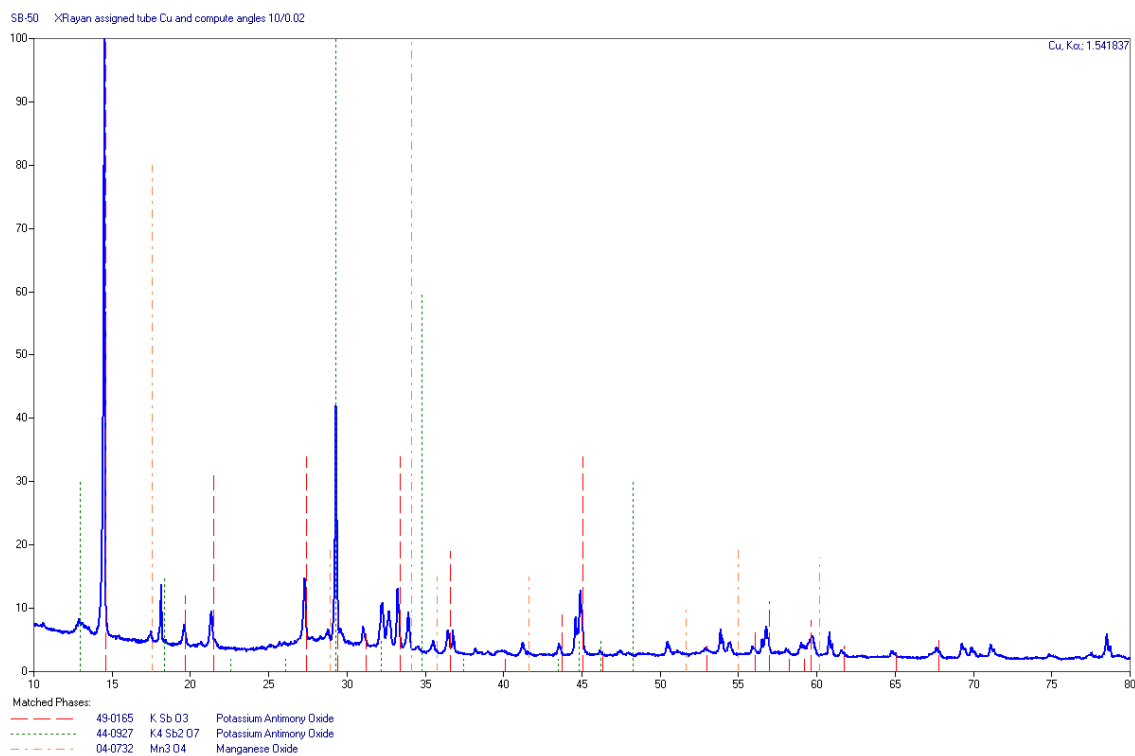
Materialy uzupełniające



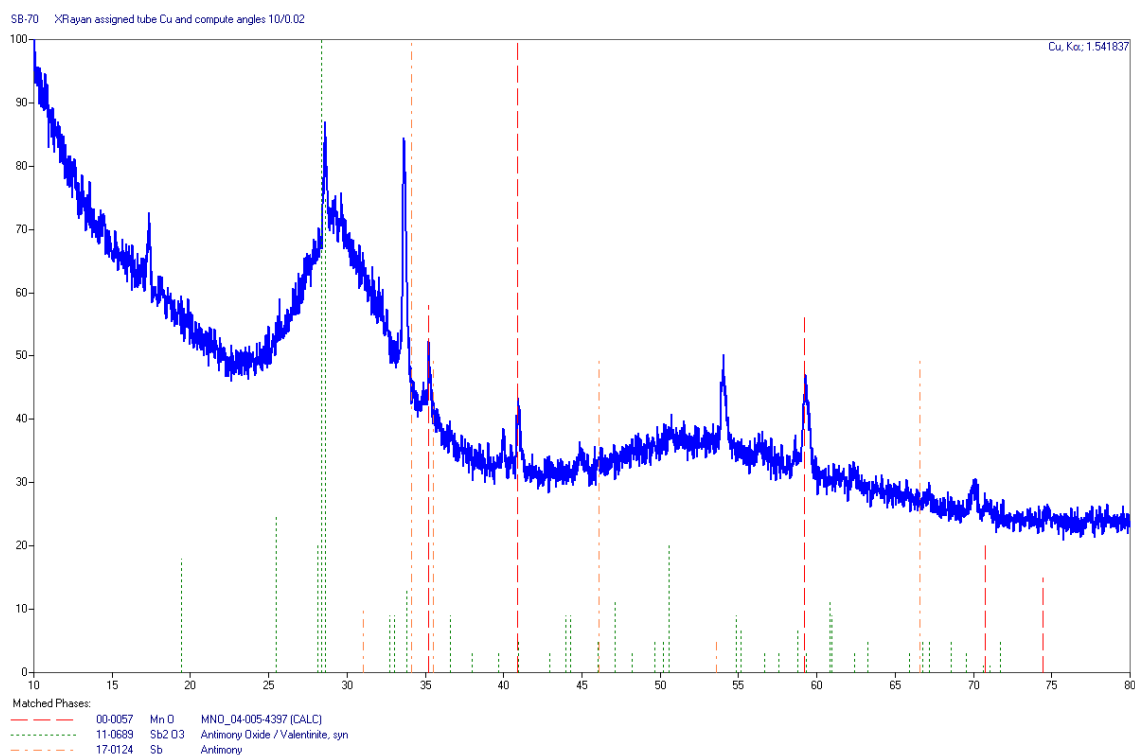
Rysunek 137. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ (30% Sb).



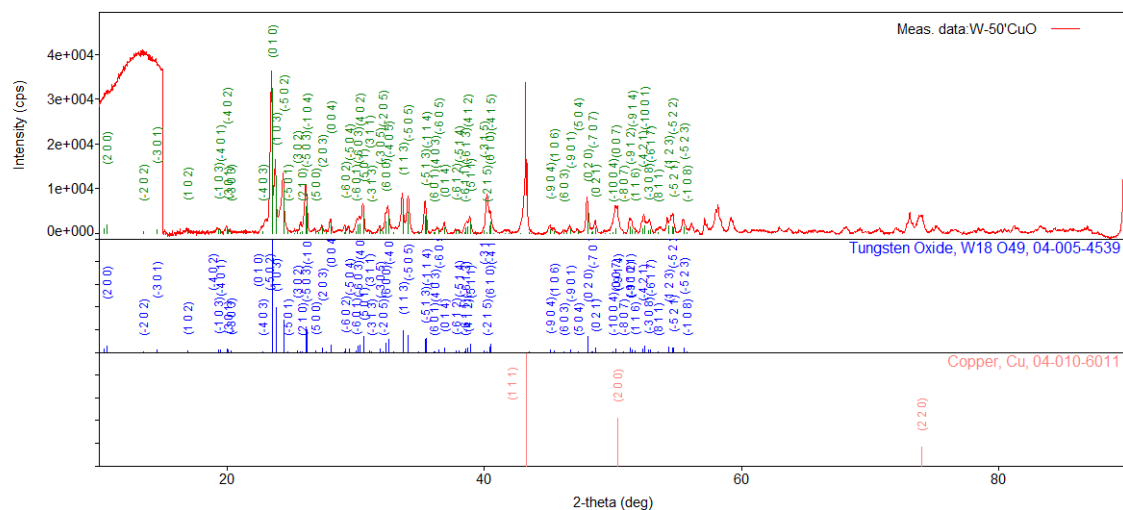
Rysunek 138. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ (35% Sb).



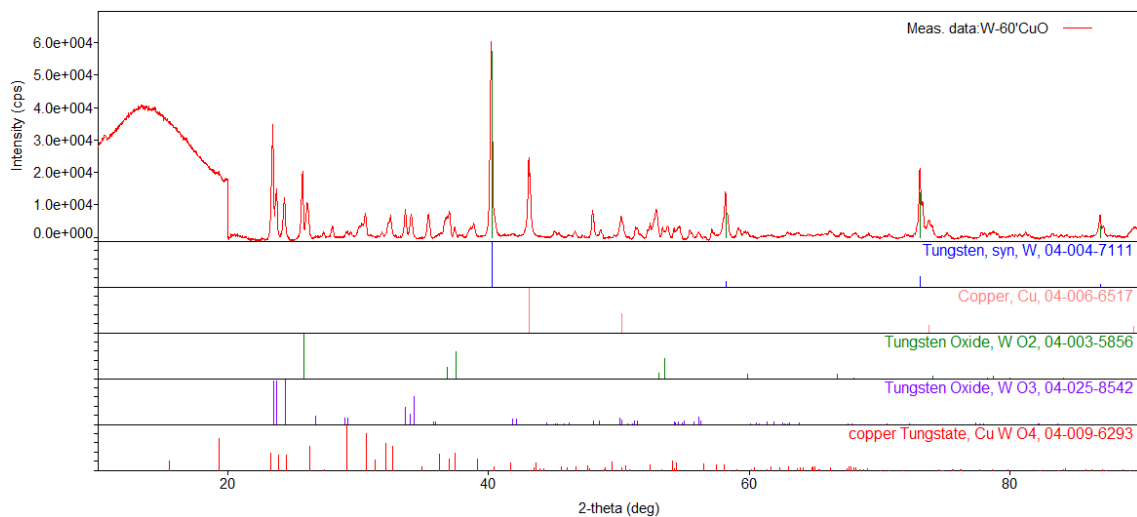
Rysunek 139. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ (50% Sb).



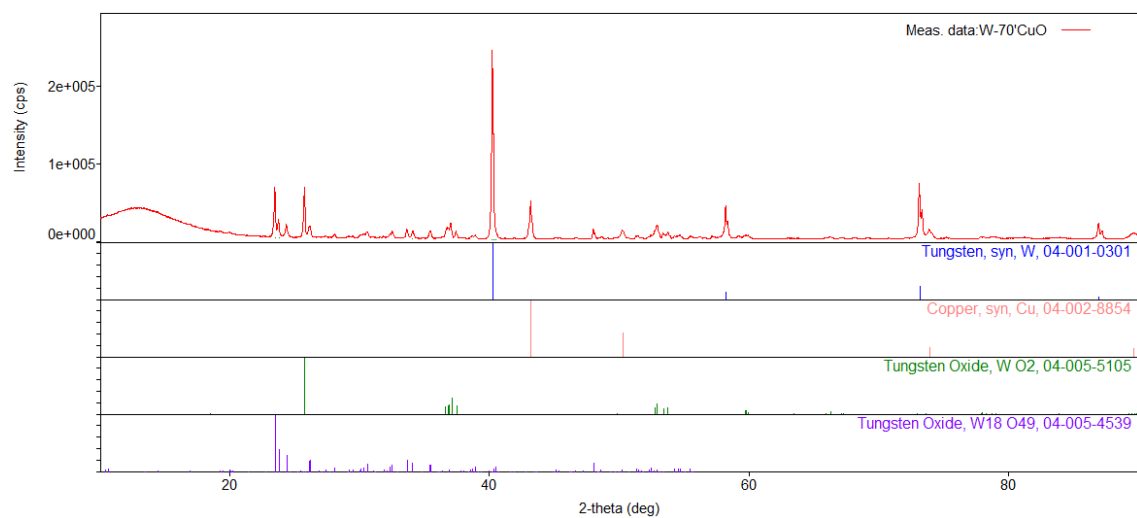
Rysunek 140. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO₄ (70% Sb).



