



## Kalorymetryczne pomiary ciepła wybuchu nieidealnych materiałów wybuchowych

WOJCIECH KICIŃSKI, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki kalorymetrycznych pomiarów ciepła wybuchu kompozycji wybuchowych, których głównym składnikiem był heksogen (RDX). Pomiary przeprowadzono w czterech różnych atmosferach — w azocie, argonie, powietrzu i mieszaninie argonu z tlenem. Ładunki flegmatyzowanego heksogenu zawierające 30% odpowiednio: dwóch typów pyłu glinowego, tlenku glinu lub fluorku litu pobudzano do przemiany wybuchowej w bombie kalorymetrycznej o pojemności 5,6 dm<sup>3</sup>. Zbadano wpływ reaktywnych (proszki aluminium) i inertnych (tlenek glinu, fluorek litu) składników kompozycji oraz rodzaju atmosfery wypełniającej bombę na całkowity efekt cieplny wybuchu. Stopień dopalania produktów detonacji i składników reaktywnych kompozycji wybuchowych oszacowano poprzez porównanie uzyskanych danych kalorymetrycznych z wynikami obliczeń termochemicznych.

**Słowa kluczowe:** nieidealne materiały wybuchowe, ciepło wybuchu

**Symbole UKD:** 662.1/4

### 1. Wstęp

Dokładne wyznaczenie efektu cieplnego detonacji materiałów wybuchowych jest możliwe jedynie w pewnych ściśle określonych warunkach. Wszechstronny opis tych warunków oraz ich wpływ na zjawiska zachodzące wewnątrz bomby kalorymetrycznej podczas pomiaru ciepła detonacji przedstawił D. L. Ornellas [1]. Przy użyciu bomby kalorymetrycznej o pojemności 5,28 dm<sup>3</sup> wykonał on w różnych warunkach pomiary ciepła detonacji szeregu materiałów wybuchowych. Okazało się, że prawidłowe wartości ciepła detonacji dla materiałów typu CHNO uzyskiwał dla warunków, gdy ładunek materiału wybuchowego znajdował się w ciężkiej

otoczce (ze złota lub ceramiki), a w bombie panowały warunki zbliżone do próżni. W chwili detonacji ciężka otoczka absorbuje znaczną część energii uwalnianej w tym procesie, co powoduje, że fale uderzeniowe wtórnie sprężające produkty detonacji są słabe i nie są w stanie ich odpowiednio podgrzać. Ornellas wykazał, że końcowy skład produktów detonacji ustala się (zostaje zamrożony) na izotropie rozprężania w zakresie temperatur 1500-1800 K. Natomiast detonacji ładunków bez ciężkiej otoczki towarzyszy rozlot gazowych produktów przemiany i ponowne ich sprężanie po odbiciu od ścianek bomby. W rezultacie następuje ustalenie się stanu równowagi powyżej izotropii rozprężania, w warunkach wysokiej temperatury (fale odbite powodują podgrzanie produktów detonacji) i stosunkowo niskiego ciśnienia. Taki stan równowagi prowadzi do obniżenia w produktach detonacji ilości  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  i wzrostu zawartości  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ . W następstwie tych zjawisk mierzone ciepło wybuchu jest znacznie niższe niż w przypadku ładunku detonowanego w ciężkiej otoczce. Ornellas poddał badaniom różne materiały wybuchowe, które często znacznie różniły się bilansem tlenowym. Badany przez niego trotyl (TNT) i benzotrifuroksan (BTF) są przykładami materiałów o dużym ujemnym bilansie tlenowym, odpowiednio:  $-73,9$  i  $-38,0\%$ . Dla detonacji ładunków tych materiałów bez ciężkiej otoczki otrzymano ciepło detonacji równe  $632$  cal/g dla TNT i  $1166$  cal/g dla BTF. Pomiarzy prowadzone w warunkach gdy ładunek znajdował się w otoczce dały znacznie wyższe wartości ciepła detonacji, tj.  $1093$  i  $1411$  cal/g odpowiednio dla TNT i BTF. Przykładami materiałów zrównoważonych pod względem zawartości tlenu, dla których Ornellas wyznaczał ciepło detonacji, były kompozycja o składzie diazotan etylenodiaminy/azotan amonu/RDX (EAR, bilans tlenowy =  $-6,2\%$ ), pentryt (PETN,  $-10,1\%$ ) i oktogen (HMX,  $-21,6\%$ ). Ciepło detonacji HMX mierzone przy zastosowaniu otoczki i bez niej wynosiło odpowiednio:  $1479$  i  $1334$  cal/g. W tym przypadku różnica była więc znacznie mniejsza. Co więcej, dla materiałów o bardzo małym ujemnym bilansie tlenowym (EAR i PETN) uzyskiwano tak małe różnice w wartościach ciepła detonacji mierzonego z zastosowaniem otoczki i bez niej, że mieściły się one w granicach błędów pomiarowego.

Ornellas badał również wpływ atmosfery wypełniającej bombę na mierzony efekt cieplny i skład produktów detonacji. TNT i PETN detonowane w ciężkiej otoczce w atmosferze tlenu ulegają całkowitemu spalaniu, a w wyniku procesów dopalania produktów detonacji w tlenie wydziela się dodatkowe ciepło. Wartości ciepła detonacji TNT w warunkach zbliżonych do próżni i w atmosferze  $\text{CO}_2$  są prawie identyczne.

