



Badanie parametrów detonacyjnych i wrażliwości flegmatyzowanych materiałów wybuchowych opartych na FOX-7

W. A. TRZCIŃSKI, Z. CHYŁEK, S. CUDZIŁO,
L. SZYMAŃCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
01-984 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W pracy otrzymano i zbadano właściwości detonacyjne flegmatyzowanego materiału wybuchowego FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroeten — DADNE) oraz jego mieszaniny z oktogenem. Wyznaczono dla tych materiałów prędkość i ciśnienie detonacji, zdolności miotające oraz energię detonacji. Określono wrażliwość na bodźce mechaniczne: tarcie, uderzenie i falę uderzeniową. Zbadano ich stabilność termiczną i kompatybilność składników. Praca jest kontynuacją poszukiwań nowych kompozycji do zastosowania w małowrażliwej amunicji.

Słowa kluczowe: FOX-7, kompozycje wybuchowe, wrażliwość, parametry detonacyjne

Symbole UKD: 662.1/4

1. Wstęp

Materiał wybuchowy 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE, FOX-7) jest już stosowany jako składnik kompozycji charakteryzujących się niską wrażliwością na bodźce zewnętrzne i parametrami detonacyjnymi porównywalnymi z kompozycją B (trotyl/heksogen 40/60), o czym informują na przykład publikacje [1-4]. Autorzy pracy [1] badali stabilność chemiczną, wrażliwość oraz właściwości mechaniczne i wybuchowe jego mieszanin z parafiną, gumą etyleno-propylenową (EPM) oraz elastomerem poliakrylowym (Hy Temp). Testowane kompozycje zawierały 95% FOX-7 lub RDX, 4,5% lepiszcza oraz 0,5% grafitu. Stwierdzono, że pod względem odporności termicznej i właściwości mechanicznych, kompozycje z FOX-7 i RDX

zachowują się podobnie. Mieszanki zawierające FOX-7 mogą być zaprasowane do większych gęstości (ok. $1,77 \text{ g/cm}^3$) niż odpowiednio kompozycje z RDX (ok. $1,7 \text{ g/cm}^3$), jednak prędkość detonacji tych pierwszych jest w każdym przypadku mniejsza o ok. 100 m/s (zmienia się w przedziale $8200 \div 8450 \text{ m/s}$ zależnie od rodzaju lepiszcza). Znacznie bezpieczniejsze są natomiast materiały wybuchowe z FOX-7, ponieważ ich wrażliwość na bodźce mechaniczne jest zdecydowanie mniejsza (na falę uderzeniową nawet dwukrotnie mniejsza) od wrażliwości kompozycji zawierających RDX.

Zbadano także mieszanki FOX-7 z chemicznie utwardzanymi polimerami, które mogą być formowane metodą odlewania [2-4]. W tym przypadku poszukiwano małowrażliwego substytutu tzw. kompozycji B, która nie spełnia obecnych, zaostrzonych wymagań odnośnie bezpieczeństwa. Obliczenia termochemiczne wykazały, że kompozycje zawierające 70% FOX-7 i 30% energetycznych polimerów (np. poliazotan glicydylu — PolyGlyN, poliazidek glicydylu — GAP) powinny mieć parametry detonacyjne zbliżone do kompozycji B. Jednocześnie 30% lepiszcza jest wystarczające do uzyskania cechy lejności kompozycji przed jej usieciowaniem. W pracach [2-3] opisano mieszaninę zawierającą 70% FOX-7 i 30% lepiszcza o składzie 73,0% PolyGlyN, 16,9% Bu-NENA (plastifikator), 10,0% H_{12} MDI (środek sieciujący) oraz 0,1% DBTDL (dilaurynian dibutylocyny, środek sieciujący). Kompozycja ta jest niewrażliwa na tarcie, jej spalanie w masywnej stalowej rurze o średnicy 25 mm (*tube test*), nie przechodzi w wybuch, a podczas powolnego ogrzewania ($3,3^\circ\text{C}/\text{min}$) w zamkniętym stalowym pojemniku (*slow cook-off test*) ulega wypaleniu, bez fragmentowania pojemnika. Wadą tej mieszaniny jest zbyt mała elastyczność ładunków (duża podatność na pęknięcie, szczególnie w niskich temperaturach).

Rok później ci sami autorzy [4] zaproponowali użycie lepiszcza zawierającego równowagowe ilości (po 36,5%) PolyGlyN i GAP, aby poprawić lejność i właściwości elastyczne odlewów. Nowa kompozycja pozytywnie przeszła badania odporności na bodźce termiczne (*tube test* i *slow cook-off test*) oraz na falę uderzeniową (wrażliwość mniejsza od wrażliwości trotylu).

FOX-7 flegmatyzowany woskiem (2,2% wag.) zastosowano w ładunkach kumulacyjnych w pracy [5]. Prasowane izostatycznie ładunki flegmatyzowanego FOX-7 porównywano z ładunkami kompozycji B otrzymywanymi w identycznych warunkach. Charakterystyki strumienia kumulacyjnego generowanego przez FOX-7 i jego zdolność do przebijania płyty stalowej były lepsze niż w przypadku ładunku z kompozycji B. W pracy [6] badano mieszanki heksogenu i FOX-7 flegmatyzowane za pomocą PTFE (5% wag.). Zawartość FOX-7 w mieszaninie z heksogenem zmieniano od 0 do 100%. Stwierdzono, że dodanie dopiero 60% FOX-7 obniża zdecydowanie wrażliwość kompozycji na uderzenie i tarcie. Obecność FOX-7 nie obniża natomiast znacząco prędkości detonacji mieszanin z heksogenem.

W Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT opracowano technologię wytwarzania i rekrytalizacji FOX-7 oraz szeroko zbadano jego charakterystyki

detonacyjne [7-11]. Na podstawie wyników testów wodnego i cylindrycznego wyznaczono ciśnienie detonacji, energię detonacji, efektywny wykładnik izentropy oraz współczynniki izentropy JWŁ dla produktów detonacji FOX-7. Stwierdzono, że otrzymany materiał wybuchowy charakteryzuje się parametrami detonacyjnymi i energetycznymi, zbliżonymi do odpowiednich parametrów heksogenu flegmatyzowanego, a jednocześnie jest od niego mniej wrażliwy. Wyniki badań wrażliwości na bodźce mechaniczne pozwoliły zaszerzować otrzymany FOX-7 do grupy bezpiecznych materiałów wybuchowych.

W celu polepszenia właściwości wytrzymałościowych wyprasek FOX-7 oraz zwiększenia parametrów detonacyjnych kompozycji zawierających FOX-7, w niniejszej pracy podjęto próbę flegmatyzacji nowego materiału wybuchowego oraz opracowania mieszaniny FOX-7 i oktogenu (HMX). Po wytworzeniu nowych kompozycji wybuchowych określono ich wrażliwość na tarcie, uderzenie i falę uderzeniową. Stosując techniki termogravimetrii i różnicowej analizy termicznej (TG/DTA) zbadano stabilność termiczną kompozycji i kompatybilność składników. Wyznaczono charakterystyki energetyczne i detonacyjne, wykonując testy wodny i cylindryczny. Parametry otrzymanych nowych mieszanin wybuchowych porównywano z parametrami detonacyjnymi innymi kruszącymi materiałami wybuchowymi.

