



Research paper / Praca doświadczalna

Badanie procesu spalania mieszanin pirotechnicznych w warunkach laboratoryjnych *Scientific study of the pyrotechnic compositions burning process in the laboratory tests*

Krzysztof Barański^{*)}, Jolanta Biegańska^{**)}, Andrzej Biessikirski^{***)}

Faculty of Mining and Geoengineering, AGH University of Science and Technology, 30 A. Mickiewicza Avenue, 30-059 Kraków, Poland

E-mails: ^{*)} baranski@agh.edu.pl; ^{**)} biega@agh.edu.pl; ^{***)} abiess@agh.edu.pl

Streszczenie: W artykule omówiono rolę oraz sposób działania mieszaniny pirotechnicznej w zapalnikach elektrycznych i nieelektrycznych. Omówiono sposób przeprowadzenia w warunkach laboratoryjnych badań procesu spalania mieszanin pirotechnicznych, których celem była ocena właściwości palnych. Omówiono badania spalania mieszanin pirotechnicznych w stanie nasypowym i zagęszczonym. Przedstawiono metodykę poszczególnych doświadczeń ich cele oraz warianty. Zaprezentowano wyniki oraz wnioski z badań laboratoryjnych dla wytypowanych mieszanin pirotechnicznych układu Si-Bi₂O₃. Stwierdzono, że dwie badane mieszaniny pirotechniczne wykazują zdolność do spalania i przenoszenia ciepła w badaniach laboratoryjnych oraz wykazują możliwość do ewentualnego zastosowania w charakterze mieszanin opóźniających w konstrukcjach zapalników górniczych.

Abstract: The article discusses the operation of pyrotechnic compositions in electric and non-electric detonators. Laboratory methods for testing pyrotechnic compositions used to assess their flammability properties and to determine the potential for use as delaying masses in mining detonators are presented. Research on burning pyrotechnic compositions in bulk and compacted state has been discussed. The methodology of individual experiments, their goals and variants has been presented. Results and conclusions from laboratory tests for selected pyrotechnic compositions of the Si-Bi₂O₃ system were presented. It has been found that both pyrotechnic compositions have the ability for burning process and heat transfer in laboratory tests.

Słowa kluczowe: spalanie, mieszanina pirotechniczna, zapalnik

Keywords: combustion, pyrotechnic composition, detonator

1. Wprowadzenie

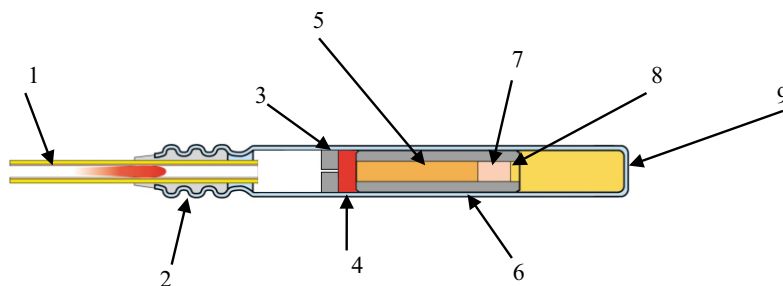
Materiały pirotechniczne to mieszaniny składające się co najmniej z dwóch grup składników: paliwa oraz utleniacza. Dodatkowo zawierają mogą lepiszcze, katalizator oraz substancje pomocnicze. Materiały pirotechniczne zdolne są do wytwarzania: ciepła, światła, dźwięku, gazu, dymu lub kombinacji tych efektów w zależności od zastosowań danej mieszaniny [1-5].

W zapalnikach górniczych wykorzystuje się pirotechniczne mieszaniny opóźniające, których zadaniem jest nadanie zapalnikom pożądanego czasu zadziałania tzw. opóźnienia. Opóźnienia międzystrzałowe stosowane

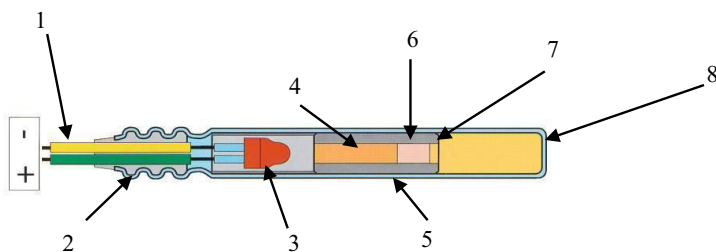
podczas detonacji ładunku mają wpływ na:

- technologiczne efekty strzelań (rozdrobienie urobku, kształt usypu),
- intensywność drgań parasejmicznych,
- efekty ekonomiczne i ochronę środowiska (prawidłowo dobrane opóźnienia pozwalają na zmniejszenie ilości zastosowanego MW i poprawę efektywności strzelań).

