



OTRZYMYWANIE I BADANIA KOMPOZYCJI WYBUCHOWYCH ZAWIERAJĄCYCH ŻYwicę POLIESTROWĄ

Marcin NITA, Radosław WARCHOŁ, Piotr PRASUŁA
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia

Streszczenie: W wyniku pracy otrzymano, jak również wstępnie scharakteryzowano, cztery kompozycje wybuchowe, które mogą zostać użyte w procesie elaboracji elementów środków bojowych metodą zalewania. Podstawowymi kruszącymi materiałami wybuchowymi (KMW) stosowanymi w postaci drobnokrystalicznej w badanych kompozycjach były: heksogen (RDX) oktogen (HMX), pentryt (PETN), zaś substancją wielkocząsteczkową - żywica poliestrowa, która nadawała lejność kompozycji przed jej sieciowaniem. Zbadano proces topnienia i rozkładu termicznego czystych KMW oraz kompozycji wybuchowych przygotowanych na ich bazie za pomocą analizy termicznej obejmującej różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i analizę termogravimetryczną (TGA) w opcji TG i DTG, a także określono kształt i wielkości kryształów KMW za pomocą mikroskopu optycznego. W pracy przedstawiono również wyniki pomiarów wrażliwości wytypowanych kompozycji na uderzenie, tarcie i działanie strumienia kumulacyjnego. Ponadto określono prędkości i ciśnienia detonacji oraz średnice krytyczne wybranych ładunków bazujących na krystalicznych materiałach wybuchowych i żywicy poliestrowej.

Słowa kluczowe: kompozycje wybuchowe z żywicą poliestrową, odlewane i utwardzane kruszące materiały wybuchowe (KMW), analiza termiczna DSC i TGA (TG/DTG), prędkość detonacji, średnica krytyczna, wrażliwość na uderzenie, tarcie i strumień kumulacyjny

OBTAINING AND TESTING OF EXPLOSIVES CONTAINING POLYESTER RESIN

Marcin NITA, Radosław WARCHOŁ, Piotr PRASUŁA
Military Institute of Armament Technology

Abstract: In the frame of works described in this paper, there were obtained and preliminary characterized explosive compositions able to be inserted into munitions by casting. Crystalline high explosives (HEs) used in the tested compositions were hexogene (RDX), octogene (HMX) and penthrite (PETN), and as the binder the polyester resin was used. This resin in its prepolymer form, gave castability of the tested compositions prior their crosslinking. There were investigated melting and thermal decomposition of both pure HEs and prepared compositions by means of thermal analysis techniques including differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) operating in TG and TGA modes. There were also determined shapes and sizes of HEs crystals in optical microscope. Test results on sensitivity of selected compositions to mechanical impact, friction and to action of shaped charge jet (SCJ) were presented as well. Due to detonation tests there were determined velocity of detonation (VD), pressure detonation (PD) and critical diameters of explosive charges based on HEs and polyester resin.

Keywords: cast-cured, polymer bonded explosives, polyester resin, High Explosives (HEs), thermal

analysis: DSC, TGA (TG/DTG), detonation velocity, critical diameter, sensitivity to: mechanical impact, friction, and shaped charge jet (SCJ)

1. Wstęp

W pracach badawczych dotyczących zagadnienia detonacji materiałów wybuchowych (MW) wykorzystywane są różnego rodzaju ładunki. Ze względu na rodzaj układu badawczego, ładunki te mogą charakteryzować się np. zróżnicowanymi parametrami detonacyjnymi, kształtem, wymiarami, właściwościami mechanicznymi. Najczęściej ładunkom wykonanym z materiałów wybuchowych nadaje się kształt walca lub prostopadłościanu, czasami jednak konieczne jest wykonanie ładunku o kształcie sferycznym, tulei, stożka itp., co wiąże się z pewnymi trudnościami technologicznymi.

Jedną z powszechnie wykorzystywanych metod kształtowania ładunków z materiałów wybuchowych jest metoda zalewania formy materiałem wybuchowym ogrzanym powyżej jego temperatury topnienia. Dostatecznie niską temperaturą topnienia przy jednocześnie wysokiej temperaturze początku intensywnego rozkładu termicznego charakteryzuje się 2,4,6-trinitrotoluen (trotyl, TNT). Nierzadko jednak jego parametry detonacyjne są zbyt niskie by mógł zostać użyty w danym wybuchowym układzie badawczym. Inne związki wybuchowe, które do tej pory były lub są wykorzystywane w roli niskotopliwych materiałów wybuchowych, np. 2,4,6-trinitrofenol (kwas pikrynowy), albo mogłyby posłużyć do wytwarzania mieszanin wybuchowych dających się kształtować metodą zalewania formy, np. 2,4-dinitroanizol (DNAN), wykazują nadmierną reaktywność w stosunku do metali, takich jak miedź i żelazo lub są podatne na hydrolizę. Jednocześnie charakteryzują się umiarkowanymi parametrami detonacyjnymi. Inne niskotopliwe materiały wybuchowe, takie jak np. 1,3,3-trinitroazetydyna (TNAZ) aktualnie są zbyt kosztowne, by mogły być powszechnie używane. Częściowa poprawa parametrów detonacyjnych materiałów wybuchowych na bazie trotylu jest możliwa, gdy pewna jego część zostanie zastąpiona materiałem wybuchowym o korzystniejszych (wyższych) parametrach detonacyjnych. Ograniczeniem wynikającym z tego rozwiązania jest między innymi konieczność użycia trotylu, w stosunkowo dużej ilości, w celu zagwarantowania dostatecznej lejności kompozycji po jej stopieniu. Należy też pamiętać, że wykonanie skomplikowanych odlewów ładunków wybuchowych o zróżnicowanej grubości wymaga pewnego doświadczenia w zakresie technologii ich wytwarzania, a także odpowiedniego zaplecza technicznego np. w postaci precyzyjnych układów dozowania, podgrzewanych form odlewniczych oraz komór próżniowych.

