



ANALIZA TERMICZNA WYBRANYCH INICJUJĄCYCH MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

THERMAL ANALYSIS OF SELECTED PRIMARY EXPLOSIVES

Wawrzyniec PNIEWSKI, *wawrzyniec.walery@gmail.com*, ORCID: 0000-0001-6086-786X
Ministerstwo Obrony Narodowej, *Ministry of National Defence*
Izabela MAZUR, *mazurim@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0001-7362-8243
Jacek BORKOWSKI, *borkowskij@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0001-8412-6003
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland

DOI 10.5604/01.3001.0054.1479

Streszczenie: W artykule przedstawiono podstawowe informacje o wybranych inicjujących materiałach wybuchowych, powszechnie stosowanych w środkach bojowych. Szczególną uwagę skupiono na właściwościach termicznych takich związków jak piorunian rtęci, tetrazen, azydek ołowiu, trójnitrorezorcynian ołowiu (TNRPb). Znajomość właściwości termicznych ww. inicjujących materiałów wybuchowych, pozwala na ich bezpieczne zastosowanie. Właściwości termiczne zostały zbadane z zastosowaniem technik DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa) i TGA (analiza termogravimetryczna). Otrzymane wyniki potwierdzają, iż analiza termiczna (DSC i TGA) jest szybką i bezpieczną metodą pozwalającą badać właściwości termiczne inicjujących materiałów wybuchowych, jak i pozostałych materiałów wysokoenergetycznych.

Słowa kluczowe: inicjujące materiały wybuchowe, analiza termiczna, tetrazen, piorunian rtęci, azydek ołowiu, trójnitrorezorcynian ołowiu

1. Wstęp

Materiały wybuchowe można podzielić na cztery grupy i są to: inicjujące, kruszące, miotające oraz pirotechniczne związki i mieszaniny. Niniejszy artykuł poświęcony jest wybranym inicjującym materiałom wybuchowym ze względu na ich charakterystykę, właściwości

Abstract: The article presents basic information about selected primary explosives commonly used in warfare agents. Special attention was focused on the thermal properties of such compounds as mercury fulminate, tetrazene, lead azide, lead trinitroresorcinate. Knowledge of the thermal properties of the above-mentioned primary explosives, allows their safe use. Thermal properties have been studied by using DSC (differential scanning calorimetry) and TGA (thermogravimetric analysis) techniques. The results obtained confirm that thermal analysis (DSC and TGA) is a fast and safe method to study the thermal properties of primary explosives as well as other high-energy materials.

Keywords: primary explosives, thermal analysis, lead azide, tetrazene, mercury fulminate, lead trinitroresorcinate

1. Introduction

Explosive materials may be divided on four following groups: primers, high explosive, propelling, and pyrotechnical compounds and mixtures. The paper is focused on selected primary explosives with the regard of their characteristics, proper-

oraz ograniczenia związane z ich stosowaniem czy też badaniami.

W odróżnieniu od pozostałych materiałów wybuchowych, do zainicjowania wymagany jest niewielki impuls początkowy (nakłucie, uderzenie, tarcie, płomień), a wzrost ciśnienia wybuchu jest natychmiastowy. Ze względu na mniejszą prędkość detonacji materiały te generują mniejszy efekt od materiałów wybuchowych kruszących, co przy dużej wrażliwości na bodźce mechaniczne, nie pozwala na używanie ich jako samodzielnych materiałów wybuchowych. Stanowią one jednak nieodzowny składnik każdego kompletnego ładunku wybuchowego [12]. W nabojach spłonkach zapalających nie stosuje się czystego materiału inicjującego. Charakteryzują się dużą łatwością i powtarzalnością pobudzenia za pomocą prostych bodźców mechanicznych takich jak: tarcie, uderzenie, nakłucie, lub cieplnych - iskra elektryczna, płomień, ogrzanie. Cechą charakterystyczną jest bardzo szybkie przejście do detonacji, dzięki czemu już bardzo mała ilość materiału może wytworzyć falę detonacyjną (dla azydki ołowiu wynosi 0,12 g). Najczęściej używa się tzw. mas zapłonowych, które zazwyczaj stanowią mieszaninę piorunianu rtęci, chloranu potasu i siarczku antymonu [1]. W tabeli 1 przedstawiono składy niektórych mas zapłonowych stosowanych do elaboracji spłonek zapłonowych.

ties, and limitations connected with their application or testing.

They need a small initial stimulus, just in difference to other explosive materials, to initiation (prick, impact, friction, flame), and the pressure of explosion builds up instantly. Because of a lower velocity of detonation they can generate a smaller effect than high explosive materials what prevents their use as independent explosive materials, especially at high sensitivity to mechanical stimuli. But they constitute an indispensable component of each explosive charge [12]. The primary material applied in cartridge igniting primers is not in a pure form. Primers are characterised by easy and repeatable excitation by simple stimuli of mechanical type like: friction, impact, pricking, or thermal type – electric spark, flame, heating. They are characterised by a very rapid transition to detonation, and just a small quantity of the material can produce a detonating wave (for lead azide it is 0.12 g). The so called igniting mixtures are usually used and they typically create a mixture of mercury fulminate, potassium chlorate and antimony sulphide [1]. Table 1 shows compositions of some igniting mixtures used for elaboration of igniting primers.

Tabela 1. Składy mas zapłonowych

Table 1. Composition of igniting mixtures

Rodzaj spłonki <i>Type of primer</i>	Składnik [%] / <i>Ingredient</i>		
	Piorunian rtęci <i>Mercury fulminate</i>	Chloran potasu <i>Potassium chlorate</i>	Siarczek antymonu <i>Antimony sulphide</i>
Karabinowa / <i>Carbine</i>	16,7	55,5	27,8
Pistoletowa / <i>Pistol</i>	25,0	37,5	37,5
Do naboji moździerzowych <i>For mortar cartridges</i>	35,0	40,0	25,0
Niemiecka pistoletowa <i>German to pistols</i>	22,5	40,0	37,5
Do zapalnika RGM <i>For RGM fuse</i>	50,0	25,0	25,0

Splonki pobudzające napełnia się nie mieszaniną, ale oddzielnymi warstwami poszczególnych materiałów inicjujących. Ich ilość i rodzaj zależy od rodzaju splonki pobudzającej. W tabeli 2 przedstawiono ilość i rodzaj składników używanych do elaboracji wybranych splonek pobudzających [10].

Igniting primers are not filled with the mixture but with separate layers of particular primary materials. Their content and type depend on the type of initiating primer. Table 2 presents amounts and type of ingredients used for elaboration of selected initiating primers [10].

Tabela 2. Skład ładunków niektórych splonek pobudzających
 Table 2. Composition of charges for some initiating primers

Typ Splonki Type of primer	Składnik [%] / Ingredient					Ogólna masa ładunku[g] Total mass of charge
	Piorunian rtęci Mercury fulminate	Masa zapłonowa Igniting mixture	TNRPb	Azydek ołowiu Lead azide	Tetryl	
TAT 1	-	-	15,3	56,5	28,2	0,39
TAT 02	-	-	8,7	59,9	31,4	0,35
M 1	-	25,0	-	50,0	25,0	0,40
TAT	-	-	11,1	14,9	74	1,35
Nr 8A	-	-	11,1	14,9	74,0	1,35
Nr 8M ¹	33,0	-	-	-	67,0	1,50

2. Krótka charakterystyka inicjujących materiałów wybuchowych

2.1. Piorunian rtęci

Piorunian rtęci należy do najstarszych znanych inicjujących materiałów wybuchowych $Hg(CNO)_2$ (rysunek 1). Piorunian rtęci jest najwrażliwszym materiałem inicjującym ze wszystkich stosowanych na dużą skalę w wyrobach o przeznaczeniu wojskowym. Barwa kryształów zależy od metody otrzymywania nie zaś od czystości związku otrzymanego. Kryształy szarego piorunianu rtęci mają bardziej regularne kształty niż białego. Ciepło tworzenia piorunianu rtęci wynosi 958 kJ/kg, entalpia tworzenia zaś to 941 kJ/kg. Piorunian rtęci w

2. Short Characteristics of Primary Explosives

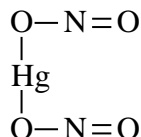
2.1. Mercury Fulminate

Mercury fulminate is one of the oldest known primary explosives $Hg(CNO)_2$ (Fig. 1). Mercury fulminate is the most sensitive primary material among all used in large scale for military articles. Color of crystals depends on the method of production, but not on the purity of received compound. Crystals of gray mercury fulminate have more regular shapes than the white one. The heat of creation for the mercury fulminate is 958 kJ/kg, and enthalpy of creation is 941 kJ/kg. Mercury fulminate loses its

¹ Obudowa splonki wykonana z miedzi (produkcji rosyjskiej). Produkowane również były splonki nr 8S (obudowa stalowa) oraz nr 8B (obudowa papierowa).

¹ Case of primer is made of copper (Russian production). There were also produced primers nr 8S (steel case) and nr 8B (paper case).

miarę wzrostu wilgotności traci swoje właściwości wybuchowe i tak przy 10% wilgoci pali się nie detonując zaś przy 30% nie udaje się go nawet zapalić.