Ze względu na potrzebę wysokiej precyzji i dokładności działania zapalników, stosowane mieszaniny opóźniające muszą charakteryzować się stałą prędkością spalania. Czas ich spalania jest uwarunkowany m.in. jej składem chemicznym, czystością i stopniem rozdrobnienia składników oraz ciśnieniem elaboracji do tulejki. Materiał pirotechniczny elaborowany jest do metalowych tulejek z wykorzystaniem pras hydraulicznych tworząc tzw. element opóźniający. W zapalnikach nieelektrycznych jest on poprzedzony specjalną podsypką pirotechniczną, która zapewnia przeniesienie procesu spalania zapoczątkowanego impulsem przekazanym od rurki nieelektrycznej (rys. 1). W zapalnikach elektrycznych (rys. 2) element opóźniający znajduje się za zespołem zapalczym. Głowka zapalcza otoczona jest substancją palną, która gwarantuje niezawodne przeniesienia procesu spalania na element opóźniający zapalnika. Czas zadziałania zapalnika regulowany jest poprzez zastosowanie różnej długości tulejek.



Rys. 1. Schemat budowy zapalnika nieelektrycznego [6]: 1 – rurka nieelektryczna, 2 – korek tworzywowy, 3 – czapeczka, 4 – podsypka, 5 – pirotechniczna mieszanina opóźniająca, 6 – element opóźniający (tulejka), 7 – materiał wybuchowy pierwotny, 8 – pirotechniczna mieszanina pośrednia, 9 – materiał wybuchowy wtórny



Rys. 2. Schemat budowy zapalnika elektrycznego [6]: 1 – przewody elektryczne, 2 – korek tworzywowy, 3 – głowka zapalcza z mieszaniną palną, 4 – pirotechniczna mieszanina opóźniająca, 5 – element opóźniający (tulejka), 6 – materiał wybuchowy pierwotny, 7 – pirotechniczna mieszanina pośrednia, 8 – materiał wybuchowy wtórny

2. Próbkę do badań

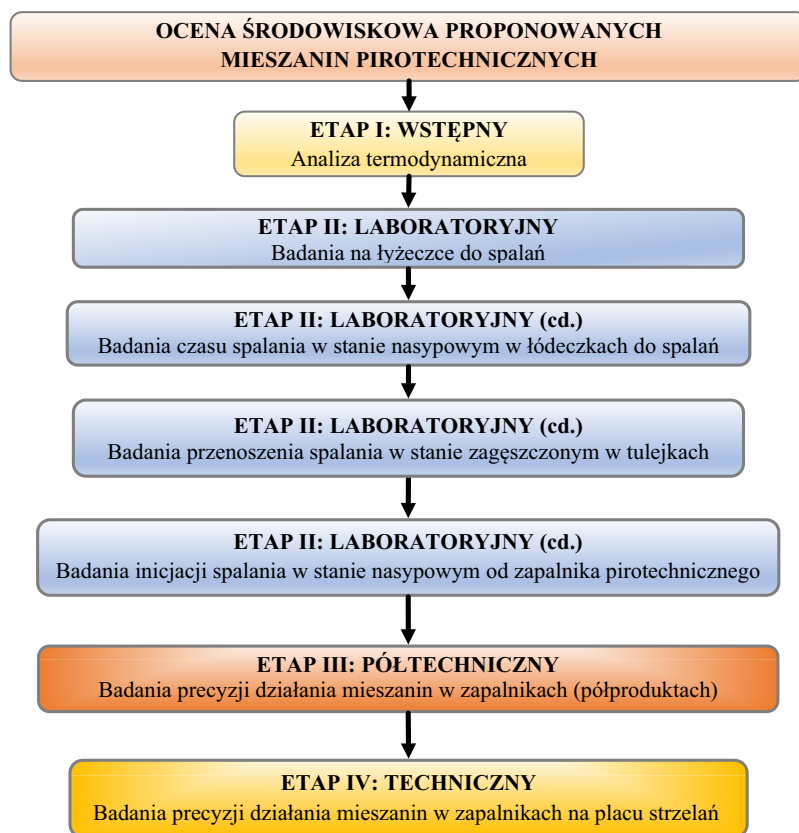
Badaniom poddano dwie eksperymentalne mieszaniny pirotechniczne:

- próbkę 1,0B(M) zawierającą 10% mas. paliwa w postaci krzemu oraz 90% utleniacza – tlenku bizmutu(III),
- próbkę 4,0B(M) zawierającą w swoim składzie 40% krzemu oraz 60% utleniacza.

Próbki zostały uznane za perspektywiczne i wytypowane do badań na podstawie przesłanek literaturowych [7-10]. Składniki tych mieszanin pirotechnicznych zarówno krzem jak i tlenek bizmutu(III) nie są toksyczne ani rakotwórcze. Główne produkty ich spalania również nie są zaliczane do związków szkodliwych dla środowiska. Różne związki bizmutu (np. azotany, chlorki) jakie potencjalnie mogą powstać na skutek wtórnych reakcji chemicznych zachodzących w wyniku interakcji produktów spalania mieszaniny z otoczeniem cechują się również niskim poziomem toksyczności [11-13]. Tym samym ze względu na swoje właściwości utleniacz oparty na bizmucie może być substytutem dla stosowanych w mieszaninach pirotechnicznych tlenków ołowiu, które są uważane za szkodliwe dla środowiska i organizmów żywych.

3. Metodyka badań mieszanin pirotechnicznych

Proces opracowania nowych opóźniających mieszanin pirotechnicznych od etapu ustalenia ich składu chemicznego do wdrożenia do produkcji przebiega w sposób etapowy (rys. 3).