2. Skład kompozycji i metoda otrzymywania

W celu uzyskania dużej gęstości i trwałości wyprasek zastosowano mieszaninę 70% gruboziarnistego FOX-7 (w udziale masowym dominują cząstki o rozmiarach od 250 do 500 μm — [10]) i 30% drobnoziarnistego FOX-7 (dominują cząstki o rozmiarach od 5 do 11 μm — [11]). W reaktorze chemicznym umieszczono 142,5 g FOX-7, a następnie wprowadzono 125 g roztworu 6% Vitonu A w octanie etylu i dodano 150 ml octanu etylu. Intensywnie mieszając zawartość reaktora uzupełniono ją dodając 900 ml wody. Po ok. 5 min. powoli ogrzewano mieszaninę aż temperatura w reaktorze osiągnęła 70°C. W tej temperaturze rozpoczęła się destylacja azeotropu octanu etylu z wodą. Po osiągnięciu temperatury w reaktorze około 85°C i usunięciu większości octanu etylu (ok. 250 ml), przerwano ogrzewanie i wstępnie schłodzono. Następnie otrzymaną zawiesinę sączone pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt pozostawiono do wysuszenia. W ten sposób uzyskano flegmatyzowany FOX-7 z ok. 98% wydajnością.

Z teoretycznej oceny parametrów detonacyjnych kompozycji wybuchowych zawierających FOX-7 i HMX, dokonanej za pomocą kodu do obliczeń termochemicznych CHEETAH [12], wynika, że mieszanina zawierająca 70% FOX-7 charakteryzuje się prędkością detonacji wyższą niż prędkość detonacji kompozycji heksogenu flegmatyzowanego woskiem. Z drugiej strony duża zawartość FOX-7

powinna znacząco wpłynąć na zmniejszenie wrażliwości kompozycji. Do badań wytypowano więc mieszaninę zawierającą 30% drobnoziarnistego FOX-7, 40% gruboziarnistego FOX-7 i 30% krystalicznego HMX (w udziale masowym dominują cząstki o rozmiarach od 150 do 450 μm). Tak dobraną mieszaninę flegmatyzowano za pomocą Vitonu A metodą opisaną wyżej.

Ładunki do badania wrażliwości na falę uderzeniową oraz wyznaczania parametrów detonacyjnych kompozycji z FOX-7 wykonano metodą prasowania. Otrzymane wypraski charakteryzowały się większą wytrzymałością mechaniczną w porównaniu z prasowanymi ładunkami czystego FOX-7 o tej samej granulacji.

Dla porównania badano również właściwości detonacyjne heksogenu flegmatyzowanego woskiem RDX_H (nazwa handlowa A-IX-1). Materiał wybuchowy zawiera 94% czystego heksogenu i 6% wosku.

3. Badanie właściwości detonacyjnych nowych kompozycji

3.1. Wyznaczenie prędkości i ciśnienia detonacji

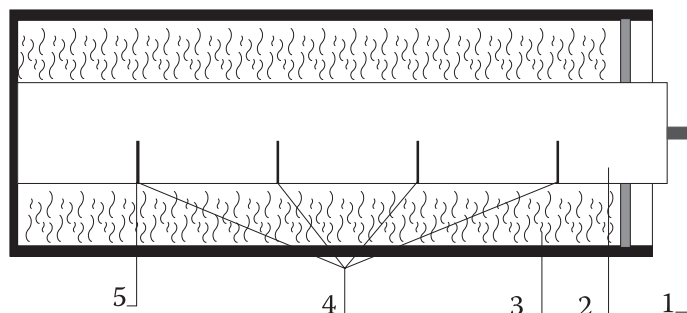
Do wyznaczenia ciśnienia detonacji badanych mieszanin zastosowano odmianę testu wodnego, w której za pomocą rentgenografii impulsowej rejestruje się kształt frontu skośnej fali uderzeniowej w cylindrycznej warstwie wody, wewnątrz której detonowany jest ładunek badanego materiału wybuchowego. Eksperymentalny kształt fali porównuje się z konfiguracjami falowymi otrzymanymi z numerycznego modelowania takiego procesu. Te ostatnie otrzymywane są w postaci zależności położenia frontu fali uderzeniowej w wodzie od wykładnika izentropi (γ) produktów detonacji napędzających warstwę wody. Wartość γ , dla której rozwiązanie najlepiej przybliży zarejestrowany profil, wykorzystywana jest do obliczenia ciśnienia z następującej zależności:

$$p_{\text{CJ}} = \frac{\rho_0 D^2}{\gamma + 1}, \quad (1)$$

gdzie p_{CJ} oznacza ciśnienie w punkcie Chapmana-Jougueta (CJ), ρ_0 — gęstość początkową materiału wybuchowego. Szczegółowy opis tej metody wyznaczania ciśnienia detonacji można znaleźć w pracy [13].

Ładunek badanego materiału wybuchowego o średnicy 25 mm umieszczano wewnątrz winidurowej rurki o średnicy zewnętrznej 76 mm i grubości ścianki 3 mm. Układ do pomiaru prędkości detonacji i rejestracji profilu fali uderzeniowej w cylindrycznej warstwie wody przedstawiono na rysunku 1.

W wyniku obróbki komputerowej zdjęć rentgenowskich otrzymano kształt frontu skośnej fali uderzeniowej w wodzie. Przy odpowiednich założeniach, opisanych w pracy [13], w wyniku numerycznego rozwiązania problemu detonacji cylindrycznego ładunku



Rys. 1. Schemat układu do testu wodnego: 1 — zapalnik; 2 — ładunek badanego materiału wybuchowego; 3 — woda; 4 — czujniki do pomiaru prędkości detonacji; 5 — czujnik wyzwalający układ rejestrujący

materiału wybuchowego w otocze wodnej uzyskuje się zależności, pozwalające określić wartość wykładnika izentropy γ z zarejestrowanego położenia frontu fali uderzeniowej w wodzie. Następnie ciśnienie detonacji oblicza się ze wzoru (1).

Wyniki otrzymane dla badanych kompozycji przedstawiono w tabeli 1. Dla porównania w tabeli zamieszczono również wartości prędkości detonacji, wykładnika izentropy i ciśnienia, obliczone za pomocą kodu do obliczeń termochemicznych CHEETAH (parametry z indeksem t). W obliczeniach termochemicznych dla opisu właściwości fizycznych gazowych produktów detonacji zastosowano równanie stanu BKW z zestawem parametrów BKWS [14].

