

prof. dr hab. Andrzej KSIAŻCZAK
mgr Teresa KSIAŻCZAK
mgr inż. Dariusz OSTASZEWSKI
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych

WPLYW MODYFIKATORÓW NA STRUKTURĘ WARSTWY PALNEJ I WŁAŚCIWOŚCI BALISTYCZNE PROCHÓW DO AMUNICJI PODKALIBROWEJ 23-MM

Streszczenie: Przedstawiono rezultaty badań struktury warstwy palnej i jej wpływ na parametry użytkowe dla prochu siedmio-kanalikowego impregnowanego wybranymi modyfikatorami małego i wielkocząsteczkowymi oraz ich mieszaninami. Dla układu nitrogliceryna - polimer zbadano wpływ metody wprowadzania modyfikatorów na szybkość wylotową pocisku i ciśnienie maksymalne. Badano wpływ zwiększania grubości warstwy modyfikowanej na zmiany ciśnienia maksymalnego.

INFLUENCE OF DETERRENTS ON THE BURNING LAYER STRUCTURE AND BALLISTIC PROPERTIES OF PROPELLANTS FOR SUBCALIBRE AMMUNITION 23-MM

Abstract: In this work the results of the burning layer structure and its influence on application parameters for seven-perforated powder impregnated by selected micro and macromolecule deterrents and mixture of thereof were presented. For the system nitroglycerine - polymer the influence of deterrents incorporation method on the projectile velocity and maximum pressure was analyzed. The influence on extending the thickness of modified burning layer on the maximum pressure changes were studied.

1. Wstęp

Głównym składnikiem prochów bezdymnych jest nitroceluloza (NC). Właściwości fizyko-chemiczne prochów opartych na NC zależą w głównej mierze od zawartości azotu w NC, masy cząsteczkowej, geometrii ziarna prochowego oraz składników małowcząsteczkowych modyfikujących szybkość spalania. Dla zadanego składu prochu szybkość powstawania gazów zależy od zmian całkowitej powierzchni ziarna w procesie spalania. Prochy z założenia progresywne wykazują znaczne odchylenia od geometrycznego prawa spalania. Podstawowym założeniem tego prawa jest warunek, że ciśnienie jest jednakowe w każdym punkcie palącej się powierzchni. Założenie to nie jest jednak słuszne, gdyż spalanie jest zjawiskiem gwałtownym i wyrównanie ciśnienia różnego w różnych punktach ładunku nie jest osiągalne, a szybkość spalania jest inna w poszczególnych punktach palącej się powierzchni kanalika i zewnętrznej ziarna. Z tego względu odchylenie od geometrycznego prawa spalania wykazują prochy o długich i wąskich kanalikach oraz prochy o bardzo rozwiniętej powierzchni (porowate). W pracy [1] zauważono, że o właściwościach użytkowych prochów decyduje zagospodarowanie porów składnikami małowcząsteczkowymi.

Struktura porowata włóknistej nitrocelulozy odgrywa dużą rolę w procesie spalania prochów. Zależy ona od rodzaju, czasu i miejsca wegetacji surowca wyjściowego (celulozy), warunków przetwarzania, sposobu nitracji i stabilizowania gotowego produktu [2]. Zbadanie zmian w strukturze włóknistej NC pod wpływem różnych modyfikatorów spalania pozwoli na takie przetworzenie NC, które umożliwi opracowanie procesu technologicznego prochów o tych samych właściwościach balistycznych.

Zmianę parametrów balistycznych i zwiększenie efektywności prochu uzyskuje się poprzez modyfikację warstwy palnej za pomocą substancji mało i wielkocząsteczkowych obniżających początkową szybkość spalania. Efektywność prochu można wyrazić poprzez współczynnik sprawności prochu:

$$\eta = \frac{mV^2}{2\omega Q_w} 100\% \quad (1)$$

gdzie:

m – masa pocisku; V – prędkość początkowa; ω – masa ładunku prochowego; Q_w – ciepło spalania prochu. Znając wpływ modyfikatorów na intensywność produkcji gazów, można w sposób świadomy zmieniać proces technologiczny impregnacji i dopasować go do z góry założonych parametrów balistycznych. Flegmatyzacja prochów umożliwia zmianę kaloryczności i żywości dynamicznej. Pozwala to na lepsze wykorzystanie energii, zwiększenie szybkości początkowej pocisku bez podwyższenia ciśnienia maksymalnego w lufie.