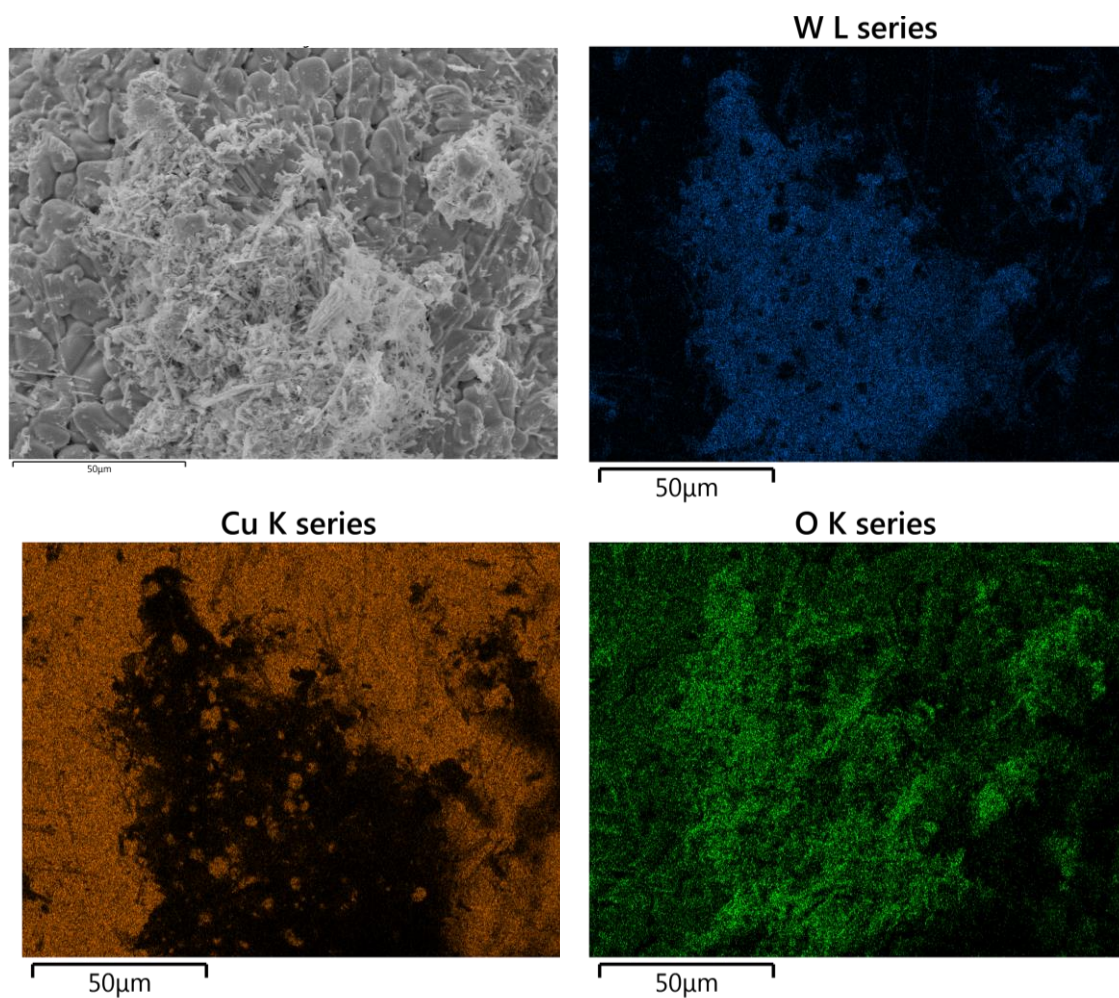
Rysunek 141. Dyfraktogram produktów spalania mieszanki W/CuO (50% W).



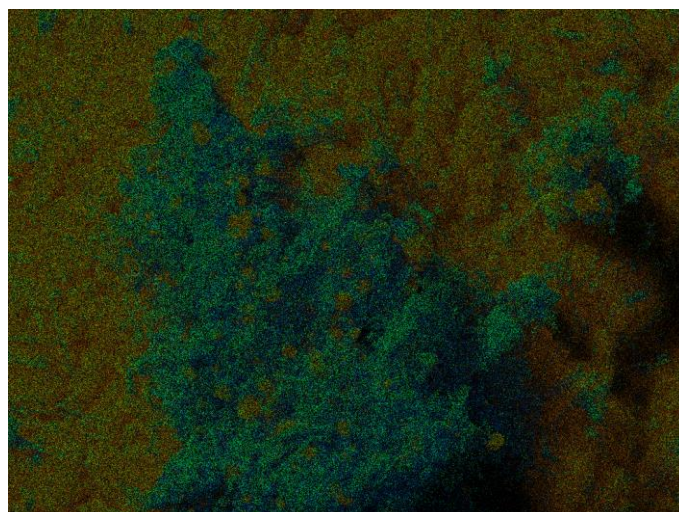
Rysunek 142. Dyfraktogram produktów spalania mieszanki W/CuO (60% W).



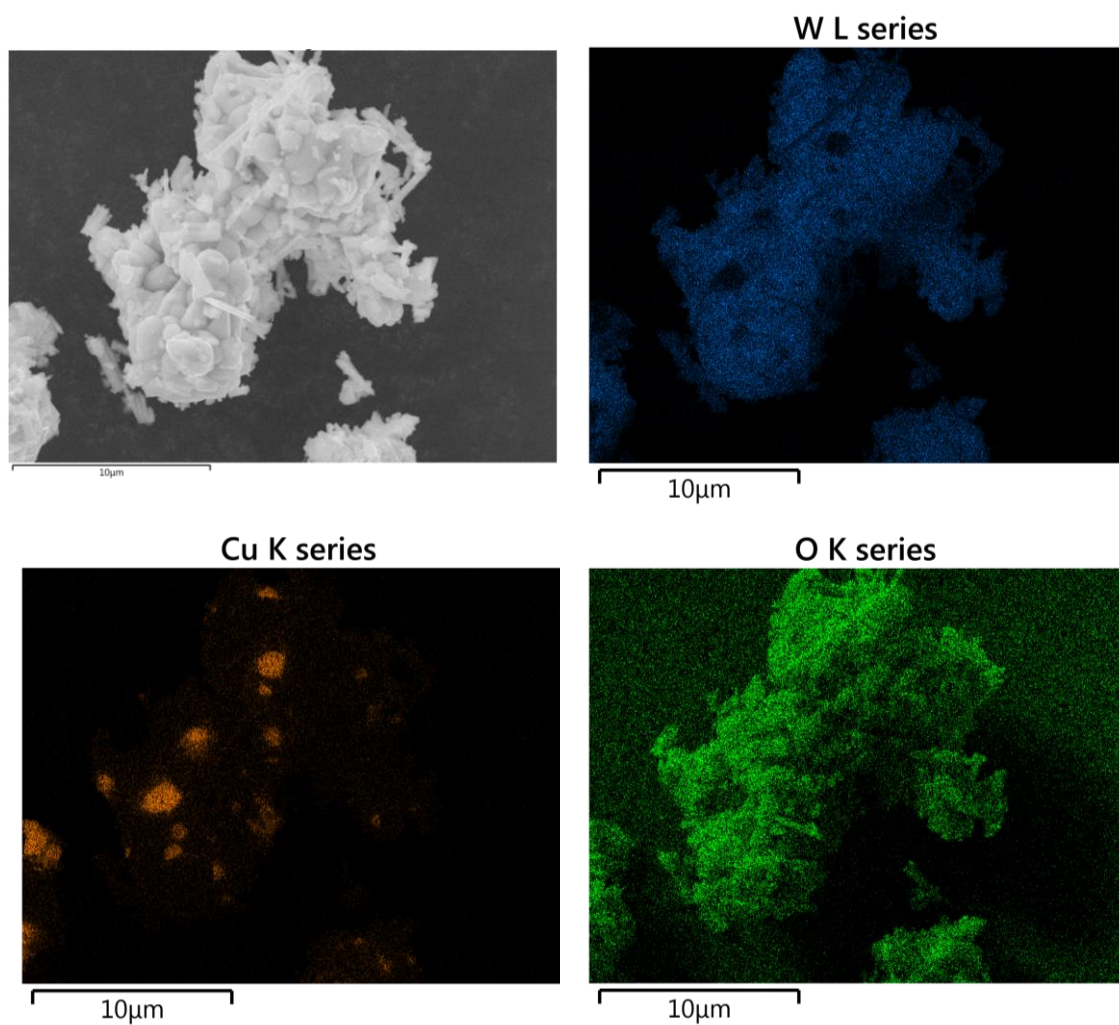
Rysunek 143. Dyfraktogram produktów spalania mieszanki W/CuO (70% W).



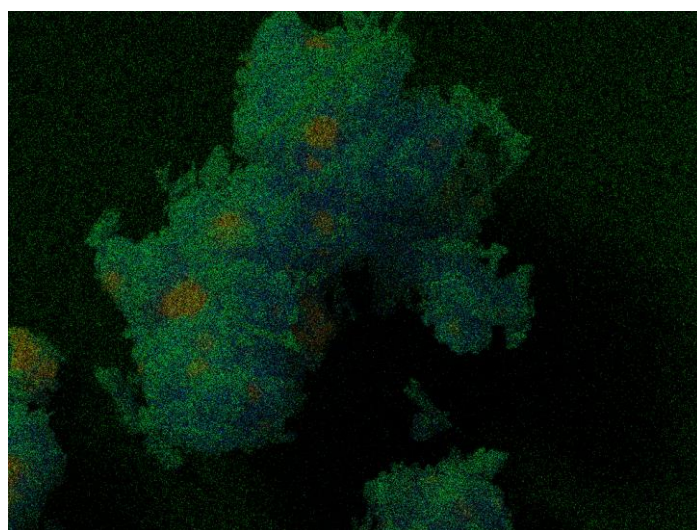
Rysunek 144. Zdjęcie SEM oraz mapa EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 50% wolframu.



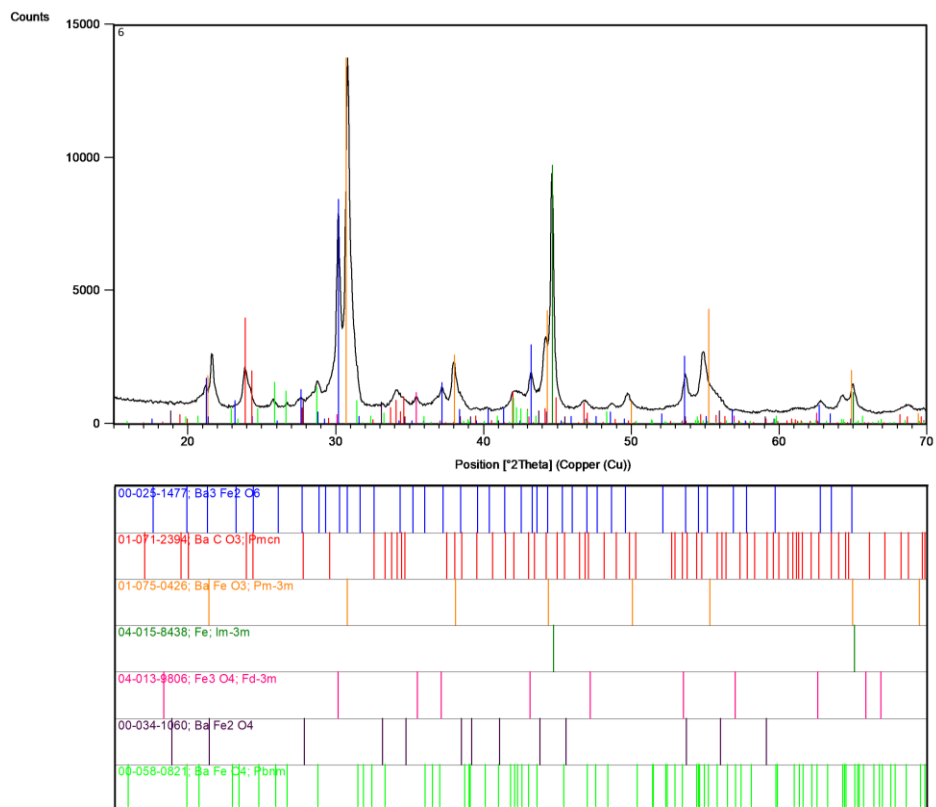
Rysunek 145. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 50%).