TABELA 1

Charakterystyki detonacyjne badanych kompozycji

Materiał wybuchowy	ρ_0 [kg/m ³]	D [m/s]	γ	p_{CJ} [GPa]	D_t [m/s]	$(p_{CJ})_t$ [GPa]
RDX _{fl}	1630	8300	3,29	26,2	8225	26,38
(FOX-7) _{Vit}	1790	8280	3,31	28,5	8295	28,13
(HMX/FOX-7) _{Vit}	1800	8515	3,24	30,8	8447	29,50

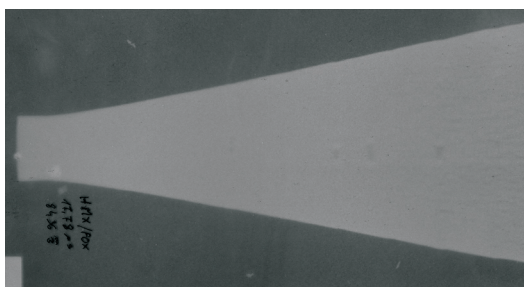
Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że ciśnienie detonacji FOX-7 flegmatyzowanego Vitonem jest nieco wyższe niż RDX_{fl} mimo zbliżonych wartości prędkości detonacji. Spowodowane to jest większą gęstością tego pierwszego. Jak należało oczekiwać, z powodu dodatku oktogenu, uzyskane wartości ciśnienia i prędkości detonacji dla kompozycji (HMX/FOX-7)_{Vit} są wyższe niż flegmatyzowanego FOX-7.

3.2. Test cylindryczny

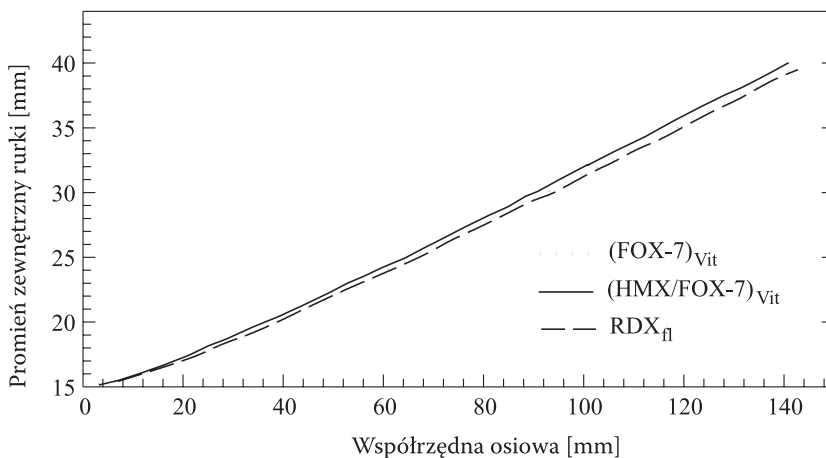
Do wyznaczenia charakterystyk miotających i energetycznych wytypowanych kompozycji wybuchowych zastosowano tzw. test cylindryczny [15], polegający na

rejestracji procesu miotania rurek miedzianych produktami detonacji badanego materiału wybuchowego. Podobnie jak w przypadku testu wodnego zastosowano technikę rejestracji rentgenograficznej. Materiały wybuchowe elaborowano do rurek miedzianych o promieniu wewnętrznym $r_w = 12,5$ mm i promieniu zewnętrznym $r_z = 15$ mm. Długość rur wynosiła $l = 300$ mm. Przykładowy rentgenogram przedstawiono na rysunku 2. W teście cylindrycznym zmierzono również prędkości detonacji 8324, 8436 i 8300 m/s odpowiednio dla $(\text{FOX-7})_{\text{Vit}}$, $(\text{HMX/FOX-7})_{\text{Vit}}$ i RDX_{fl} . Gęstości ładunków były zbliżone do gęstości podanych w tabeli 1.

Po obróbce graficznej zdjęć przedstawiających kształt miotanych rurek, dokładnie odczytano zależność promienia zewnętrznej ścianki rurki r_z od współrzędnej osiowej x (rys. 3). Zależność ta była podstawą wyznaczania charakterystyk badanych materiałów wybuchowych.



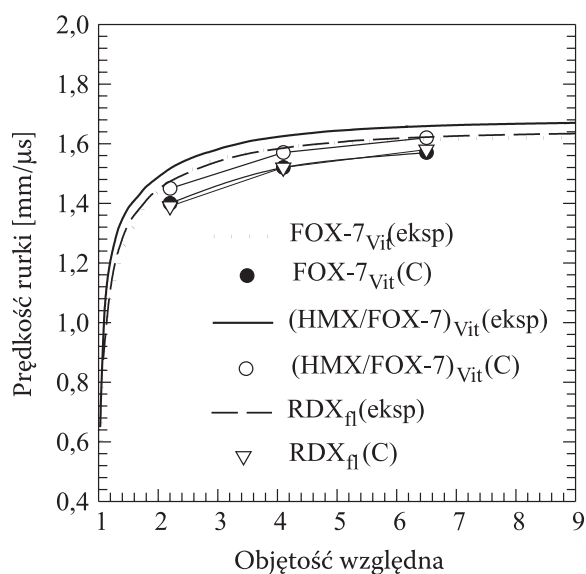
Rys. 2. Zdjęcie rentgenowskie rurki miedzianej napędzanej produktami detonacji kompozycji $(\text{HMX/FOX-7})_{\text{Vit}}$



Rys. 3. Zależność położenia zewnętrznej ścianki rurki miedzianej od współrzędnej osiowej

3.3. Zdolności miotające produktów detonacji i energia detonacji

Wykorzystując profile ścianki rurki pokazane na rysunku 3 wyznaczono w pierwszej kolejności, metodą opisaną szczegółowo w pracy [15], zależność prędkości rurki u_L od względnej objętości produktów detonacji (rys. 4). Na rysunku umieszczono również prędkości obliczone za pomocą kodu CHEETAH (oznaczone symbolem „C”) dla trzech objętości względnych. Prędkości wyznaczone z testu cylindrycznego są nieznacznie większe od prędkości teoretycznych.



