

## **BADANIE STRUKTURY ZIARNA PROCHU SIEDMIOKANALIKOWEGO DO AMUNICJI ŚREDNIKALIBROWEJ I JEDNOKANALIKOWEGO DO AMUNICJI STRZELECKIEJ**

**Streszczenie:** Zbadano strukturę prochu bazowego (zielonego) siedmio i jedno kanalikowego stosując metodę sorpcji azotu i mikroskopii elektronowej. Warstwa palna składa się z lepiszcza utworzonego z niskazotowej nitrocelulozy i włókien wysokoazotowych. Powierzchnia ziarna jest pokryta kilku nanometrową warstwą żelowanej nitrocelulozy. W przypadku prochu siedmiokanalkowego powierzchnia właściwa jest mniejsza w stosunku do powierzchni właściwej prochu jednokanalikowego. Im większa jest grubość warstwy palnej tym mniejsza jest powierzchnia właściwa. Ujednolicenie właściwości powierzchni jak i warstwy podpowierzchniowej jest możliwe w procesie impregnacji prochu zielonego.

## **STUDY OF THE STRUCTURE OF SEVEN- AND SINGLE- PERFORATED BASE PROPELLANTS FOR MEDIUM AND SMALL AMMUNITION CALIBER**

**Abstract:** The structure of seven and single-perforated base propellants („green”) were examined using nitrogen adsorption method and scanning electron microscopy. The burning layer consist of a binder created by low nitrogen grade nitrocellulose and high nitrogen content fibers. The grains surface is covered with few nanometers layer of gelatinized nitrocellulose. In case of seven-perforated propellant the specific surface is lower than the specific surface of single-perforated one. By increasing the burning layer thickness its specific surface is decreasing. The unification of feature structure and as well as undersurface burning layer is possible in impregnation process of the green propellant.

### **1. Wstęp**

W procesie formowania ciasta prochowego decydują rolę spełniają właściwości włóknistej nitrocelulozy (NC). Z przeprowadzonych badań różnymi niezależnymi metodami wynika, że właściwości włókna są różne dla różnych partii produkcyjnych prochu. Różna struktura nanostruktur włókna musi powodować zróżnicowane możliwości adsorpcyjne rozpuszczalnika procesowego (mieszanina eter + etanol), a zarazem właściwości reologiczne ciasta prochowego. Brak jest opracowań ujmujących zależność między nanostrukturami użytej do produkcji NC, a właściwościami reologicznymi, które mają istotny wpływ na właściwości prochu bazowego. Nie jest celem tego opracowania poszukanie wyżej wymienionych zależności. Wykonane badania właściwości surowca podstawowego wskazują na potrzebę takiego opracowania. Zdaniem autorów tego opracowania brak odtwarzalności

właściwości prochu bazowego ma podłoże związane ze zróżnicowanymi strukturami NC. Właściwości ciasta prochowego są oceniane organoleptycznie, a w przypadku braku możliwości wytłoczenia sznura prochowego prowadzi się dodatkowy proces umożliwiający formowanie sznura. Podjęto próby technologiczne wyprodukowania prochu z użyciem cetralitu I jako stabilizatora. Zbadana zawartość tlenków azotu w przestrzeni międzyziarnowej wykazała stężenie wielokrotnie wyższe niż w prochach stabilizowanych difenylaminą (DPA). Ze względu na bezpieczeństwo procesów zrezygnowano z prochów bazowych stabilizowanych centralitem I. Do badań wykorzystywano tylko prochy stabilizowane DPA.

## **2. Plastyfikacja - żelatynizacja**

Proces formowania ciasta prochowego zwyczajowo jest nazywany żelatynizacją. Z punktu widzenia przetwarzania polimerów właściwym terminem jest termin plastyfikacja. W procesie żelatynizacji jest używany wielokrotny nadmiar fazy ciekłej. Plastyfikacja – żelatynizacja jest to proces trwałej modyfikacji przestrzennej włókien nitrocelulozy prowadzący do otrzymania struktury warstwy palnej o pożądanych właściwościach balistycznych.