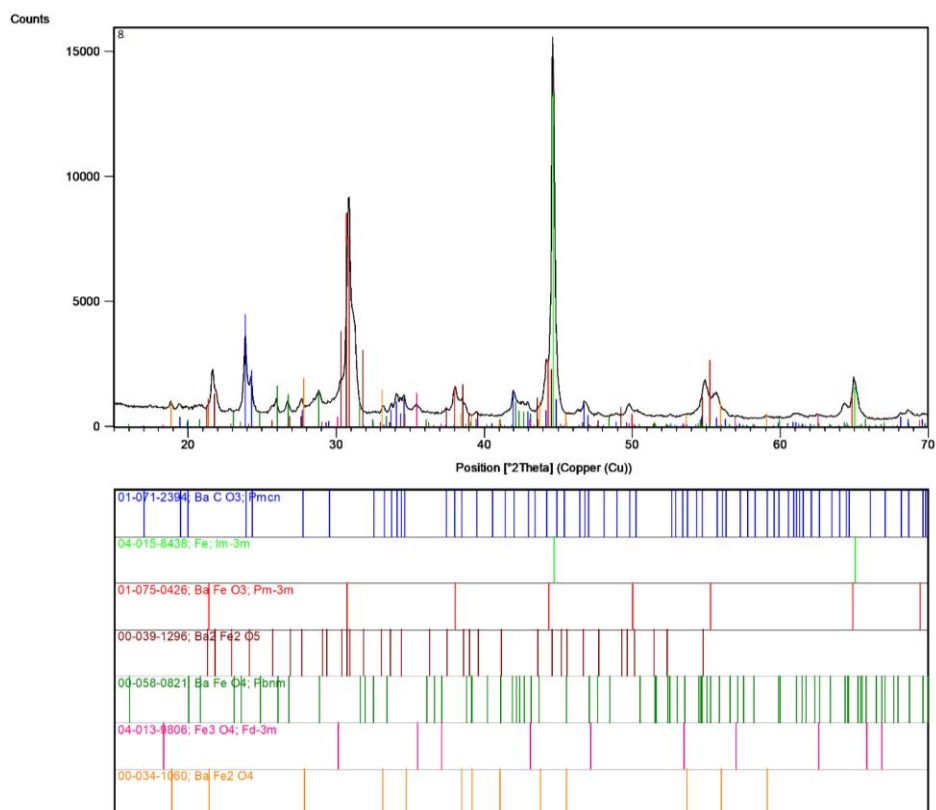
Rysunek 146. Zdjęcie SEM oraz mapa EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 70% W.



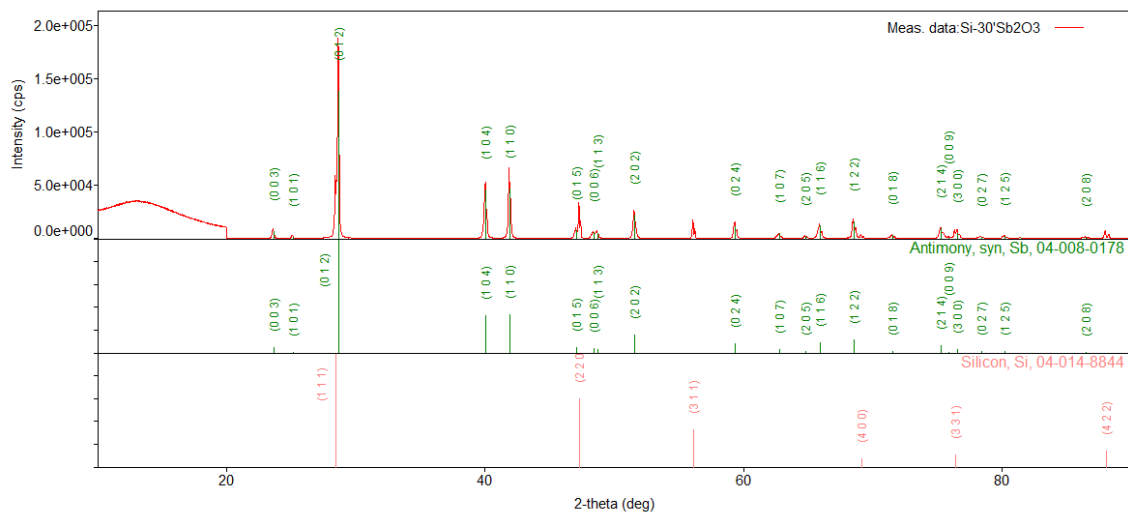
Rysunek 147. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 70%).



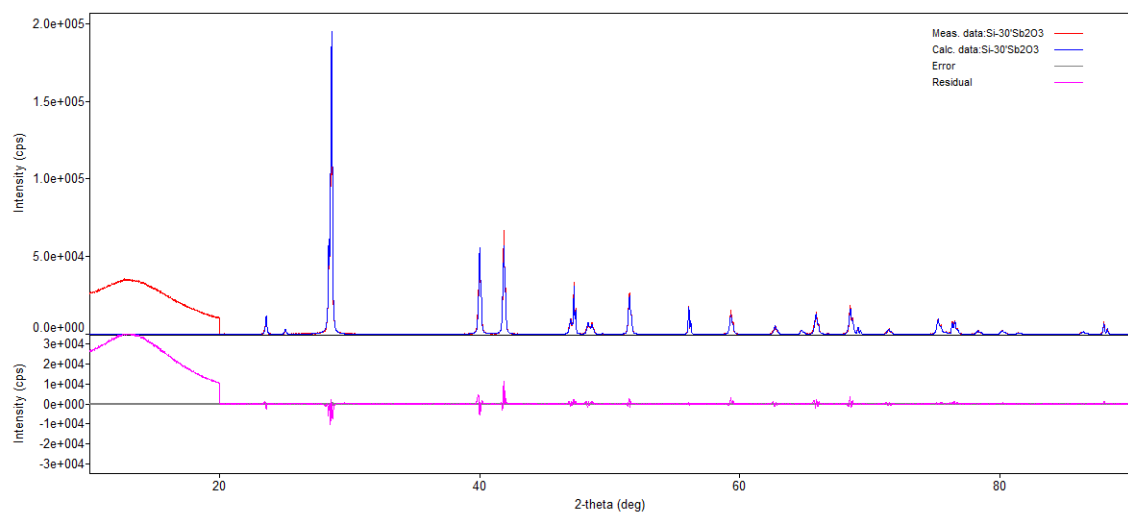
Rysunek 148. Dyfraktogram produktów spalania Fe/BaO₂ (%Fe = 40%).



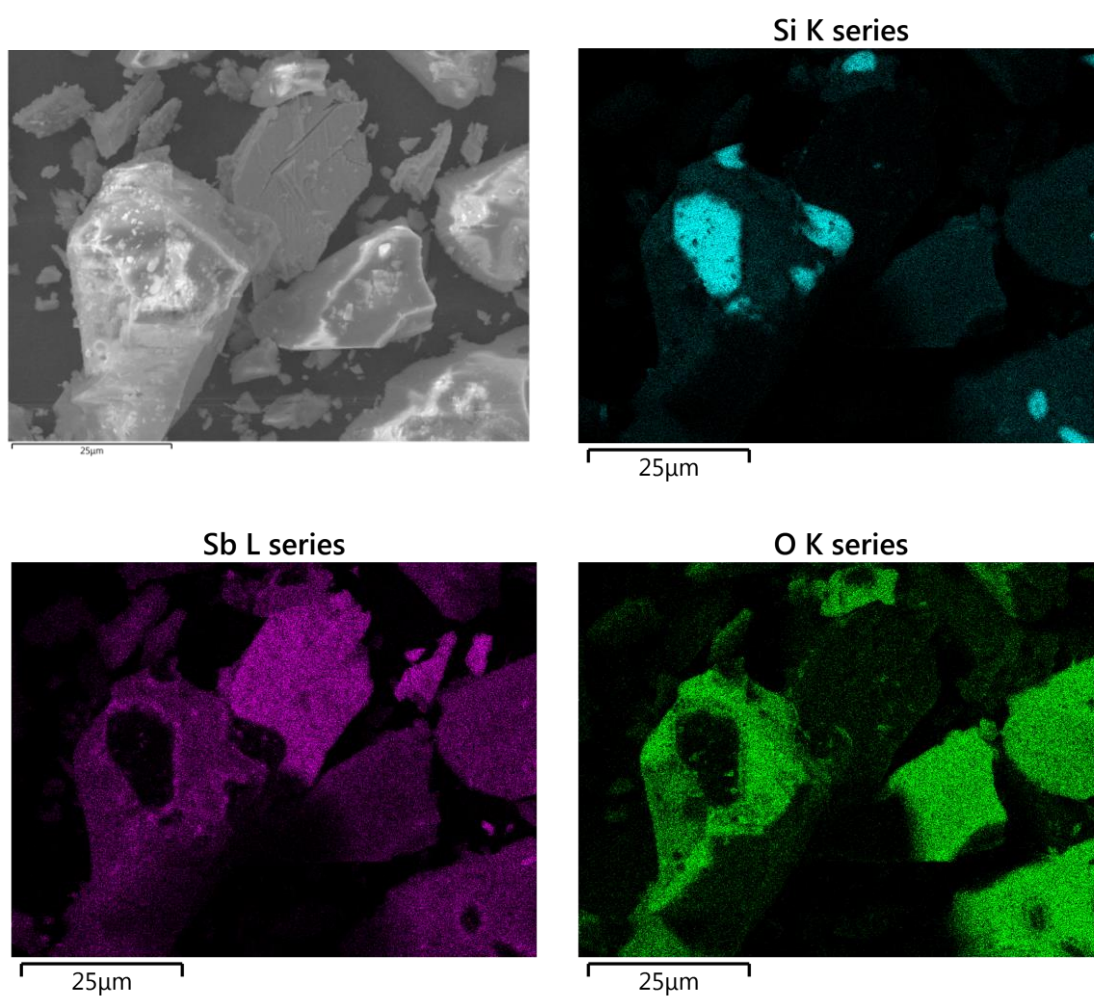
Rysunek 149. Dyfraktogram produktów spalania Fe/BaO₂ (%Fe = 50%).



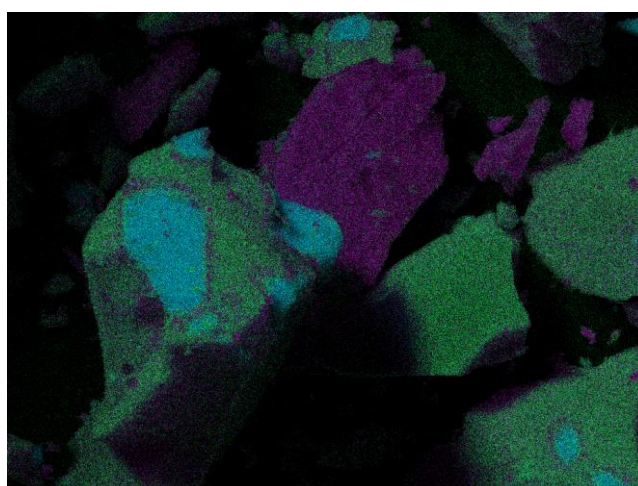
Rysunek 150. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ (30% Si).