Rys. 1. Struktura piorunianu rtęci
Fig. 1. Structure of mercury fulminate

Trwałość termiczna piorunianu rtęci w niskich temperaturach jest dostatecznie duża, wystarczająca, aby był stosowany w spłonkach zapalających i detonujących. Na podstawie dostępnych w literaturze badań przeprowadzonych w 1921 roku stwierdzono, iż próbka piorunianu rtęci przechowywana w temperaturze 50 – 60 °C w suchej atmosferze traci 3,6% swojej masy, zaś w atmosferze wilgotnej aż 7,6%. Po przekryształowaniu i poddaniu ponownie tego typu próbie okazuje się, że ubytki sięgają tylko 0,2 – 0,5% [5]. Temperatura powodująca wyraźny rozkład wg Wallbauma to już 75 °C o ile po 10 dniach ubytek masy jest niewielki, bo 0,12% to już po 46 dniach ciężar próbki obniża się o 8%. Jeżeli zaś będzie ogrzewany przez dłuższy czas w temperaturze 90 – 95 °C (lub wyższej), nastąpi jego rozkład [11]. Przy ogrzewaniu próbek o masie 0,5 g w podanych wyżej temperaturach przez:

- 34 do 50 godzin – piorunian rtęci ulega częściowemu rozkładowi i powstaje substancja o zmniejszonej wybuchowości,
- 75 do 100 godzin – piorunian rtęci ulega rozkładowi do brunatnożółtego trudnopalnego proszku [5].

Już w 1922 roku przeprowadzone zostały badania dotyczące rozkładu piorunianu rtęci pod zmniejszonym ciśnieniem (5 mm Hg) w przedziale temperatur 60 – 100 °C. Zaobserwowano wówczas, że:

- brunatny piorunian w temperaturze 80 °C zaczynał się rozkładać z wydzieleniem gazu po upływie 80 godzin,

explosive properties with the increase of humidity, and at its level of 10% it burns without detonation, and at 30% it cannot even catch fire.

Thermal stability of mercury fulminate is sufficiently high at low temperatures to use it for ignition and detonation of primers. On the basis of investigations conducted in 1921 and available in literature it was stated that a sample of the mercury fulminate stored at temperatures 50 – 60 °C loses 3.6% of its mass at dry atmosphere, and 7.6% at wet atmosphere. After recrystallisation and repeating the same test the losses are only 0.2 – 0.5% [5]. Temperature of visible decomposition according Wallbaum is just 75 °C and even if within 10 days the loss of mass is insignificant and equal to 0.12%, it equals to 8% after 46 days. But its heating at temperatures 90 – 95 °C (or higher) for a longer time brings about its decomposition [11]. The heating of samples with the mass of 0.5 g at temperatures given above within:

- 34 to 50 hours – mercury fulminate is partially degraded to a substance of reduced explosiveness,
- 75 to 100 hours – mercury fulminate is degraded to a brown-yellow difficult-flammable powder [5].

It was just in 1922 when the first tests were carried out on decomposition of mercury fulminate under reduced pressure (5 mm Hg) in the range of temperatures 60 – 100 °C. It was noted then that:

- Brown fulminate started to decompose after 80 hours at temperature 80 °C with emission of gas,

– biały piorunian w temperaturze 80 °C zaczął się rozkładać z wydzielaniem gazu po upływie 140 – 190 godzin.

W badaniach tych określany był również czas potrzebny do rozłożenia się 11% substancji w różnych temperaturach (tabela 3) [5].

– White fulminate started to decompose after 140-190 hours at temperature 80 °C with emission of gas.

The time needed for decomposition of 11% of substance at different temperatures was also identified in the tests (table 3) [5].

Tabela 3. Czas potrzebny do rozkładu 11% różnych odmian piorunianu rtęci

Table 3. Time needed for decomposition of 11% of various variants of mercury fulminate

Piorunian / <i>Fulminate</i>	Temperatura [°C]	Czas [h] / <i>Time</i>
Brunatny / <i>Brown</i>	60,0	1227
	89,6	39
Biały / <i>White</i>	60,0	2010
	89,6	67

Tak znaczne różnice są spowodowane różną wielkością kryształów piorunianu rtęci, poddanych badaniu. Różne dodatki zarówno organiczne jak i nieorganiczne w różny sposób wpływają na właściwości np. 3% dodatek centralitu powoduje po 3 godzinach ogrzewania w temperaturze 80 °C wybuch piorunianu. Ciepło wybuchu tego inicjującego materiału wybuchowego wynosi 1486 kJ/kg. Temperatry pobudzenia przedstawiono w tabeli 4.

Such significant differences are caused by a different size of mercury fulminate investigated crystals. Different additives, both organic and inorganic, affect in different ways the properties, e.g. 3% addition of centralite brings on the explosion of fulminate after 3 hours of heating at temperature 80 °C. The heat of explosion for this primary explosive is 1486 kJ/kg. Temperatures of excitation are shown in table 4.

Nr pozycji literaturowej <i>Literature position</i>	Temperatura pobudzenia [°C] <i>Temperature of excitation</i>
[2]	165
[3]	170
[4]	187-190*
[5]	160-165**
[6]	165

Tabela 4. Temperatury pobudzenia do detonacji uzyskane na podstawie przeglądu literatury

Table 4. Temperatures of excitation to detonation received from literature studies

* temperatura uzyskana dla szybkiego ogrzewania.
 ** temperatura uzyskana dla ogrzewania z prędkością 5°/min.

* *temperature received at rapid heating.*

** *temperature received at the heating rate 5°/min.*

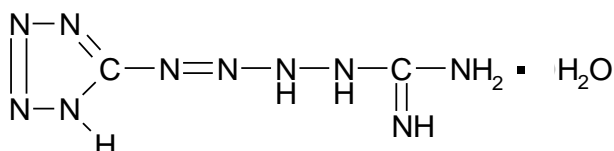
Próbka piorunianu rtęci umieszczona na metalowej płycie ogrzanej do 215 °C wybuchła po upływie 5 sekund. Jeżeli natomiast temperatura płyty wynosi 139 °C ta sama próbka ulegnie wybuchowi po upływie 39 min, dla takiej wielkości próbki przy temperaturze niższej niż 139 °C wybuch nie nastąpi. Natychmiastowy

A sample of mercury fulminate placed onto a metallic plate heated to 215 °C explodes after 5 seconds. When the temperature of plate is 139 °C then the same sample explodes after 39 min, and for such capacity of the sample there is no explosion for temperatures below 139 °C. For the plate tem-

wybuch notowany jest dla płyty o temperaturze 277 °C. Ważną rzeczą w przypadku piorunianu rtęci jest jego czystość, gdyż po przekrystalizowaniu natychmiastowy wybuch nastąpi na płycie o temperaturze 287 °C. Nie bez znaczenia jest również wielkość próbki podanej badaniom [13]. Dla przykładu można podać, iż 10 g piorunianu rtęci ogrzewanych na metalowej płycie w temperaturze 115 °C wybucha po 7 godzinach. Natomiast małe próbki wytrzymują ogrzewanie w temperaturze 132 °C z całkowitym rozkładem jednak bez wybuchu [4].

2.2. Tetrazen

Tetrazen $C_2H_8ON_{10}$ (wzór sumaryczny rys. 2) znany jest pod różnymi nazwami: guanylonitroaminoguanilotetrazen, monohydrat tetrazenu, 1 - tetrazolilo - 4 - guanilotetrazen. Tetrazen jest praktycznie niehygroscopijny, natomiast podgrzewany w wodzie rozkłada się. W zależności od ilości materiału jak również warunków zewnętrznych przemiana wybuchowa może mieć charakter palenia lub detonacji. Tetrazen jest trwały do temperatury 75 °C. Wyraźny jego rozkład następuje powyżej 100°C. Temperatura pobudzenia tetrazenu wynosi 160 °C (po 5 s) lub 140 °C przy szybkości ogrzewania 20 °C/min. Ciepło tworzenia to 1130 kJ/kg, entalpia tworzenia tetrazenu 1005 kJ/kg, zaś ciepło wybuchu wynosi 2340 kJ/kg [2], [4], [5].



Rys. 2. Struktura tetrazenu

Fig. 2. Structure of tetrazene

2.3. Azydek ołowiu

Azydek ołowiu $Pb(N_3)_2$ (rysunek 3) jest solą ołowiową kwasu azotowodorowego (HN_3) o bezbarwnych lub białych kryształach, których ciężar właściwy wynosi 4,7 - 4,8 g/cm³. W od-

temperature 277 °C the explosion takes place immediately. The purity is important question for the mercury fulminate as after the recrystallisation the instantaneous explosion on the plate happens at 287 °C. The size of tested sample is also important [13]. For instance, 10g of mercury fulminate heated on a metallic plate at temperature 115 °C explodes after 7 hours. And the small samples withstand the heating at temperature 132 °C with complete decomposition but without explosion [4].

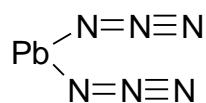
2.2. Tetrazene

Tetrazene $C_2H_8ON_{10}$ (structural diagram Fig. 2) is known under different names: guanylonitroaminoguanilotetrazene, tetrazene monohydrate, 1 - tetrazolo - 4 - guanilotetrazene. Tetrazene is in practice non-hygroscopic but it decomposes after heating in water. Depending on the amount of material and external conditions the explosive transition can take a form of burning or detonation. Tetrazene is stable to temperature 75 °C. Its distinctive degradation occurs above 100°C. Temperature of tetrazene excitation is 160 °C (after 5 s) or 140 °C at the rate of heating 20 °C/min. The heat of creation is 1130 kJ/kg, enthalpy of tetrazene creation is 1005 kJ/kg, whereas the heat of explosion is 2340 kJ/kg [2], [4], [5].

2.3. Lead Azide

Lead azide $Pb(N_3)_2$ (Fig. 3) is a lead salt of nitro-hydrogen acid (HN_3) with colourless or white crystals of the specific weight 4.7 - 4.8 g/cm³. Opposite to mercury fulmi-

różnieniu od piorunianu rtęci nie traci własności wybuchowych w stanie wilgotnym.