Rys. 3. Metodyka badań układów mieszanin pirotechnicznych

Projektując nowe kompozycje pirotechniczne należy kierować się zasadą zrównoważonego rozwoju oraz tzw. „zasadami zielonej chemii” dotyczącymi stosowania do produkcji mieszanin grup składników, które wykazują niższą szkodliwość dla środowiska w stosunku do obecnie stosowanych układów pirotechnicznych. W przypadku opóźniających mieszanin pirotechnicznych należy brać także pod uwagę szkodliwość produktów powstałych w następstwie ich spalania. Wskaźnikami stosowanymi do oceny szkodliwości danej substancji dla środowiska są m.in.: toksyczność, kancerogenność oraz promieniotwórczość.

Ocena środowiskowa może być również przeprowadzona w oparciu o wyniki badań przedstawione w literaturze. Do oceny ilościowej i jakościowej produktów spalania mieszanin pirotechnicznych można zastosować analizy termodynamiczne z wykorzystaniem programów komputerowych, np. ITC Thermodynamic Code, EKVI Thermodynamic Software Simulation, Chetach [14, 15]. Programy te pozwalają na szacowanie podstawowych parametrów termodynamicznych:

- bilansu tlenowego mieszaniny,
- objętości produktów gazowych,
- ilościowego i jakościowego składu produktów spalania,
- temperatury spalania,
- ciśnienia spalania,

dzięki czemu można dokonać wstępnej oceny przewidywanych parametrów energetycznych projektowanej mieszaniny pirotechnicznej. Przedstawione w pracy badania laboratoryjne procesów spalania pozwalają wykluczyć lub zakwalifikować badane mieszaniny pirotechniczne do dalszych bardziej czasochłonnych etapów badań, wymagających wykorzystania specjalistycznej infrastruktury badawczej.

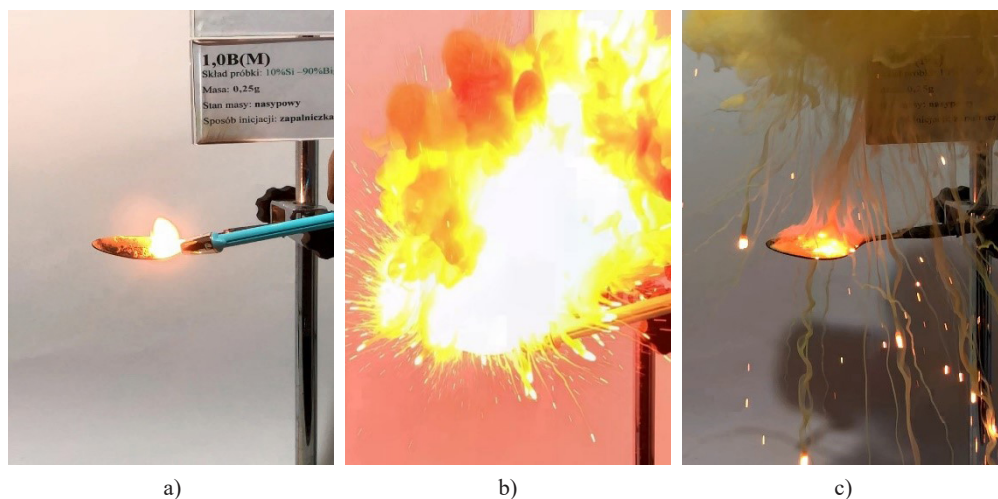
Kolejny etap to badania półtechniczne, polegające na zaaplikowaniu mieszaniny pirotechnicznej do tulejek, a następnie zbadanie czasów zadziałania zapalników elektrycznych lub nieelektrycznych w postaci półproduktów (wyrób nie zawierający pentrytu). Otrzymanie pozytywnych oraz powtarzalnych wyników przy różnych wariantach badania jest podstawą do zakwalifikowania danej mieszaniny do badań technicznych z wykorzystaniem zapalników zawierających wtórny materiał wybuchowy. Badania te przeprowadza się w warunkach poligonowych.

Badania laboratoryjne procesu spalania przeprowadzane są poza łuską zapalnika i pozwalają na ocenę właściwości palnych danej substancji. Dużą zaletą jest możliwość wykonywania doświadczeń przy wykorzystaniu podstawowego sprzętu (m.in. stojak, dygestorium, łyżeczka do spalań) znajdującego się na wyposażeniu większości laboratoriów. Ze względu na brak potrzeby stosowania podczas tego typu badań materiałów wybuchowych pierwotnych (azydek ołowiu) oraz wtórnych (pentryt) ich przeprowadzenie jest bezpieczniejsze. Jako źródła impulsu można wykorzystać zapalarkę z tzw. rączką, a w przypadku trudności z zapaleniem mieszaniny (szczególnie w doświadczeniach w tulejce) – palnik lutowniczy. Wybór takich sposobów inicjowania spalania mieszanin pirotechnicznych jest pewnym uproszczeniem, gdyż nie mają one charakteru impulsowego. Jednakże celem badań laboratoryjnych nie jest symulowanie warunków zapłonu panujących w zapalniku, a jedynie ocena właściwości palnych. Uzyskane wyniki pozwalają ocenić zdolność do zapłonu w stanie nasypowym (badanie na łyżeczce do spalań), czas i prędkość spalania (badanie w łódeczkach do spalań), zdolność do przenoszenia spalania w stanie zagęszczonym w tulejce oraz zdolność do zainicjowania palenia od zespołu zapalczego zapalnika pirotechnicznego. Otrzymanie pozytywnych wyników we wszystkich doświadczeniach daje dużą pewność, że badana mieszanina pirotechniczna będzie spełniać swoją funkcję w badaniach półtechnicznych i technicznych w konstrukcjach zapalników górniczych. Są to więc badania wstępne, które umożliwiają wykluczenie nierokujących próbek z dalszych testów.