Inną, powszechnie stosowaną metodą wytwarzania (kształtowania) ładunków wybuchowych, jest prasowanie materiałów (kompozycji) wybuchowych w matrycach za pomocą pras hydraulicznych lub prasowanie izostatyczne. Trzeba jednak pamiętać, że metoda prasowania przy swojej prostocie nie gwarantuje uzyskania ładunków wybuchowych o skomplikowanych kształtach i charakteryzujących się jednorodną gęstością w całej objętości. Prasowanie materiałów (kompozycji wybuchowych) bezpośrednio w korpusy kształtowe, np. w komorach (wnękach) stożkowych części korpusów pocisków rakietowych i artyleryjskich stwarza jeszcze większe trudności technologiczne. Wady wynikające z zastosowania powyższych metod można znacznie ograniczyć poprzez wprowadzenie do procesu technologicznego, wykorzystującego prasowanie, dodatkowego etapu obróbki skrawaniem ładunków wybuchowych. Ze względów bezpieczeństwa obróbkę wyprasek lub odlewów ładunków wybuchowych wykonuje się za pomocą obrabiarek sterowanych numerycznie, które umożliwiają wykonanie ładunków charakteryzujących się niewielkimi błędami w zakresie wymiarów i finalnego kształtu. Pewne ograniczenie stanowi cena niezbędnych do tego celu obrabiarek. Należy przy tym pamiętać, że stosowanie metody obróbki skrawaniem do uzyskania końcowego kształtu ładunku wybuchowego wiąże się

z możliwością uszkodzenia obrabiarki w wyniku niekontrolowanego (samoczynnego) wybuchu obrabianego ładunku.

Zupełnie inne możliwości daje metoda kształtowania ładunków z plastycznych materiałów wybuchowych (PMW), takich jak np. oznaczonych symbolem PMW-10M. Ukształtowanie tego rodzaju ładunku wybuchowego o zadanych kształtach jest stosunkowo proste, a sam ładunek charakteryzuje się stałą gęstością w całej swej objętości. Zmiana parametrów detonacyjnych ładunku może być zrealizowana na drodze doboru odpowiedniego rodzaju plastycznego materiału wybuchowego. Niestety metoda kształtowania ładunków z plastycznych materiałów wybuchowych posiada również pewne istotne wady. W praktyce ładunki te charakteryzują się niestalością kształtu w czasie, jeśli nie znajdują się w obudowie.

Wiele plastycznych materiałów wybuchowych wykazuje również zmienność właściwości fizycznych, w tym mechanicznych, wraz z upływem czasu. Powszechnie znane jest np. zjawisko wyciekania plastyfikatora z materiału wybuchowego, skutkujące poprawą jego parametrów detonacyjnych, lecz jednocześnie pogarszające właściwości użytkowe, w tym obniżenie poziomu bezpieczeństwa eksploatacji.

Znane są również kompozycje wybuchowe kruszącego materiału wybuchowego z odpowiednim monomerem, charakteryzujące się w początkowej fazie przygotowania wysoką plastycznością lub nawet lejącością, natomiast po połączeniu (wymieszaniu) z substancją sieciującą procesu polimeryzacji - stopniowym wzrostem lepkości. Wytworzenie ładunków wybuchowych tego typu jest stosunkowo proste. Dobór ilości i rodzaju substancji polimerycznej umożliwia otrzymywanie ładunków o ściśle zadanych właściwościach mechanicznych. Samo kształtowanie ładunków z materiałów wybuchowych tego typu może odbywać się na drodze prasowania lub zalewania formy. Dobór rodzaju monomeru, ilości i rodzaju substancji sieciującej reakcji polimeryzacji decyduje o czasie przydatności technologicznej (tzw. „pot life”) przygotowanej mieszaniny wybuchowej do formowania. Łatwość wykonania ładunków tą metodą umożliwia zastosowanie jej nawet w warunkach poligonowych. Wadą niniejszej metody jest konieczność wydłużenia procesu polimeryzacji w czasie tak, by wydzielone w procesie sieciowania ciepło nie spowodowało samoczynnego zapłonu ładunku. Dodatkowo obecność substancji inercyjnych/obojętnych (żywic) wpływa na pogorszenie parametrów detonacyjnych zawierających je kompozycji wybuchowych. Z tego powodu zostały opracowane polimery, które w czasie rozkładu termicznego generują dodatkową ilość energii. Jednak ze względu na koszt otrzymywania nie znalazły jeszcze szerokiego zastosowania [1-6].