Celem tego opracowania było zbadanie możliwości przystosowania prochów produkowanych w ZPS Pionki do wymagań stawianym nowoczesnej amunicji. Podjęto prace mające na celu określenie wpływu różnych parametrów na właściwości balistyczne prochów jednobazowych siedmiokanalikowych 4/7. W ramach niniejszej pracy wykonano badania amunicji 23-mm z pociskiem podkalibrowym stabilizowanym obrotowo z rdzeniem przeciwpancernym ze smugaczem FAPDS-T zaelaborowanej prochem modyfikowanym.

2. Część eksperymentalna

Do badań użyto zielonego prochu siedmio-kanalikowego produkcji ZPS Pionki o wymiarach: 2,58 mm długość, 2,30 mm średnica, 0,18 mm średnica kanalika.

Jako modyfikatorów spalania użyto kamforę, centralit I (C1), ftalan dibutyłowy (DBP) firmy POCh (czystość min. 98%), 2,4DNT (czystość 98,9%), poliestry: Polios 220T (P220T), Polios 250 (P250) firmy Purinova i nitroglicerynę (NG) produkcji ZPS Pionki oraz ich mieszaniny. Roztwory modyfikatorów przygotowywano w etanolu rektyfikowanym 95% (Zakłady Produkcyjne Solanum).

Wprowadzanie modyfikatorów spalania przeprowadzono z alkoholu. W pierwszym etapie przygotowywano roztwór modyfikatorów w wymienionym rozpuszczalniku. Następnie poprzez kontrolowane dodawanie wody wytrącano modyfikatory na powierzchni prochu. W celu zmniejszenia rozpuszczalności modyfikatorów w tak otrzymanym roztworze etanol usuwano w procesie destylacji po obniżonym ciśnieniu. Zastosowanie niskiego ciśnienia pozwala na przeprowadzenie procesu w temperaturach nie przekraczających temperatury początku rozkładu nitrogliceryny. Po oddestylowaniu etanolu mieszaninę ochładzano i usuwano proch z reaktora. W przypadku procesu M-8 do układu po zakończeniu destylacji dodano roztwór polimeru w etanolu. Następnie proch kondycjonowano w podwyższonej temperaturze. Wszystkie prochy zostały zgrafitowane i wysuszone.

Wykonano badania prędkości wylotowej i ciśnienia na lufie balistycznej dla pocisku o masie 106,9 g i naważce prochowej 73,5 g. Pomiary ciśnienia dokonywano stosując kraszer. Na podstawie uzyskanych wartości i danych zamieszczonych w tabelach odczytywano ciśnienie maksymalne. Pomiary ciepła spalania przeprowadzono w bombie kalorymetrycznej zgodnie z normą BN-66 6093-12 [3].

Badania głębokości impregnacji wykonano na mikroskopie optycznym w świetle odbitym. Do badań użyto przekrojów poprzecznych ziaren prochowych. Do określania stopnia przenikania modyfikatorów zastosowano 2-nitrodifenyloaminę (indykator) w celu zabarwienia roztworu flegmatyzującego. Założono, że głębokość wnikania barwnika odpowiada głębokości wnikania modyfikatorów. Oszacowano błąd pomiaru grubości warstwy zmodyfikowanej na 20%. Zawartość składników lotnych usuwalnych (H_u) oznaczono zgodnie z normą branżową dla prochów nitrocelulozowych [4].