4. Badania laboratoryjne mieszanin pirotechnicznych

4.1. Badanie spalania na łyżeczce

Badanie polega na umieszczeniu niewielkiej ilości mieszaniny pirotechnicznej na tzw. łyżeczce do spalań oraz zainicjowaniu procesu spalania za pomocą zapalarki. Do badania można stosować stałą objętość lub masę mieszaniny pirotechnicznej. Badając próbki o nieznanymi właściwościach palnych ze względów bezpieczeństwa wskazane jest stosowanie mniejszej dozy w badaniach wstępnych. Makroskopowa obserwacja spalania umożliwia określenie stabilności, powtarzalności oraz dynamiki procesu w zależności od przyjętego wariantu badania. W przypadku, gdy w wyniku kontaktu płomienia z zapalarki z badaną mieszaniną nie dochodzi po dłuższym czasie do zapalenia należy zmienić źródło zapłonu na palnik lutowniczy. Wynik doświadczenia uznaje się za pozytywny, gdy próbka uległa całkowitemu spalaniu. Etapy przebiegu doświadczenia dla próbki 1,0B(M) przedstawiono na rysunku 4.



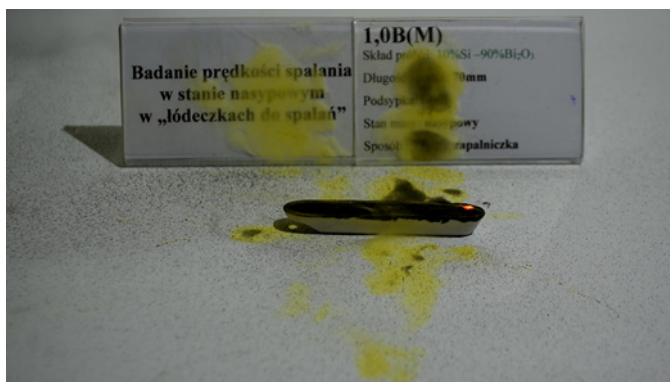
Rys. 4. Etapy spalania próbki 1,0B(M) podczas badania na łyżeczce do spalań (źródło impulsu: zapalarka): a) moment zapłonu, b) zapłon, c) dogasanie i rozrzedzenie gazów po spalaniu

4.2. Badanie czasu spalania mieszaniny

Rejestracja czasu spalania materiału pirotechnicznego dla określonej długości ścieżki umożliwia przeliczenie uzyskanych wartości na prędkość palenia wyrażaną najczęściej dla mieszanin opóźniających w mm/s. Wyznaczenie prędkości palenia pozwala na porównanie otrzymanych wyników z wielu prób dla tej samej mieszaniny pirotechnicznej lub pomiędzy różnymi kompozycjami. Wykonanie większej liczby powtórzeń doświadczenia umożliwia zastosowanie matematycznych miar zmienności: średniej arytmetycznej, rozstępu, odchylenia standardowego do oceny otrzymanych wyników.

Idea metody odcinkowego pomiaru prędkości polega na usypaniu ścieżki z mieszaniny pirotechnicznej o określonej długości i szerokości w odpowiednim naczyniu np. korytka lub łyżeczce laboratoryjnej, zainicjowaniu spalania oraz pomiarze czasu spalania dla wyznaczonego odcinka kontrolnego. Ze względu na dokładność wyników początek odcinka kontrolnego powinien być zlokalizowany w pewnej odległości od punktu zapłonu. Doświadczenie można przeprowadzić wykorzystując laboratoryjne łyżeczki do spalań lub stosując się do zaleceń normy [16]. Podczas przygotowania do badania umieszczając mieszaninę pirotechniczną na ścieżce pomiarowej należy ją wyrównać oraz nie dopuszczać do jej zagęszczenia. W przypadku długiej bazy pomiarowej oraz niewielkiej prędkości spalania mieszanin pirotechnicznych rejestracja czasu spalania może odbywać się z wykorzystaniem stopera. Jednakże dokładniejsze wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania analizy poklatkowej nagrania wideo. Ze względu na dużą dynamikę procesu spalania nagranie powinno charakteryzować się odpowiednią rozdzielczością i częstotliwością rejestracji obrazów wynoszącą co najmniej 200 kl./s. Innym sposobem jest wykorzystaniem metody miernikowej opisanej w normie [17] stosowanej m.in. do pomiaru prędkości detonacji lontów detonujących, którą można zaadaptować do pomiaru czasu spalania mieszanin pirotechnicznych. W badaniach wstępnych wskazane jest ze względów bezpieczeństwa zastosowanie krótszej bazy pomiarowej jednakże uzyskane wyniki obciążone będą większym błędem. Gdy badana substancja nie wykazuje zdolności niekontrolowanego przejścia ze spalania do wybuchu można przystąpić do badania z wykorzystaniem dłuższego odcinka spalania uzyskując dokładniejsze wyniki. Podobnie jak w przypadku poprzedniego doświadczenia jako źródła impulsu stosuje się zapalarkę lub palnik lutowniczy. Wynik testu uznaje się za pozytywny, gdy mieszanina znajdująca się na całej długości odcinka pomiarowego ulegnie całkowitemu spalaniu zgodnie z kierunkiem zainicjowania spalania. W przypadku wystąpienia trudności z zapaleniem mieszaniny, przypadkowym przeskoczeniem iskry z początku odcinka pomiarowego na środek, przygasaniem płomienia lub samoczynnym przerwaniem spalania wynik