Celem pracy było otrzymanie w prosty sposób i z łatwo dostępnych materiałów, kompozycji wybuchowych, dających się elaborować metodą zalewania. Autorzy pracy założyli, że kompozycja ta powinna charakteryzować się zbliżonymi lub wyższymi parametrami detonacyjnymi niż TNT i jednocześnie wykazywać mniejszą wrażliwość na działanie strumienia kumulacyjnego. Konieczność opracowania materiału wybuchowego charakteryzującego się wymienionymi właściwościami wymuszona została przez inne układy środków bojowych, zawierające MW, badane w Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia.

Do otrzymania kompozycji wybuchowych użyto krystalicznego pentrytu (PETN), heksogenu (RDX) i oktogenu (HMX) uprzednio poddanych analizie termicznej i scharakteryzowanych pod względem morfologicznym, tj. wielkości i kształtu kryształów. Drugim składnikiem użytym do przygotowania kompozycji była substancja wielkocząsteczkowa - żywica poliestrowa. Otrzymane kompozycje poddano analizie termicznej i wyznaczono ich wrażliwość na bodźce mechaniczne. Metodą czujników zwarciovych zbadano ich prędkości detonacji, zaś metodą pośrednią oszacowano ciśnienia detonacji. W pracy wyznaczono również wrażliwość otrzymanych kompozycji, umieszczonych w stalowych korpusach, na działanie strumienia kumulacyjnego.

2. Metodyka badań

Czystość drobnokrystalicznych, kruszących materiałów wybuchowych (KMW), tj. pentrytu (PETN), heksogenu (RDX) i oktogenu (HMX), użytych do sporządzania kompozycji wybuchowych określano, mierząc temperatury oraz ciepła topnienia za pomocą różnicowego mikrokalorymetru skaningowego DSC Q100 firmy TA Instruments. Kompozycje wykorzystujące żywicę poliestrową jako polimeryczne lepiszcze, zawierające ww. KMW, analizowano za pomocą ww. mikrokalorymetru DSC oraz analizatora termogravimetrycznego TGA Q50. Analizy DSC oraz TGA w opcji TG i DTG wykonywano w tyglach aluminiowych (niehermetycznych) z użyciem próbek o masie ok. 1,5 mg. Pomiarów DSC i TGA wykonywano w atmosferze gazu obojętnego – azotu o natężeniu przepływu 50 ml/min, w zakresie temperatur od 40 do 300°C, stosując siedem szybkości wzrostu temperatury (β) badanych próbek, wynoszących 2, 5, 7, 10, 13, 15, 18 °C/min. Na krzywych DSC rejestrowano piki odpowiadające przemianom egzo- lub endotermicznym, a także temperatury charakterystyczne, tj. początku przemiany fizykochemicznej (T_{onset}) i odpowiadające maksymalnym wartościom pików (T_{max}). Wyznaczano również pola powierzchni zarejestrowanych pików, które odpowiadały ciepłu (Q) pobranemu albo wydzielonemu w czasie przemian.

Analizy krzywych TG pozwoliły na określenie przebiegów ubytków mas próbek w czasie ogrzewania w danym zakresie temperatur. Kryształy użytych KMW scharakteryzowano pod względem wielkości i kształtu ze względu na istotny wpływ tego rodzaju parametrów krystalograficznych na wrażliwość KMW, np. na uderzenie i działanie strumienia kumulacyjnego. Do pomiarów wielkości kryształów KMW, użytych do otrzymywania kompozycji PBX, wykorzystano mikroskop optyczny OLYMPUS BX51M z dołączoną kamerą cyfrową OLYMPUS UC30 połączoną z komputerem klasy PC oraz oprogramowanie „Stream Motion”.

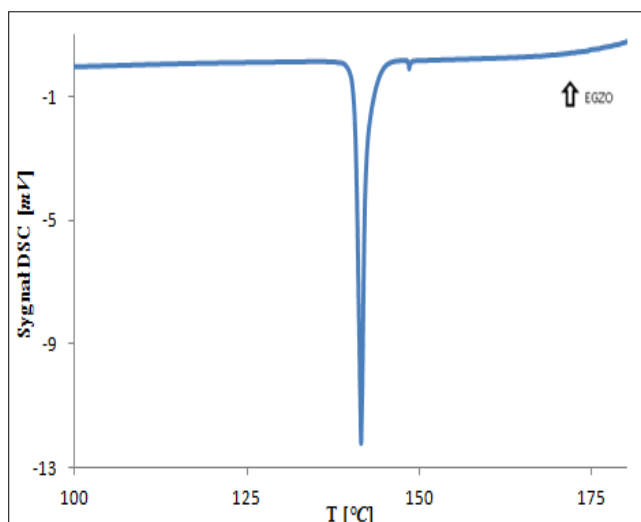
Do otrzymywania kompozycji użyto żywicy poliestrowej firmy NOVOL, typ Plus 720. Sieciowanie kompozycji prowadzono stosując środek sieciujący w postaci 50% roztworu nadtlenu benzoilu, o nazwie handlowej *Betox-50 PC*, w ilości 0,15% w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji.