Trwałość termiczna azydku ołowiu jest duża w porównaniu do innych inicjujących a nawet kruszących materiałów wybuchowych. W temperaturze 75 °C w ciągu czterech pierwszych dni traci 0,8% swojej masy, po tym okresie dalsze wygrzewanie powoduje ubytek na poziomie 0,03 – 0,05% tygodniowo[5]. Ogrzewanie przez dłuższy czas w temperaturze do 100 °C nie powoduje większych zmian [2]. Przy 115 °C w ciemności nie ulega zmianom przez 24 godziny. W ciągu doby przy temperaturze na poziomie 170 °C zaobserwować można wyraźną stratę ciężaru. Dopiero powyżej 200 °C następuje szybszy rozkład a substancja traci swoje wybuchowe właściwości. Azydek ołowiu jest odporny na wysokie temperatury, wybucha podgrzany do 320 – 360 °C [6]. Jednak prowadzone badania na kryształach wielkości od 4 do 30 μm wykazały, że próbki wybuchły w temperaturach pomiędzy 385 °C a 420 °C. Kryształy o wielkości 3 μm azydku ołowiu nie wybuchają nawet w 450 °C [2]. Natychmiastowy wybuch azydku ołowiu na metalowej płycie następuje w temperaturze 380 °C lub wyżej [5]. Jeżeli chodzi o inne właściwości termiczne to ciepło tworzenia wynosi 1450 kJ/kg, zaś entalpia tworzenia 1420 kJ/kg. Ciepło wybuchu tego inicjującego materiału wybuchowego to 1540 kJ/kg [6]. Cechą charakterystyczną azydku ołowiu jest szybkie przechodzenie z palenia w detonację, i to już w masach poniżej 0,1 g. Materiał ten jest najbardziej odporny, ze wszystkich wymienionych inicjujących materiałów wybuchowych na działanie płomienia, co powiązane jest z wysokimi temperaturami, w których następuje wybuch.

nate it does not lose explosive properties in wet conditions.

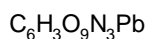
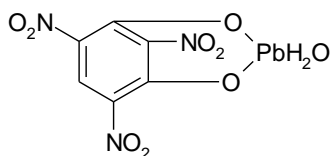
Rys. 3. Struktura azydku ołowiu

Fig. 3. Structure of lead azide

Chemical stability of lead azide is high comparing to other primary or even high explosive materials. At temperature 75 °C it loses 0.8% of its mass within the first four days, and then the further heating brings on the loss on the level of 0.03 – 0.05% per week[5]. The heating at temperature up to 100 °C within a longer time does not bring on greater changes [2]. At 115 °C and in the darkness it does not change within 24 hours. Within 24 hours a significant loss of weight at temperature 170 °C can be observed. Only above 200 °C there is an accelerated degradation and the substance loses its explosive properties. Lead azide is resistant to high temperatures, and explodes when heated up to 320 – 360 °C [6]. But the tests carried out with the samples of crystals of 4 to 30 μm size proved that they exploded at temperatures between 385 °C and 420 °C. Crystals of lead azide with the size of 3 μm do not explode even at 450 °C [2]. Instantaneous explosion of lead azide takes place on the metallic plate at temperature 380 °C or higher [5]. Regarding other thermal characteristics, the heat of creation is 1450 kJ/kg, and enthalpy of creation 1420 kJ/kg. Heat of explosion for this primary explosive is 1540 kJ/kg [6]. The specific feature of lead azide is a rapid transition from combustion to detonation and it even takes place for a mass below 0.1 g. This material has the greatest resistance among all listed primary explosives against action of flames, what is connected with high temperatures at which it explodes.

2.4. Trójnitrerezorcynianu ołowiu

Trójnitrerezorcynian ołowiu o wzorze sumarycznym $C_6H_3O_9N_3Pb$ (rys. 4) znany jest pod różnymi nazwami takimi jak styfynian ołowiu, hydrat soli ołowiu (II) 1,3-dihydroksy-2,4,5 – trinitrobenzenu. Aby usunąć wodę krystalizacyjną wygrzewa się go w suszarce próżniowej w temperaturze $120\text{ }^\circ\text{C}$.



Dla trójnitrerezorcynianu ołowiu większy rozkład obserwuje się w temperaturze około $200\text{ }^\circ\text{C}$. Natomiast temperatury pobudzenia do detonacji w zależności od źródła są różne, a kilka z nich przedstawia tabela 5.

Nr pozycji Literaturowej <i>Literature position</i>	Temperatura pobudzenia [$^\circ\text{C}$] <i>Temperature of excitation</i>
[2]	275-285
[3]	275
[4]	270
[5]	267-268
[6]	275-280

Styfynian ołowiu nie jest odporny na promienie słoneczne (światło), pod wpływem których ciemnieje i następuje rozkład [3]. Charakterystyczną cechą jest również duża łatwość zapalenia zarówno od płomienia i iskry elektrycznej. Ważna jest też wrażliwość na wyładowania statyczne. Ciepło tworzenia tego inicjującego materiału wynosi 1785 kJ/kg , entalpia tworzenia zaś 1826 kJ/kg . Ciepło wybuchu trójnitrerezorcynianu ołowiu to 1549 kJ/kg [6].

2.4. Lead Trinitroresorcinate

Lead trinitroresorcinate with structural diagram $C_6H_3O_9N_3Pb$ (Fig. 4) is known under different names such as lead styphnate, hydrate of lead(II) acid of 1,3-dihydroxy-2,4,5 – trinitrobenzene. It is heated in vacuum drier at temperature $120\text{ }^\circ\text{C}$ to remove the crystalizing water.

Rys. 4. Struktura trójnitrerezorcynianu ołowiu

Fig. 4. Structure of lead trinitroresorcinate

Lead trinitroresorcinate shows a stronger degradation at temperature ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatures of excitation to detonation are different and depend on its source and some are shown in table 5.

Tabela 5. Temperatury pobudzenia do detonacji uzyskane na podstawie przeglądu literatury

Table 5. Temperatures of excitation to detonation received from literature data

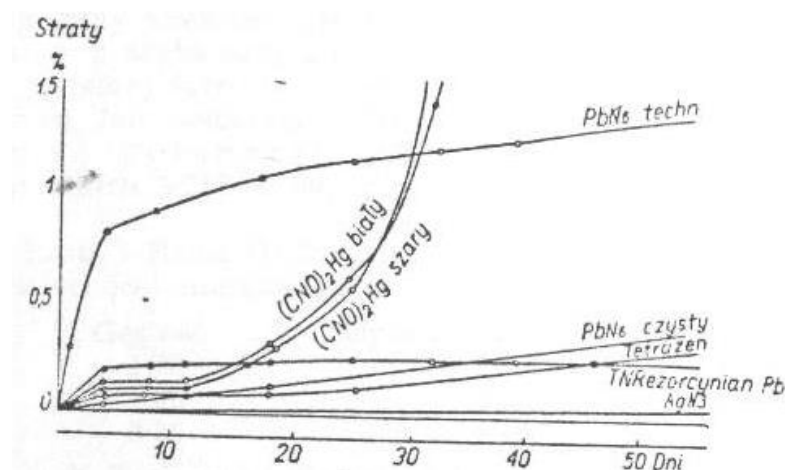
Lead styphnate is not resistant to sunrays (light) and after exposition it darkens and degrades [3]. High easiness of catching the fire both with the flame and electric spark is also its specific feature. Sensitivity to static electric discharges is also important. Heat of creation is 1785 kJ/kg , enthalpy of creation 1826 kJ/kg . Heat of explosion for lead trinitroresorcinate is 1549 kJ/kg [6].

2.5. Porównanie niektórych właściwości inicjujących materiałów wybuchowych

Jako jeden z ważniejszych parametrów przy opisywaniu właściwości inicjujących materiałów wybuchowych i ich porównaniu można uznać odporność na działanie otwartym ogniem. W tabeli 6 zestawiono wyniki oznaczania wrażliwości na płomień, uzyskane na wahadle płomieniowym. Stosowano próbki umieszczone w spłonce, przykryte kapturkiem z otworem o różnej średnicy. Badane próbki były prasowane przy jednym ciśnieniu [9].

2.5. Comparison of Some Properties of Primary Explosives

Resistance against exposition to open fire can be taken as one of important parameters for description and comparison of properties of primary explosives. Table 6 specifies results of evaluations for sensitivity against fire received in the flame pendulum. The samples were placed in a primer and covered by a cap having a hole of different diameter. Tested samples were pressed at identical pressure [9].



Straty – Losses
 Dni – Days
 Techn. – Technical
 Czysty – Pure
 Biały – White
 Szary – Grey

Rys. 5. Porównanie szybkości rozkładu w 75 °C różnych inicjujących materiałów wybuchowych
 Fig. 5. Comparison of decomposition rates at 75 °C for different primary explosives

Źródło: Urbański T. *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Tom 3, wyd. MON, 1955
 Source: Urbański T. *Chemistry and Technology of Explosive Materials*, Volume 3, Ed. MON, 1955

Warto zauważyć, że piorunian rtęci zachowuje się w odmienny sposób od pozostałych badanych związków. Po około dwóch tygodniach następuje nagły wzrost szybkości rozkładu, który dość szybko narasta. Reszta inicjujących materiałów wybuchowych czystych zachowuje się w podobny sposób tzn. następuje bardzo powolny wzrost szybkości rozkładu w czasie.