Rys. 4. Zależność prędkości rurki miedzianej od objętości względnej produktów detonacji (C – CHEETAH)

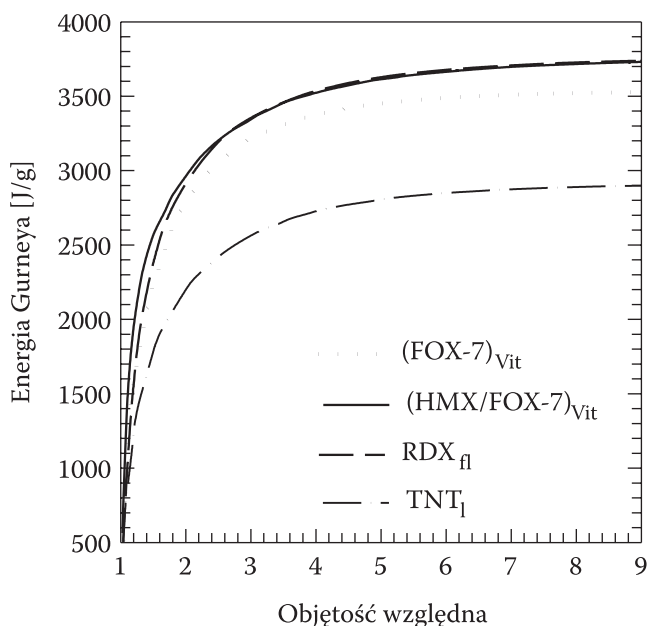
Dzięki wyznaczeniu prędkości rurki możliwe było określenie zdolności miotającej badanych kompozycji, którą można scharakteryzować za pomocą sumy energii kinetycznej materiału rurki i podążających za rurką produktów detonacji, czyli tzw. energii Gurneya. W przypadku układu cylindrycznego energię Gurneya wyraża wzór:

$$E_G = \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \frac{u_L^2}{2}, \quad (2)$$

gdzie μ jest stosunkiem masy rurki do masy materiału wybuchowego.

Na rysunku 5 przedstawiono zmianę energii Gurneya w funkcji względnej objętości produktów detonacji. Charakter zmian tego parametru w trakcie rozpękania

otoczki jest podobny jak dla innych wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych, tzn. energia wyzwolona z reakcji chemicznych zamieniana jest stosunkowo szybko na energię kinetyczną. Końcowa wartość energii Gurneya (dla $v/v_0 = 9$) dla kompozycji zawierającej okto-gen i FOX-7 jest porównywalna, zaś w przypadku $(\text{FOX-7})_{\text{Vit}}$ jest o ok. 9% mniejsza od energii Gurneya flegmatyzowanego hekso-genu, pomimo większych lub zbliżonych wartości prędkości detonacji i prędkości rurki miedzianej oraz większego ciśnienia detonacji w porównaniu z RDX_{fl} . Należy jednak pamiętać, że gęstość kompozycji z FOX-7 jest znacznie większa od gęstości flegmatyzowanego RDX i w związku z tym występują istotne różnice w wartościach parametru μ ze wzoru (2): $\mu = 2,188, 2,176$ i $2,373$ odpowiednio dla $(\text{FOX-7})_{\text{Vit}}$, $(\text{HMX/FOX-7})_{\text{Vit}}$ i RDX_{fl} , co odpowiednio przekłada się na obliczane wartości energii Gurneya. Dla porównania na rysunku 5 zamieszczono również wykres energii Gurneya dla trotylu lanego o gęstości 1600 kg/m^3 [16].



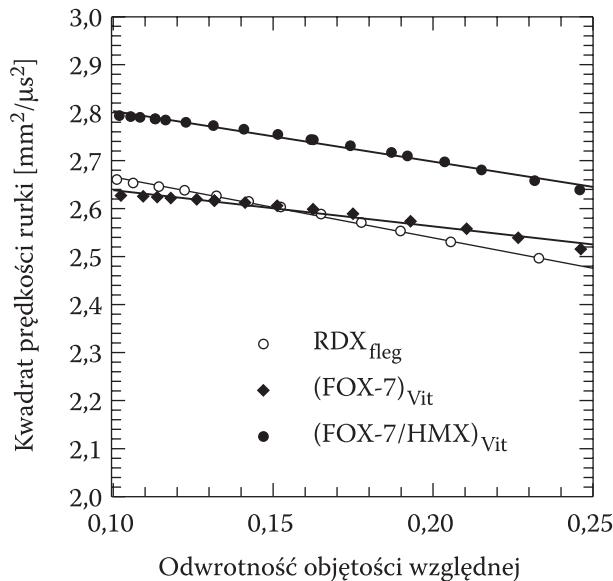
Rys. 5. Zmiany energii Gurneya w funkcji względnej objętości produktów detonacji

Kolejną charakterystyką materiału wybuchowego wyznaczaną z testu cylindrycznego jest energia detonacji, którą definiuje się jako pracę wykonaną przez produkty detonacji rozprężające się z punktu CJ do objętości ∞ . Energię detonacji e_0 materiału wybuchowego można wyznaczyć ze wzoru:

$$\frac{e_0}{e_0^{\text{wz}}} = \frac{\left(\mu + \frac{1}{2}\right)}{\left(\mu^{\text{wz}} + \frac{1}{2}\right)} \left(\frac{u_L}{u_L^{\text{wz}}}\right)^2, \quad (3)$$

gdzie u_L i u_L^{wz} oznaczają prędkości miotanych rurek określone dla nieskończonej objętości produktów detonacji dla badanego materiału wybuchowego i materiału wzorcowego, e_0^{wz} — energię detonacji wzorcowego materiału wybuchowego. Energie detonacji odniesione są do jednostki masy materiału wybuchowego.

W pracy [17] wykazano, że prędkość rurki dla objętości nieskończonej można zastąpić prędkością wyznaczoną dla objętości względnej rurki równej w przybliżeniu 10. Pokazano również, że kwadrat wyznaczonej z testu cylindrycznego prędkości rurki miedzianej w funkcji odwrotności względnej objętości produktów detonacji można z dobrym przybliżeniem aproksymować funkcją liniową. Na rysunku 6 przedstawiono taką zależność dla badanych materiałów wybuchowych.



Rys. 6. Zależność kwadratu prędkości rurki miedzianej od odwrotności względnej objętości produktów detonacji badanych materiałów wybuchowych

Jako materiał wzorcowy przyjęto heksogen flegmatyzowany (RDX_{fl}), dla którego przyjęto, że energia detonacji równa jest ciepłu detonacji wyznaczonemu w bombie kalorymetrycznej i wynosi 5344 J/g [18]. Obliczone ze wzoru (3) wartości energii detonacji e_0 przedstawiono w tabeli 2. Energie detonacji kompozycji z FOX-7 są

mniejsze od energii detonacji RDX_{fl} . Jednakże po przeliczeniu ich na jednostkę objętości relacja ta ulega zmianie i energia detonacji wynosi 8710, 8880 oraz 9400 J/cm^3 odpowiednio dla RDX_{fl} , $(\text{FOX-7})_{\text{vit}}$ i $(\text{HMX/FOX-7})_{\text{vit}}$.