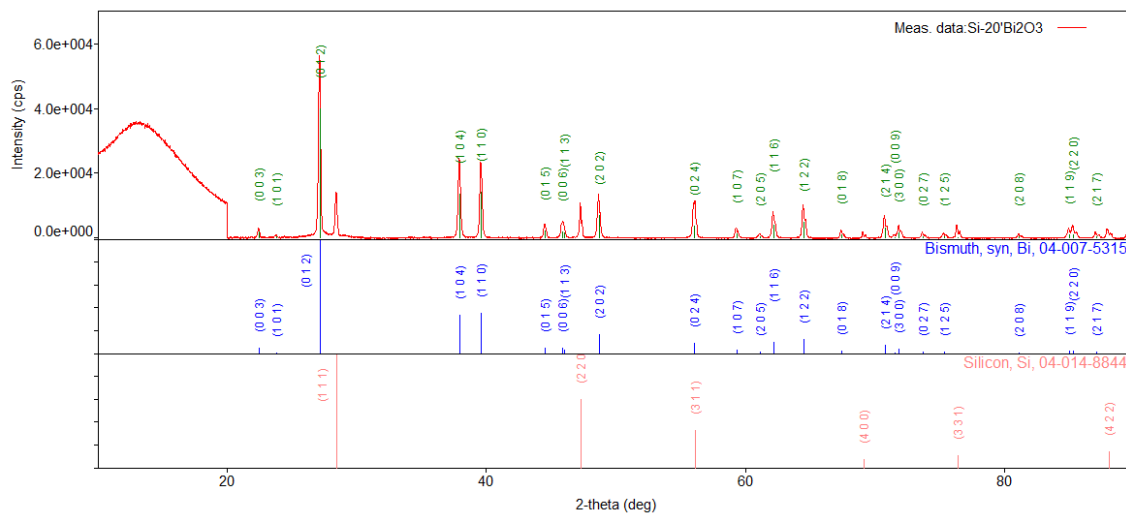
Rysunek 151. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania Si/Sb₂O₃ (%Si = 30%) z dyfraktogramem teoretycznym.



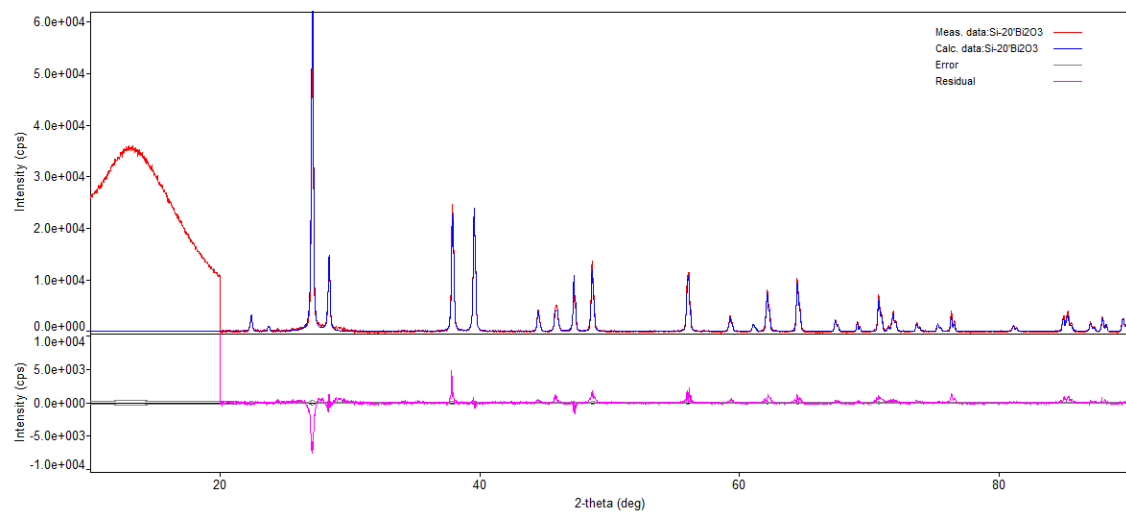
Rysunek 152. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania Si/Sb₂O₃ (%Si = 15%).



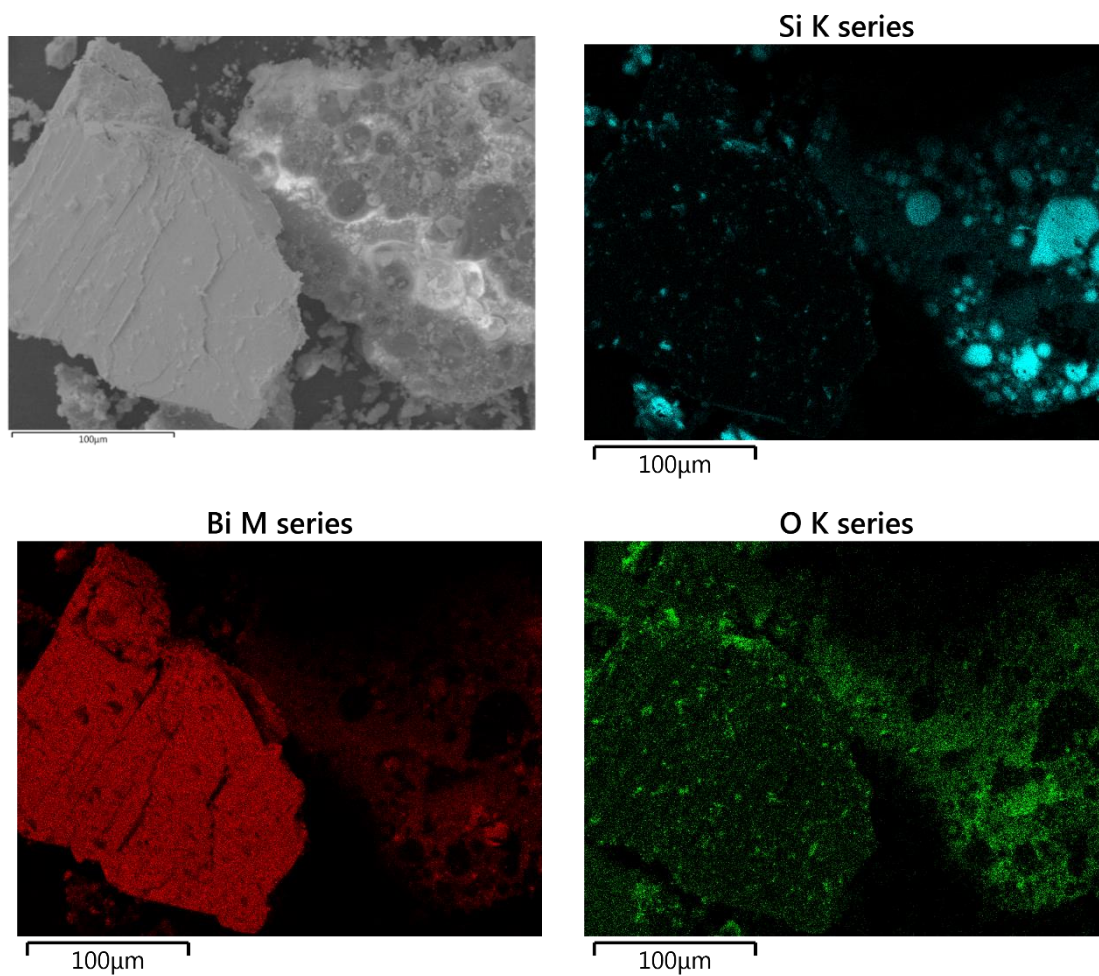
Rysunek 153. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny Si/Sb₂O₃ (%Si = 15%).



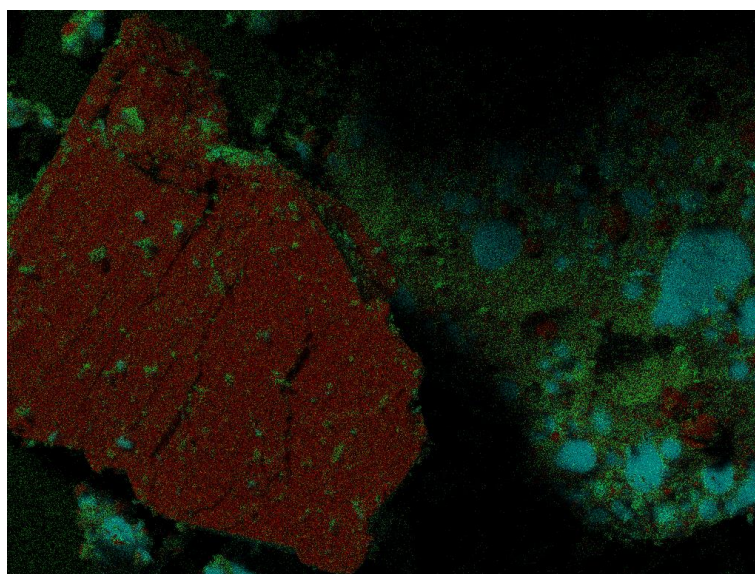
Rysunek 154. Dyfraktogram produktów spalania Si/Bi₂O₃ (20% Si).



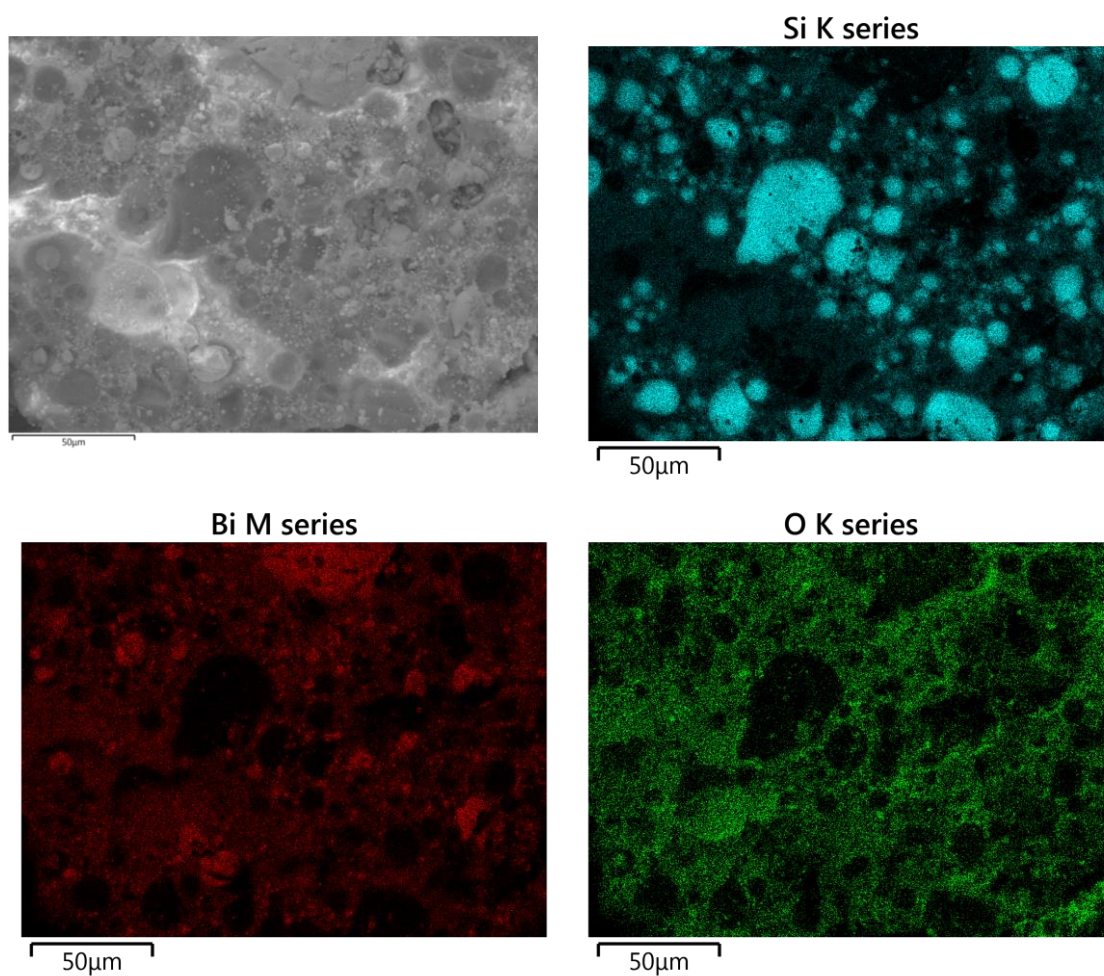
Rysunek 155. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania Si/Sb₂O₃ (%Si = 20%) z dyfraktogramem teoretycznym.