Wpływ wypełnienia gazowego komory i panującego w niej ciśnienia na skład produktów detonacji i wartość mierzonego ciepła badał F. Volk [2-6]. Detonował on ładunki materiałów wybuchowych w komorze o objętości  $1,5$  m<sup>3</sup> w warunkach zbliżonych do próżni i pod ciśnieniem argonu z przedziału  $0,05$ - $0,3$  MPa. Największe zmiany w składzie produktów detonacji występowały przy zmianie ciśnienia w komorze od warunków zbliżonych do próżni do  $0,1$  MPa (ciśnienie atmosferyczne).

W pracy [7] przedstawiono wyniki pomiarów ciepła wybuchu ładunków TNT, RDX i HMX detonowanych w bombie o pojemności  $3,6 \text{ dm}^3$ . Ładunki bez otoczki pobudzano do przemiany wybuchowej w atmosferze argonu lub powietrza pod ciśnieniem  $1,0 \text{ MPa}$ . Wypełnienie bomby argonem pod takim ciśnieniem działało analogicznie jak otoczka i skutecznie ograniczało zachodzenie wtórnych reakcji w produktach detonacji. Natomiast proces dopalania produktów wybuchu w atmosferze powietrza spowodował uwolnienie dodatkowych 275, 118 i 99% energii odpowiednio dla TNT, RDX i HMX. Te same materiały wybuchowe badano pod kątem ciepła detonacji w pracy [8], używając do tego celu stalowej bomby kalorymetrycznej o pojemności  $5,6 \text{ dm}^3$  wypełnionej azotem pod ciśnieniem z przedziału  $0,1\text{-}2 \text{ MPa}$ . W wyniku analizy uzyskanych wartości ciepła detonacji potwierdzono, że gaz inertny pod wysokim ciśnieniem redukuje proces wtórnych reakcji w produktach detonacji prowadzących często do znacznego obniżenia wartości ciepła detonacji.

Wyniki badań procesu dopalania zachodzących w produktach detonacji nieidealnych materiałów wybuchowych o dużym ujemnym bilansie tlenowym przedstawiono w pracy [9]. Ciepło wybuchu mierzono m.in. w atmosferze argonu, azotu i powietrza w warunkach podwyższonego ciśnienia. Nie zaobserwowano znaczących różnic między wartościami ciepła wybuchu mierzonych w atmosferze argonu i azotu. Procesy dopalania zachodzące w powietrzu zwiększały całkowity efekt cieplny w porównaniu do wartości otrzymanych w argonie o 270, 240, 180 i 150% odpowiednio dla TNT, TNT/Al (85/15), TNT/RDX (50/50) i TNT/RDX/Al (42,5/42,5/15).

Celem niniejszej pracy było zmierzenie wartości ciepła wybuchu nieidealnych materiałów wybuchowych na bazie RDX zawierających 30% proszku aluminium. Powszechnie wiadomo, że reaktywne proszki metali, a w szczególności aluminium są szeroko stosowane w celu polepszenia charakterystyk wybuchowych klasycznych materiałów wybuchowych. Do sporządzania kompozycji użyto dwóch rodzajów proszku aluminium różniących się rozmiarami ziaren ( $5$  i  $90 \mu\text{m}$ ). Dodatkowo, dla celów porównawczych wykonano pomiary ciepła wybuchu mieszanin RDX z dodatkami inertnymi (30% LiF lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Pomiary wykonywano przy użyciu stalowej bomby kalorymetrycznej w warunkach wysokiego ciśnienia dla czterech różnych atmosfer: azotu, argonu, powietrza oraz mieszaniny argonu z tlenem o stosunku objętościowym gazów 80/20. Gdy wypełnienie bomby stanowiły gazy zawierające tlen, badano stopień zachodzących w tych warunkach procesów dopalania ziaren aluminium i produktów detonacji, porównując dane kalorymetryczne z wynikami obliczeń termochemicznych.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Charakterystyka składników kompozycji wybuchowych i metodyka sporządzania ładunków

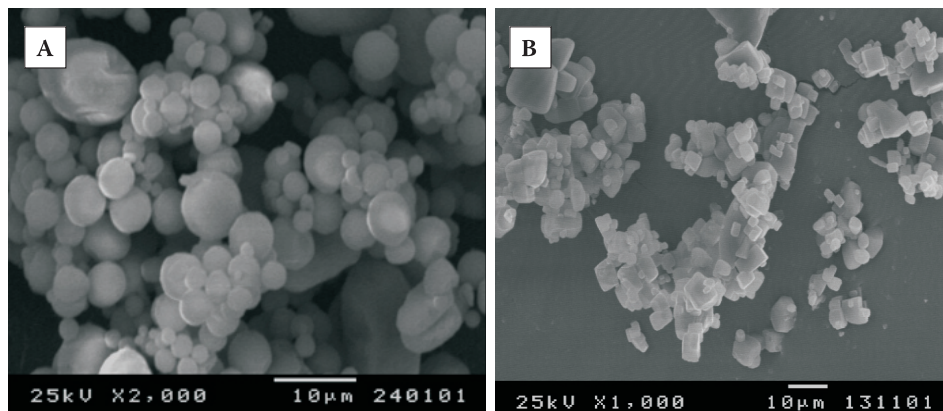
Detonowane w bombie ładunki przygotowano z heksogenu flegmatyzowanego ( $RDX_{fl}$ ) o zawartości flegmatyzatora  $(CH_2)_n$  równej około 6%. Do sporządzania aluminiowanych mieszanin użyto dwóch rodzajów proszków aluminium produkowanych przez brytyjską firmę ALPOCO M2. Pierwszy z nich, oznaczany w niniejszym artykule jako Al5, to proszek o średnim wymiarze ziaren około 5  $\mu m$ , drugi oznaczany jako Al90, jest proszkiem aluminium o średnim wymiarze ziaren z przedziału 75-90  $\mu m$ . Oba proszki poddano analizie na zawartość aktywnego glinu w całej masie proszku. Dokładność zastosowanej analizy wynosiła 1%. Zgodnie z oczekiwaniami całkowita zawartość metalicznego glinu w proszku Al90 jest bardzo wysoka i przekracza 99%. Proszek o drobniejszych ziarnach, tj. Al5 zawiera około 96,5% aktywnego metalu, mniej niż proszek Al90, jednakże jest to zupełnie naturalne, ponieważ proszki o mniejszych ziarnach mają większą powierzchnię właściwą i w większym stopniu ulegają utlenieniu (pasywacji).