TABELA 2

Wartości energii detonacji wyznaczone z testu cylindrycznego

Materiał wybuchowy	e_0 [J/g]	Q [J/g]	$(E_d)_t$ [J/g]
RDX_{fl}	5344	5344	5519
$(\text{FOX-7})_{\text{vit}}$	4962	4592	4740
$(\text{HMX/FOX-7})_{\text{vit}}$	5221	4936	5030

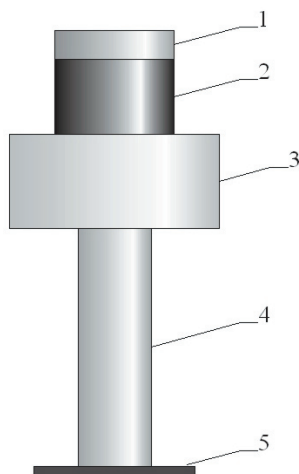
Kalorymetryczne ciepło detonacji kompozycji z FOX-7 wyznaczono, wykorzystując metodę opisaną w pracy [19]. W bombie kalorymetrycznej o objętości 5,6 l detonowano ładunki o masie ok. 20 g. Bomba wypełniona była argonem sprężonym wstępnie do ciśnienia ok. 2 MPa. Dla każdego materiału wykonano 2 pomiary. Uzyskane średnie wartości ciepła detonacji Q podano w tabeli 2. Zmierzone ciepło detonacji dla kompozycji z FOX-7 jest o 5-7% mniejsze od energii detonacji oszacowanej na podstawie wyników testu cylindrycznego. Dla porównania w tabeli zamieszczono również wartości całkowitej energii detonacji obliczonej za pomocą kodu CHEETAH. 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 $p = 1 \text{ atm}$. 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. Wartości tak obliczonej całkowitej energii detonacji dla kompozycji z FOX-7 mieszczą się pomiędzy wartościami kalorymetrycznego ciepła wybuchu i energią detonacji wyznaczoną z testu cylindrycznego.

4. Badanie wrażliwości na bodźce mechaniczne i stabilności termicznej

4.1. Badanie wrażliwości na pobudzenie falą uderzeniową — próba szczelinowa

Próba szczelinowa polega na pobudzaniu ładunku badanego materiału wybuchowego falą uderzeniową. Fala ta generowana jest w przeszkodzie z obojętnej

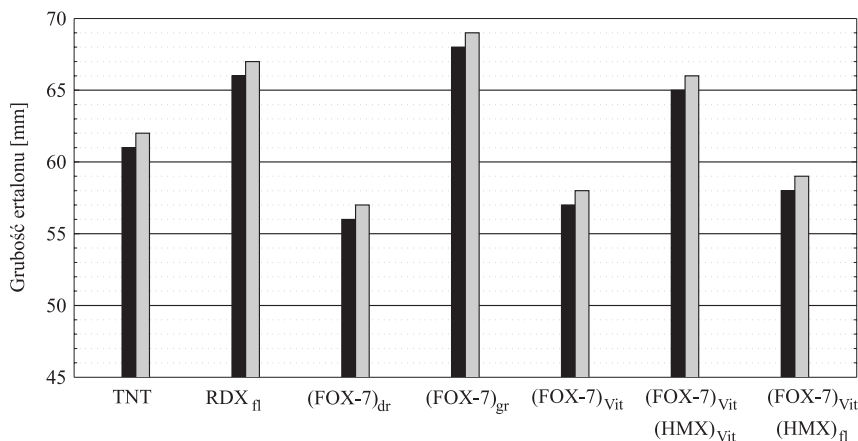
chemicznie materiału detonacją ładunku silnego materiału wybuchowego. Jako wynik próby określa się, z dokładnością określaną dla danego badania, dwie wysokości przeszkody, przy których nastąpi lub nie nastąpi detonacja. Schemat układu do testu szczelinowego przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Układ do próby szczelinowej: 1 — krążek centrujący zapalnik; 2 — ładunek heksogenu flegmatyzowanego (średnica $\Phi = 50$ mm, wysokość $h = 50$ mm); 3 — inercyjna przegroda (ertalon) — $\Phi = 100$ mm; 4 — ładunek badanego materiału wybuchowego ($\Phi = 25$ mm) w rurce miedzianej o grubości 2,5 mm; 5 — płyta stalowa

Wykonywano szereg prób zmieniając wysokość przegrody, aż do momentu określenia granicy pobudzenia z dokładnością 1 mm. Rezultaty uzyskane w teście szczelinowym dla badanych materiałów przedstawiono na rysunku 8 w postaci słupków, odpowiadających grubości płyty z ertalonu, przy której stwierdzono wystąpienie detonacji (słupek czarny) oraz brak detonacji (słupek szary). Dla porównania pokazano również wynik próby dla trotylu, heksogenu flegmatyzowanego oraz drobno- i gruboziarnistego FOX-7 [11]. Wytypowana do badań mieszanina drobno- i gruboziarnistego FOX-7 flegmatyzowana Vitonem A jest tylko nieco bardziej wrażliwa na falę uderzeniową niż drobnokrystaliczny FOX-7, ale jest zdecydowanie mniej wrażliwa niż heksogen flegmatyzowany czy nawet trotyl. Kompozycja składająca się z FOX-7 i oktagonu flegmatyzowana Vitonem jest nieznacznie mniej wrażliwa niż heksogen flegmatyzowany. Analiza zdjęć mikroskopowych próbki kompozycji wskazuje, że kryształy oktagonu nie są w pełni pokryte flegmatyzatorem. Dlatego też przygotowano mieszaninę oktagonu flegmatyzowanego woskiem (HMX/wosk 95/5) i FOX-7 z Vitonem A. Udziały masowe poszczególnych składników były identyczne jak w przypadku kompozycji oktagonu, FOX-7 i Vitonu A. Okazało się, że dokładne pokrycie kryształów oktagonu woskiem

radycznie zmniejsza wrażliwość mieszaniny na falę uderzeniową (rys. 8). Jest ona porównywalna z wrażliwością FOX-7 flegmatyzowanego Vitonem A.



Rys. 8. Wyniki próby szczelinowej dla badanych materiałów wybuchowych

4.2. Badanie wrażliwości na uderzenie i tarcie

Wrażliwość materiałów wybuchowych na uderzenie badano za pomocą młota udarowego (kafara). Badanie wrażliwości polegało na uderzaniu młotem udarowym spadającym z pewnej wysokości na próbkę materiału wybuchowego. Wyznaczano najwyższą wysokość H , poniżej której nie stwierdzono wybuchu (dolna granica wybuchowości), i odpowiadającą tej wysokości energię kinetyczną młota (E_k) w momencie uderzenia w próbkę. Parametr ten określa granicę bezpieczeństwa stosowania materiału wybuchowego.

Masa młota, którego używano do wykonywania 10 prób dla danej wysokości wynosiła 5 kg, a masa próbki materiału wybuchowego wynosiła ok. 0,04 g. Wyznaczone granice bezpieczeństwa (dolne granice wybuchowości) dla badanych materiałów wybuchowych przedstawiono w tabeli 3. Dla porównania podano również granice dla heksogenu i flegmatyzowanego heksogenu wyznaczone w takich samych warunkach.