Do plastyfikacji wymagane jest dostarczenie znacznych ilości energii mechanicznej i czynnika żelującego, który może być całkowicie usunięty po zakończeniu procesu. Do procesu konieczne jest użycie minimum dwóch frakcji polimeru, z których jedna jest całkowicie rozpuszczalna w stosownym rozpuszczalniku procesowym. Do produkcji prochu używa się mieszaniny niskoazotowej NC o zawartości 12,6% N i wysokoazotowej o zawartości 13,4% N tak dobranej, aby sumaryczna zawartość wynosiła około 13,2% N [1]. Tworzy się swoisty kompozyt, w którym lepiszczem jest nitroceluloza niskoazotowa, a osnową nitroceluloza wysokoazotowa. Z tego względu ziarno prochowe zachowuje swój kształt i właściwości balistyczne przez okres wielu lat.

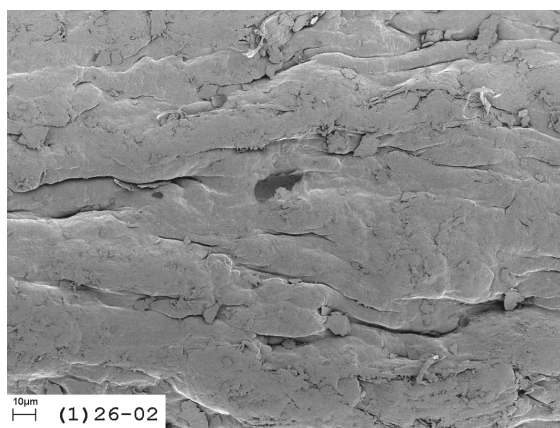
Do otrzymania ciasta prochowego (żelowania nitrocelulozy) stosuje się mieszaniny alkoholu i eteru etylowego. Działanie tej mieszaniny doprowadza do rozsunięcia płaszczyzn ścianek struktury porowatej wchodzących w skład włókna NC. Składniki rozpuszczalnika procesowego są prawie całkowicie usuwalne na etapach podsuszania, moczenia i suszenia prochu. Stosunek wagowy ilości alkoholu do eteru jest ustalany doświadczalnie i waha się w granicach 0,53 – 0,85. Najlepiej rozpuszcza się nitroceluloza o stopie azotowej ok. 12,3%, a praktycznie nierozpuszczalna jest nitroceluloza o stopie azotowej powyżej 13,1% [2].

## **3. Analiza obrazów z mikroskopu elektronowego prochów bazowych - zielonych**

Prochy nitrocelulozowe spalają się warstwowo. O dynamice wydzielania się gazów w procesie spalania prochów decyduje wielkość powierzchni i jej zmiana podczas procesu spalania. W ziarnie prochowym o znormalizowanych rozmiarach powierzchnia prochów wzrasta aż do stopnia przereagowania 0,85 [3]. Progresywna geometria pozwala na efektywne wykorzystanie energii prochu. Ciśnienie wzrasta w taki sposób, aby pomimo szybko wzrastającej objętości w wyniku przemieszczania się pocisku w lufie, była optymalna siła oddziaływania na dno pocisku. Dąży się do uzyskania prochu, który przy możliwie najniższym ciśnieniu maksymalnym daje jak największą szybkość początkową pocisku. Taki efekt jest możliwy do osiągnięcia, kiedy w sposób racjonalny będzie zmieniana powierzchnia i struktura warstwy palnej, aby uzyskać progresywną dynamikę wydzielania gazów w procesie spalania. Do badania powierzchni i struktury ziarna wykorzystano mikroskop

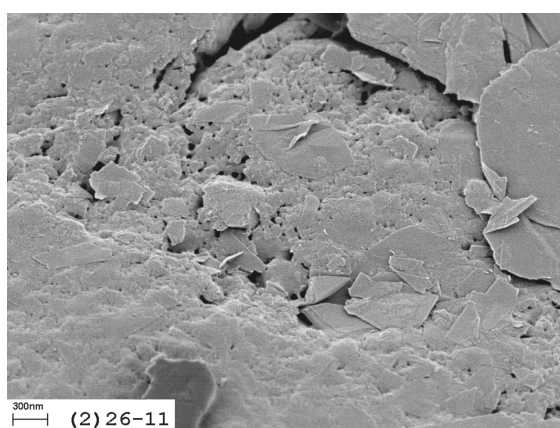
elektronowy. Na rys. 1 przedstawiono typową powierzchnię ziarna prochu bazowego siedmiokanalikowego.