3. Wyniki i dyskusja

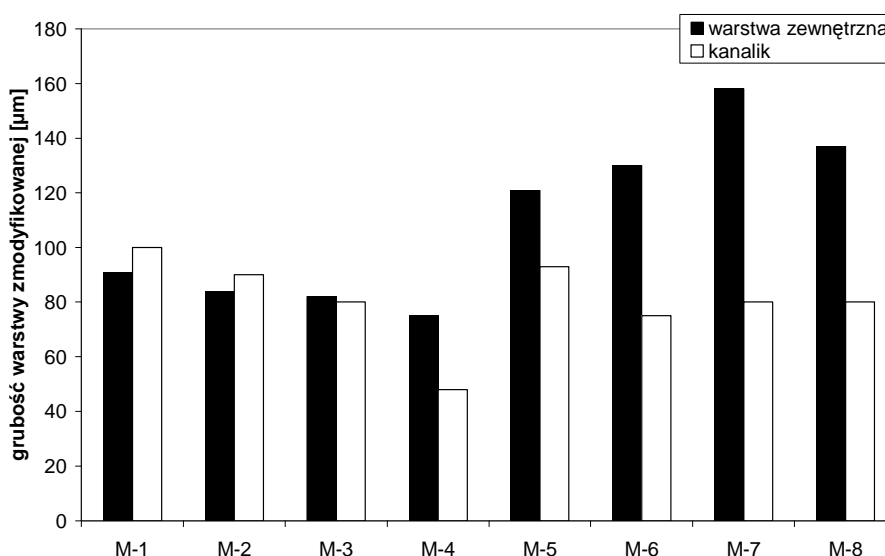
W celu uzyskania prochu spalającego się progresywnie należy go flegmatyzować, czyli wprowadzać do zewnętrznej części warstwy palnej substancje spowalniające szybkość generowania gazów. Wielokrotnie wymienianym modyfikatorami spalania są ftalany i benzoesany alkilowe [5-12], centralit etylowy i metylowy [13], dinitrotoluen [14] oraz nitrogliceryna. W badaniach skupiono się głównie na ftalanie dibutyli, centralicie etylowym, 2,4-dinitrotoluenie oraz ich mieszaninach z NG. Ponadto zbadano możliwość odkładania polimerów w zewnętrznej warstwie prochu korygując bilans tlenowy dodatkiem wymienionego nitroestru. Nazwy próbek i ilości zastosowanych modyfikatorów oraz czasy trwania zmiennych etapów zostały zebrane w tabeli 1. Średnia zawartość składników lotnych usuwalnych wynosi odpowiednio $1,03 \pm 0,25\%$ dla prochów bez nitrogliceryny oraz $1,73 \pm 0,11\%$ dla prochów z nitrogliceryną.

Tabela 1. Skład modyfikatorów i zawartość składników lotnych usuwalnych.

proch	skład modyfikatorów [phr]							H_u [%]
	NG	DBP	kamfora	P250	DNT	P220T	C1	
M-1		3,0						1,04
M-2			5,0					1,27
M-3				3,0				0,68
M-4					3,0			1,11
M-5	15,0	3,0						1,80
M-6	15,0					3,0		1,59
M-7	15,0						3,0	1,82
M-8	15,0					3,0		1,70

O zmianie szybkości spalania prochów decyduje rozmieszczenie modyfikatora w warstwie palnej. Modyfikator powinien być rozmieszczony nierównomiernie a jego stężenie powinno maleć w kierunku warstwy środkowej. W przypadku zflegmatyzowania ziarna na całej grubości warstwy palnej, szybkość spalania maleje dla całego zakresu stopnia przereagowania, a otrzymany proch nie jest prochem spalającym się progresywnie. Istotnym zagadnieniem jest więc określenie rozmieszczenia flegmatyzatorów w warstwie palnej, dlatego też wiele prac poświęcono badaniom profilu stężeniowego modyfikatorów [15-18]. W celu określenia głębokości impregnacji wykonano wizualną ocenę grubości warstwy flegmatyzowanej przekrojów poprzecznych prochów. Wyniki pomiarów zestawiono w dwóch kolumnach przedstawionych na rys.1 i 2. Grubość warstwy modyfikowanej zewnętrznej