TABELA 3

Dolna granica wrażliwości badanych materiałów wybuchowych

	(FOX-7) _{vit}	(FOX-7) _{vit} / HMX _{vit} 70/30	(FOX-7) _{gr}	(FOX-7) _{gr} / (FOX-7) _{dr} 70/30	RDX	RDX _{fl}
H [cm]	53	37	23	28	6	14
E_k [J]	26,5	18,5	11,5	14	3	7

Uzyskane wyniki świadczą, że wrażliwość na uderzenie nowych mieszanin wybuchowych z FOX-7 jest znacznie niższa niż wrażliwość heksogenu. Flegmatyzacja mieszaniny drobno- i gruboziarnistego FOX-7 prawie dwukrotnie zmniejsza jej wrażliwość. Również kompozycja FOX-7 z oktogenem flegmatyzowana Vitonem charakteryzuje się niską wrażliwością na uderzenie.

Oznaczenia wrażliwości kompozycji zawierających FOX-7 na tarcie dokonano za pomocą aparatu tarcowego Petersa. Pomiar rozpoczęto od obciążenia 353 N, czyli górnej wartości stosowanej podczas badań kruszących materiałów wybuchowych. Dla dziesięciu przeprowadzonych prób uzyskano wynik negatywny (brak jakiegokolwiek reakcji). Można więc uznać, że dolna granica wrażliwości badanych kompozycji na tarcie jest większa niż 353 N.

4.3. Badanie stabilności termicznej i kompatybilności składników

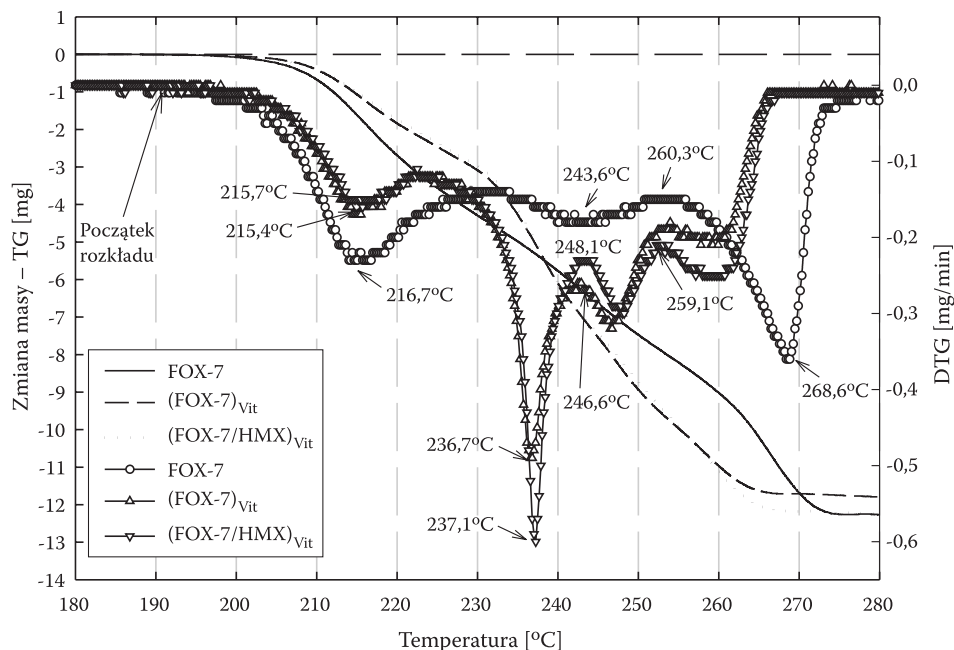
Zgodność kontaktową FOX-7 z Vitonem A oraz oktogenem oceniono w oparciu o wyniki analiz termicznych połączonymi technikami termogravimetrii i różnicowej analizy termicznej (TG/DTA). Badania przeprowadzono zgodnie z procedurami zawartymi w normie PN-V-04011-21 — „Kruszące materiały wybuchowe o przeznaczeniu wojskowym, Metody badań, oznaczanie stabilności”. W normie tej przyjmuje się, że badany materiał wybuchowy jest stabilny, jeżeli przebieg jego krzywej rozkładu pokrywa się z krzywą wzorcowej próbki tego materiału wybuchowego. W niniejszych testach próbką wzorcową był oczywiście czysty FOX-7 o składzie granulometrycznym takim samym, jaki stosowano w kompozycjach z Vitonem i oktogenem.

Kombinowaną analizę TG-DTA syplikich próbek DADNE i jego mieszanin z Vitonem i oktogenem wykonano na aparacie Labsys-TG/DTA-DSC firmy SE-TARAM. Stosowano otwarte, platynowe naczynka o pojemności 100 μ l. Naczynko odniesienia było puste. Badaniom poddawano próbki o masie ok. 5 i ok. 15 mg. Ogrzewano je z szybkością 1, 2, 3, 4 lub 5°C/min. Atmosferę pieca stanowił czysty azot, który podawano z natężeniem 50 ml/min.

Uzyskane w tych warunkach termogramy wykorzystano do określenia temperatur rozkładu poszczególnych próbek i porównania ich krzywych rozkładu w przedziale temperatur obejmującym pełny rozkład próbki. Ponadto, wykorzystując krzywe DTA zarejestrowane przy pięciu różnych szybkościach ogrzewania, wyznaczono metodą Kissingera [20] parametry kinetyczne pierwszego etapu rozkładu, tj. energię aktywacji i współczynnik częstości w równaniu Arrheniusa.

Na rysunku 9 porównano krzywe rozkładu (zmiana masy próbki (TG) i szybkość zmiany masy (DTG) w funkcji temperatury) próbek o masach ok. 15 mg, ogrzewanych z szybkością 1°C/min.

Wszystkie próbki zaczynają się rozkładać w temperaturze ok. 190°C, a zatem obecność Vitonu A i oktogenu nie obniża temperatury rozkładu FOX-7. Większym zmianom nie ulega także temperatura, w której szybkość pierwszego etapu rozkładu

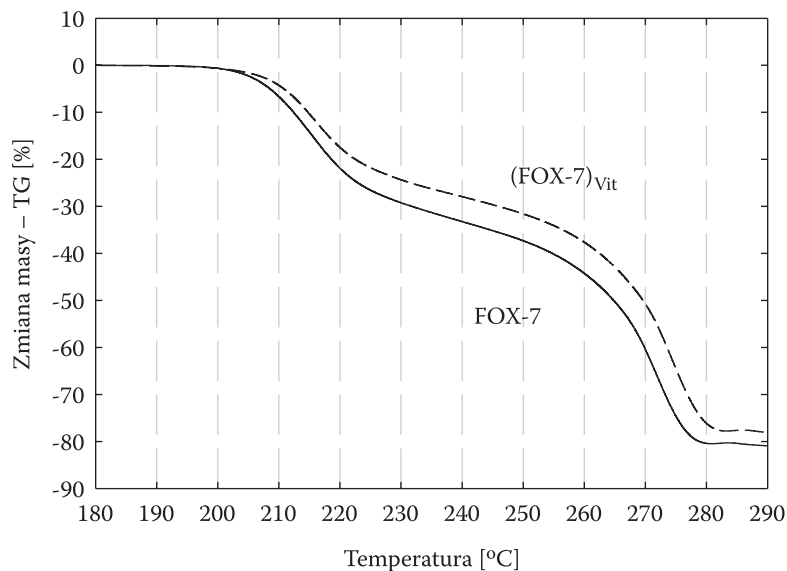


Rys. 9. Krzywe rozkładu próbek badanych materiałów wybuchowych o masie ok. 15 mg, ogrzewanych z szybkością $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

jest największa. Viton można wręcz uznać za inhibitor rozkładu, ponieważ w początkowych etapach czysty FOX-7 ulega najszybszemu rozkładowi. Z kolei, w wyższych temperaturach Viton przyspiesza termolizę FOX-7. Dokładna zgodność krzywych rozkładu flegmatyzowanego FOX-7 i jego flegmatyzowanej kompozycji z oktogenem świadczy, że FOX-7 i oktogen są związkami w pełni kompatybilnymi.