It is worth to note that mercury fulminate behaves in a different way than remaining compounds. After ca. two weeks there is a surge of decomposition rate which relatively rapidly increases. The rest of pure primary explosives behaves in similar way, i.e. the rate of decomposition increases very slowly versus time.

3. Analiza termiczna wybranych materiałów wybuchowych inicjujących

W artykule zaprezentowano właściwości

3. Thermal Analysis of Selected Primary Explosives

The paper presents thermal characteris-

termiczne materiałów wybuchowych inicjujących wyznaczone za pomocą dwóch technik analizy termicznej:

- różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC),
- analizy termogravimetrycznej (TGA).

Badania wszystkich próbek wykonano na mikrokalorymetrze skaningowym SHIMADZU DSC-50H i termogravimetrze SHIMADZU DTG-50. Wszystkie próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min w atmosferze powietrza. Próbki ogrzewane w mikrokalorymetrze umieszczono w naczynkach aluminiowych z pokrywką, były one zamknięte hermetycznie. Próbki do oznaczeń ubytku masy umieszczono w naczynkach aluminiowych bez pokrywki. Masy próbek użytych podczas badań wyszczególniono są w tabeli 7.

tics of primary explosives identified by two methods of thermal analysis:

- differential scanning microcalorimetry (DSC),
- thermogravimetric analysis (TGA).

All samples were tested on scanning microcalorimeter SHIMADZU DSC-50H and thermogravimeter SHIMADZU DTG-50. The samples were heated in the air with the rate 10 °C/min. Samples heated in microcalorimeter were placed into tightly closed aluminium vessels with caps. Samples designated for identification of the loss of mass were placed in aluminium vessels without caps. Masses of samples used for testing are specified in table 7.

Tabela 7. Masy próbek użyte do badań [mg]

Table 7. Masses of samples used for testing [mg]

	TGA	DSC
piorunian rtęci / <i>Mercury fulminate</i>	0,66	0,60
tetrazen / <i>Tetrazene</i>	0,54	0,65
azydek ołowiu / <i>Lead azide</i>	0,55	0,65
trójnitrorezorcynian ołowiu / <i>Lead trinitroresorcinate</i>	0,65	0,60

Poniżej przedstawiono wyniki analizy termicznej uzyskane dla czterech najpowszechniej stosowanych inicjujących materiałów wybuchowych: piorunianu rtęci, tetrazenu, azydku ołowiu i trójnitrorezorcynianu ołowiu. Dla każdego z nich sporządzono wykresy zależności badanego parametru od temperatury. Odpowiednie wartości parametrów charakteryzujących te substancje zestawiono w odpowiednich tabelach.

3.1. Piorunian rtęci

Bardzo ważnym w technice wojskowej materiałem wybuchowym jest piorunian rtęci

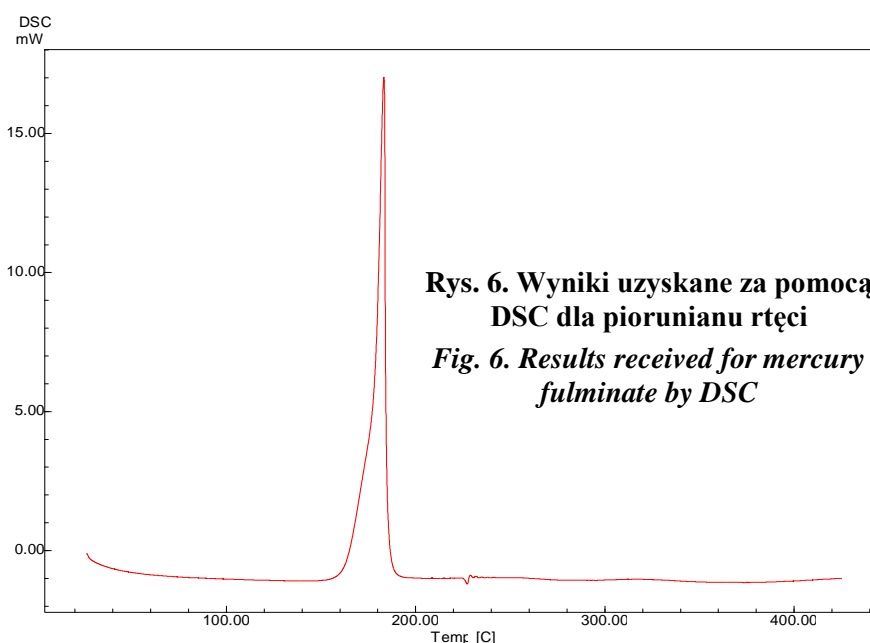
Below are presented the results of thermal analysis received for the most commonly used primary explosives: mercury fulminate, tetrazene, lead azide, and lead trinitroresorcinate. For each of them a diagram of dependence of tested parameter on temperature was prepared. Corresponding values of parameters characterising these substances are specified in relevant tables.

3.1. Mercury Fulminate

Mercury fulminate is very important material in military technique and for that

dlatego też został wytypowany do badań. Wyniki uzyskane podczas analizy termicznej przedstawiono poniżej. Zaobserwować można bardzo ostry pik rozkładu przy metodzie DSC, natomiast w przypadku TGA wykres nie jest jednoznaczny, a ubytek masy pomimo kilku prób jest trudny do interpretacji.

reason it was selected for testing. Results received at thermal analysis are presented below. A very sharp peak can be observed in DSC method whereas the TGA diagram is not clear enough, and the loss of mass is difficult for interpretation despite a few trials.



Rys. 6. Wyniki uzyskane za pomocą DSC dla piorunianu rtęci
Fig. 6. Results received for mercury fulminate by DSC

Na podstawie wykresu, uzyskanego za pomocą różnicowej mikrokalorimetrii skaningowej rozkładu piorunianu rtęci wyznaczono charakterystyczne punkty. Przedstawiono je w tabeli 8. Jak widać rozkład piorunianu rtęci następuje dopiero po ogrzaniu go powyżej 170 °C. Pik rozkładu nie jest poprzedzony pikami świadczącymi o innych przemianach fizyko-chemicznych tego materiału.

On the basis of decomposition diagram, received by differential scanning microcalorimetry, the characteristic points were identified. They are presented in table 8. It can be seen that decomposition onset of mercury fulminate occurs only after heating above 170 °C. The peak of decomposition is not preceded by any peaks witnessing about other physicochemical transitions of the material.

Tabela 8. Wartości temperatur oraz ciepło przemiany fizykochemicznej piorunianu rtęci uzyskane za pomocą DSC

Table 8. Values of temperatures and the heat of physicochemical transition for mercury fulminate received by DSC

temperatura piku [°C] <i>Peak temperature</i>	183,2
temperatura początku przemiany [°C] <i>Transition onset temperature</i>	178,6
temperatura końca przemiany [°C] <i>Transition termination temperature</i>	186,6
ciepło przemiany [J/g] <i>Heat of transition</i>	1390

Przeprowadzono również analizę termogravimetryczną piorunianu rtęci. Przebieg ubytku masy wraz ze wzrostem temperatury dla piorunianu rtęci przedstawiono na rysunku 7. Rozkład piorunianu rtęci można podzielić na dwa etapy. Szczegółowe dane odpowiadające poszczególnym etapom zestawiono w tabeli 9.

Thermogravimetric analyses of mercury fulminate was also performed. The course of mass loss along with the increase of temperature for mercury fulminate is shown in Fig. 7. Degradation of mercury fulminate can be divided on two stages. Detailed data corresponding to particular stages is specified in table 9.

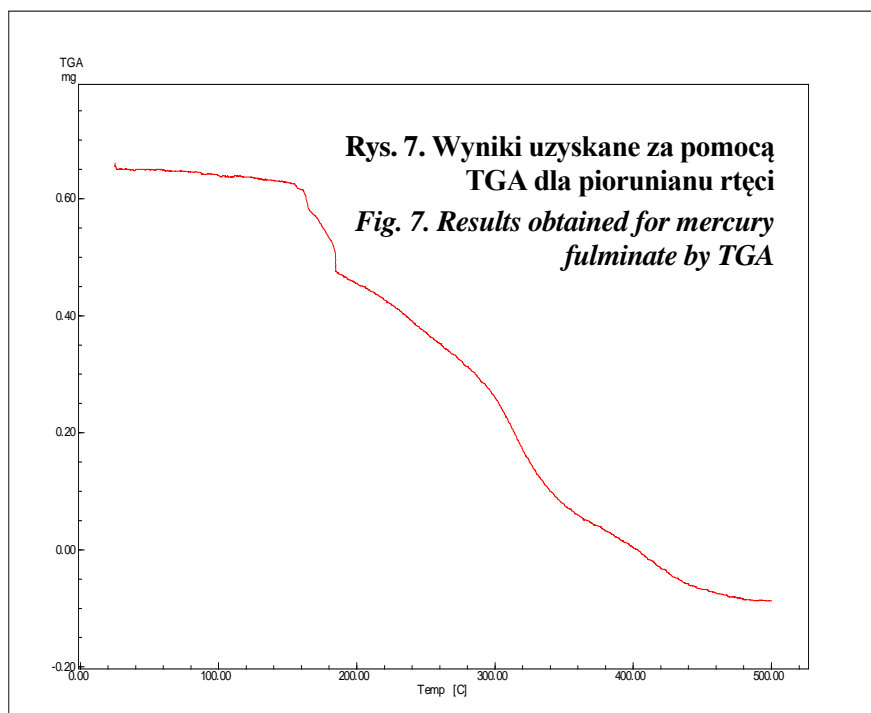


Tabela 9. Ubytki masy piorunianu rtęci danych zakresach temperatur

Table 9. Losses of mass for mercury fulminate at given limits of temperatures

	Przemiana I Transition	Przemiana II Transition
Początek rozkładu [°C] Onset of decomposition	177,5	278,7
Koniec rozkładu [°C] End of decomposition	184,7	339,8
Ubytek masy [%] Loss of mass	22,8	84,7

Jak można zauważyć temperatura, wyznaczana za pomocą analizy termogravimetrycznej, pierwszej przemiany jest bardzo zbliżona do temperatury przemiany egzotermicznej wyznaczonej za pomocą różnicowej mikrokalometrii skaningowej.