W celu dokładnej analizy procesu wybuchu heksogenu z dodatkiem glinu, sporządzono kompozycje wybuchowe, w których odpowiedni proszek aluminium zastąpiono analogicznym do niego, pod względem rozmiaru i morfologii ziaren, proszkiem materiału inertnego. Jako inertnych, niereagujących w strefie reakcji chemicznych substytutów glinu użyto proszku LiF o średnim wymiarze ziaren 5  $\mu m$  (LiF No. 001140 Sigma-Aldrich) i tlenku glinu  $Al_2O_3$  o średnim wymiarze ziaren około 75  $\mu m$  (Merc KgaA, No. 101097). Substancje te wybrano nie tylko z powodu ich zupełnej bierności chemicznej. Mają one również właściwości termomechaniczne podobne do proszków aluminium. Wszystkie detonowane w bombie ładunki składały się z 70% flegmatyzowanego heksogenu i 30% dodatku w postaci proszku.

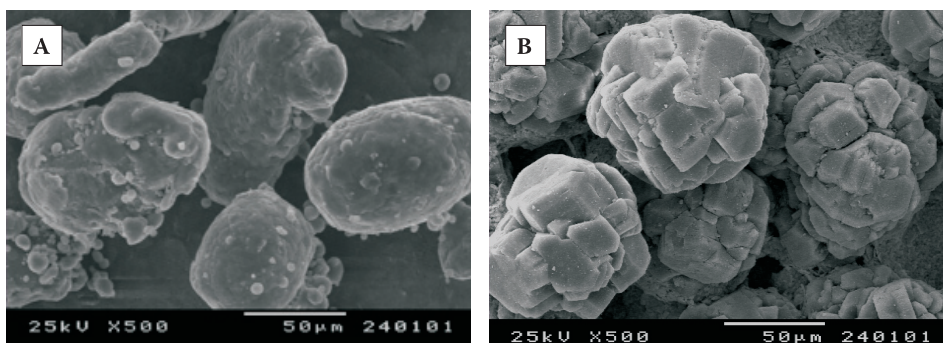
Wszystkie składniki testowanych kompozycji wybuchowych poddano analizie mikroskopowej (optycznej i elektronowej). Analizy mikroskopowe SEM przeprowadzono za pomocą mikroskopu JEOL 5400.

Ze zdjęć SEM (rys. 1A i 2A) wynika, że proszki aluminium wybrane do analizy procesu wybuchu kompozycji  $RDX_{fl}/Al$  różnią się znacząco zarówno pod względem rozmiaru, jak i kształtu ziaren. Ziarna Al5 mają regularny sferyczny kształt, ziarna Al90 mają znacznie mniej regularne kształty. Sferyczne ziarna tlenku glinu (rys. 2B) są aglomeratami mniejszych kryształów  $Al_2O_3$ , co warunkuje dużą porowatość tego materiału i wpływa na gęstość kompozycji  $RDX_{fl}/Al_2O_3$  (tab. 1). Ziarna  $Al_2O_3$  i Al90 są zbliżone pod względem rozmiarów (rys. 2A i B). Fluorek litu (rys. 1B) ma postać sześciennych brył bez ostrych krawędzi, a wymiarami ziaren odpowiada Al5. Jest więc odpowiednim materiałem zastępującym Al5 w mieszaninie z  $RDX_{fl}$ .

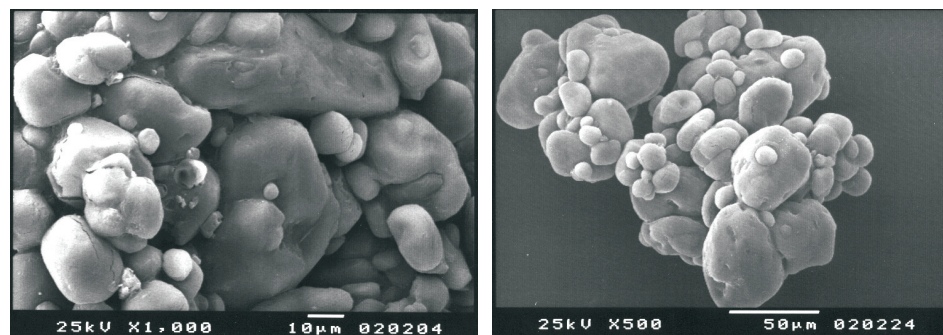
Heksogen natomiast stanowi mieszaninę pozlepianych ziaren, których rozmiary mieszczą się w przedziale 10-50  $\mu\text{m}$  (rys. 3).