W badaniach kinetyki rozkładu stosowano próbki o masie ok. 5 mg. Ogrzewano je z szybkościami 1, 2, 3, 4 lub $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na rysunku 10 przedstawiono krzywe termogravimetryczne zarejestrowane podczas ogrzewania próbek czystego i flegmatyzowanego FOX-7 z najmniejszą szybkością — $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Zmniejszenie masy ogrzewanych próbek zmienia charakter drugiego etapu rozkładu flegmatyzowanego FOX-7 (w stosunku do próbek 15 mg). Oznacza to, że skomplikowany przebieg tego etapu, obserwowany w przypadku próbek o masie 15 mg, jest wynikiem akumulowania ciepła rozkładu w próbce, co sprawia, że jej rzeczywista temperatura jest wyższa niż mierzona w trakcie pomiaru (termopara umieszczona jest pod naczynkiem pomiarowym). Sugeruje to, że flegmatyzator istotnie obniża raczej współczynnik przewodzenia ciepła (co zwiększa ilość ciepła akumulowanego, zwłaszcza w dużych próbkach), niż wpływa na chemizm drugiego etapu rozkładu. Wciąż jednak rozkład czystego FOX-7 zachodzi początkowo z większą szybkością niż próbki flegmatyzowanej.



Rys. 10. Krzywe rozkładu próbek czystego i flegmatyzowanego FOX-7 o masie ok. 5 mg, ogrzewanych z szybkością 1°C/min

W tabeli 4 zestawiono temperatury odpowiadające największej szybkości rozkładu próbek czystego i flegmatyzowanego FOX-7.

TABELA 4

Temperatury odpowiadające największej szybkości pierwszego i drugiego etapu rozkładu podczas ogrzewania próbek z szybkościami z przedziału 1÷5°C/min

Szybkość ogrzew. [°C/min]	FOX-7		(FOX-7) _{Vit}	
	I etap	II etap	I etap	II etap
1	215,9	274,0	215,7	276,0
2	220,4	278,2	219,8	278,3
3	222,7	277,0	223,3	277,7
4	224,9	275,3	224,8	278,3
5	227,4	274,4	228,1	276,5

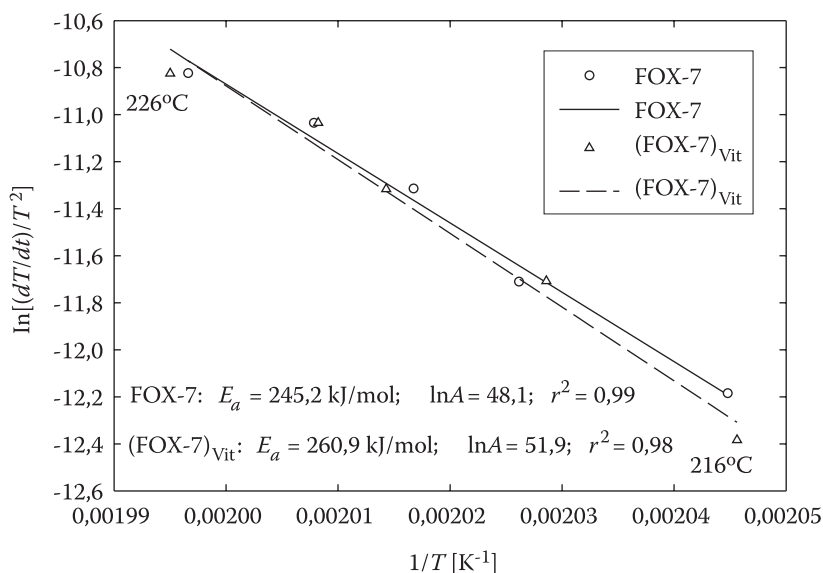
Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że w każdym przypadku maksymalna pików pierwszego etapu rozkładu systematycznie przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. Pozwala to wykorzystać je do wyznaczenia pozornej energii aktywacji rozkładu w oparciu o zależność wyprowadzoną przez Kissingera [20], która w przypadku reakcji opisywanych równaniem kinetyki pierwszego rzędu ma postać:

$$\frac{d \ln \left(\frac{dT/dt}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-E_a}{R}, \quad (4)$$

gdzie: dT/dt — szybkość ogrzewania próbki;
 T_m — temperatura, której odpowiada maksimum piku rozkładu przy danej szybkości ogrzewania [K];
 E_a — energia aktywacji [kJ/mol];
 R — uniwersalna stała gazowa (8,3145 J/mol K);
 T — temperatura [K].

Przebieg drugiego etapu rozkładu nie zmienia się tak regularnie wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania. Dla szybkości większych niż 3°C/min wartość temperatury drugiego etapu rozkładu powoli maleje (FOX-7) lub oscyluje ok. 278°C (flegmatyzowany FOX-7). Może to być wynikiem zmiany mechanizmu rozkładu, albo obserwowane przesunięcia położenia maksimum piku rozkładu są pozorne, ponieważ gwałtowny charakter tego etapu, szczególnie przy większych szybkościach ogrzewania, powoduje samorozgrzewanie się próbki, a zatem jej temperatura jest w rzeczywistości wyższa niż wartość mierzona w piecu urządzenia [21].

Wykresy we współrzędnych Kissingera, zbudowane w oparciu o dane dotyczące pierwszego etapu rozkładu FOX-7 i (FOX-7)_{Vit} przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11. Zależności Kissingera dla pierwszego etapu rozkładu czystego i flegmatyzowanego FOX-7

Wysokie wartości współczynników korelacji zależności Kissingera potwierdzają słuszność założenia, że termiczny rozkład badanych materiałów wybuchowych zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Wyznaczona w niniejszej pracy wartość energii aktywacji czystego FOX-7 (ok. 245 kJ/mol) jest zgodna z danymi literaturowymi: 238÷250 kJ/mol [22, 23].