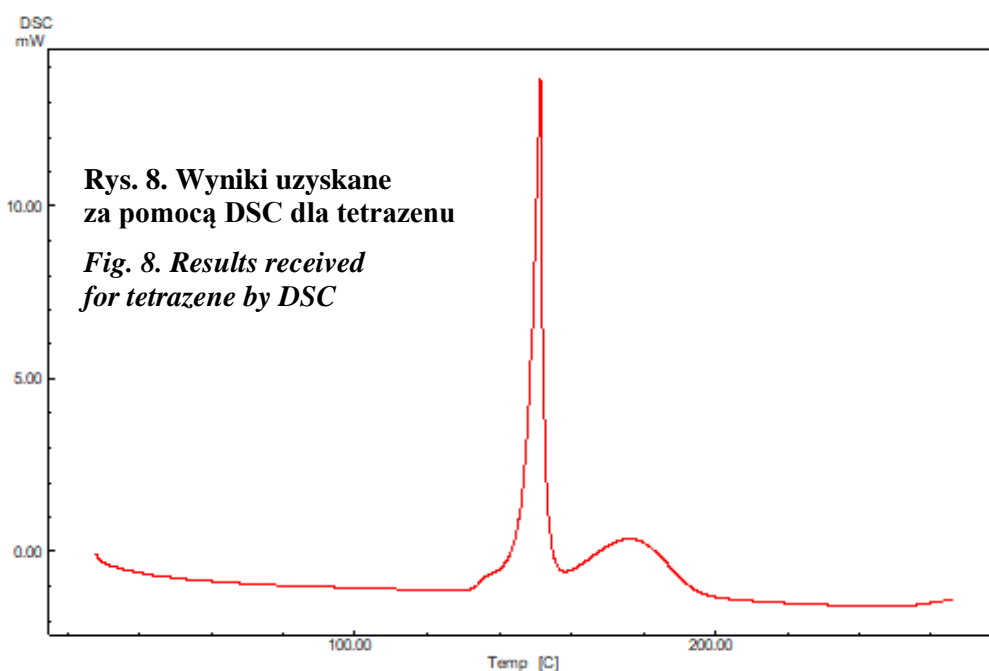
It can be noted that temperature of the first transition identified by thermogravimetric analysis is very close to the temperature of exothermic transition established by differential scanning calorimetry.

3.2. Tetrazen

Tetrazen jest jednym z podstawowych inicjujących materiałów wybuchowych dlatego też bardzo ważne było wykonanie badań zarówno metodą DSC jak i TG tego związku. Uzyskane wyniki badań zawierają się w przedziałach danych literaturowych dla tego związku i są bardzo charakterystyczne. W obu badaniach uzyskane piki są powtarzalne.

3.2. Tetrazene

Tetrazene is one of basic primary explosives and it was important to test it both by DSC and TG methods. Received results of tests fall into the limits of literature data for this compound and are very characteristic ones. The obtained peaks are repeatable in two tests.



Na podstawie wykresu rozkładu termicznego tetrazenu, uzyskanego za pomocą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej wyznaczono parametry charakteryzujące tą substancję. Przedstawiono je w tabeli 10. Widoczne są dwa piki rozkładu, z tym że, drugi (w wyższej temperaturze) jest mniej ostry i bardziej „rozmyty”. Jak widać w tabeli tetrazen jest odporny na działanie temperatury do ok. 140 °C. Również przed pikiem rozkładu (pik egzotermiczny – skierowany w górę) nie występują piki endoenergetyczne, świadczące o innych przemianach fizykochemicznych, takich jak np. topnienie tetrazenu.

The parameters characterising tetrazene were established on the base of diagram of thermal decomposition for this substance received by differential scanning microcalorimetry. They are presented in table 10. Two peaks of decomposition are visible and the second one (at higher temperature) is less sharper and more “wider”. The table shows that tetrazene is resistant to exposition of temperatures up to ca. 140 °C. Also here, before the decomposition peak (exothermic peak – oriented to the top) any endothermic peaks, witnessing about other physicochemical transitions like fusion of tetrazene, are not present.

Tabela 10. Wartości temperatur charakterystycznych oraz ciepła przemian fizykochemicznych tetrazenu uzyskane za pomocą DSC

Table 10. Values of characteristic temperatures and heat of physicochemical transitions for tetrazene received by DSC

	przemiana 1 Transition	przemiana 2 Transition
temperatura piku [°C] <i>Peak temperature</i>	151,5	176,4
temperatura początku przemiany [°C] <i>Temperature of transition onset</i>	148,4	167,0
temperatura końca przemiany [°C] <i>Temperature of transition end</i>	153,4	194,0
ciepło przemiany [J/g] <i>Heat of transition</i>	581,5	140,0

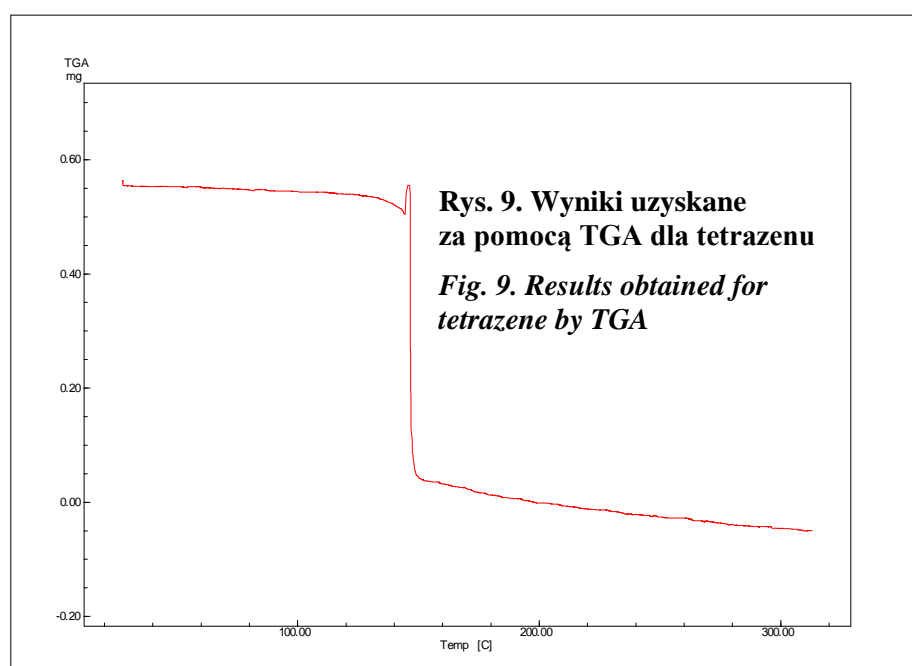
Przeprowadzono również termogravimetryczną analizę tetrazenu. Zależność zmiany masy próbki wraz ze wzrostem temperatury przedstawiono na wykresie na rysunku 9. Jak widać, prawie cała próbka inicjującego materiału wybuchowego rozkłada się w jednej temperaturze. Wartości punktów charakterystycznych dla badania termogravimetrycznego tetrazenu zestawiono w tabeli 11.

Thermogravimetric analysis of tetrazene was also performed. Diagram in Fig, 9 shows the change of sample mass with the increase of temperature. It can be seen that almost the whole sample of the primary explosive degrades at the same temperature. The values of characteristic points for thermogravimetric testing of tetrazene are specified in table 11.

Tabela 11. Parametry charakterystyczne dla tetrazenu uzyskane za pomocą TGA

Table 11. Characteristic parameters of tetrazene received by TGA

Początek przemiany [°C] <i>Onset of transition</i>	144,6
Koniec przemiany [°C] <i>End of transition</i>	149,1
Ubytek masy [%] <i>Loss of mass</i>	91,5



Temperatura w której rozkłada się ponad 90% masy próbki tetrazenu wynosi ok. 145 °C i pokrywa się ona z temperaturą rozkładu uzyskaną za pomocą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej [7]. W przypadku tetrazenu można zauważyć bardzo ostry pik w metodzie DSC co wskazuje na bardzo dynamiczny przebieg reakcji. Potwierdza to uzyskany w metodzie TG wykres, gdzie w początkowej fazie rozkładu zaobserwować można pik „do góry” nawet przy bardzo małych próbkach. Można zauważyć całkowity rozkład próbki w zadanych temperaturach.

3.3. Azydek ołowiu

Kolejnym inicjującym materiałem wybuchowym poddanym analizie termicznej jest azydek ołowiu. Wyniki przeprowadzonej analizy z zastosowaniem różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej przedstawiono na rys. 10. Parametry charakteryzujące przemianę tego inicjującego materiału wybuchowego pod wpływem działania temperatury, przedstawiono w tabeli 12.

Temperature at which more than 90% mass of tetrazene sample decomposes is ca. 145 °C and it complies with temperature of decomposition received by the differential scanning microcalorimetry [7]. In the case of tetrazene a very sharp peak can be noticed in DSC method what indicates very dynamic course of reaction. It is confirmed by TG diagram where at the onset of decomposition an upward peak can be observed even for very small samples. A complete decomposition of sample at given temperatures can be observed.