Rys. 1. Zdjęcia SEM proszku glinowego Al5 (A) i proszku LiF (B)



Rys. 2. Zdjęcia SEM proszku glinowego Al90 (A) i proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B)



Rys. 3. Zdjęcia SEM flegmatyzowanego RDX

W celu uzyskania jednorodnych mieszanin na bazie RDX<sub>fl</sub> mieszanie składników realizowano w rozpuszczalniku, tworząc zawiesinę składników w chloroformie. Odważone ilości RDX<sub>fl</sub> i odpowiedniego proszku (Al5, Al90, LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mieszano mechanicznie i po uzyskaniu jednorodnej, sypkiej mieszaniny dodawano do niej chloroformu. Otrzymaną w ten sposób zawiesinę ponownie mieszano mechanicznie, a następnie odstawiano do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Taka procedura mieszania składników prowadzi do uzyskania jednorodnej mieszaniny, w której ziarna RDX i odpowiedniego dodatku dobrze do siebie przylegają.

Prasowane ładunki kompozycji z aluminium poddawano badaniom mikroskopowym (optycznym i elektronowym). Zaobserwowano, że ziarna Al zmniejszają swe rozmiary po procesie prasowania. Powodem może być ich kruszenie w trakcie prasowania. Ponadto możliwe jest również pozorne zmniejszenie ziaren na skutek ich zanurzenia w osnowie heksogenu flegmatyzowanego.

Wyznaczono porowatość  $\alpha$  otrzymanych ładunków zdefiniowaną jako:

$$\alpha = \frac{\rho_s}{\rho_c} - 1,$$

gdzie:  $\rho_s$  oznacza gęstość materiałów bez porowatości (maksymalna gęstość teoretyczna),  $\rho_c$  oznacza gęstość badanych porowatych materiałów. Wyrażona w kg/m<sup>3</sup> gęstość teoretyczna użytych składników wynosi odpowiednio:  $\rho_{Al} = 2710$ ,  $\rho_{LiF} = 2640$ ,  $\rho_{Al_2O_3} = 4000$ ,  $\rho_{RDX} = 1800$ ,  $\rho_{flegm.} = 890$ . Porowatości zaprasowanych mieszanin przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

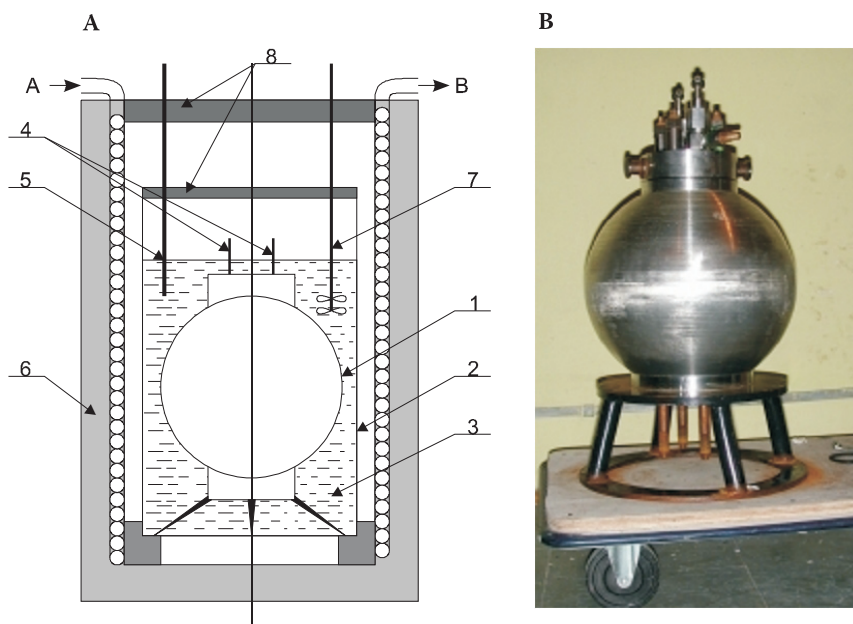
Gęstość i porowatość badanych kompozycji wybuchowych

Kompozycja wybuchowa	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Porowatość [%]
RDX <sub>fl</sub> /LiF	1750	8,6
RDX <sub>fl</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1640	25,0
RDX <sub>fl</sub> /Al5	1860	2,7
RDX <sub>fl</sub> /Al90	1850	3,3

## 2.2. Pomiar ciepła wybuchu

Efekt cieplny wybuchu kompozycji na bazie heksogenu mierzono przy użyciu typowego układu kalorymetrycznego. Schemat układu przedstawiono na rysunku 4A. Wykonaną ze stali nierdzewnej sferyczną bombę kalorymetryczną o pojemności 5,6 dm<sup>3</sup> i masie 80 kg przedstawiono na rysunku 4B. Bombę kalorymetryczną umieszczano w stalowym naczyniu kalorymetrycznym zawierającym wodę destylowaną. Naczynie umieszczano wewnątrz płaszczka termoizolującego. Stałą kalory-

metryczną układu (pojemność cieplną układu) określono poprzez spalanie próbek kwasu benzoesowego o masie 10 g w atmosferze tlenu przy ciśnieniu początkowym 2,5 MPa. Maksymalny rozrzut wyników pomiaru wynosił  $\pm 1\%$ .