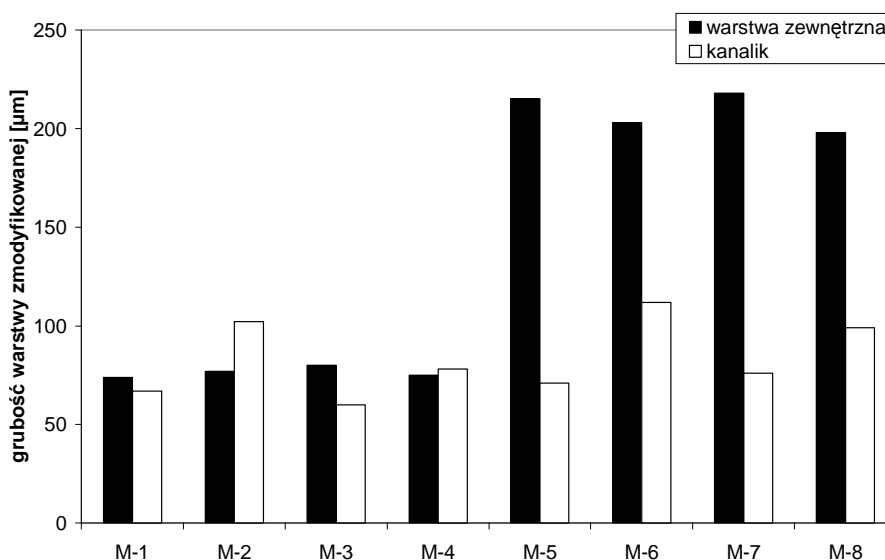
została przedstawiona za pomocą wypełnionych kolumn, a grubość warstwy modyfikowanej w kanalikach za pomocą kolumn nie wypełnionych.



Rys.1. Grubość warstwy modyfikowanej dla różnych procesów.

Prochy zawierające 15phr NG mają o 40% grubszą warstwę impregnowaną w porównaniu z prochami bez jej dodatku. Dodatek NG do mieszaniny modyfikatorów poprawia żelowanie nitrocelulozy i ułatwia wnikanie modyfikatorów na większą głębokość.

W celu określenia potencjalnych możliwości głębszego wprowadzenia modyfikatorów w struktury nitrocelulozy i zbadania wpływu głębokości impregnacji na parametry balistyczne prochów wykonano kondycjonowanie próbek w 95⁰C w czasie 6 godzin. Rezultaty badań przekrojów poprzecznych prochów zostały przedstawione na rys. 2.



Rys.2. Grubość warstwy impregnowanej po kondycjonowaniu w temp. 95⁰C

Zmniejszanie grubości warstwy modyfikowanej zaobserwowano dla prochów bez dodatku nitrogliceryny, a wzrost dla prochów ją zawierających. Grubość warstwy flegmatyzowanej po zadanym czasie kondycjonowania przyjmuje z dobrym przybliżeniem stałą wartość $77 \pm 3 \mu\text{m}$ w przypadku prochów M-1÷M-4 oraz $209 \pm 10 \mu\text{m}$ w przypadku prochów M-5÷M-8. Warstwa

impregnowana zawierająca nitroglicerynę jest grubsza i lepiej zżelowana. Nitrogliceryna ułatwia dyfuzję modyfikatorów w głąb struktury nitrocelulozy. Z analizy przedstawionych rezultatów wynika, że rodzaj modyfikatora nie ma wpływu na głębokość penetracji. Zakładając, że grubość warstwy impregnowanej ma decydujący wpływ na wartość impulsu całkowitego w trakcie strzału, wydłużenie czasu kondycjonowania w podwyższonej temperaturze jest ważnym czynnikiem w optymalizacji parametrów balistycznych dla tego typu prochów.