Wrażliwość na bodźce mechaniczne badano za pomocą młota wolnospadowego (metodą Kasta) [7] i aparatu tarcowego Petersa [8], zgodnie z normą PN-C-86010 i PN-C-86019 [8]. Pomiar wrażliwości na tarcie obejmował wykonanie 6 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu Petersa. W badaniach wrażliwości badanych kompozycji na uderzenie, stosowano odważnik o masie 2 kg i wykonywano 6 prób dla każdej wysokości. Prędkość detonacji otrzymanych mieszanin wyznaczono za pomocą czterokanałowego zwarcowego miernika prędkości detonacji NTM-995 zaopatrzonego w czujniki wykonane z emaliowanego drutu miedzianego o średnicy około 0,3 mm. Ciśnienie detonacji przygotowanych kompozycji oszacowano metodą pośrednią, porównując wgłębienie w stalowej płycie, powstałe po detonacji ładunku odniesienia, w postaci dobrze zbadanego ładunku TNT, z wgłębieniem powstałym w wyniku detonacji badanego ładunku. Wrażliwość otrzymanych kompozycji na działanie strumienia kumulacyjnego badano z użyciem głowicy kumulacyjnej zawierającej plastyczny materiał wybuchowy PMW-10M w ilości około 30 g. Korpus głowicy wykonany był z polietylenu, wkładkę kumulacyjną o średnicy 35 mm wykonano metodą prasowania proszku miedzianego. Głowicę kumulacyjną ustawiano w odległości 60 mm od badanego ładunku i pobudzano za pomocą zapalnika elektrycznego typu ERG. Ocena sposobu zachowania się badanego ładunku w czasie tego testu była możliwa dzięki obecności cienkościennej rury (świadka) umieszczonej pod badanym ładunkiem. Całkowite zniszczenie korpusu badanego ładunku i rury-świadka traktowano jako detonację. Obustronna perforacja rury - świadka i ładunku wybuchowego strumieniem kumulacyjnym (SCJ) świadczyła o niewielkiej wrażliwości badanej kompozycji na działanie bodźca tego typu. Ładunki w kształcie stożków, niezbędne do wyznaczenia średnic krytycznych wykonano metodą zalewania formy. Użyto stalowej rury-świadka o średnicy zewnętrznej około 120 mm.

3. Wyniki badań

3.1. Ocena czystości kruszących materiałów wybuchowych (KMW) użytych do przygotowania kompozycji

Czystość KMW użytych do przygotowania kompozycji określono metodą DSC.



Rys. 1. Krzywa DSC obejmująca proces topnienia PETN, $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Przykładowy termogram DSC uzyskany w czasie analizy termicznej krystalicznego PETN przedstawiono na rysunku 1. Analogicznie badania przeprowadzono dla RDX i HMX. Wyniki analiz DSC badanych KMW w postaci temperatur charakterystycznych dla procesu topnienia, ciepła topnienia oraz maksymalnych wartości temperatury rozkładu zebrano w tabeli I.

Tabela I. Wyniki analizy termicznej DSC krystalicznych KMW w zakresie ich topnienia i rozkładu termicznego

	PETN	HMX	RDX
Maksimum temperatury rozkładu [$^\circ\text{C}$]	197,2	285,1	244,1
Ciepło topnienia [J/g]	-157,5	-	-153,0
Maksimum temperatury topnienia [$^\circ\text{C}$]	141,6	-	206,1

3.2. Pomiar wielkości kryształów KMW

Pomiaru wielkości kryształów KMW oraz obserwacje w zakresie ich kształtu wykonano za pomocą mikroskopu optycznego połączonego z cyfrowym przetwornikiem obrazu. Otrzymane w ten sposób zdjęcia kryształów KMW analizowano za pomocą komputera klasy PC z wykorzystaniem oprogramowania „Stream Motion”. Określono maksymalną i średnią wielkość kryształów KMW, które następnie posłużyły do otrzymania kompozycji wybuchowych. Wyniki pomiarów w zakresie wielkości i kształtu kryształów KMW, tj. PETN, RDX i HMX zebrano w tabeli II. Przykładowe zdjęcie kryształów PETN przedstawiono poniżej (fot. 1).