3.3. Lead Azide

Lead azide was next primary explosive subjected to thermal analysis. Results of performed analysis with the use of differential scanning microcalorimetry are presented in Fig. 10. Parameters characterising transition of this primary explosive exposed to temperature are presented in table 12.

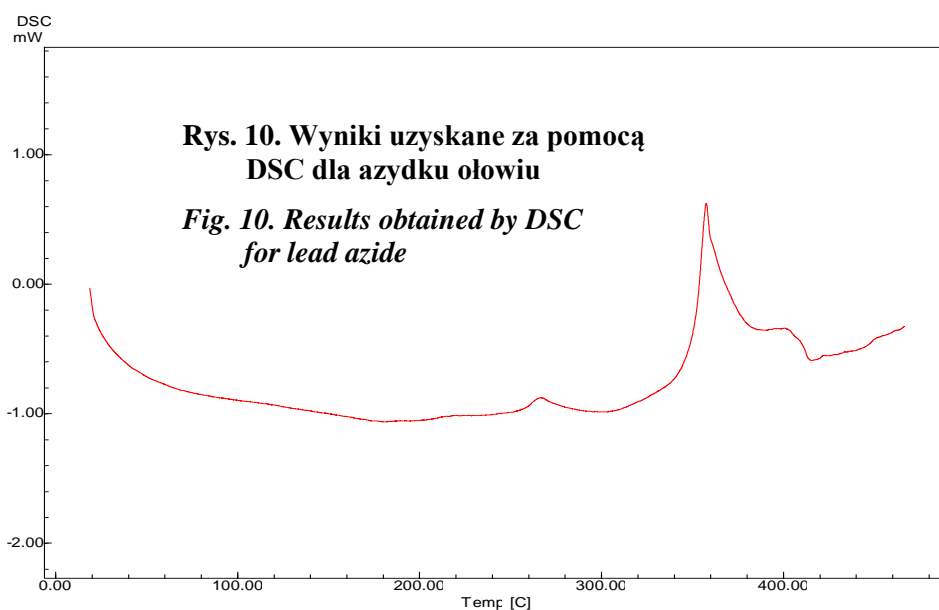


Tabela 12. Wartości temperatur charakterystycznych oraz ciepła przemian fizykochemicznych azydku ołowiu uzyskane za pomocą DSC

Table 12. Values of characteristic temperatures and heat of physicochemical transitions for lead azide received by DSC

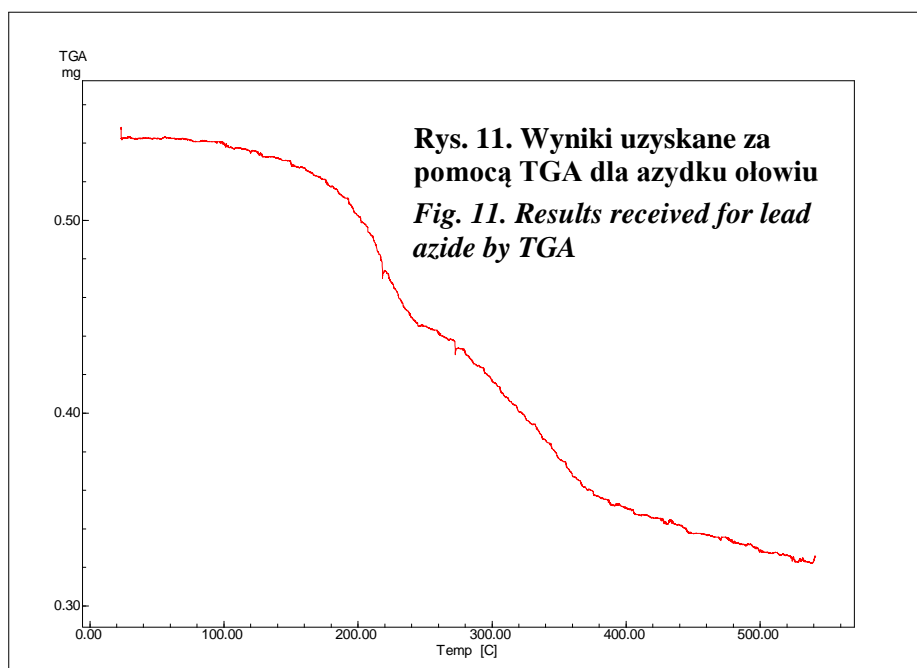
	przemiana 1 Transition	przemiana 2 Transition
temperatura piku [°C] <i>Peak temperature</i>	266,7	357,5
temperatura początku przemiany [°C] <i>Temperature of transition onset</i>	257,6	348,4
temperatura końca przemiany [°C] <i>Temperature of transition end</i>	274,8	363,9
ciepło przemiany [J/g] <i>Heat of transition</i>	15,7	142,9

Na wykresie (rys. 10) przemiany termicznej azydku ołowiu można zauważyć dwie przemiany egzoenergetyczne. Pierwsza w temperaturze ok. 266 °C i druga w temperaturze ok. 357 °C. Drugiej przemianie towarzyszy większe wydzielanie się energii cieplnej, dlatego ten pik jest bardziej widoczny.

Kolejnym etapem badań tego inicjującego materiału wybuchowego była analiza termogravimetryczna. Jej wyniki przedstawiono na rys. 11. W tabeli 13 zebrano najważniejsze dane dotyczące przemiany termicznej azydku ołowiu uzyskane dzięki zastosowaniu TGA.

Two exoenergetic transitions can be observed in the graph (Fig. 10) of thermal transition for lead azide. The first one at temperature of ca. 266 °C and the second at temperature of ca. 357 °C. The second transition is accompanied by a higher emission of thermal energy and for this reason the peak is more visible.

Thermogravimetric analysis was a next step of tests for this primary explosive. Its results are shown in Fig. 11. The most important data concerning thermal transition of lead azide and received by TGA is presented in table 13.



Na wykresie (rys. 11) widać, że azydek ołowiu traci tylko ok. 40% swojej masy podczas ogrzewania w przedziale temperatur od 25 °C do 500 °C. Można zaobserwować, że jest on dość odporny na działanie wysokich temperatur [8].

The diagram (Fig. 11) shows that lead azide loses only ca. 40% of its mass at heating in temperatures from 25 °C to 500 °C. It can be observed that it is relatively resistant to action of high temperatures [8].

Tabela 13. Ubytek masy azydku ołowiu w danym zakresie temperatur

Table 13. Losses of mass for lead azide at given limits of temperatures

zakres temperatury [°C] <i>Range of temperatures</i>	25 – 500
ubytek masy [%] <i>Loss of mass</i>	39

Rozkład termiczny azydku ołowiu jest bardzo charakterystyczny dla tego inicjującego materiału wybuchowego. Jak można zauważyć jest bardzo odporny na działania wysokich temperatur co potwierdzają obie metody badawcze.

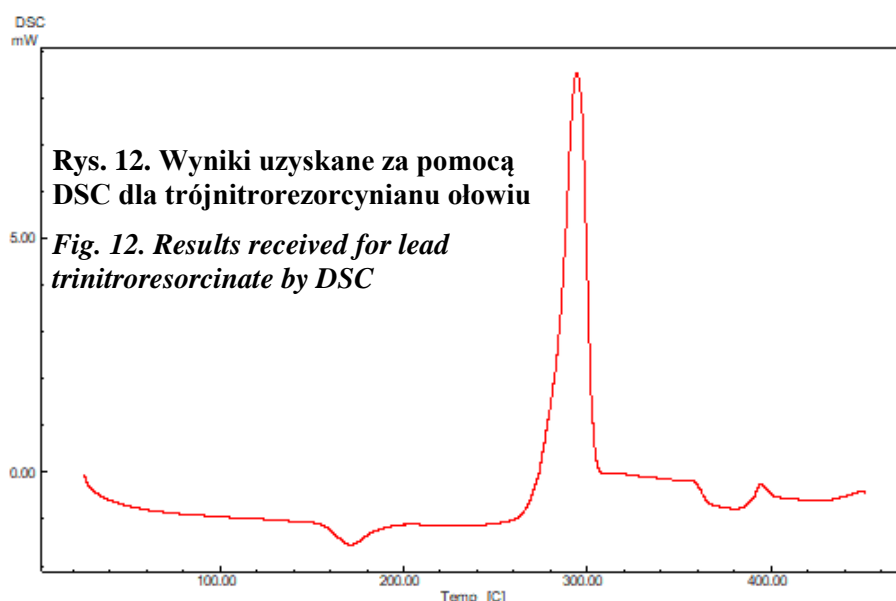
Thermal decomposition of lead azide is very specific for this primary explosive. As it can be noted it is highly resistant to actions of high temperatures, what is confirmed by two testing methods.

3.4. Trójnitrorezorcynian ołowiu

Jednym z najbardziej znanych materiałów wybuchowych, prosty w otrzymaniu oraz szeroko stosowany w technice wojskowej jest trójnitrorezorcynian ołowiu. Uzyskane wyniki dla tego związku przedstawiono poniżej. Zaobserwować można ostry pik w metodzie DSC, oraz rozciągnięty w czasie wykres w metodzie TG.

3.4. Lead Trinitroresorcinate

Lead trinitroresorcinate is one of most widely known explosive materials which is simple in fabrication and commonly used in military technique. Results received for this compound are presented below. A sharp peak can be observed in DSC method and flattened in time in TG method.