doświadczenia należy uznać za negatywny, a następnie powtórzyć pomiar by wykluczyć losowość wystąpienia zjawiska. Porównanie efektów spalania dwóch mieszanin pirotechnicznych przedstawiono na rysunku 5.



a)



b)

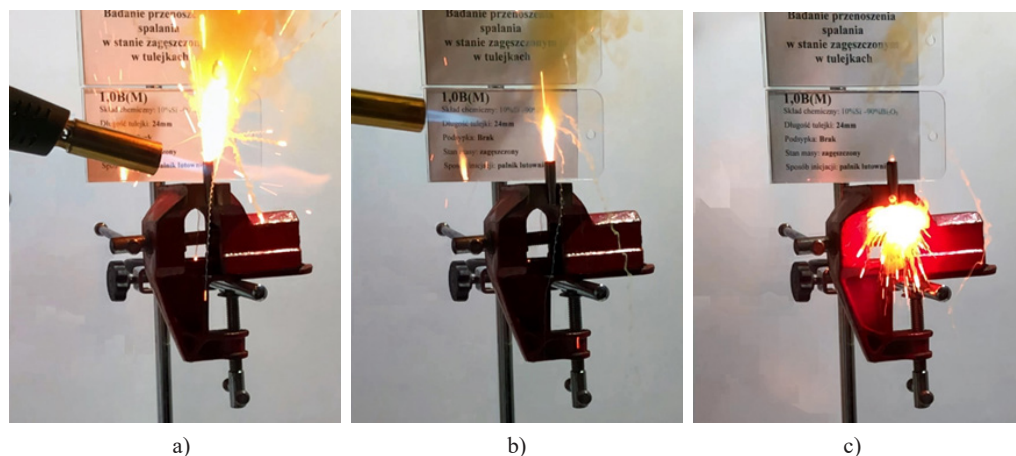
Rys. 5. Porównanie efektów spalania w łódeczkach do spalań próbek: a) 1,0B(M), b) 4,0B(M)

4.3. Badanie zdolności przenoszenia spalania w tulejkach

Umieszczając materiał pirotechniczny w tulejkach zapalników można sprawdzić czy zaelaborowana w ten sposób mieszanina ulegnie zapaleniu w stanie zagęszczonym. Do elaboracji wykorzystuje się łyżeczki laboratoryjne, korek zamykający, lejek oraz stempel. Poszczególne dozy są prasowane pojedynczo po każdej elaboracji, a ich wymagana ilość uzależniona jest od długości tulejki oraz przyjętego inkrementu (grubości warstwy). Stosuje się kilka wariantów przeprowadzenia doświadczenia:

- a) Wariant 1. W zależności od sposobu zagęszczania mieszaniny:
 - dynamicznie (za pomocą młotka),
 - statycznie (ręczny nacisk lub prasa hydrauliczna).
- b) Wariant 2. W zależności od źródła zapłonu:
 - zapalarka (około 300-400 °C),
 - palnik lutowniczy (około 1600 °C).
- c) Wariant 3. W zależności od rodzaju zastosowanej podsypki:
 - produkcyjna mieszanina ołowiana Pb45 (45% Si i 55% Pb₃O₄)
 - mieszanina z danej próbki np.: 1,0B(M), gdy w tulejce znajdowała się próbka 1,0B(M),
 - brak podsypki.

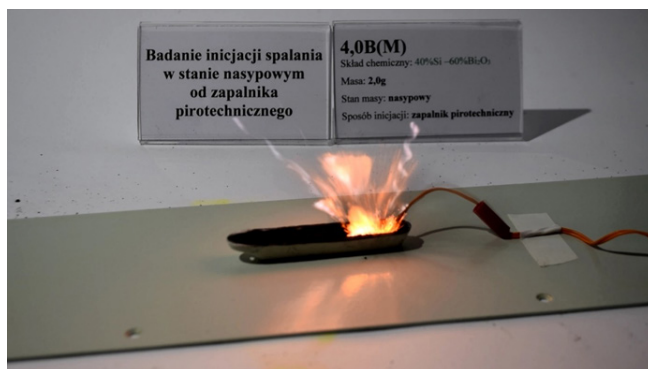
Badanie przeprowadza się umieszczając tulejkę z badaną mieszaniną pirotechniczną w pozycji pionowej (np. za pomocą imadła) na statywie laboratoryjnym. W zależności od wariantu badania na górze tulejki umieszcza się masę podsypkową, a następnie inicjuję spalanie za pomocą zapalarki. Przebieg doświadczenia w wariantcie 3 (brak podsypki) dla próbki 1,0B(M) został przedstawiony na rysunku 6.