Tabela II. Wyniki pomiarów wielkości krystalicznych KMW

	PETN*	HMX	RDX
Kształt kryształów	Słupkowy	Sferyczny	Sferyczny
Średnia wielkość kryształów [μm]	358/137	505	8,5
Maksymalna wielkość kryształów [μm]	540/183	921	13

* - w przypadku kryształów słupkowych podano odpowiednio ich wysokość i szerokość



Fot.1. Kryształy PETN wykorzystywanego do otrzymywania kompozycji

3.3. Otrzymywanie kompozycji wybuchowych zawierających żywicę poliestrową

Do celów badawczych wytypowano cztery kompozycje wybuchowe, przy czym maksymalna zawartość KMW nie przekraczała 65% masy. Szczegółowe składy przygotowanych kompozycji/ładunków i ich nazwy podano poniżej w tabeli III. Gęstości kompozycji zaprezentowanych w tabeli III wyznaczano poprzez pomiar masy i objętości ładunków sporządzonych specjalnie do tego celu.

Tabela III. Składy i gęstości przygotowanych do badań kompozycji/ładunków

Oznaczenie kompozycji	Skład jakościowy kompozycji	Zawartość składników kompozycji [% wag.]	Gęstość kompozycji, [g/cm^3]
PBX-M218	HMX/PETN/Żywica poliestrowa	35/30/35	1,48
PBX-M220	HMX/RDX/Żywica poliestrowa	35/30/35	1,47
PBX-M221	HMX/Żywica poliestrowa	65/35	1,49
PBX-M223	PETN/Żywica poliestrowa	60/40	1,44

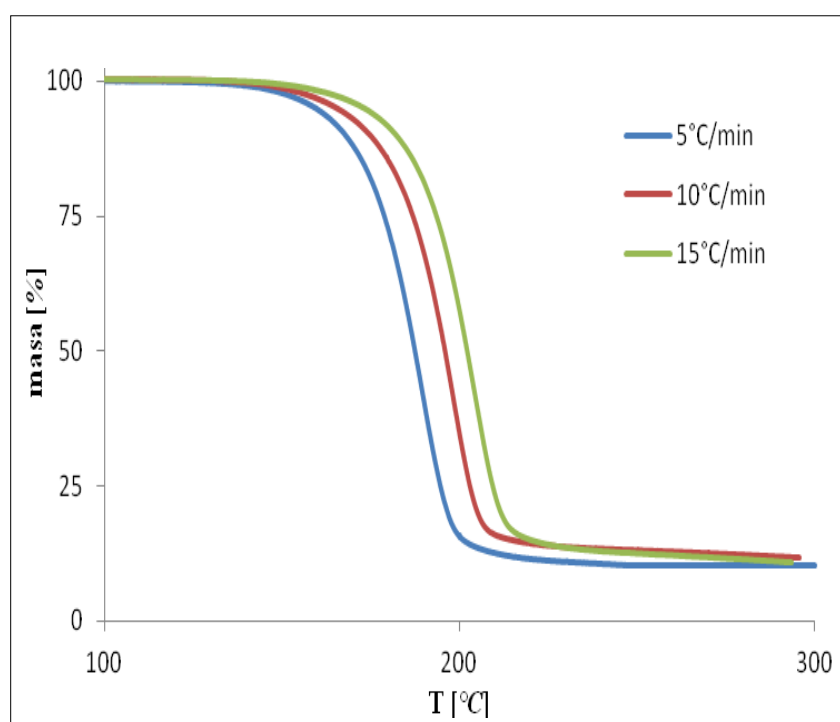
3.4. Analiza termiczna otrzymanych kompozycji wybuchowych

Wyniki pomiarów DSC oraz TG/DTG kompozycji PBX-M223 (zawierającej PETN) przedstawiono w tabeli IV i V.

Tabela IV. Zestawienie wyników analiz DSC uzyskanych dla próbek kompozycji PBX-M223, $\beta = 2, 5, 7, 10, 13, 15, 18$ °C/min.

β [°C/min]	Proces topnienia			Proces rozkładu termicznego		
	T_{onset} [°C]	T_{max} [°C]	Q [J/g]	T_{onset} [°C]	T_{max} [°C]	Q [J/g]
2	138,0	140,8	-141	172,0	185,1	608
5	139,0	141,2	-139	180,1	193,9	794
7	138,7	141,2	-127	178,0	199,1	712
10	138,6	141,7	-145	180,3	202,5	645
13	138,8	141,8	-126	184,0	204,2	655
15	138,9	142,0	-140	186,0	207,1	678
18	139,1	142,0	-136	186,4	209,3	681

Średnia wartość temperatury maksimum pików topnienia PETN zawartego w kompozycji PBX-M223 wynosi 141,5°C. Analiza uzyskanych krzywych TG wskazuje na jednoetapowy proces rozkładu badanej kompozycji PBX-M223. Przykładowe termogramy TG kompozycji PBX-M223, uzyskane dla $\beta = 5, 10$ oraz 15 °C/min przedstawiono na rysunku 2.

Rys. 2. Krzywe TG uzyskane dla badanej kompozycji PBX-M223, $\beta = 5, 10, 15$ °C/min

Średni, procentowy ubytek masy (Δm) kompozycji PBX-M223 (zawierającej PETN) w zakresie temperatur od 150 do 250°C wynosił 88,6%. (Tabela V) Po zróżniczkowaniu krzywych TG, otrzymano krzywe DTG, wyznaczając na podstawie położenia maksimum krzywej DTG temperatury (T_{max}) (Tabela V), odpowiadające maksymalnej szybkości termicznego rozkładu kompozycji PBX-M223, mieszczące się w przedziale od 177,9 °C (dla $\beta = 2$ °C/min) do 205,7°C (dla $\beta = 18$ °C/min).