Rys. 12. Wyniki uzyskane za pomocą DSC dla trójnitrorezorcynianu ołowiu

Fig. 12. Results received for lead trinitroresorcinate by DSC

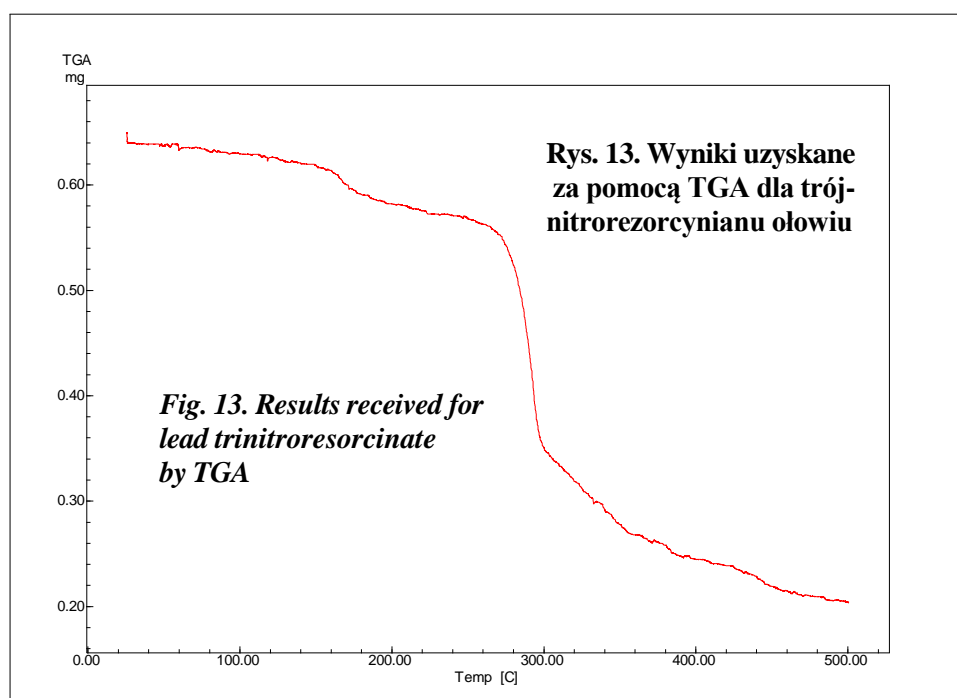
Dzięki zastosowaniu różnicowej mikrokalorimetrii skaningowej, można było wyznaczyć zależność zmiany energetycznej badanego układu od temperatury. Na rys. 12 przedstawiono tę zależność dla trójnitrorezorcynianu ołowiu. Wykres składa się z dwóch zasadniczych elementów (pików). Pierwszy, skierowany w dół, jest to pik od przemiany endoenergetycznej, oraz drugi, skierowany w górę, jest charakterystyczny dla przemian egzotermicznych. Parametry dokładnie charakteryzujące poszczególne przemiany trójnitrorezorcynianu ołowiu zestawiono w tabeli 14.

The application of differential scanning calorimetry can be used for identification of dependence of energetic changes of tested sample on temperature. This dependence for lead trinitroresorcinate is shown in Fig. 12. The diagram consists of two main parts (peaks). The first one is directed downward and it is the peak of endo-energetic transition, and the second one is directed upward and is characteristic for exoenergetic transitions. Parameters describing in details particular transitions of lead trinitroresorcinate are specified in table 14.

Tabela 14. Wartości temperatur charakterystycznych oraz ciepła przemian fizykochemicznych trójnitrorezorcynianu ołowiu uzyskane za pomocą DSC

Table 14. Values of characteristic temperatures and heat of physicochemical transitions for lead trinitroresorcinate received by DSC

	1	2	3	4
temperatura pików [°C] <i>Peak temperature</i>	171,7	294,2	380,4	394,6
temperatura początku przemiany [°C] <i>Temperature of transition onset</i>	157,5	280,6	359,1	387,5
temperatura końca przemiany [°C] <i>Temperature of transition end</i>	184,0	303,3	393,5	402,0
ciepło przemiany [J/g] <i>Heat of transition</i>	-93	1330	-144	41



Wykres strat masy próbki trójnitrorezorcynianu ołowiu podczas ogrzewania w zależności od temperatury uzyskano za pomocą analizy termogravimetrycznej, przedstawiono na rys. 13. Na wykresie można zauważyć, że ten inicjujący materiał wybuchowy nie rozkłada się całkowicie nawet po ogrzaniu do ok. 500 °C.

Na podstawie powyższego wykresu analizy termogravimetrycznej wyznaczono parametry charakteryzujące rozkład trójnitrorezorcynianu ołowiu. Zebrano je w tabeli 15.

Diagram of mass losses for the sample of lead trinitroresorcinate during heating in function of temperature was received by thermogravimetric analysis and shown in Fig. 13. The diagram shows that the primary explosive does not degrade entirely even after heating to ca. 500 °C.

On the basis of the above diagram of thermogravimetric analysis the parameters characterising decomposition of lead trinitroresorcinate were identified. They are collected in table 15.

Tabela 15. Ubytki masy trójnitrorezorcynianu ołowiu w danych zakresach temperatur

Table 15. Losses of mass for lead trinitroresorcinate at given limits of temperatures

	I przemiana <i>Transition</i>	II przemiana <i>Transition</i>
Początek przemiany [°C] <i>Onset of transition</i>	171,1	302,6
Koniec przemiany [°C] <i>End of transition</i>	177,6	314,8
Ubytek masy [%] <i>Loss of mass</i>	8,48	52,39

Badane próbki trójnitrorezorcynianu ołowiu ulegają rozkładowi w zadanych zakresach temperatur, uzyskane widma są zdecydowanie różne od innych inicjujących materiałów wybuchowych.

4. Analiza otrzymanych wyników

W celu przeprowadzenia analizy wyników otrzymanych za pomocą różnicowej mikrokalometrii skaningowej oraz analizy termogravimetrycznej, zestawiono je w tabeli 16. Dla każdego z badanych inicjujących materiałów wybuchowych, wybrano jako kryterium porównawcze, temperaturę początku rozkładu. Ma to istotne znaczenie dla bezpieczeństwa elaboracji i eksploatacji urządzeń oraz samych inicjujących materiałów wybuchowych.

Tested samples of lead trinitroresorcinate are decomposed within the range of applied temperatures, and the received spectra are distinctively different than for other primary explosives.

4. Analysis of Received Results

The analysis of results received by the differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis was made by comparing them in table 16. The temperature of decomposition onset was selected for each of investigated primary explosives as a comparative criterium. It has a fundamental meaning for the safety of elaboration and the using of equipment and alone primary explosives.

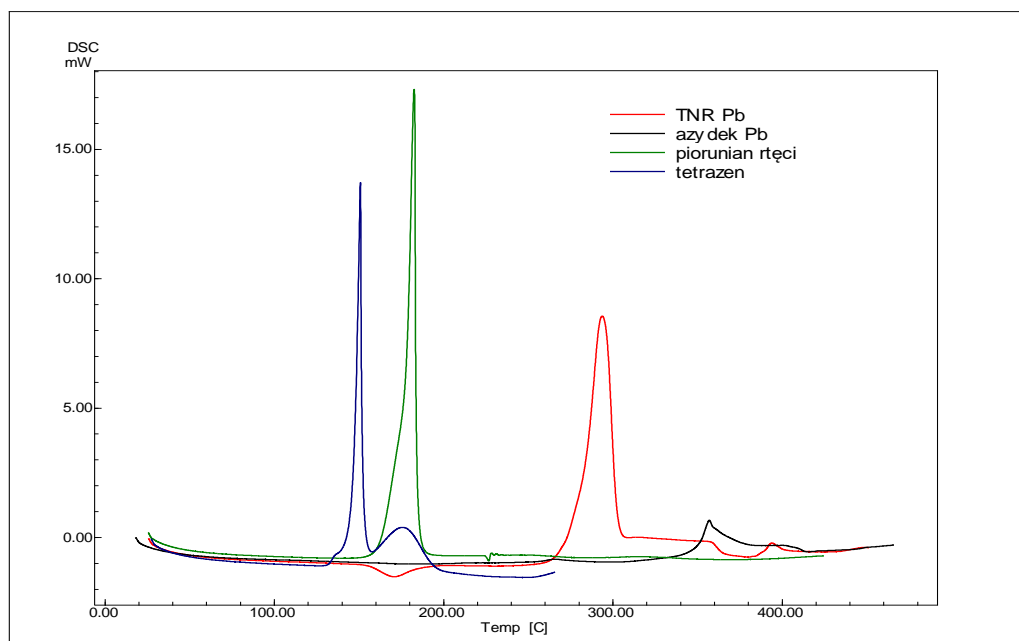
Tabela 16. Zestawienie porównawcze wyników analizy termicznej dla poszczególnych inicjujących materiałów wybuchowych

Table 16. Comparative specification of results of thermal analysis for particular primary explosives

Inicjujący materiał wybuchowy <i>Primary explosive</i>	Temperatura rozkładu [°C] <i>Decomposition temperature</i>		
	Literaturowa <i>Literature</i>	Uzyskana z DSC <i>Received by DSC</i>	Uzyskana z TGA <i>Received by TGA</i>
Piorunian rtęci <i>Mercury fulminate</i>	160 – 187	178	177
Tetrazen <i>Tetrazene</i>	140 – 160	148	144
Azydek ołowiu <i>Lead azide</i>	320 – 360	348	355
Trójnitrorezorcynianu ołowiu <i>Lead trinitroresorcinate</i>	267 – 285	280	302

Jak widać uzyskane wyniki mieszczą się w zakresie temperatur uzyskanych z różnych źródeł literaturowych. Ważne jest ukazanie, że dla tak popularnych materiałów inicjujących w zależności od czystości, postaci, szybkości prowadzenia badań uzyskiwane są różne temperatury rozkładu. Wyniki uzyskane w ramach badań wpisują się pomiędzy skrajne uzyskane temperatury.