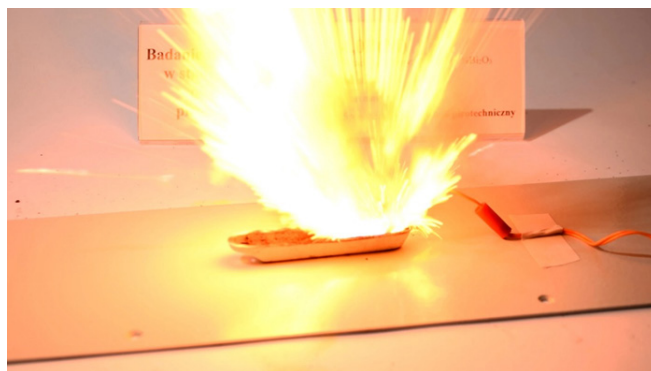
Rys. 6. Etapy przenoszenia spalania w tulejkach z próbką 1,0B(M) (w wariantcie: – pionowo na statywie, – brak podsypki, – palnik lutowniczy, jako źródło impulsu): a) zapalenie mieszaniny (zapłon do góry), b) przenoszenie spalania, c) wyrzut rozżarzonych produktów spalania

4.4. Badanie inicjacji spalania w stanie nasywowym od zapalnika pirotechnicznego

Charakter spalania mieszaniny pirotechnicznej jest zależny od sposobu jej zainicjowania. Doświadczenie z wykorzystaniem elektrycznego zapalnika pirotechnicznego pozwala ocenić zdolność do zainicjowania spalania mieszaniny w przypadku impulsowego źródła zapłonu. Taki sposób inicjowania jest zbliżony do stosowanego w zapalnikach elektrycznych. Pozwala także na obserwację, czy w wyniku zastosowania „silniejszego” inicjatora nie dochodzi do niekorzystnego zjawiska szybkiego spalania lub wybuchu. Doświadczenie polega na umieszczeniu zapalnika pirotechnicznego na początku odcinka pomiarowego nasypanej do łódeczki do spalań mieszaniny pirotechnicznej, a następnie podłączeniu przewodów elektrycznych do np. baterii płaskiej R12 o napięciu 4,5 V. Wynik doświadczenia uznaje się za pozytywny, gdy w wyniku działania zapalnika pirotechnicznego dochodzi do całkowitego spalania próbki. Etapy przeprowadzenia doświadczenia dla próbki 4,0B(M) przedstawiono na rysunku 7.



a)



b)

Rys. 7. Etapy badania inicjacji spalania od zapalnika pirotechnicznego dla próbki 4,0B(M): a) zapłon główki zapalczącej zapalnika pirotechnicznego, b) zapłon mieszaniny pirotechnicznej

5. Dyskusja wyników

Przeprowadzono 10 prób spalania na łyżeczce dla każdej mieszaniny pirotechnicznej. Spalania przeprowadzono dla próbek o masie 0,1 g oraz 0,5 g. Inicjacja procesu spalania odbywała się za pomocą zapalarki. W wyniku doświadczeń wszystkie próbki uległy całkowitemu spalaniu niezależnie od ilości spalanej masy (tab. 1). Zaobserwowano, że reakcja spalania w przypadku mieszaniny 1,0B(M) przebiegała z większą dynamiką oraz wydzieleniem wyraźnie większej ilości produktów gazowych w porównaniu do spalania próbki 4,0B(M). Czas palenia próbki 4,0B(M) był wyraźnie dłuższy niż w przypadku próbki 1,0B(M). Zaobserwowano również, że czas kontaktu płomienia z zapalarką z zapaloną mieszaniną pirotechniczną potrzebny do uzyskania zapłonu był wyraźnie krótszy w przypadku próbki zawierającej większą ilość utleniacza. Próbka 1,0B(M) ulegała zapłonowi niemal natychmiast po przyłożeniu płomienia podczas gdy w przypadku mieszaniny 4,0B(M) czas ten wyniósł od kilku do kilkunastu sekund.

Tab. 1. Wyniki prób spalania na łyżeczce próbek 1,0B(M) oraz 4,0B(M)

Numer próby	Masa próbki [g]	Efekt spalania próbki	
		1,0B(M)	4,0B(M)
1	0,1	Pozytywny	Pozytywny
2			
3			
4			
5			
6	0,5	Pozytywny	Pozytywny
7			
8			
9			
10			

Przeprowadzono 10 prób spalania w łyżeczkach o długości bazy pomiarowej 70 mm dla każdej mieszaniny pirotechnicznej. Badanie **wykazało**, że próbka 1,0B(M) spalała się z wyraźnie większą prędkością w porównaniu do 4,0B(M). Czas pełnego spalania próbek mieścił się w przedziale 1,47-2,27 s, co po przeliczeniu na wartości bezwzględne pozwoliło wyliczyć prędkość 102,60-158,78 mm/s (tab. 2). Średni czas spalania mieszaniny 1,0B(M) w stanie nasypowym wyniósł 1,93 s, a prędkość 135,33 mm/s. Uzyskane wartości cechowały się

dużym rozrzutem wynoszącym 56,18 mm/s, a współczynnik zmienności wyniósł 13,64%, co świadczy o niskiej powtarzalności czasów i prędkości spalania w poszczególnych próbach.