Wprowadzając do prochów substancje spowalniające szybkość generowania gazów można w sposób świadomy zmieniać szybkość spalania i obniżyć maksymalne ciśnienie podczas strzału. Flegmatyzacja pozwala na zastosowanie większego ładunku prochowego a w następstwie uzyskanie większych prędkości wylotowych pocisku [19]. W celu zbadania wpływu modyfikatorów i grubości warstwy flegmatyzowanej na parametry balistyczne pocisku kal. 23-mm wykonano badania na lufie balistycznej. Wyniki badań pirodynamicznych zestawiono w tabeli 2. Największą prędkość wylotową zarejestrowano dla amunicji zaelaborowanej prochem M-4. Za wyjątkiem modyfikacji M-8 ciśnienie maksymalne dla pozostałych prochów nie przekracza 310 MPa. Porównując modyfikacje M-5 i M-7 można zauważyć, że poprzez dobór głębokości impregnacji warstwy palnej możliwe jest uzyskanie tych samych parametrów balistycznych przy zastosowaniu różnych modyfikatorów. Decydującym czynnikiem wpływającym na P_{max} i V okazuje się także sposób flegmatyzacji. Głębokość impregnacji dla prochów M-6 i M-8 jest praktycznie jednakowa. Jednoczesne odkładanie polimeru w mieszaninie z NG jest jednak bardziej efektywne niż prowadzenie dwuetapowego procesu, gdyż wpływa na zmniejszanie ciśnienia maksymalnego podczas strzału.

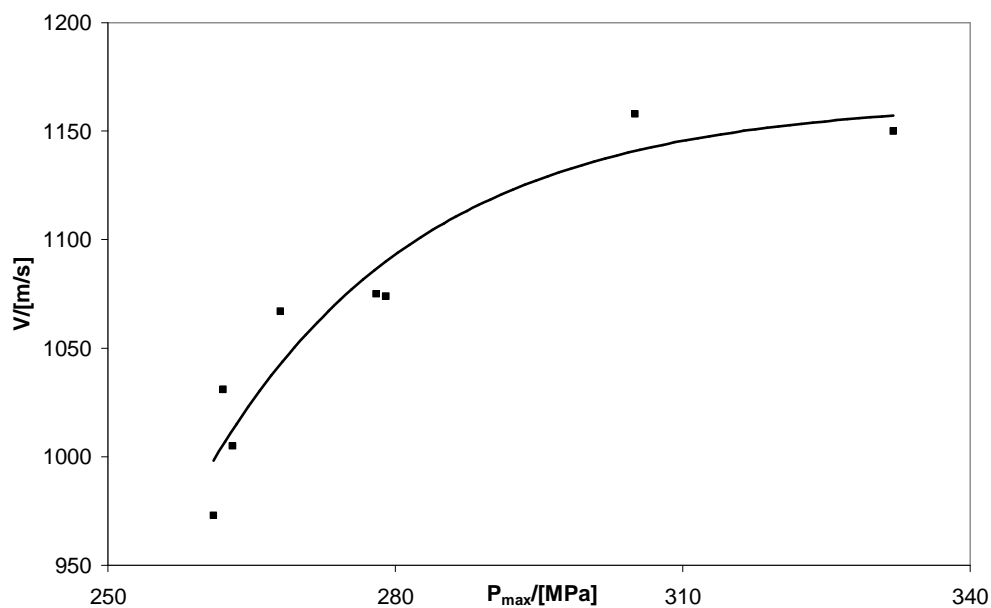
Tabela 2. Parametry balistyczne ,grubość warstwy modyfikowanej oraz parametry energetyczne dla prochów modyfikowanych.

proch	V [m/s]	P _{max} [MPa]	grubość warstwy [μm]		Q _w [J/g]	E _k [J]	η [%]
			warstwa zewnętrzna	kanalik			
M-1	1005	263	91	100	3592	53986	20,4
M-2	973	261	84	90	3625	50603	19,0
M-3	1067	268	82	80	3692	60852	22,4
M-4	1158	305	75	48	3832	71675	25,5
M-5	1075	278	121	93	3986	61768	21,1
M-6	1031	262	130	75	4053	56815	19,1
M-7	1074	279	158	80	3969	61653	21,1
M-8	1150	332	137	80	4067	70688	23,6