Tabela V. Zestawienie wyników analiz TG/DTG uzyskanych dla próbek kompozycji PBX-M223, $\beta = 2, 5, 7, 10, 13, 15, 18$ °C/min.

β [°C/min]	TG	DTG
	Δm [%]	T_{max} [°C]
2	88,0	177,9
5	89,9	189,0
7	88,9	193,7
10	88,4	198,0
13	91,2	202,9
15	89,4	203,9
18	84,7	205,7

W tabeli VI (poniżej) zaprezentowano wyniki badań TG i DSC pozostałych kompozycji, tj. PBX-M218, PBX-M220 i PBX-M221.

Tabela VI. Wyniki badań TG oraz DSC kompozycji PBX-M218, PBX-M220, PBX-M221

	PBX-M218	PBX-M220	PBX-M221
Średnia wartość temperatury topnienia (DSC)[°C]	140,4	188,2	-
Średnia wartość temperatury odpowiadającej maksimum szybkości rozkładu (TG) [°C]	I etap 207,6 II etap 273,4	249,9	285,7

Krzywa TG kompozycji wybuchowej PBX-M218 wskazuje na jej dwuetapowy rozkład termiczny, zaś krzywe TG kompozycji wybuchowych PBX-M220 i PBX-M221 opisują jednoetapowy ich rozkład. Różnice te wynikają z tego, iż kompozycja PBX-M218 zawiera dwa rodzaje KMW, a kompozycje PBX-M220 i PBX-M221 zawierają jeden rodzaj KMW w swym składzie.

3.5. Pomiary wrażliwości kompozycji wybuchowych na uderzenie i tarcie

Pomiary wrażliwości na uderzenie i tarcie wykonano jedynie dla kompozycji PBX-M218, PBX-M220, PBX-M221. Z powodu ograniczeń aparaturowych pomiar wrażliwości na tarcie prowadzono do chwili uzyskania siły nacisku równej 353 N. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli VII.

Tabela VII. Wyniki pomiarów wrażliwości na tarcie i uderzenie kompozycji PBX-M218, PBX-M220, PBX-M221

Badana kompozycja	Wrażliwość na uderzenie		Wrażliwość na tarcie
	Dolna granica wrażliwości [J]	Górna granica niewrażliwości [J]	Górna granica niewrażliwości [N]
PBX-M218	9,6	9,4	>353
PBX-M220	10,0	9,8	>353
PBX-M221	9,8	9,6	>353

3.6. Ocena wrażliwości otrzymanych kompozycji na działanie strumienia kumulacyjnego (SCJ)

Układ badawczy służący do oceny wrażliwości wytypowanych kompozycji na działanie strumienia kumulacyjnego (SCJ) przedstawiono na fotografii 2.



Fot. 2. Układ badawczy do oceny wrażliwości kompozycji na działanie strumienia kumulacyjnego (SCJ)

Korpus badanego ładunku wykonany był z jednostronnie zaślepionej rury stalowej o średnicy wewnętrznej około 22 mm i grubości ścianki 5,3 mm. Całkowita długość badanego ładunku wynosiła 90 mm. Ładunkiem odniesienia był ładunek wykonany z TNT metodą zalewania. Otrzymane wyniki badań wrażliwości wytypowanych kompozycji na działanie SCJ przedstawiono w tabeli VIII, natomiast pozostałości (fragmenty/odłamki) wybranych układów badawczych zaprezentowano na fotografii 3.

Tabela VIII. Wyniki oceny wrażliwości badanych kompozycji wybuchowych na działanie strumienia kumulacyjnego (SCJ)

Nazwa ładunku wybuchowego	Reakcja badanego ładunku na działanie strumienia kumulacyjnego (SCJ)
PBX-M218	Lokalny zapłon
PBX-M220	Brak reakcji
PBX-M221	Brak reakcji
PBX-M223	Brak reakcji
TNT	Deflagracja



Fot. 3. Przykładowe skutki działania strumienia kumulacyjnego (SCJ), stanowiące podstawę do oceny wrażliwości badanych kompozycji/ładunków na działanie SCJ

Przygotowano również ładunek odniesienia, którego odpowiedzią na działanie SCJ powinna być detonacja. Ładunek ten składał się z 75% wagowych krystalicznego PETN i 25% wagowych żywicy poliestrowej. Ładunek odniesienia znajdował się w analogicznym korpusie jak badane kompozycje. Pozostałości (fragmenty) ładunku odniesienia, zebrane po badaniu przedstawiono poniżej na fotografii 4.



Fot. 4. Pozostałości układu odniesienia uzyskane w wyniku działania SCJ

Zebrane pozostałości jednoznacznie wskazują na zajście detonacji w ładunku odniesienia.