Tab. 2. Wyniki spalania mieszaniny 1,0B(B) w łódeczkach do spalań, dla ścieżki 70 mm

L.p.	Czas spalania [s]	Prędkość spalania [mm/s]					Współczynnik zmienności [%]
		Prędkość	Prędkość średnia	Rozstęp	Wariancja	Odchylenie standardowe	
1	2,27	158,78	135,33	56,18	18,46	13,64	13,64
2	2,22	155,43					
3	2,15	150,71					
4	2,05	143,74					
5	2,01	140,67					
6	2,00	139,86					
7	1,93	134,76					
8	1,70	118,78					
9	1,54	107,93					
10	1,47	102,60					

Analiza poklatkowa nagrań wideo wykazała, że dla mieszaniny 4,0B(B) czas spalania mieścił się w zakresie 0,89-1,13 s, co po przeliczeniu na prędkość dało wyniki w przedziale 61,94-78,65 mm/s (tab. 3). Średnia prędkość spalania wynosiła 66,93 mm/s, a średni czas spalania dla ścieżki 70 mm wyniósł 1,05 s. Rozrzut zmierzonych prędkości spalania był niższy niż zaobserwowany dla próbki 1,0B(M) i wyniósł 16,71 mm/s, podobnie jak odchylenie standardowe 6,61%.

Tab. 3. Wyniki spalania mieszaniny 4,0B(B) w łódeczkach do spalań, dla ścieżki 70 mm

L.p.	Czas spalania [s]	Prędkość spalania [mm/s]					Współczynnik zmienności [%]
		Prędkość	Prędkość średnia	Rozstęp	Wariancja	Odchylenie standardowe	
1	0,89	78,65	66,93	16,71	19,59	4,43	6,61
2	1,00	70,00					
3	1,03	67,96					
4	1,05	66,67					
5	1,07	65,42					
6	1,08	64,81					
7	1,08	64,81					
8	1,08	64,81					
9	1,09	64,22					
10	1,13	61,94					

Badania w tulejkach przeprowadzono stosując w charakterze podsypki poza tulejką produkcyjną ołowianą mieszaninę pirotechniczną oraz masę danej próbki. W trzecim wariancie badania nie używano żadnej dodatkowej podsypki. Stosowano elaborację ręczną mieszanin pirotechnicznych do tulejek. Do badania wykorzystano tulejki o długości 24 mm oraz średnicy wewnętrznej 3,3 mm. Przeprowadzono łącznie 9 prób dla każdej mieszaniny pirotechnicznej, po 3 dla każdego wariantu badania (tab. 4).

Tab. 4. Wyniki badania przenoszenia palenia w stanie zagęszczonym w tulejkach dla mieszanin pirotechnicznych 1,0B(M) oraz 4,0B(M)

Próbka	Nr próby	Rodzaj podsypki	Źródło inicjacji	Wynik spalania	
1,0B(M)	1	Pb45	Zapalarka	Pozytywny	
	2				
	3				
	4	1,0B(M)		Zapalarka	Pozytywny
	5				
	6				
	7	Brak		Zapalarka	Negatywny
	8				
	9				
			Palnik lutowniczy	Pozytywny	
4,0B(M)	1	Pb45	Zapalarka	Pozytywny	
	2				
	3				
	4	4,0B(M)		Zapalarka	Pozytywny
	5				
	6				
	7	Brak		Zapalarka	Negatywny
	8				
	9				
			Palnik lutowniczy	Pozytywny	

Obie mieszaniny wykazały zdolność do zapłonu i przekazania ciepła dla dwóch pierwszych wariantów badania, gdy w charakterze inicjatora zapłonu stosowano zapalarkę. Pozytywny wynik drugiego wariantu doświadczenia może wskazywać, że materiał badawczy wykazuje właściwości podsypkowe. W przypadku braku podsypki poza tulejką nie udało się zapoczątkować spalania z wykorzystaniem zapalarki. Przez 1 min utrzymywano kontakt płomienia z górną powierzchnią tulejki. Zamiana zapalarki na palnik lutowniczy pozwoliła uzyskać pozytywne wyniki doświadczenia dla obu mieszanin pirotechnicznych. W przypadku tego inicjatora zapłon nastąpił niemal natychmiast po zetknięciu płomienia z tulejką.

Makroskopowa obserwacja doświadczeń oraz analiza nagrań wideo pozwoliła stwierdzić, że reakcje spalania dla próbki 1,0B(M) przebiegała dynamicznej – procesowi spalania towarzyszyły efekty akustyczne oraz szybkie wyrzucanie spalanej mieszaniny od góry i dołem tulejki. Efekty te związane są z większą ilością produktów gazowych powstających podczas spalania mieszanin zawierających w swoim składzie mniejsze ilości paliwa. Przekłada się to na wyższe ciśnienie oraz większą egzotermiczność reakcji spalania. W przypadku spalania próbki 4,0B(M) w tulejce pozostawały większe ilości stałych produktów spalania tzw. „spiek”, który częściowo przemieszczał się ku górze tulejki.