Rys. 4. Schemat układu kalorymetrycznego (A) i zdjęcie stalowej bomby kalorymetrycznej (B): 1 — stalowa bomba; 2 — naczynie kalorymetryczne; 3 — woda; 4 — elektrody; 5 — termopara; 6 — płaszcz termoizolacyjny; 7 — mieszadło; 8 — pokrywy bakelitowe

Ładunki stosowane w badaniach przygotowano poprzez prasowanie pod ciśnieniem 10 MPa odważonej ilości kompozycji wybuchowej w cylindrycznej stalowej matrycach o średnicy 30 lub 23,5 mm. W zależności od rodzaju kompozycji i atmosfery wypełniającej bombę, detonowano ładunki o masie 20 lub 15 g. Każdy ładunek przeznaczony do detonacji posiadał wgłębienie pod zapalnik. Ładunki wieszano w centrum bomby i pobudzano do wybuchu za pomocą zapalnika elektrycznego typu „Erg”. W celu określenia wkładu zapalnika w sumaryczny efekt cieplny procesu wybuchu wykonano pomiary ciepła detonacji ładunków trotylu i flegmatyzowanego heksogenu o różnej masie w atmosferze argonu i powietrza. Dodatkowo, przy ocenie wartości wkładu zapalnika w całkowity efekt cieplny, wykorzystano wyniki przedstawione w publikacjach [7-8]. Ostatecznie ilość ciepła wnoszoną do całkowitego ciepła przez zapalnik oszacowano na 11 724 J, gdy przemiana wybuchowa zachodzi w argonie lub azocie, i 82 850 J dla procesów zachodzących w powietrzu lub mieszaninie argon/tlen 80/20.

Pomiary przeprowadzono w czterech wymienionych wyżej atmosferach. Bombę wypełniano odpowiednim gazem (lub ich mieszaniną) do ciśnienia równego 2 MPa. Dla każdej badanej kompozycji wykonano co najmniej dwa pomiary ciepła. Wyniki pomiaru efektu cieplnego wybuchu badanych kompozycji zostały zamieszczone w tabelach 2 i 3.

Zgodnie z przewidywaniami, mieszaniny z dodatkiem reaktywnym ( $RDX_{fl}/Al$ ) generują znacznie więcej ciepła w wyniku wybuchu w bombie kalorymetrycznej niż mieszaniny z dodatkami inertnymi. Wysokie wartości ciepła wybuchu otrzymane dla atmosfery powietrza i mieszaniny argon/tlen są oczywiście rezultatem spalania glinu w tlenie. Mieszaniny  $RDX_{fl}/Al5$  generują nieznacznie więcej ciepła niż mieszaniny zawierające  $Al90$ . Jest to wynikiem różnego stopnia rozdrobnienia i wynikającej z niego wielkości powierzchni właściwej proszków aluminium wchodzących w skład badanych kompozycji. Większa powierzchnia właściwa proszku ułatwia reakcję glinu z tlenem z atmosfery gazowej.

Ciepło wybuchu tych samych kompozycji mierzone w atmosferze argonu i azotu jest podobne, dlatego argon i azot mogą być zamiennie używane jako gazy inertne. Również ciepło wybuchu tych samych kompozycji mierzone w atmosferze

TABELA 2

Wyznaczone kalorymetrycznie ciepło wybuchu kompozycji ze składnikiem inertnym

$RDX_{fl}/LiF$			$RDX_{fl}/Al_2O_3$		
Atmosfera bomby	Masa ładunku [g]	Q [J/g]	Atmosfera bomby	Masa ładunku [g]	Q [J/g]
azot	20,42	3910	azot	20,11	3941
	20,16	3737		20,02	3756
	14,95	3866			
	14,35	3937			
	$Q_{sr}$ [J/g] = 3863			$Q_{sr}$ [J/g] = 3848	
argon	20,75	3843	argon	20,01	3904
	21,26	3912		20,09	3734
	$Q_{sr}$ [J/g] = 3877			$Q_{sr}$ [J/g] = 3819	
powietrze	20,09	7685	powietrze	19,97	7369
	20,18	7827		20,09	7211
	$Q_{sr}$ [J/g] = 7747			$Q_{sr}$ [J/g] = 7290	
$O_2/Ar$ 20/80	20,01	7916	$O_2/Ar$ 20/80	19,99	7764
	20,07	7790		20,00	7748
	$Q_{sr}$ [J/g] = 7953			$Q_{sr}$ [J/g] = 7756	