3.7. Pomiary prędkości detonacji

Prędkość detonacji wytypowanych kompozycji/ładunków zawierających krystaliczne KMW i żywicę poliestrową badano dwukrotnie dla dwóch różnych średnic ładunków. Korpusy ładunków stanowiły rury stalowe o średnicy wewnętrznej 23 mm i zewnętrznej 27 mm oraz odpowiednio 45 mm i 50 mm. W przypadku ładunku PBX-M218 o średnicy wewnętrznej 23 mm pomiar wykonano w otoczce papierowej. W roli pobudzaczy wykorzystano prasowane ładunki wykonane z mieszaniny flegamtyzowanego RDX z glinem płatkowanym (nazwa handlowa kompozycji pobudzaczy A-IX-2) o masie 10 g każdy. Wyniki badań przedstawiono w tabeli IX.

Tabela IX. Prędkości detonacji badanych kompozycji wybuchowych typu PBX

Oznaczenie kompozycji	Prędkość detonacji zarejestrowana w ładunkach o średnicy wewnętrznej 23 mm [m/s]	Prędkość detonacji zarejestrowana w ładunkach o średnicy wewnętrznej 45 mm [m/s]
PBX-M218	6593*	6693
PBX-M220	-	6656
PBX-M221	7066	7132
PBX-M223	6517	-

* - ładunek wybuchowy w otoczce papierowej

3.8. Pomiary średnic krytycznych ładunków kompozycji typu PBX

Ładunki PBX do pomiaru średnic krytycznych wykonano metodą zalewania stożkowej formy. Średnica podstaw otrzymanych odlewów PBX wynosiła 36,5 mm oraz 11 mm na wysokości wierzchołka. Zastosowano stalową rurę-świadka o średnicy zewnętrznej około 120 mm. W roli pobudzacza użyto ładunku z prasowanego A-XI-2 o masie około 10 g, średnicy zewnętrznej 16 mm i wysokości 30 mm, zaopatrzonego we wgłębienie potrzebne do umieszczenia w nim zapalnika elektrycznego. Do pobudzania detonacji wykorzystywano zapalnik elektryczny typu ERG. Układ badawczy z ładunkiem PBX-M220 przed i po badaniu przedstawiono poniżej na fotografii 5, szczegółowe wyniki testu przedstawiono w tabeli X.



Fot.5. Układ badawczy służący do wyznaczania średnicy krytycznej ładunków

Tabela X. Wyniki badań średnic krytycznych kompozycji/ładunków PBX-M218, PBX-M220 i PBX-M221

Oznaczenie kompozycji	Średnica krytyczna [mm]
PBX-M218	< 11
PBX-M220	< 11
PBX-M221	< 11

3.9. Pomiary ciśnień detonacji kompozycji PBX-M218, PBX-M220 i PBX-M221

Ładunki niezbędne do pomiaru ciśnień detonacji przygotowano metodą zalewania formy. Ich średnica zewnętrzna była równa średnicy ładunku odniesienia wykonanego z prasowanego TNT i wynosiła 31 mm. Pomiar realizowano na płycie o grubości 60 mm, wykonanej ze stali S235JR+AR. Wgłębienia powstałe w płycie zmierzono za pomocą mikrometru. Ciśnienia detonacji badanych ładunków wyznaczano zgrubnie metodą pośrednią,

tzn. na podstawie głębokości krateru powstałego w płycie w wyniku detonacji, przy czym głębokość tę powiązano z wartością ciśnienia detonacji za pomocą zależności:

$$p_{cj} = x \cdot h$$

gdzie: p_{cj} – ciśnienie detonacji wyrażone w kbar,

h – głębokość krateru powstałego w stalowej płycie po detonacji ładunku wybuchowego, wyrażona w mm

W celu wyznaczenia współczynnika x niezbędnego do dalszych obliczeń, na płycie stalowej zdetonowano ładunek TNT o znanej gęstości, a więc charakteryzujący się ściśle określonym ciśnieniem detonacji ($\rho = 1,64 \text{ g/cm}^3$; $p_{cj} = 210 \text{ kbar}$ [4]). Następnie po podstawieniu do powyższej zależności wartości uzyskanych głębokości (h) na płycie otrzymano szukane wartości ciśnień detonacji (Tabela XI).