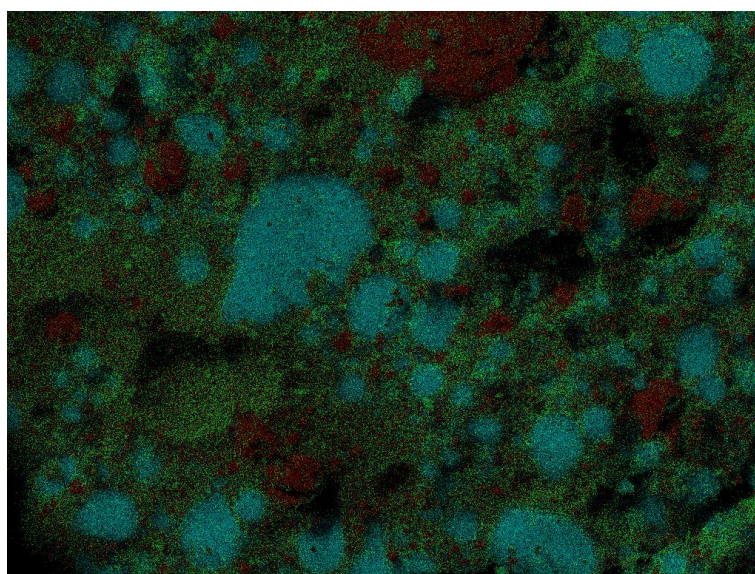
Rysunek 156. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%Si = 20%).



Rysunek 157. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%Si = 20%).



Rysunek 158. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania Si/Bi₂O₃ (%Si = 20%).



Rysunek 159. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny Si/Bi₂O₃ (%Si = 20%).

Tabela 38. Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/NC.

%Si [%]	%NC [%]	Średni czas zadziałania zapalników [ms]					
		200 MPa		300 MPa		400 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
20	0	254	3,2	240	4,2	227	3,4
	0,2	267	3,1	251	4,1	239	3,3
	0,35	280	2,4	263	2,9	250	4,2
	0,5	292	2,9	274	3,2	260	3,9
25	0	218	2,9	206	4,0	191	4,6
	0,2	228	3,2	216	3,1	199	3,9
	0,35	239	3,7	224	4,4	209	3,0
	0,5	248	3,8	235	3,5	214	3,3
30	0	299	4,3	267	3,7	233	3,4
	0,2	315	3,7	281	3,9	247	4,2
	0,35	330	3,5	295	3,8	257	4,0
	0,5	348	3,6	307	3,8	266	3,6
35	0	483	3,9	413	4,0	356	3,6
	0,2	506	4,3	441	4,1	377	4,0
	0,35	531	7,5	456	3,7	384	3,2
	0,5	563	6,6	486	2,1	411	2,2

Tabela 39. Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/NC.

%Si [%]	%NC [%]	Średni czas zadziałania zapalników [ms]					
		200 MPa		300 MPa		400 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
15	0	2448	24	2319	29	2203	26
	0,2	2361	21	2201	24	2126	28
	0,35	2281	26	2111	35	2037	21
	0,5	2225	31	2018	19	1963	37
20	0	1696	30	1510	25	1380	21
	0,2	1626	29	1429	19	1328	28
	0,35	1582	14	1405	21	1285	18
	0,5	1540	29	1363	15	1260	16
25	0	1226	21	1101	20	994	22
	0,2	1158	16	1055	21	952	22
	0,35	1140	22	1022	23	927	11
	0,5	1087	22	969	13	875	10
30	0	974	28	870	27	763	18
	0,2	915	19	803	25	708	21
	0,35	891	28	793	26	689	13
	0,5	859	9	760	24	655	18

Tabela 40. Czas zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO₂/NC.

%W [%]	%NC [%]	Czas zadziałania [ms]							
		200 MPa		300 MPa		400 MPa		500 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
35	0	989	23	1027	27	1070	21	1157	18
	0,2	903	27	962	32	1003	27	1105	25
	0,35	907	29	944	22	977	25	1023	24
	0,5	886	29	909	25	955	22	1016	23
40	0	1351	22	1387	21	1462	19	1581	26
	0,2	1278	45	1343	32	1394	40	1444	19
	0,35	1244	22	1263	25	1343	26	1431	21
	0,5	1216	26	1235	26	1299	19	1396	25
45	0	1919	25	1970	23	2077	23	2246	35
	0,2	1843	31	1901	19	1988	35	2143	42
	0,35	1784	32	1874	27	1930	20	2075	35
	0,5	1747	27	1806	31	1863	21	2017	33
50	0	2258	33	2348	47	2467	38	2641	53
	0,2	2169	38	2304	32	2358	43	2510	42
	0,35	2162	31	2231	41	2257	27	2448	37
	0,5	2075	49	2114	43	2231	45	2392	48

Tabela 41. Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/dex.

%Si [%]	%NC [%]	Średni czas zadziałania zapalników [ms]					
		200 MPa		300 MPa		400 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
20	0	254	3,2	240	4,2	227	3,4
	0,2	282	3,9	260	4,1	247	5,0
	0,35	297	4,6	280	2,9	269	3,8
	0,5	314	4,0	290	3,6	278	7,3
25	0	218	2,9	206	4,0	191	4,6
	0,2	241	5,1	230	5,6	208	4,2
	0,35	251	6,3	241	5,8	218	6,9
	0,5	263	5,4	249	6,2	230	5,8
30	0	299	4,3	267	3,7	233	3,4
	0,2	331	5,2	298	3,9	258	6,5
	0,35	349	4,9	308	3,8	269	8,5
	0,5	363	5,2	322	3,8	284	6,3
35	0	483	3,9	413	4,0	356	3,6
	0,2	531,0	4,7	454	7,8	393	9,6
	0,35	561	8,4	480	6,9	413	9,5
	0,5	590	9,7	499	8,3	435	7,2

Tabela 42. Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/dex.

%Si [%]	%NC [%]	Średni czas zadziałania zapalników [ms]					
		200 MPa		300 MPa		400 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
15	0	2448	24	2319	29	2203	26
	0,2	2541	53	2403	43	2278	52
	0,35	2602	49	2503	69	2387	42
	0,5	2694	62	2573	57	2407	51
20	0	1696	30	1510	25	1380	21
	0,2	1758	37	1577	31	1424	24
	0,35	1813	35	1602	42	1473	38
	0,5	1892	42	1654	46	1494	35
25	0	1226	21	1101	20	994	22
	0,2	1285	38	1153	37	1039	24
	0,35	1325	47	1180	38	1078	39
	0,5	1350	38	1225	27	1105	30
30	0	974	28	870	27	763	18
	0,2	1041	42	930	32	816	24
	0,35	1099	34	980	30	851	27
	0,5	1121	32	1013	21	854	31

Tabela 43. Czas zadziałania zapalników zawierających W/Cu/PVA.

%W [%]	%NC [%]	Czas zadziałania [ms]							
		200 MPa		300 MPa		400 MPa		500 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
40	0	2335	24	2393	18	2469	23	2547	21
	0,2	2367	43	2427	47	2536	56	2586	45
	0,35	2405	48	2457	42	2564	43	2630	44
	0,5	2465	43	2519	40	2614	31	2701	40
50	0	1872	27	1940	23	2009	26	2071	25
	0,2	1927	44	1978	36	2061	42	2136	41
	0,35	1954	32	2039	42	2114	38	2172	35
	0,5	2003	37	2081	45	2161	30	2232	30
60	0	1595	21	1639	22	1674	26	1716	30
	0,2	1641	53	1678	57	1728	39	1769	43
	0,35	1677	46	1722	44	1764	42	1811	37
	0,5	1717	42	1778	38	1818	36	1858	53
70	0	1562	24	1607	35	1655	24	1716	34
	0,2	1619	37	1667	39	1719	47	1785	40
	0,35	1655	43	1716	33	1782	41	1841	30
	0,5	1706	36	1760	43	1827	57	1891	32

Tabela 44. Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi₂O₃/PVA.

%Si [%]	%NC [%]	Średni czas zadziałania zapalników [ms]					
		200 MPa		300 MPa		400 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
20	0	254	3,2	240	4,2	227	3,4
	0,2	271	4,3	255	5,7	242	6,2
	0,35	288	4,9	272	4,8	257	5,3
	0,5	296	5,6	281	5,4	264	3,6
25	0	218	2,9	206	4,0	191	4,6
	0,2	232	3,9	219	4,6	203	5,8
	0,35	246	3,4	233	4,1	215	4,8
	0,5	253	3,0	239	4,3	220	4,2
30	0	299	4,3	267	3,7	233	3,4
	0,2	321	5,5	286	4,0	250	4,1
	0,35	340	5,3	307	6,9	264	4,2
	0,5	352	5,7	313	3,1	273	3,8
35	0	483	3,9	413	4,0	356	3,6
	0,2	525	6,1	446	5,2	383	4,7
	0,35	564	5,8	477	5,5	409	4,9
	0,5	584	7,4	495	4,9	423	5,6

Tabela 45. Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb₂O₃/PVA.