TABELA 3

Wyznaczone kalorymetrycznie ciepło wybuchu kompozycji ze składnikiem reaktywnym

RDX <sub>fl</sub> /Al90			RDX <sub>fl</sub> /Al5		
Atmosfera bomby	Masa ładunku [g]	Q [J/g]	Atmosfera bomby	Masa ładunku [g]	Q [J/g]
azot	20,04	7036	azot	19,95	7267
	20,06	7064		20,00	7337
	Q <sub>sr</sub> [J/g] = 7050			Q <sub>sr</sub> [J/g] = 7302	
argon	20,25	6996	argon	19,99	7244
	20,05	7139		20,04	7216
	Q <sub>sr</sub> [J/g] = 7067			Q <sub>sr</sub> [J/g] = 7230	
powietrze	15,12	16624	powietrze	15,07	17323
	15,06	16644		14,98	16719
	Q <sub>sr</sub> [J/g] = 16634			14,98	16854
			Q <sub>sr</sub> [J/g] = 16965		
O <sub>2</sub> /Ar 20/80	15,05	16850	O <sub>2</sub> /Ar 20/80	14,98	17073
	15,13	16961		14,97	16976
	Q <sub>sr</sub> [J/g] = 16905			Q <sub>sr</sub> [J/g] = 17025	

powietrza (azot/tlen ~80/20) i mieszanie argon/tlen = 80/20 jest podobne, więc argon i azot mogą być stosowane zamiennie również w mieszaniu z tlenem.

Dodatkowo wykonano pomiar ciepła wybuchu w argonie pod ciśnieniem atmosferycznym (0,1 MPa) dla dwóch wybranych kompozycji wybuchowych RDX<sub>fl</sub>/Al90 i RDX<sub>fl</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz dla TNT. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4.

TABELA 4

Wyznaczone kalorymetrycznie wartości ciepła wybuchu w argonie pod ciśnieniem 0,1 MPa

Kompozycja	Masa ładunku [g]	Q [J/g]	Q <sub>sr</sub> [J/g]
RDX <sub>fl</sub> /Al90	20,35	6944	6984
	20,20	7023	
RDX <sub>fl</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,24	3577	
TNT	19,92	3266	

Stosunkowo niska wartość efektu cieplnego wybuchu ładunku trotylu w bombie kalorymetrycznej wypełnionej argonem pod ciśnieniem 0,1 MPa jest całkowicie

zbieżna z wynikami uzyskanymi w pracy [8]. W pracy tej przedstawiono zależność efektu cieplnego wybuchu trotylu od ciśnienia początkowego azotu w bombie kalorymetrycznej. Zwiększanie ciśnienia azotu od 0,1 do 2,0 MPa powodowało znaczący wzrost efektu cieplnego wybuchowego rozkładu TNT od 3185 do 4439 J/g. Sprężony gaz, podobnie jak otoczka ze złota w badaniach Ornellasa, absorbuje część energii produktów detonacji i osłabia fale uderzeniowe odbite od ścianek bomby. Zapobiega to podgrzewaniu produktów detonacji i hamuje proces reakcji wtórnych w produktach prowadzących do zmniejszenia efektu cieplnego wybuchu. Zjawisko to zachodzi ze szczególną intensywnością dla jednoskładnikowych materiałów wybuchowych z dużym ujemnym bilansem tlenowym, jakim jest TNT [8-9]. W przypadku mieszaniny  $RDX_{91}/Al_2O_3$  o stosunkowo niewielkim ujemnym bilansie tlenowym, zmniejszenie ciśnienia w argonie z 2,0 do 0,1 MPa powoduje tylko nieznaczny spadek wartości ciepła wybuchu o około 6%. Podobne różnice w wartościach ciepła detonacji uzyskiwał Ornellasa, detonując w otoczce lub bez otoczki materiały o małym ujemnym bilansie tlenowym.

Mimo dużego deficytu tlenowego (-55%) kompozycji  $RDX_{91}/Al90$ , nie zaobserwowano znaczących różnic w wartościach ciepła wybuchu dla ciśnienia argonu 2 i 0,1 MPa (odpowiednio 7067 i 6984 J/g). Wynik taki może być rezultatem dwóch zjawisk zachodzących w czasie procesu rozprężania produktów detonacji w bombie wypełnionej inertnym gazem pod niskim ciśnieniem początkowym. Wtórne reakcje przebiegające w produktach detonacji obniżają efekt cieplny. Z drugiej strony, reakcje produktów detonacji z glinem mogą być źródłem dodatkowego ciepła. W rezultacie końcowy efekt cieplny jest zbliżony do ciepła zmierzonego w warunkach, gdy w bombie panuje ciśnienie 2 MPa i oba te procesy są znacznie ograniczone.

### 3. Obliczenia termochemiczne

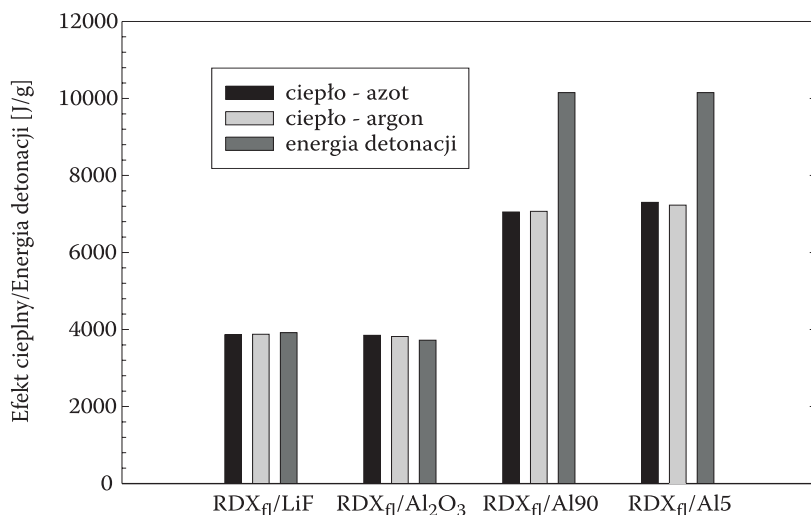
Obliczenia termochemiczne dla badanych układów wybuchowych wykonano za pomocą kodu termochemicznego CHEETAH [10]. Zastosowano zestaw parametrów BKWS dla równania stanu BKW dla gazowych produktów reakcji i gazów wypełniających bombę [11]. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 5.