Tabela XI. Ciśnienia detonacji kompozycji PBX-M218, PBX-M220 i PBX-M221

Oznaczenie kompozycji	Ciśnienie detonacji [kbar]
PBX-M218	209
PBX-M220	214
PBX-M221	217

4. Podsumowanie i wnioski

Z łatwo dostępnych materiałów otrzymano kompozycje wybuchowe zawierające maksymalnie 65% krystalicznego KMW wybranego spośród PETN, HMX i RDX. Za pomocą metody DSC potwierdzono, że użyte krystaliczne KMW charakteryzują się dostateczną czystością, aby na ich bazie wykonać kompozycje wybuchowe. Przykładowo, maksimum pików DSC, który odpowiada topnieniu PETN oraz pole powierzchni tego pików odpowiadające jego ciepłu topnienia wyniosły odpowiednio $T_{\max} = 141,6^\circ\text{C}$ i $Q = -157,5 \text{ J/g}$. Wartości te odpowiadają wartościom podawanym w literaturze ($T_{\max} = 141,3^\circ\text{C}$; $141,6^\circ\text{C}$ [7] $Q = -154,9 \text{ J/g}$ [9, 10]; $158,3 \text{ J/g}$ [10]). Zaobserwowano, że kryształy KMW mają wielkość z zakresu od kilku μm w przypadku RDX do około 0,5 mm w przypadku HMX. Kształt kryształów

RDX i HMX był zbliżony do sferycznego natomiast kryształy PETN miały kształt słupkowy. Kolejno na bazie wymienionych krystalicznych KMW przygotowano 4 kompozycje wybuchowe zawierające co najmniej 35% żywicy poliestrowej. Tak wysoka zawartość żywicy wynikała z konieczności zapewnienia odpowiedniej leżności kompozycji przed jej usieciowaniem. Za pomocą analiz termicznych TGA (TG/DTG) i DSC zbadano wpływ obecności substancji wielkocząsteczkowej na temperaturę rozkładu termicznego przygotowanych kompozycji. Otrzymane wyniki wskazują na to, że wpływ ten praktycznie nie występuje. Dalsze badania wykazały mniejszą wrażliwość wytypowanych kompozycji PBX-M218, PBX-M220, PBX-M221 na uderzenie i tarcie w porównaniu z wrażliwością KMW, na bazie których zostały wykonane. Niniejsze kompozycje PBX wykazują też mniejszą wrażliwość na działanie strumienia kumulacyjnego w porównaniu z ładunkiem TNT wykonanym metodą zalewania, co było podstawowym założeniem autorów niniejszego artykułu. Wyniki pomiarów prędkości i ciśnienia detonacji kompozycji/ładunków wskazują jednoznacznie, iż kompozycja typu PBX-M221, zawierająca HMX jako jedyny składnik energetyczny, przewyższa TNT pod względem tych parametrów. Mieszanki PBX-M218 i PBX-M220 charakteryzują się mniejszą prędkością detonacji niż ładunek odniesienia TNT. Łatwo też zauważyć, że zmierzone prędkości detonacji otrzymanych kompozycji zależą

w istotny sposób od średnic ładunków, co wskazuje na konieczność wyznaczenia ich średnic granicznych w dalszych etapach badań. Kolejną, istotną i pozytywną cechą otrzymanych kompozycji jest zdolność do detonacji w ładunkach o niewielkich średnicach, co rozszerza krąg ich potencjalnych zastosowań.

Otrzymane kompozycje wybuchowe charakteryzują się parametrami detonacyjnymi zbliżonymi do TNT. Analogicznie też jak TNT, można nimi elaborować metodą zalewania korpusy ładunków wybuchowych. Wykorzystując otrzymane kompozycje można otrzymać układy badawcze charakteryzujące się niewielką średnicą a przy tym zdolne do detonacji. Otrzymywanie ww. kompozycji nie wymaga dużych nakładów finansowych, co więcej przebiega w tak prosty sposób, że może być wykonane w warunkach polowych.

Literatura

1. Urbański T., *Chemia i Technologia Materiałów Wybuchowych*, Tom I, MON, Warszawa, 1954
2. Jadhav H.S., Talavar M.B., Dhavale D.D., Asthana S.N., Krishnamurthy V.N., Alternate method for synthesis of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ): Next generation melt castable high energy material, *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 13 no 1, pp. 41-46, New Delphi, 2006
3. Characterisation of 2,4-Dinitroanisole: An Ingredient for use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations, P. J. Davies, A. Provatas, Australian Government Department of Defence, DSTO-TR-1904
4. Cooper P.W., *Explosive engineering*, VILEY-VCH, USA, 1996
5. Agrawal J.P., *High Energy Materials*, Propellants, Explosives and Pyrotechnics, VILEY-VCH, Cornwall, 2010
6. Formulation and Performance Studies of Polymer Bonded Explosives (PBX) Containing Energetic Binder Systems. Part I, A. Provatas, Australian Government Department of Defence, DSTO-TR-1397
7. PN-C-86010, *Materiały wybuchowe. Oznaczanie wrażliwości na uderzenie metodą Kasta*, Ed.1, 1993 Warszawa – Polski Komitet Normalizacyjny (PKN)
8. PN-C-86019, *Materiały wybuchowe. Oznaczanie wrażliwości na tarcie*, Ed.1, 1994 Warszawa – Polski Komitet Normalizacyjny (PKN)
9. Chambers D. M., Perspectives on pentaerythritol tetranitrate (PETN) decomposition, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-JC-148956, 2002
10. Wilcox J. D., Differential scanning calorimetry methods in the determination of thermal properties of explosives, Air Force Institute of Technology, AD818369, AFIT ltr USA

Praca naukowa finansowana ze środków własnych WITU w ramach zadania nr 12930