Zależność prędkości wylotowej od ciśnienia maksymalnego dla zbadanych prochów przedstawiono na rys. 3. Punkty eksperymentalne aproksymowano funkcją eksponentialną pierwszego rzędu w następującej formie:

$$V = 1164,04 \pm 28,88 - 165,9 \pm 28,9 \exp(-(P_{max} - 261)/22,35 \pm 10,31) \quad (2)$$

Szybkości wylotowe dla prochów M-4 i M-8 są zgodne. Pomimo, iż proch M-4 nie zawiera NG współczynnik sprawności dla tej modyfikacji jest najwyższy. Wprowadzanie 15 phr nitrogliceryny do warstwy palnej nie wpływa na poprawę właściwości użytkowych. Wartość 1164 m/s jest graniczną wartością możliwą do uzyskania dla prochów modyfikowanych w/w metodą. Dalsze zwiększanie ciśnienia maksymalnego nie ma wpływu na wzrost szybkości wylotowej pocisku.

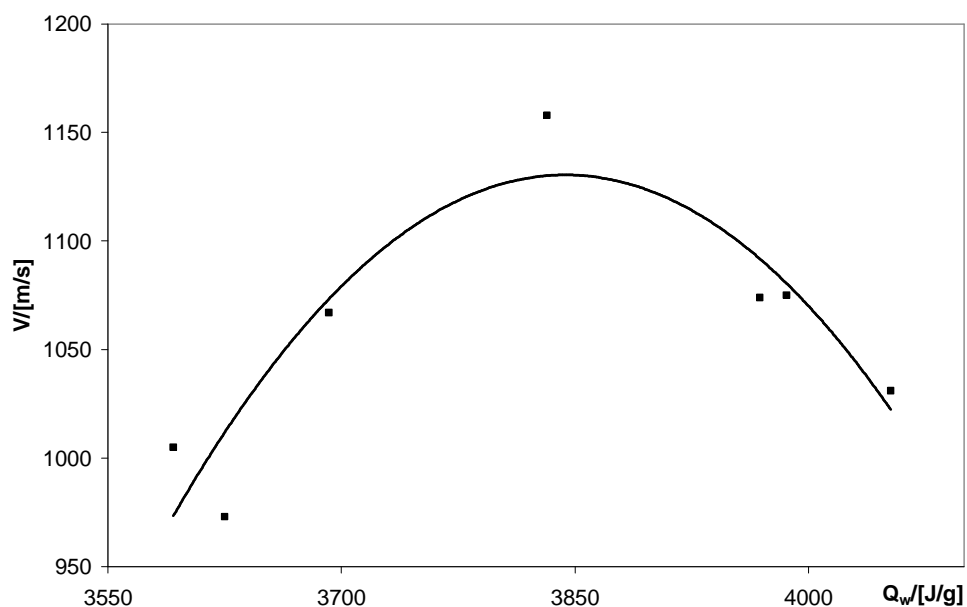


Rys.3. Zależność prędkości wylotowej pocisku od ciśnienia maksymalnego.

Analizując dane zestawione w tabeli 2 znaleziono korelację zarówno pomiędzy ciepłem spalania prochu a prędkością wylotową. Punkty eksperymentalne aproksymowano wielomianem drugiego stopnia:

$$V = -0,00247 \pm 0,00064Q_w^2 + 19,025 \pm 4,899Q_w - 35435 \pm 9334 \quad (3)$$

Maksymalna wartość V przypada dla wartości ciepła spalania około $Q_w = 3852$ J/g (rys.4). Wynika z tego, że jest to optymalna wartość Q_w do której należy dążyć przy planowaniu procesu technologicznego. Potwierdzeniem powyższych obserwacji, jest najwyższa z dotychczas zarejestrowanych szybkość wylotowa pocisku dla amunicji zaelaborowanej prochem M-4, którego wartość ciepła spalania jest w przybliżeniu równa wyznaczonej wartości Q_w .