Ciepło wybuchu zmierzone w atmosferze inertej porównywano z całkowitą energią detonacji obliczoną za pomocą kodu CHEETAH (rys. 5). Całkowita energia detonacji  $E_d$  jest sumą energii mechanicznej i termicznej. Energia mechaniczna jest równa pracy ekspansji produktów detonacji z punktu Chapmana-Jougueta (CJ) do objętości produktów detonacji odpowiadającej ciśnieniu  $p = 1$  atm. Energia termiczna odpowiada energii cieplnej zgromadzonej w produktach detonacji po ich rozprężeniu do ciśnienia 1 atm. W obliczeniach energii  $E_d$  skład produktów detonacji w trakcie ich izentropowego rozprężenia z punktu CJ był zamrażany w temperaturze 1800 K.

TABELA 5

Porównanie wartości kalorymetrycznego ciepła wybuchu z wartościami obliczonymi

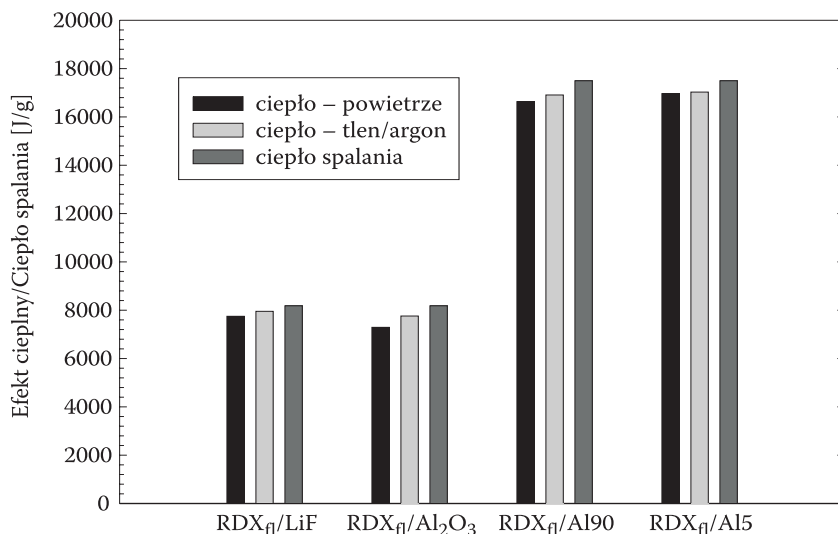
Kompozycja wybuchowa	Atmosfera bomby	$Q_{sr}$ [J/g]	$E_d$ [J/g]	$Q_s$ [J/g]
RDX <sub>fl</sub> /LiF	azot	3863	3916	8180
	argon	3877		
	powietrze	7747		
	tlen/argon 20/80	7953		
RDX <sub>fl</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	azot	3848	3723	8180
	argon	3819		
	powietrze	7290		
	tlen/argon 20/80	7756		
RDX <sub>fl</sub> /Al90	azot	7050	10150	17497
	argon	7067		
	powietrze	16634		
	tlen/argon 20/80	16905		
RDX <sub>fl</sub> /Al5	azot	7302	10150	17497
	argon	7230		
	powietrze	16965		
	tlen/argon 20/80	17025		



Rys. 5. Porównanie efektu cieplnego detonacji badanych mieszanin zmierzonego w atmosferze obojętnej z obliczoną energią detonacji

W przypadku mieszanin z dodatkiem inertnym zaobserwowano dużą zgodność wartości obliczonych energii detonacji z mierzonym ciepłem wybuchu. Oznacza to, że w bombie wypełnionej gazem obojętnym nie zachodzą reakcje wtórne. Natomiast porównanie wyników dla mieszanin zawierających glin wskazuje, że glin wchodzi częściowo w reakcje z produktami detonacji, ponieważ kalorymetryczne ciepło wybuchu jest w ich przypadku większe od energii detonacji obliczonej dla kompozycji, w której przyjęto obojętność chemiczną glinu, a z drugiej strony jest mniejsze od energii detonacji obliczonej dla jego pełnego przereagowania. Biorąc pod uwagę fakt, że w tym ostatnim przypadku w obliczonych stałych produktach detonacji obecny jest tylko tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , można wywnioskować, że około 50% aluminium ulega reakcji w trakcie wybuchu w atmosferze gazu obojętnego.

Ciepło wybuchu zmierzone w atmosferze zawierającej tlen (powietrze lub mieszanina argon/tlen) porównano z ciepłem obliczonym dla wybuchu w stałej objętości (rys. 6). Ponieważ w tych warunkach zachodzi całkowite utlenienie, ciepło obliczone w ten sposób można traktować jako ciepło spalania  $Q_s$ . Z przedstawionych w tabeli 5 danych wynika, że dla wszystkich badanych mieszanin ciepło wybuchu mierzone w atmosferze zawierającej tlen jest nieznacznie mniejsze niż obliczone ciepło spalania. Obecność tlenu prowadzi więc do całkowitego utlenienia produktów (w tym także glinu).