Doświadczenie zainicjowania spalania mieszanin pirotechnicznych, z wykorzystaniem zapalników pirotechnicznych wykazało, że obie próbki pirotechniczne uległy zapaleniu w przypadku zastosowania impulsowego źródła zapłonu. Brak uszkodzeń zastosowanych do badania łódeczek laboratoryjnych oraz ceramicznych podstawek, na których były umiejscowione łódeczki świadczy, że wykorzystanie „silnego” inicjatora nie spowodowało wystąpienia efektu szybszego spalania, ani wybuchu. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo, że tego typu niekorzystne zjawiska nie będą zachodziły podczas badań etapu półtechnicznego w przypadku stosowania elektrycznych lub nieelektrycznych zespołów zapalających.

6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Przeprowadzone doświadczenia wykazały zdolność prezentowanych mieszanin pirotechnicznych do zapalenia i przenoszenia ciepła. Wysoka egzotermiczność oraz ilość produktów gazowych powstająca w wyniku spalania próbki 1,0B(M) może mieć duży wpływ na powtarzalność jej działania, co zaobserwowano w doświadczeniu

spalania w łódeczkach. W badaniach półtechnicznych należy zwrócić szczególną uwagę, aby zminimalizować rozbieżność czasów zadziałania zapalników. Alternatywnie, ponieważ mieszanina 1,0B(M) łatwo ulega zapaleniu, mogłaby być wzięta pod uwagę w badaniach półtechnicznych, jako podsypka poza tulejką w zapalniku.

Próbka 4,0B(M) spalała się stabilniej, z niższą dynamiką, a w wyniku jej spalania wydzielano się mniej produktów gazowych, co pozwala wnioskować, że podczas badań półtechnicznych otrzymane czasy zadziałania zapalników będą bardziej powtarzalne. W badaniach półtechnicznych należy zwrócić szczególną uwagę na weryfikację tego założenia.

Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych uzyskanych dla obu próbek wskazują, że badane mieszaniny pirotechniczne można wstępnie zakwalifikować do dalszych badań półtechnicznych w konstrukcjach zapalników elektrycznych i nieelektrycznych.

Literatura

- [1] Conkling J. 1985. *Chemistry of Pyrotechnics*. New York: Marcel Dekker Inc.
- [2] Conkling J., Mocella C.J. 2010. *Chemistry of pyrotechnic basic principles and theory*. Boca Raton: CRC Press.
- [3] Szydlowski A. 1957. *Podstawy pirotechniki*. (in Polish) Warszawa: Wyd. MON.
- [4] Wojewódka A. 2014. *Decysekundowe masy opóźniające*. (in Polish) Gliwice: Politechnika Śląska, Współpraca wydawnicza Pracownia Komputerowa Jacka Skalmierskiego.
- [5] *Ustawa z dnia 21 czerwca 2002 roku o materiałach wybuchowych przeznaczonych do użytku cywilnego*. (in Polish) Dz. U. 2002 nr 117, poz. 1007 (Akt jednolity: Dz.U. 2019 poz. 45).
- [6] Strona Internetowa projektu ESSEEM: Stands for *European Shotfirer Standard Education for Enhanced Mobility* - prezentacja firmy Orica Mining Service. <http://nff.no/wp-content/uploads/2016/03/Initiation-Systems.pdf> [dostęp 12.01.2019].
- [7] Focke W.W., Fabbro O.D., Kelly Ch., Illunga K., Merwe T., Muller E., Atanasova M. 2013. *Towards greener pyrotechnics*. Referat, Uniwersytet Pretoria, RPA.
- [8] Kalombo L., Fabbro O.L., Conradie C., Focke W.W. 2007. Sb₆O₁₃ and Bi₂O₃ as oxidants for Si in pyrotechnic time delay compositions. *Propellants Explos. Pyrotechnics* 32 (6): 454-460.
- [9] Poret J.C., Shaw A.P., Groven L.J., Chen G., Oyler K.D. 2012. Environmentally benign pyrotechnic. *Int. Pyrotech. Semin. Delays*, 38th, Denver.
- [10] Steinhauser G., Klapotke T.M. 2008. "Green" pyrotechnics: A chemist's challenge. *Angew. Chemie Int. Ed.* 47(18).
- [11] Gunnar F.N., Bruce A.F., Nordberg M. 2015. *Handbook on the toxicology of metals*. 4th Ed., Cambridge: Academic Press.
- [12] Manahan S.E. 2003. *Toxicological chemistry and biochemistry*. Washington: Lewis Publishers.
- [13] Raymond D.H., Marie M.B., Giffe T.J. 2015. *Hamilton and Hardy's industrial toxicology*. 6th Ed., New Jersey: John Wiley & Sons.
- [14] Koch E.Ch., Webb R., Weiser V. 2009. *Review on thermochemical codes*. *Int. Pyrotech. Semin.*, 36th, Rotterdam.
- [15] Volk F., Bathelt H. 1991. *The ITC-Thermodynamic Code (ICT Code), User's Manual*. ITC, Vol. 3, Pfinztal-Berghausen.
- [16] PN-EN 13938-4:2005 *Materiały wybuchowe do użytku cywilnego – Materiały miotające i paliwa raketowe – Część 4: Oznaczanie prędkości palenia w warunkach atmosferycznych*. (in Polish).
- [17] PN-EN 13631-14:2005 *Materiały wybuchowe do użytku cywilnego – Materiały wybuchowe kruszące – Część 14: Oznaczanie prędkości detonacji*. (in Polish).

– Received: October 7, 2019

– Revised: December 12, 2019

– Published first time online: December 30, 2019