5. Podsumowanie

W pracy badano FOX-7 i jego mieszaninę z oktogenem flegmatyzowane Vitonem A. Na podstawie wyników testu wodnego i cylindrycznego wyznaczono dla tych materiałów wybuchowych ciśnienie detonacji, energię detonacji oraz energię Gurneya. Stwierdzono, że kompozycje wybuchowe bazujące na FOX-7 charakteryzują się parametrami detonacyjnymi i energetycznymi zbliżonymi lub wyższymi od parametrów heksogenu flegmatyzowanego woskiem.

Wrażliwość nowych kompozycji na bodźce mechaniczne określono badając ich reakcję na falę uderzeniową (próba szczelinowa), uderzenie (próba Kasta) oraz tarcie. Uzyskane wyniki wskazują, że możliwe jest uzyskanie kompozycji wybuchowych, zawierających FOX-7 o niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne.

Termiczny rozkład próbek flegmatyzowanych kompozycji zachodzi, podobnie jak czystego FOX-7, w dwóch etapach (maksima w temperaturach 216÷228 i 274÷278°C). Efektywna energia aktywacji pierwszego etapu rozkładu czystego FOX-7 i flegmatyzowanego FOX-7 wynosi odpowiednio ok. 245 i 261 kJ/mol (w zakresie temperatur 216÷226°C). Wzrost energii aktywacji po wprowadzeniu Vitonu A, skutkuje wyraźnym zmniejszeniem szybkości pierwszego etapu rozkładu FOX-7. Dodatek ten nie wpływa natomiast na temperaturę początku rozkładu. Oktogen nie zmienia przebiegu krzywej rozkładu, a zatem jego zgodność kontaktowa z FOX-7 nie budzi żadnych zastrzeżeń.

Przeprowadzone próby pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że udało się uzyskać kompozycje wybuchowe zawierające FOX-7 o wysokich parametrach detonacyjnych oraz niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne. Można więc zaszeregować je do grupy bezpiecznych materiałów wybuchowych. Materiały te ze względu na swoją postać fizyczną mogą być stosowane do wykonywania ładunków metodą prasowania.

Artykuł wpłynął do redakcji 7.05.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2008 r.

LITERATURA

- [1] A. KRETSCHMER, P. GERBER, A. HAPP, *Characterisation of plastic bonded explosive charges containing FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2004.

- [2] C. ELDSÄTER, H. EDVINSSON, M. JOHANSSON, Å. PETTERSSON, C. SANDBERD, *Formulation of PBX's based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2002.
- [3] S. KARLSON, et al., *Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7*, 12th International Detonation Symposium, San Diego, 2002.
- [4] C. ELDSATER, N. ROMAN, *Development of compositions based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 30th International Pyrotechnic Seminar, Saint Malo, 2003.
- [5] A. HELTE, et al., *Performance of FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) in shaped charge applications*, 23rd International Symposium on Ballistics, Tarragona, 2007.
- [6] A. ORZECZOWSKI, et al., *1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene as a component of plastic bonded explosives*, 10th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", Pardubice, 2007.
- [7] S. CUDZIŁO, W. KICINSKI, *Właściwości i otrzymywanie DADNE*, Biul. WAT, 53, 2-3, 2004.
- [8] Z. CHYLEK, S. CUDZIŁO, J. BŁĄDEK, S. PIETRZYK, *Optymalizacja syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu*, Biul. WAT, 54, 5-6, 2005.
- [9] S. CUDZIŁO, Z. CHYLEK, R. DIDUSZKO, *Krystalizacja i analiza 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE)*, Biul. WAT, 54, 5-6, 2005.
- [10] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, Z. CHYLEK, L. SZYMAŃCZYK, *Rekrystalizacja i badanie parametrów użytkowych FOX-7*, Biul. WAT, 55, 2, 2006.
- [11] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, Z. CHYLEK, L. SZYMAŃCZYK, *Charakterystyki detonacyjne FOX-7 i równania stanu jego produktów detonacji*, Biul. WAT, 56, 2, 2007.
- [12] L. E. FRIED, *CHEETAH 1.39 — User's manual*, LLNL, 1996.
- [13] W. A. TRZCINSKI, S. CUDZIŁO, L. SZYMAŃCZYK, *Determination of the detonation pressure from a water test*, Engineering Transactions, 49, 4, 2001.
- [14] M. L. HOBBS, M. R. BAER, *Nonideal thermoequilibrium calculations using a large product species data base*, Shock Waves 2, 1992, 177-187.
- [15] W. A. TRZCIŃSKI, *Zastosowanie testu cylindrycznego do wyznaczania energetycznych charakterystyk materiałów wybuchowych*, Biul. WAT, 49, 9, 2000.
- [16] A. STECKIEWICZ, W. A. TRZCIŃSKI, *Badanie reakcji na bodziec inicjujący oraz wyznaczenie zdolności miotających wypełnień improwizowanych urządzeń wybuchowych*, Biul. WAT, 56, 4, 2007.
- [17] W. A. TRZCIŃSKI, *On some methods of determination of the detonation energy of explosives*, Archivum Combustionis, 26, 1-2, 2006.
- [18] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, J. PASZULA, *Studies of free field and confined explosions of aluminium enriched RDX compositions*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 32, 5, 2007.
- [19] J. PASZULA, W. A. TRZCIŃSKI, R. TRĘBIŃSKI, *Badanie charakterystyk energetycznych amonowo-saletrzanych mieszanin wybuchowych*, II Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2005, Ustroń Jaszowiec, 2005.
- [20] H. E. KISSINGER, *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Analytical Chemistry, 29, 11, 1957, 1702-1706.
- [21] W. A. TRZCIŃSKI, S. CUDZIŁO, Z. CHYLEK, L. SZYMAŃCZYK, *FOX-7 — nowy materiał wybuchowy o obniżonej wrażliwości*, 6th International Armament Conference, Waplewo, 2006, 977-987.
- [22] H. OSTMARK, A. LANGLET, H. BERGMAN, N. WINGBORG, U. WELLMAR, U. BEMM, *FOX-7 — a new explosive with low sensitivity and high performance*, 11th International Symposium on Detonation, Snowmass, 1998.
- [23] U. TICMANIS, M. KAISER, G. PANTEL, I. FUHR, U. TEIPEL, *Kinetics and chemistry of thermal decomposition of FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2004.

W. A. TRZCIŃSKI, Z. CHYLEK, S. CUDZIŁO, L. SZYMAŃCZYK

Investigation of detonation characteristics and sensitivity of FOX-7-based phlegmatized explosives

Abstract. Phlegmatized FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene — DADNE) and its mixture with HMX were prepared and their detonation properties were investigated. The detonation velocity, detonation pressure, acceleration ability and detonation energy were established. The sensitivity on mechanical stimuli (friction, impact and shock wave) was determined. Thermal stability and compatibility of components were also tested. This work continues the investigation of new compositions for low vulnerability ammunition.

Keywords: FOX-7, explosive compositions, sensitivity, detonation performance

Universal Decimal Classification: 662.1/.4