Rys. 6. Porównanie efektu cieplnego detonacji badanych mieszanin zmierzonego w atmosferze zawierającej tlen z obliczonym ciepłem spalania

## 4. Wnioski

Najważniejsze wnioski, jakie można wyciągnąć na podstawie otrzymanych wyników badań, są następujące:

1. Kompozycje  $RDX_{fl}$  z aluminium dają dużo większy efekt cieplny w porównaniu z mieszaninami  $RDX_{fl}$  ze składnikami inertnymi zarówno w atmosferze gazu obojętnego, jak i atmosferze zawierającej tlen.
2. Kompozycje zawierające proszek aluminium o średnim wymiarze  $5\ \mu m$  uwalniają nieznacznie więcej ciepła niż mieszaniny z proszkiem aluminium o cząstkach  $75-90\ \mu m$ .
3. W atmosferze argonu i azotu ładunki o tych samych składach dają taki sam efekt energetyczny. Argon i azot mogą być stosowane zamiennie jako gazy inertne w pomiarach ciepła detonacji w bombie kalorymetrycznej.
4. W atmosferze powietrza i mieszaninie argon/tlen ładunki z tych samych kompozycji dają zbliżony efekt energetyczny. Argon i azot mogą być stosowane zamiennie jako gazy inertne w mieszaninach z tlenem.
5. Obliczone wartości energii detonacji i wyznaczone kalorymetrycznie wartości ciepła wybuchu w inertnej atmosferze wykazują dużą zgodność dla mieszanin z dodatkiem inertnym. Natomiast ciepło wybuchu mierzone dla mieszanin  $RDX_{fl}/Al$  w tych warunkach jest większe niż energia detonacji obliczona dla mieszanin z inertnym dodatkiem i jest znacznie niższe od energii detonacji obliczonej przy założeniu pełnego przereagowania glinu. Około 50% glinu ulega spaleniowi wewnątrz bomby wypełnionej argonem lub azotem.
6. Obecność ok. 20% tlenu w atmosferze wypełniającej bombę kalorymetryczną prowadzi do całkowitego dopalenia produktów detonacji i glinu.

Praca powstała w ramach kontraktu CDMCL-01492 realizowanego dla QinetiQ Ltd jako część programu: "The Weapon and Platform Effectors Domain of the MoD Research Programme".

Artykuł wpłynął do redakcji 27.11.2007 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w styczniu 2008 r.

### LITERATURA

- [1] D. L. ORNELLAS, *Calorimetric determinations of the heat and products of detonation for explosives*, Report UCRL-52821, LLNL, Livermore, CA, 1982.
- [2] F. VOLK, F. SCHEDLBAUER, *Detonation products of less sensitive high explosive formed under different pressure of argon and in vacuum*, The Ninth Symposium (International) on Detonation, Portland, 1989.
- [3] F. VOLK, *Analysis of the detonation products of insensitive high explosive*, The Fourth International Symposium on Analysis and Detection of Explosives, Jerusalem, Israel, September 7-10, 1992.

- [4] F. VOLK, F. SCHEDLBAUER, *Energy output of insensitive high explosive by measuring the detonation products*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18, 1993, 332-336.
- [5] F. VOLK, *Detonation products as a function of initiation strength, ambient gas and binder system of explosive charges*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 21, 1996, 155-159.
- [6] F. VOLK, F. SCHEDLBAUER, *Analysis of post detonation products of different explosive charges*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 24, 1999, 182-188.
- [7] S. CUDZIŁO, R. TRĘBIŃSKI, W. A. TRZCIŃSKI, P. WOLAŃSKI, *Comparison of heat effects of combustion and detonation of explosives in a calorimetric bomb*, 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1998, 150-1-150-8.
- [8] D. GAŁĘZOWSKI, W. A. TRZCIŃSKI, M. SIWIRSKI, *Measurement of the detonation heat of explosives in a calorimetric bomb filled with inert gas* (in Polish), Biul. WAT, 54, 2-3, 2005.
- [9] W. A. TRZCIŃSKI, J. PASZULA, *Confined explosions of aluminized high explosives*, 31th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2000, 113-1113-14.
- [10] L. E. FRIED, *CHEETAH 1.39 Users Manual*, UCRL-MA-11754 Rev. 3, LLNL, Livermore, CA, 1996.
- [11] M. L. HOBBS, M. R. BAER, *Nonideal thermoequilibrium calculations using a large product species data base*, Shock Waves 2, 1992, 177-187.

W. KICIŃSKI, W. A. TRZCIŃSKI

#### Calorimetry studies of explosion heat of non-ideal explosives

**Abstract.** Heat of explosion of non-ideal RDX-based compositions in four various atmospheres (argon, nitrogen, air, and argon/oxygen mixture) was measured. Charges of phlegmatized RDX containing 30% of two types of aluminium powders, coarse aluminium oxide or fine lithium fluoride particles were fired in a calorimetric bomb of 5.6 dm<sup>3</sup> in a volume. The research concerning influence of inert and reactive additives and the atmosphere filling the bomb on the heat outcome was carried out. To estimate the degree of afterburning of the detonation products and reactive particles, thermochemical calculations were also performed for the tested explosive compositions.

**Keywords:** non-ideal explosives, heat of explosion

**Universal Decimal Classification:** 662.1/.4