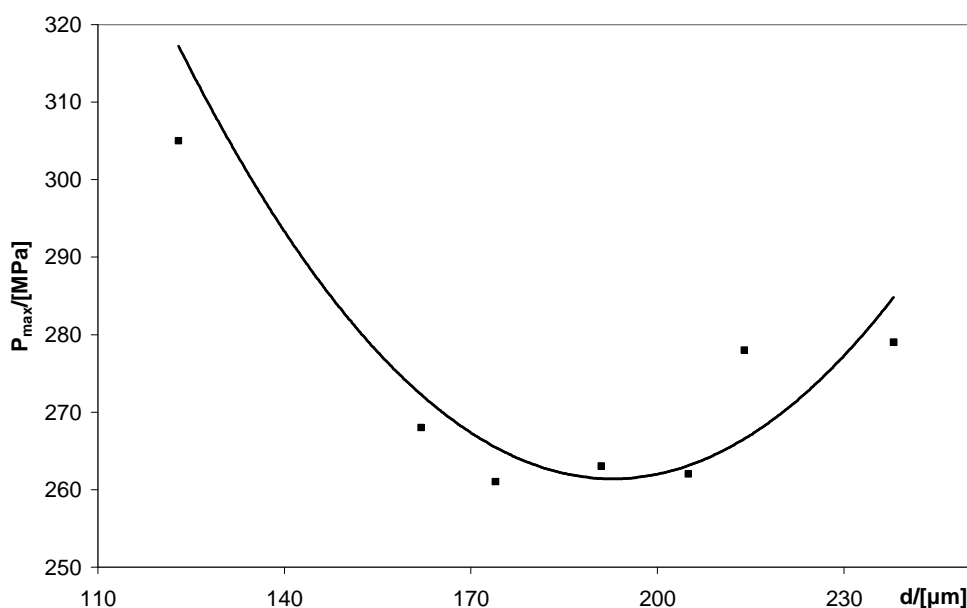


Rys.4. Zależność prędkości wylotowej pocisku od ciepła spalania.

Istotna korelacja występuje pomiędzy wartością ciśnienia maksymalnego a grubością warstwy modyfikowanej, wyrażonej jako suma grubości warstwy w części zewnętrznej i wewnętrznej od strony kanałika (d). Ze względu na niejednorodność warstwy modyfikowanej w przypadku prochu przygotowanego w procesie dwuetapowym, właściwości tego prochu różnią się znacznie od pozostałych, dlatego proch ten nie był uwzględniany przy korelowaniu w/w zależności. Punkty eksperymentalne aproksymowano wielomianem drugiego stopnia:

$$P_{\max} = 0,009 \pm 0,002d^2 - 3,462 \pm 0,632d + 591 \pm 56 \quad (4)$$

Minimum krzywej przypada na 192 μm grubości warstwy modyfikowanej (rys.5). Dla prochów modyfikowanych istnieje więc pewne optymalne maksimum głębokości impregnacji. Wprowadzanie modyfikatorów w głębsze warstwy NC jest niecelowe, gdyż spowoduje niepożądany wzrost ciśnienia.



Rys.5. Zależność ciśnienia maksymalnego od procentowego udziału grubości warstwy modyfikowanej.

Wysokotemperaturowe badania prochów zawierających nitroglicerynę wskazują na migrację składników małowcząsteczkowych w trakcie długoczasowego składowania prochów. Zwiększenie grubości warstwy palnej poprzez dodatek NG jest więc niekorzystne, ze względu na zmieniające się właściwości prochów w czasie. Wyznaczenie głębokości na jaką należy wprowadzać modyfikatory jest niezbędnym etapem docelowej modyfikacji prochu.

4. Konkluzje

Dodatek nitrogliceryny do mieszaniny modyfikatorów wpływa na wzrost szybkości dyfuzji składników małowcząsteczkowych w głębsze warstwy nitrocelulozy. Obserwowane zjawisko jest niekorzystne, ze względu na zmiany właściwości balistycznych prochów w trakcie długookresowego składowania.

Bez względu na rodzaj modyfikatora flegmatyzacja warstwy palnej wpływa na redukcję ciśnienia maksymalnego w trakcie strzału. Zależność ciśnienia względem grubości warstwy

modyfikowanej przechodzi przez minimum. Wprowadzanie modyfikatorów w głębsze warstwy NC jest niecelowe, gdyż spowoduje niepożądany wzrost ciśnienia.