%Si [%]	%NC [%]	Średni czas zadziałania zapalników [ms]					
		200 MPa		300 MPa		400 MPa	
		$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ	$\bar{t}_{10}$	σ
15	0	2448	24	2319	29	2203	26
	0,2	2517	38	2394	48	2246	51
	0,35	2555	41	2430	39	2328	38
	0,5	2632	35	2474	26	2359	44
20	0	1696	30	1510	25	1380	21
	0,2	1742	26	1557	41	1418	30
	0,35	1788	27	1571	29	1455	37
	0,5	1837	32	1631	21	1481	31
25	0	1226	21	1101	20	994	22
	0,2	1263	27	1154	24	1014	19
	0,35	1307	21	1167	32	1064	23
	0,5	1335	20	1209	25	1089	24
30	0	974	28	870	27	763	18
	0,2	1009	23	908	29	786	29
	0,35	1043	21	928	26	817	17
	0,5	1080	26	955	39	847	31

Tabela 46. Wyniki czasu zadziałania zapalników serii 200 ms zawierających Si/Sb₂O₃/NC (15,5% Si) oraz Fe/BaO₂/NC (46,4% Fe)

LP.	Si/Sb ₂ O ₃ /NC (15,5% Si)						Fe/BaO ₂ /NC (46,4% Fe)					
	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia						Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20	15	16	17	18	19	20
1	3032	3174	3397	3607	3757	3971	2937	3140	3414	3620	3825	4080
2	2958	3191	3418	3609	3769	3960	2956	3172	3408	3540	3812	4066
3	3009	3209	3380	3554	3777	4008	3049	3220	3408	3618	3775	3983
4	2942	3200	3354	3563	3725	4103	3015	3107	3400	3527	3755	4096
5	2985	3188	3355	3572	3752	3975	3115	3250	3434	3546	3763	3976
6	2982	3160	3386	3591	3774	3979	3046	3139	3405	3551	3730	4034
7	2990	3146	3311	3532	3749	4025	3018	3147	3423	3582	3788	4057
8	3035	3136	3357	3546	3782	4060	3049	3142	3390	3644	3739	4005
9	2964	3187	3446	3598	3782	3953	3044	3197	3409	3531	3817	4023
10	2999	3191	3364	3636	3734	4038	2995	3187	3405	3584	3778	4084
11	3046	3218	3337	3624	3783	4045	2959	3111	3394	3530	3738	3982
12	3038	3194	3364	3612	3773	4044	3106	3131	3445	3661	3789	4046
13	2982	3130	3427	3559	3800	4022	3028	3242	3429	3629	3766	3987
14	3016	3142	3395	3500	3796	3985	3024	3157	3447	3598	3743	3945
15	3025	3155	3350	3616	3794	3999	3032	3079	3439	3530	3714	4007
16	2989	3197	3394	3609	3789	4086	2950	3232	3437	3573	3679	3990
17	2989	3152	3383	3615	3773	3945	3062	3262	3380	3514	3751	3996
18	2978	3166	3321	3512	3774	4010	2934	3222	3457	3708	3752	3968
19	2975	3180	3416	3614	3805	3987	3056	3144	3370	3607	3753	4004
20	3068	3164	3378	3564	3782	4003	3072	3165	3463	3516	3766	4049
21	2991	3188	3378	3664	3785	3928	2897	3122	3360	3536	3865	4024
22	2965	3176	3380	3625	3776	4015	2955	3141	3356	3600	3790	4017
23	2986	3204	3373	3658	3751	3990	2984	3095	3341	3536	3774	4080
24	3014	3205	3425	3517	3746	4022	2990	3244	3411	3638	3769	4027
25	2965	3152	3420	3580	3768	3989	3044	3102	3374	3627	3765	3999
26	2906	3221	3373	3618	3756	4036	3002	3221	3360	3739	3859	4006
27	3073	3180	3406	3540	3758	4031	3032	3156	3501	3562	3784	4072
28	2951	3165	3349	3609	3803	4030	3057	3175	3402	3578	3747	4005
29	3018	3206	3328	3608	3769	3952	3045	3191	3336	3648	3736	4025
30	2968	3171	3447	3559	3797	3998	2974	3244	3378	3536	3700	3962

Tabela 47. Wyniki czasu zadziałania zapalników serii 250 ms zawierających W/CuO/PVA (41,4% W)

LP.	W/CuO/PVA (41,4% W)					
	Czas zadziałania ZE o stopniu opóźnienia					
	15	16	17	18	19	20
1	3032	3174	3397	3607	3757	3971
2	2958	3191	3418	3609	3769	3960
3	3009	3209	3380	3554	3777	4008
4	2942	3200	3354	3563	3725	4103
5	2985	3188	3355	3572	3752	3975
6	2982	3160	3386	3591	3774	3979
7	2990	3146	3311	3532	3749	4025
8	3035	3136	3357	3546	3782	4060
9	2964	3187	3446	3598	3782	3953
10	2999	3191	3364	3636	3734	4038
11	3046	3218	3337	3624	3783	4045
12	3038	3194	3364	3612	3773	4044
13	2982	3130	3427	3559	3800	4022
14	3016	3142	3395	3500	3796	3985
15	3025	3155	3350	3616	3794	3999
16	2989	3197	3394	3609	3789	4086
17	2989	3152	3383	3615	3773	3945
18	2978	3166	3321	3512	3774	4010
19	2975	3180	3416	3614	3805	3987
20	3068	3164	3378	3564	3782	4003
21	2991	3188	3378	3664	3785	3928
22	2965	3176	3380	3625	3776	4015
23	2986	3204	3373	3658	3751	3990
24	3014	3205	3425	3517	3746	4022
25	2965	3152	3420	3580	3768	3989
26	2906	3221	3373	3618	3756	4036
27	3073	3180	3406	3540	3758	4031
28	2951	3165	3349	3609	3803	4030
29	3018	3206	3328	3608	3769	3952
30	2968	3171	3447	3559	3797	3998

Wykaz rysunków

Rysunek 1.	Zależność udziału warstwy tlenkowej od wielkości ziarna paliwa.	19
Rysunek 2.	Schemat zapalnika elektrycznego, 1 – przewody, 2 – korkoosłonka, 3 – główka zapalcza, 4 – tulejka układu opóźniającego, 5 – mieszanina opóźniająca, 6 – inicjujący materiał wybuchowy, 7 – kruszący materiał wybuchowy, 8 – łuska zapalnika.	23
Rysunek 3.	Schemat zapalnika nonelektrycznego 1 – rurka detonująca, 2 – korek gumowy, 3 – tulejka układu opóźniającego, 4 – mieszanina opóźniająca, 5 – inicjujący materiał wybuchowy, 6 – kruszący materiał wybuchowy, 7 – łuska zapalnika.	25
Rysunek 4.	Konektor rurki detonującej z zapalnikiem nonelektrycznym QS 1 – konektor 2 – Zapalnik QS 3 – korek 4 – rurka detonująca 5 – zacisk 6 – numerowskaz.	26
Rysunek 5.	Schemat działania systemu nonelektrycznego w górnictwie odkrywkowym.	27
Rysunek 6.	Schemat zapalnika elektronicznego 1 – przewód dwużyłowy, 2 – korek gumowy, 3 – układ elektroniczny, 4 – osłonka układu elektronicznego, 5 – główka zapalcza, 6 – czapeczka ZnAl, 7,8 – mieszanina inicjująca, 9 – kruszący materiał wybuchowy, 10 – łuska zapalnika.	28
Rysunek 7.	Elektro-pirotechniczny rezystor cienkowarstwowy - EPIC (z lewej) oraz wysokoenergetyczny elektro-pirotechniczny rezystor cienkowarstwowy – MEPIC (z prawej).	29
Rysunek 8.	Zależność prędkości oraz temperatury spalania mieszaniny Ti/C od zawartości inertnego TiC [19].	38
Rysunek 9.	Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (35/65) od gęstości mieszaniny oraz średnicy wewnętrznej układu opóźniającego [21].	40
Rysunek 10.	Krzywe DSC wielowarstwowej folii Ni/Al o różnej grubości warstw. Szybkość ogrzewania - 40°C/min [32].	43
Rysunek 11.	Ciepło reakcji wielowarstwowej folii Ni/Al w funkcji grubości warstwy [32].	43
Rysunek 12.	Krzywe DSC wielowarstwowej folii Ni/Al dla różnego czasu wyżarzania próbki w temp. 150°C (Ar) [31].	44
Rysunek 13.	Krzywa DSC mieszaniny Ni/Al. Szybkość ogrzewania 20°C/min (Ar) [35].	45
Rysunek 14.	Zmiana temperatury zapłonu oraz ciepła reakcji pod wpływem mielenia mieszaniny [35].	46
Rysunek 15.	Zależność ilości punktów kontaktu pomiędzy komponentami Si/Pb ₃ O ₄ od wielkości ziaren oraz zawartości krzemu dla komponentów o promieniu $r = 1 \mu\text{m}$ (z lewej) oraz $r = 2 \mu\text{m}$ (z prawej) [36].	48
Rysunek 16.	Zależność temperatury zeszklenia eutektyku PbO/xSiO ₂ od zawartości SiO ₂ [46].	51
Rysunek 17.	Zależność entalpii spalania Si/Pb ₃ O ₄ od zawartości oraz wielkości ziaren krzemu [44].	52
Rysunek 18.	Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Pb ₃ O ₄ od temperatury [47].	53

Rysunek 19. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Pb ₃ O ₄ /PbO/FG od zawartości lepiszcza [38].	55
Rysunek 20. Termogram α -Sb ₂ O ₃ . Szybkość ogrzewania: 20°C/min (Ar). Oznaczeniom odpowiadają: Q – przemiana fazowa wzorca (α SiO ₂ – β SiO ₂); P – drugi etap przemiany polimorficznej α -Sb ₂ O ₃ – β -Sb ₂ O ₃ ; M – topnienie; E – zakończenie procesu parowania [55].	58
Rysunek 21. Krzywa DSC mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 40%). Szybkość ogrzewania: 20°C/min (N ₂) [57].	59
Rysunek 22. Profile temperaturowe mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ w funkcji zawartości krzemu [58].	61
Rysunek 23. Profile temperaturowe mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 40%) w zależności od gęstości mieszaniny [58].	63
Rysunek 24. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ od zawartości krzemu oraz wielkości ziaren krzemu. [63].	65
Rysunek 25. Wpływ materiału tulejki opóźniacza na liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ [63].	66
Rysunek 26. Porównanie prędkości spalania mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ /Sb ₂ O ₃ w aluminiowych oraz stalowych układach opóźniających, na podstawie [65].	67
Rysunek 27. Termogram dla nanotermitu Al/Bi ₂ O ₃ , szybkość ogrzewania 10 °C/min (Ar) [67].	68
Rysunek 28. Termogram tlenku miedzi(II) (z lewej) oraz mieszaniny Al/CuO (z prawej). Masa próbki: 4 mg, szybkość ogrzewania: 10°C/min, (N ₂) [84].	70
Rysunek 29. Termogram mieszaniny Al/CuO. Masa próbki: 5 mg, szybkość ogrzewania: 50°C/min (N ₂) [62].	72
Rysunek 30. Porównanie prędkości spalania mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ ($\square$ [91] Δ [63]) z prędkością spalania termitu Al/CuO uczulonego Si/Bi ₂ O ₃ (75:25) $\circ$ [62].	73
Rysunek 31. Termogram układu wielowarstwowego Al/CuO oraz Ti/CuO, szybkość ogrzewania: 10°C/min (Ar) [94].	74
Rysunek 32. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/BaO ₂ od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji. [13].	75
Rysunek 33. Liniowa prędkość spalania Fe/SrO ₂ w funkcji zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji. Na podstawie [13].	78
Rysunek 34. Aproksymacja zależności ciepła właściwego SiO ₂ od temperatury wraz z wyznaczonymi współczynnikami wielomianu.	90
Rysunek 35. Charakterystyka ziarnowa antymonu (z lewej) oraz manganianu(VII) potasu (z prawej).	96
Rysunek 36. Zdjęcia SEM ziaren antymonu (z lewej) oraz manganianu(VII) potasu (z prawej). Powiększenie 3 000x.	96
Rysunek 37. Zdjęcie SEM granulatu Sb/KMnO ₄ (%Sb = 50%). Powiększenie 150x.	97
Rysunek 38. Morfologia powierzchni granulatu Sb/KMnO ₄ . Powiększenie 3000x.	97