As it can be seen, the received results fall within the range of temperatures obtained from different literature data. It is important to show that for so popular primary explosives different temperatures of decomposition can be received depending on purity, form, and rate of testing. Results obtained in the frame of tests are in the range of extreme received temperatures.



Rys. 14. Zestawienie krzywych rozkładu uzyskanych za pomocą DSC dla poszczególnych inicjujących materiałów wybuchowych

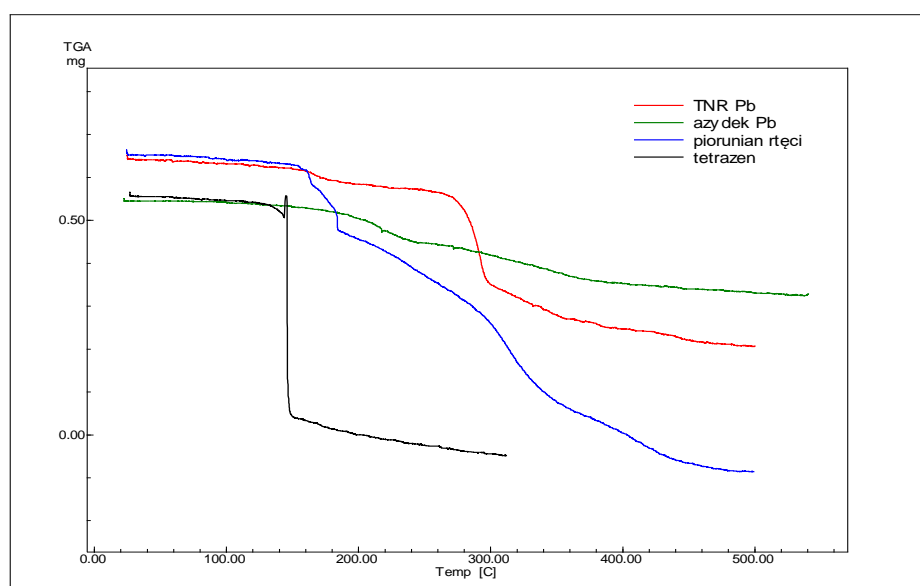
Fig. 14. Comparison of decomposition curves received by DSC for particular primary explosives
Piorunian rtęci – Mercury fulminate

Jak widać na rys. 14 (dane uzyskane dzięki różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej – DSC), najmniej wrażliwym na działanie temperatury jest azydek ołowiu, następnie trójnitrorezorcynianu ołowiu, piorunian rtęci a najbardziej wrażliwy jest tetrazen.

Na podstawie przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej inicjujących materiałów wybuchowych, można zaobserwować podobne zależności do tych uzyskanych za pomocą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej. W najniższej temperaturze rozkłada się tetrazen, następnie piorunian rtęci, trójnitrorezorcynianu ołowiu i azydek ołowiu. Ubytek masy jest największy dla tetrazenu a najmniejszy dla azydku ołowiu.

According with the diagram in Fig. 14 (data received by differential scanning calorimetry – DSC) lead azide is the less sensitive to temperature exposure, and the next is lead trinitroresorcinate, mercury fulminate, and tetrazene as the most sensitive.

Performed thermogravimetric analysis of primary explosives provides similar dependencies to such ones received by differential scanning microcalorimetry. Tetrazene decomposes in the lowest temperature, and the next is mercury fulminate followed by lead trinitroresorcinate and lead azide. The loss of mass is the highest for tetrazene, and the lowest for lead azide.



Rys. 15. Zestawienie krzywych rozkładu uzyskanych za pomocą TGA dla poszczególnych inicjujących materiałów wybuchowych

Fig. 15. Comparison of decomposition curves received by TGA for particular primary explosives

Różnicowa kalorymetria skaningowa oraz analiza termogravimetryczna dały podobne wyniki dotyczące zachowania się badanych inicjujących materiałów wybuchowych. W obu analizach udowodniono, że tetrazen jest najbardziej wrażliwy na ogrzewanie i rozkłada się prawie w całości. Natomiast najbardziej odpor-

Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis provided similar results concerning the behaviour of tested primary explosives. Both analyses have proved that tetrazene is the most sensitive to heating and decomposes almost completely. And lead azide is

nym termicznie inicjującym materiałem wybuchowym, z pośród badanych, jest azydek ołowiu. Rozkłada się on dopiero w ok. 350 °C, jednak ubytek masy podczas tej przemiany wynosi zaledwie ok. 40%.

Znając podstawowe parametry fizykochemiczne zbadanych inicjujących materiałów wysokoenergetycznych, określające ich właściwości termiczne, można tak dobierać składy mas inicjujących, ażeby otrzymać jak najlepszy efekt pobudzający połączony z maksymalnym bezpieczeństwem elaboracji i użytkowania danego urządzenia.

5. Podsumowanie

Dzięki analizie termicznej, a dokładnie różnicowej mikrokalometrii skaningowej oraz analizie termograwimetrycznej, można oszacować przedziały temperatur dla których inicjujące materiały wybuchowe zachowują się stabilnie. Te dane pozwalają na optymalne, ze względów bezpieczeństwa oraz innych właściwości tych substancji, dobranie parametrów elaboracji poszczególnych substancji do dedykowanych, odpowiednich urządzeń, w zależności od ich przeznaczenia. Analiza termiczna jest szybką i bezpieczną metodą badań inicjujących materiałów wybuchowych jak i pozostałych materiałów wysokoenergetycznych. Warto zwrócić uwagę na to, że uzyskiwane widma zarówno w metodzie DSC jak i TG są charakterystyczne dla danego materiału. Jest to metoda o dużej dostępności, bardzo ważny jest fakt, iż próbki są bardzo małe, a co za tym idzie zwiększa się bezpieczeństwo osób wykonujących badania. Wyniki uzyskiwane są jednoznaczne, i istnieje duża łatwość wykonywania ich na różnych aparatach do analizy termicznej.

the most thermally resistant primary explosive among investigated ones. It decomposes only at ca. 350 °C, but the loss of mass at this transition is still ca. 40%.

Knowing the basic physicochemical parameters of investigated primary high-energetic materials, which identify their thermal properties, the compositions of initiating mixtures may be matched to get the best effect of excitation connected with the maximal level of safety for elaboration and the using of a given article.

5. Summary

Application of thermal analysis, such as the differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, makes possible the estimation of temperature limits at which the primary explosives preserve the stability. The received data allows for a suitable selection of elaborating parameters of particular substances to dedicated respective devices, depending on their destination, and concerning the safety and other properties of these substances. Thermal analysis is a rapid and safe method for testing both the primary explosives and the remaining high-energetic materials. It is worth to note that received spectra both for DSC and TG method are characteristic for the given material. It is a method with high accessibility, and the important thing is that the samples are very small what increases the safety of persons conducting the tests. The received results are clear, and the tests can be easily performed with different instruments for thermal analysis.

Literatura / Literature

- [1] Smurzyński J., *Chemia niszcząca – materiały wybuchowe*, Wydawnictwo MON 1963, 68 – 76.
- [2] Marana A., Cudziło S., Nowaczewski J., Trębiński R., Trzciniński W., „Wojskowe materiały wybuchowe”, Politechnika Częstochowska 2000.
- [3] Budnikow M., Lewkowicz N., Bustrow L., Sirotinski W., Szechtiker B., „Materiały wybuchowe i elaboracja”, wydawnictwo MON.
- [4] Cetner P., „Preparatyka materiałów wybuchowych”, wydawnictwo WAT, Warszawa 1986.
- [5] Urbański T., „Chemia i technologia materiałów wybuchowych”, wydawnictwo MIN, Warszawa 1955.
- [6] Kohler J., Meyer R., „Explosives”, wydawnictwo Weinham, Niemcy 1993.
- [7] Whelan D. J., Fitzgerald M. R., „The kinetics and thermochemistry of the thermal decomposition of the initiating explosive, Tetrazene, near its ignition temperature”, Weapons Systems Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory.
- [8] L'vov B. L., „Mechanism of thermal decomposition of metal azides”, *Thermochemica Acta* 291 (1997) 179 – 185.
- [9] Matys R., Pachman J., *Primary Explosives*, Springer, 2013, DOI: 10.1007/978-3-642-28436-6
- [10] Bazela R., Magier M. *Projektowanie i badania zapalników do amunicji granatników przeciwpancernych. Technologie – Rozwój – Bezpieczeństwo*, wydawnictwo WITU, Zielonka, 2018.
- [11] Kasprzak P., *Przeciwdziałanie zagrożeniom wynikającym z użycia ładunków wybuchowych wykonanych z elementów dostępnych w sprzedaży niekoncesjonowanej*, WITU, monografia, 2022.
- [12] Nita M., Warchoł R., Kasprzak P., Czerwińska M., *Zastosowanie metody rentgenograficznej w badaniach środków bojowych* PTU 2016; 139 (3): 107-119, DOI: 10.5604/01.3001.0010.0538.
- [13] M. Miszczak, J. Rećko, *Polskie wynalazki z technologii inicjujących materiałów wybuchowych stosowanych w amunicji wojskowej*, PTU 2023; 165 (3): s. 7-22, DOI: 10.5604/01.3001.0053.9190.