Optymalna wartość ciepła spalania prochów do której należy dążyć przy planowaniu procesu technologicznego wynosi $Q_w = 3852 \text{ J/g}$. Zarówno wzrost jak i obniżenie tej wartości powoduje spadek szybkości wylotowej pocisku.

Jednoczesne wprowadzanie NG i polimeru w postaci mieszaniny jest korzystniejsze niż prowadzenie procesu dwuetapowego, polegającego na osobnym wprowadzaniu NG i polimeru, ponieważ wpływa efektywniej na redukcję ciśnienia maksymalnego podczas strzału.

*Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
(nr projektu rozwojowego R 00 026 02)*

Literatura

- [1] A.Książczak, T. Książczak, Nanostruktury nitrocelulozy głównego składnika materiałów miotających, VII Międzynarodowa Konferencja Uzbrojeniowa, Pułtusk 2008
- [2] T.Urbański, Chemia i technologia materiałów wybuchowych, Tom III, WMON 1955
- [3] Polska Norma; Prochy bezdymne. Oznaczanie ciepła spalania; BN-66093-12, 1967
- [4] Oznaczanie zawartości składników lotnych, Norma Branżowa BN-66/ 6093-09
- [5] F.C.Thames, Determination of Phthalate Plasticizers, Ind.Eng.Chem. 8 (1936) 418-419
- [6] P.G.Butts and Co., Determination of Diethyl Phthalate in Smokeless Powder, Anal.Chem. 20 (1948) 1066-1067
- [7] F.Priester, Analysis of Propellants by Infrared Spectroscopy, Anal.Chem. 25 (1953) 844-856
- [8] J.Grodzinski, New Method for Determining Phthalate Esters in Propellants, Anal.Chem. 27 (1955) 1765-1767
- [9] H.Stalcup, F.McCollum, C.L.Whitman, Determination of Phthalate Esters in Propellants, Anal.Chem. 29 (1957) 1479-1482
- [10] G.Norwitz, Colorimetric Determination of Diethyl, Dibutyl, and Dioctyl Phthalates in Ball Propellants, Anal.Chem. 31 (1959) 2012-2015
- [11] J.A.Mathis, B.R.McCord, Mobile phase influence on electrospray ionization for the analysis of smokeless powders by gradient reversed phase high-performance liquid chromatography-ESIMS, Forensic Science International 154 (2005) 159-166
- [12] B.W.Brodman, S.Schwartz, M.P.Devine, Benzoates as Deterrents for Small Arms Propellants, U.S.Army Research and Development Command, Dover, New Jersey 07801
- [13] R.A.Williams, Process for preparing progressive burning propellant granules, U.S.P. No 4354884 (1982)
- [14] W.W.Cooper, Progressive burning smokeless powder coated with an organic ester, U.S.P. No 3704185 (1972)
- [15] B.W.Brodman, M.P.Devine, Autoradiographic Determination of the Di-n-butyl Phthalate Concentration Profile in a Nitrocellulose Matrix, J.Appl.Pol.Science 18 (1974) 3739-3744
- [16] B.W.Brodman, J.A.Sipia, S.Schwartz, Diffusion of Deterrents into a Nitrocellulose Matrix. An Example of Diffusion with Interaction, J.Appl.Pol.Science 19 (1975) 1905-1909
- [17] C.W.Fong, C.Cooke, Diffusion of Deterrents into a Nitrocellulose-Based Small Arms Propellant. The Effect of Deterrent Structure and Solvent, J.Appl.Pol.Science 27 (1982) 2827-2832

- [18] J.D.Louden, Methylcentralite Concentration Profiles in Monoperforated Extruded Nitrocellulose / Nitroglycerine Propellant Grains by Raman Microspectroscopy, J.Appl.Pol.Science 37 (1989) 3237-3250
- [19] M.Sieriebriakow, Balistyka wewnętrzna, WMON 1955