Rysunek 39. Mapy pierwiastkowe K, Mn, O oraz Sb powierzchni granulatu Sb/KMnO ₄ (%Sb=50%).	98
Rysunek 40. Nałożenie map pierwiastkowych tlenu oraz antymonu spektrometrii EDS granulatu KMnO ₄	98
Rysunek 41. Liniowa prędkość spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ w funkcji zawartości antymonu oraz ciśnienia elaboracji.	99
Rysunek 42. Zależność liniowej prędkości spalania od gęstości mieszaniny Sb/KMnO ₄	100
Rysunek 43. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ w funkcji zawartości antymonu dla mieszanin o różnej wielkości ziaren antymonu.	101
Rysunek 44. Analiza termiczna mieszaniny Sb/KMnO ₄ (50/50) oraz jej komponentów.	102
Rysunek 45. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ zawierającej 40% antymonu.	103
Rysunek 46. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ zawierającej 60% antymonu.	104
Rysunek 47. Spadek masy próbki Sb/KMnO ₄ w funkcji zawartości antymonu. Atmosfera inerta: argon.	107
Rysunek 48. Adiabatyczna temperatura spalania (T_a) oraz eksperymentalne ($Q_{eksp.}$) i teoretyczne ($Q_{teor.}$) ciepło spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ w funkcji zawartości antymonu.	108
Rysunek 49. Profile temperaturowe zarejestrowane dla mieszaniny Sb/KMnO ₄ (%Sb = 30%, P_{el} = 390 MPa).	109
Rysunek 50. Charakterystyka ziarnowa wolframu (z lewej) oraz tlenku miedzi(II) (z prawej).	114
Rysunek 51. Morfologia ziaren wolframu.	114
Rysunek 52. Morfologia ziaren tlenku miedzi(II).	115
Rysunek 53. Zależność gęstości mieszaniny W/CuO od ciśnienia elaboracji dla różnych zawartości wolframu.	116
Rysunek 54. Wpływ ciśnienia elaboracji na prędkość spalania mieszaniny W/CuO w funkcji zawartości wolframu.	117
Rysunek 55. Wpływ ciśnienia elaboracji na prędkość spalania mieszaniny W/CuO w funkcji zawartości wolframu oraz wielkości ziaren CuO: $D < 20 \mu m$ (1), $20 \mu m < D < 40 \mu m$ (2), $D < 100 \mu m$ (3).	118
Rysunek 56. Termogram W/CuO (%W = 50%).	119
Rysunek 57. Kalorymetryczne ciepło spalania mieszaniny W/CuO w funkcji zawartości wolframu.	120
Rysunek 58. Porównanie eksperymentalnego ciepła spalania badanych mieszanin W/CuO z ciepłem spalania wyznaczonym teoretycznie na podstawie założonych produktów spalania.	121
Rysunek 59. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 40 % wolframu.	123
Rysunek 60. Porównanie dyfraktogramu uzyskanego dla produktów spalania W/CuO (%W = 40%) z krzywą wyznaczoną teoretycznie dla zidentyfikowanych produktów.	124

Rysunek 61. Obrazy z mikroskopu optycznego produktów spalania W/CuO dla mieszaniny zawierającej 40% W (1, 2), 50% W (3), 60% W (4) oraz 70% W (5).	125
Rysunek 62. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierających: 40% W (1), 50% W (2), 60% W (3), 70% W (4).	127
Rysunek 63. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 40% wolframu.	128
Rysunek 64. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 40%).	129
Rysunek 65. Zdjęcie SEM oraz mapa EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 60% wolframu.	130
Rysunek 66. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 60%).	130
Rysunek 67. Zależność ciepła właściwego danego produktu spalania od temperatury dla produktów spalania W/CuO.	132
Rysunek 68. Adiabatyczna temperatura spalania mieszaniny W/CuO obliczona dla założonego produktu spalania WO_x z wykorzystaniem eksperymentalnie wyznaczonego ciepła spalania.	133
Rysunek 69. Charakterystyka ziarnowa żelaza, nadtlenu baru oraz nadtlenu strontu.	135
Rysunek 70. Zdjęcia SEM: żelaza karbonylowego (z lewej) oraz nadtlenu baru (z prawej).	136
Rysunek 71. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/BaO ₂ od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji.	136
Rysunek 72. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Fe/SrO ₂ od zawartości żelaza oraz ciśnienia elaboracji.	137
Rysunek 73. Termogram nadtlenu baru.	138
Rysunek 74. Termogram mieszaniny Fe/BaO ₂ zawierającej 50% żelaza.	139
Rysunek 75. Dyfraktogram nadtlenu baru.	140
Rysunek 76. Dyfraktogram stałych produktów spalania mieszaniny Fe/BaO ₂ zawierającej 20% żelaza.	141
Rysunek 77. Charakterystyka ziarnowa kolejno krzemu, tlenku ołowiu (II, IV), tlenku antymonu(II) oraz tlenku bizmutu(III).	144
Rysunek 78. Zdjęcia SEM ziaren krzemu.	144
Rysunek 79. Zdjęcia SEM ziaren tlenku ołowiu(II,IV).	145
Rysunek 80. Zdjęcia SEM ziaren tlenku antymonu(III).	145
Rysunek 81. Zdjęcia SEM tlenku bizmutu(III).	146
Rysunek 82. Zależność gęstości mieszaniny Si/Pb ₃ O ₄ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.	146
Rysunek 83. Zależność gęstości mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.	147

Rysunek 84. Zależność gęstości mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.....	148
Rysunek 85. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.....	148
Rysunek 86. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.....	150
Rysunek 87. Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ od zawartości krzemu oraz ciśnienia elaboracji.....	151
Rysunek 88. Termogram mieszanin $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 20%).....	152
Rysunek 89. Porównanie ciepła spalania $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$, $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ wyznaczonego eksperymentalnie oraz teoretycznie.....	153
Rysunek 90. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15%).....	155
Rysunek 91. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15%) z dyfraktogramem teoretycznym.....	155
Rysunek 92. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15% z lewej oraz 30% z prawej).....	156
Rysunek 93. Zdjęcia EDS wybranego obszaru produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15%).....	157
Rysunek 94. Nałożone mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu oraz tlenu z powierzchni produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 15%).....	157
Rysunek 95. Zdjęcia EDS wybranego obszaru produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 30%).....	158
Rysunek 96. Nałożone mapy pierwiastkowe krzemu, antymonu oraz tlenu z powierzchni produktów spalania $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ (%Si = 30%).....	159
Rysunek 97. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ (%Si = 5%).....	159
Rysunek 98. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ (%Si = 5%) z dyfraktogramem wyznaczonym teoretycznie.....	160
Rysunek 99. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ zawierającej 5% krzemu (z lewej) oraz 20% krzemu (z prawej).....	161
Rysunek 100. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ (%Si = 5%).....	162
Rysunek 101. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ (%Si = 5%).....	163
Rysunek 102. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ zawierającej 5% krzemu (z lewej) oraz 10% krzemu (z prawej).....	163
Rysunek 103. Porównanie adiabatycznej temperatury spalania $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$, $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Si/Sb}_2\text{O}_3$ w funkcji zawartości krzemu.....	164
Rysunek 104. Profile temperaturowe mieszanin $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ zawierających 10% Si oraz 30% Si.....	166
Rysunek 105. Profile temperaturowe mieszanin $\text{Si/Bi}_2\text{O}_3$ zawierających 10% Si oraz 20% Si.....	166
Rysunek 106. Charakterystyka ziarnowa glinu.....	170

Rysunek 107. Zależność liniowej prędkości spalania Al/Bi ₂ O ₃ od zawartości glinu oraz ciśnienia elaboracji.....	170
Rysunek 108. Ciepło spalania mieszaniny Al/Bi ₂ O ₃ w funkcji zawartości glinu.	172
Rysunek 109. Charakterystyka ziarnowa tytanu (z lewej) oraz grafitu (z prawej).	175
Rysunek 110. Zdjęcie SEM ziaren tytanu.	175
Rysunek 111. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Ti/C (%Ti = 80%).....	179
Rysunek 112. Zestawienie dyfraktogramu produktów spalania Ti/C z dyfraktogramem teoretycznym.....	180
Rysunek 113. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Ti/C-3Ni/Al (35:65).....	180
Rysunek 114. Zestawienie dyfraktogramu produktów spalania Ti/C-3Ni/Al (35:65) z dyfraktogramem teoretycznym.....	181
Rysunek 115. Wydajność procesu granulowania W/CuO/NC w zależności od zawartości NC.....	189
Rysunek 116. Średni czas zadziałania zapalników zawierających W/CuO/NC w funkcji zawartości wolframu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.	191
Rysunek 117. Wydajność procesu granulowania Si/Bi ₂ O ₃ /NC w zależności od zawartości NC.	192
Rysunek 118. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /NC w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.	193
Rysunek 119. Wydajność procesu granulowania Si/Sb ₂ O ₃ /NC w zależności od zawartości NC.....	194
Rysunek 120. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /NC w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.	195
Rysunek 121. Wydajność procesu granulowania Fe/BaO ₂ /NC w zależności od zawartości NC.	196
Rysunek 122. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO ₂ /NC w funkcji zawartości żelaza, ciśnienia elaboracji oraz zawartości NC.	197
Rysunek 123. Wydajność procesu granulowania Si/Bi ₂ O ₃ /dex w zależności od zawartości dex.	199
Rysunek 124. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /dex w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dex.	199
Rysunek 125. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /dex w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dekstryny.....	201
Rysunek 126. Wydajność procesu granulowania W/CuO/PVA w zależności od zawartości W oraz PVA.....	203
Rysunek 127. Średni czas zadziałania zapalników zawierających W/CuO/PVA w funkcji zawartości wolframu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości PVA.	204
Rysunek 128. Wydajność procesu granulowania Si/Bi ₂ O ₃ /PVA w zależności od zawartości Si oraz PVA.....	205
Rysunek 129. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /PVA w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości PVA.....	206
Rysunek 130. Wydajność procesu granulowania Si/Sb ₂ O ₃ /PVA w zależności od zawartości Si oraz PVA.....	207

Rysunek 131. Średni czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /PVA w funkcji zawartości krzemu, ciśnienia elaboracji oraz zawartości dekstryny.	207
Rysunek 132. Wpływ materiału tulejki na czas zadziałania zapalników serii 25 ms, 100 ms, 200 ms (Si/Sb ₂ O ₃), 200 ms (Fe/BaO ₂) oraz 250 ms (W/CuO).	221
Rysunek 133. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 25 ms od temperatury.	222
Rysunek 134. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 100 ms od temperatury.	223
Rysunek 135. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 200 ms od temperatury.	224
Rysunek 136. Zależność czasu zadziałania zapalników serii 250 ms od temperatury.	225
Rysunek 137. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ (30% Sb).	241
Rysunek 138. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ (35% Sb).	241
Rysunek 139. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ (50% Sb).	242
Rysunek 140. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Sb/KMnO ₄ (70% Sb).	242
Rysunek 141. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny W/CuO (50% W).	243
Rysunek 142. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny W/CuO (60% W).	243
Rysunek 143. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny W/CuO (70% W).	243
Rysunek 144. Zdjęcie SEM oraz mapa EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 50% wolframu.	244
Rysunek 145. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 50%).	244
Rysunek 146. Zdjęcie SEM oraz mapa EDX produktów spalania mieszaniny W/CuO zawierającej 70% W.	245
Rysunek 147. Nałożone mapy pierwiastkowe wolframu, tlenu oraz miedzi (EDX) produktów spalania mieszaniny W/CuO (%W = 70%).	245
Rysunek 148. Dyfraktogram produktów spalania Fe/BaO ₂ (%Fe = 40%).	246
Rysunek 149. Dyfraktogram produktów spalania Fe/BaO ₂ (%Fe = 50%).	246
Rysunek 150. Dyfraktogram produktów spalania mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ (30% Si).	247
Rysunek 151. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 30%) z dyfraktogramem teoretycznym.	247
Rysunek 152. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 15%).	248
Rysunek 153. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 15%).	248
Rysunek 154. Dyfraktogram produktów spalania Si/Bi ₂ O ₃ (20% Si).	249
Rysunek 155. Porównanie dyfraktogramu produktów spalania Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 20%) z dyfraktogramem teoretycznym.	249
Rysunek 156. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania Si/Bi ₂ O ₃ (%Si = 20%).	250

Rysunek 157. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ (%Si = 20%).	250
Rysunek 158. Zdjęcie SEM oraz mapy pierwiastkowe krzemu, bizmutu oraz tlenu powierzchni produktów spalania Si/Bi ₂ O ₃ (%Si = 20%).	251
Rysunek 159. Nałożenie map pierwiastkowych krzemu, bizmutu i tlenu produktów spalania mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ (%Si = 20%).	251

Wykaz tabel

Tabela 1.	Zależność liniowej prędkości spalania mieszaniny Si/PbO/Pb ₃ O ₄ /FG od ciśnienia elaboracji [38].	49
Tabela 2.	Wpływ lepiszcza na liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Pb ₃ O ₄ /PbO/FG [38].	54
Tabela 3.	Porównaniu współczynnika przewodzenia ciepła materiałów najczęściej wykorzystywanych do produkcji tulejek opóźniaczy.	56
Tabela 4.	Liniowa prędkość spalania oraz temperatura spalania dla różnych ciśnień zaprasowania.	59
Tabela 5.	Wpływ wielkości ziaren krzemu na liniową prędkość spalania mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ (%Si = 40%).	60
Tabela 6.	Przewodność cieplna reagentów spalania mieszaniny Si/Sb ₂ O ₃ .	62
Tabela 7.	Parametry fizykochemiczne mieszanin Si/Sb ₂ O ₃ [55].	62
Tabela 8.	Średnice charakterystyczne komponentów mieszaniny Si/Bi ₂ O ₃ /Sb ₂ O ₃ w badaniach [63].	67
Tabela 9.	Wartości ciepła spalania (wyznaczonego teoretycznie i eksperymentalnie) oraz temperatury spalania mieszaniny Fe/BaO ₂ .	77
Tabela 10.	Stałe produkty spalania mieszanin Sb/KMnO ₄ zidentyfikowane w badaniach XRD.	104
Tabela 11.	Wyniki ciepła spalania próbek Sb/KMnO ₄ wraz z parametrami badanych próbek.	105
Tabela 12.	Wpływ ciśnienia argonu na ciepło spalania wybranych mieszanin Sb/KMnO ₄ .	111
Tabela 13.	Średnice charakterystyczne wolframu oraz tlenku miedzi(II).	114
Tabela 14.	Stałe produkty spalania identyfikowane techniką XRD na podstawie pozostałości po bombach kalorymetrycznych.	122
Tabela 15.	Skład jakościowy stałych produktów spalania mieszanin Fe/BaO ₂ .	141
Tabela 16.	Gęstość teoretyczna oraz średnice charakterystyczne krzemu, tlenku ołowiu(II,IV), tlenku bizmutu(III) oraz tlenku antymonu(III).	144
Tabela 17.	Dane fizykochemiczne glinu.	169
Tabela 18.	Wyniki pomiarów ciepła spalania mieszanin Ti/C oraz Ti/C-3Ni/Al (40:60, 35:65, 30:70).	177
Tabela 19.	Porównanie ciepła spalania mieszanin Ti/C oraz Ti/C-3Ni/Al wyznaczonych teoretycznie i eksperymentalnie.	178
Tabela 20.	Parametry granulacji mieszanin W/CuO zawierających 0,2% NC.	188
Tabela 21.	Parametry granulacji mieszanin W/CuO zawierających 0,35% NC.	188
Tabela 22.	Parametry granulacji mieszanin W/CuO zawierających 0,5% NC.	188
Tabela 23.	Czas zadziałania zapalników zawierających W/Cu/NC.	190
Tabela 24.	Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /NC wraz z analizą statystyczną.	212
Tabela 25.	Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /PVA wraz z analizą statystyczną.	213

Tabela 26.	Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /dex wraz z analizą statystyczną.....	214
Tabela 27.	Wyniki czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /NC wraz z analizą statystyczną.....	216
Tabela 28.	Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /NC (15,5% Si).....	217
Tabela 29.	Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO ₂ /NC (46,4% Fe).....	217
Tabela 30.	Analiza statystyczna czasu zadziałania zapalników zawierających W/CuO/PVA (41,4% W).....	218
Tabela 31.	Parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek Al.....	219
Tabela 32.	Parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek ZnAl.....	220
Tabela 33.	Parametry czasu zadziałania zapalników poszczególnych serii przy zastosowaniu tulejek ZnAl.....	220
Tabela 34.	Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 25 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.	226
Tabela 35.	Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 100 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.	226
Tabela 36.	Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 200 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.	227
Tabela 37.	Porównanie czasu zadziałania zapalników serii 250 ms po okresie składowania 3 i 6 miesięcy.	228
Tabela 38.	Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /NC.....	252
Tabela 39.	Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /NC.....	252
Tabela 40.	Czas zadziałania zapalników zawierających Fe/BaO ₂ /NC.....	253
Tabela 41.	Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /dex.....	253
Tabela 42.	Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /dex.....	254
Tabela 43.	Czas zadziałania zapalników zawierających W/Cu/PVA.	254
Tabela 44.	Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Bi ₂ O ₃ /PVA.....	255
Tabela 45.	Czas zadziałania zapalników zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /PVA.....	255
Tabela 46.	Wyniki czasu zadziałania zapalników serii 200 ms zawierających Si/Sb ₂ O ₃ /NC (15,5% Si) oraz Fe/BaO ₂ /NC (46,4% Fe).....	256
Tabela 47.	Wyniki czasu zadziałania zapalników serii 250 ms zawierających W/CuO/PVA (41,4% W).....	257

Streszczenie

Rozprawa doktorska dotyczy problematyki związanej z opracowaniem i zastosowaniem bezgazowych mieszanin pirotechnicznych w układach opóźniających zapalników materiałów wybuchowych. W przemyśle wydobywczym zapalniki pełnią kluczową rolę w inicjowaniu ładunków wybuchowych oraz w kształtowaniu sekwencji ich detonacji, co pozwala uzyskać optymalne rozdrobnienie urobku oraz minimalizację szkodliwych drgań gruntu. Tradycyjnie stosowane mieszaniny opóźniające, oparte na procesach spalania z udziałem gazowych produktów reakcji, cechują się jednak ograniczoną stabilnością oraz trudnościami w utrzymaniu wysokiej dokładności czasów opóźnienia. Rozwiązaniem tych problemów mogą być mieszaniny bezgazowe, w których reakcje przebiegają na granicy faz ciał skondensowanych, co eliminuje efekt przyspieszania spalania wraz ze wzrostem ciśnienia i umożliwia uzyskanie większej precyzji.

Celem pracy była analiza właściwości spaleniowych bezgazowych mieszanin pirotechnicznych, ocena ich przydatności do zastosowania w zapalnikach zwłocznych oraz weryfikacja możliwości wdrożenia tych rozwiązań w produkcji przemysłowej, prowadzonej w firmie NITROERG S.A. Zakres badań obejmował zarówno studia literaturowe, jak i szeroko zakrojone eksperymenty laboratoryjne. W pracy przeanalizowano procesy spalania mieszanin, dokonano pomiarów prędkości liniowej spalania, przeprowadzono analizy termiczne i kalorymetryczne oraz określono produkty reakcji z wykorzystaniem metod rentgenograficznych i mikroskopii skaningowej. Uwzględniono również badania wrażliwości mieszanin na tarcie i uderzenie, co pozwoliło na ocenę ich bezpieczeństwa użytkowego.

Wyniki badań wykazały, że bezgazowe mieszaniny pirotechniczne charakteryzują się stabilnym spalaniem, a ich parametry można kształtować poprzez dobór gęstości, uziarnienia oraz składu ilościowego. Otrzymane dane umożliwiły zaprojektowanie mieszanin pozwalających na uzyskanie zapalników serii 25 ms, 100 ms, 200 ms i 250 ms. Przeprowadzono także badania wdrożeniowe, w tym optymalizację procesu granulowania i dobór lepiszcza, które miały istotny wpływ na trwałość i dokładność zapalników. Opracowane rozwiązania zostały poddane testom zgodnym z normą EN 13763-1:2006, potwierdzającym ich przydatność do zastosowania przemysłowego.

Podsumowując, praca dostarczyła kompleksowej wiedzy na temat spalania bezgazowych mieszanin pirotechnicznych oraz wykazała ich wysoką przydatność do zastosowania w układach opóźniających zapalników materiałów wybuchowych. Opracowane mieszaniny poprawiają dokładność i bezpieczeństwo zapalników, a także umożliwiają uproszczenie procesu technologicznego i redukcję kosztów produkcji. Realizacja badań zakończyła się potwierdzeniem możliwości wdrożenia nowych rozwiązań w skali przemysłowej, co potwierdza zarówno wartość naukową, jak i praktyczną rozprawy.

Abstract

This doctoral dissertation focuses on the development and application of gasless pyrotechnic compositions in delay elements of explosive detonators. In the mining industry, detonators play a crucial role in initiating explosive charges and controlling their detonation sequence, which ensures optimal rock fragmentation and minimizes harmful ground vibrations. Traditionally used delay compositions, based on combustion processes involving gaseous reaction products, are characterized by limited stability and difficulties in maintaining high timing accuracy. A promising alternative are gasless compositions, in which reactions occur at condensed phase boundaries, eliminating the acceleration of burning under increased pressure and allowing for greater precision.

The aim of the study was to analyze the combustion properties of gasless pyrotechnic compositions, evaluate their suitability for use in delay detonators, and verify the possibility of their implementation in industrial production at NITROERG S.A. The research scope covered both literature studies and extensive laboratory experiments. The work investigated combustion processes, measured linear burning rates, conducted thermal and calorimetric analyses, and identified reaction products using X-ray techniques and scanning electron microscopy. Sensitivity tests to friction and impact were also carried out to assess operational safety.

The results demonstrated that gasless pyrotechnic compositions exhibit stable combustion, and their parameters can be adjusted through density, grain size, and quantitative composition. The data enabled the design of mixtures suitable for producing detonators with delays of 25 ms, 100 ms, 200 ms, and 250 ms. Implementation-oriented studies were also conducted, including optimization of the granulation process and binder selection, which proved crucial for the durability and accuracy of detonators. The developed solutions were tested in accordance with EN 13763-1:2006, confirming their suitability for industrial application.

In conclusion, the dissertation provides comprehensive knowledge on the combustion of gasless pyrotechnic compositions and demonstrates their high applicability in detonator delay elements. The developed mixtures improve accuracy and safety while simplifying production processes and reducing costs. The research culminated in the successful industrial implementation of new solutions, confirming both the scientific and practical value of the dissertation.