W wyniku wyłaczania następuje uporządkowanie włókien NC wzdłuż ziarna. Włókna są pokryte warstwą materiału, która stanowi lepiszcze. Między włóknami są szczeliny około 1  $\mu\text{m}$ . Powierzchnia jest pokryta różnymi małymi fragmentami włókien około 5  $\mu\text{m}$ , które powstały jako produkt uboczny obróbki włókna NC. Te fragmenty i szczeliny powodują, że rzeczywista powierzchnia jest większa, niż to wynika z geometrii ziarna. Rzeczywista duża powierzchnia zewnętrzna powoduje wydzielanie gazów z dużą szybkością [4]. W szczelinach szybkość spalania jest większa, ze względu na lokalny wzrost ciśnienia związany z utrudnionym wypływem. Małe fragmenty mają rozbudowaną powierzchnię w stosunku do objętości, co powoduje zwiększoną szybkość spalania.



**Rys.1. Obraz powierzchni bocznej ziarna prochu bazowego-zielonego siedmiokanalikowego.**

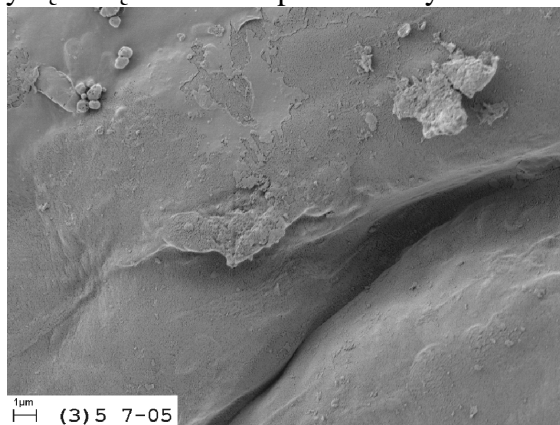
Na rys. 2 przedstawiono powierzchnię zewnętrzną ziarna pod dużym powiększeniem. Na powierzchni znajdują się fragmenty cienkich nieporowatych powierzchni utworzonych w efekcie wytrącania się niskoazotowej NC podczas usuwania rozpuszczalnika procesowego. Te cienkie warstwy (około kilkunastu nanometrów) są kruche, o czym świadczą liczne popękane fragmenty. Pod tą litym powierzchnią znajduje się powierzchnia porowata związana z powierzchnią włókna. Z punktu widzenia kinetyki spalania, powierzchnia zewnętrzna jest niejednolita i bardzo trudna do oceny w aspekcie właściwości użytkowych [5].



**Rys. 2. Obraz powierzchni bocznej w dużym powiększeniu.**

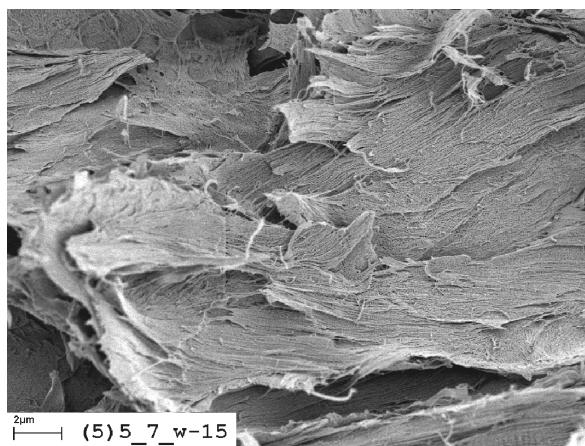
Rysunek 3 przedstawia obraz szczeliny między włóknami. Włókna są pokryte warstwą lepiszcza, która nie zapewnia pełnego wypełnienia przestrzeni między włóknami. Puste

przestrzenie między włóknami we wnętrzu warstwy palnej powodują łatwiejsze przemieszczanie się płomienia. Cienka warstwa lepiska nierównomiernie pokrywa powierzchnię włókna. Rozpuszczona frakcja NC w rozpuszczalniku procesowym podczas procesu jego usuwania wytrąca się również w postaci małych kulek.



**Rys. 3. Obraz szczeliny między włóknami nitrocelulozy.**

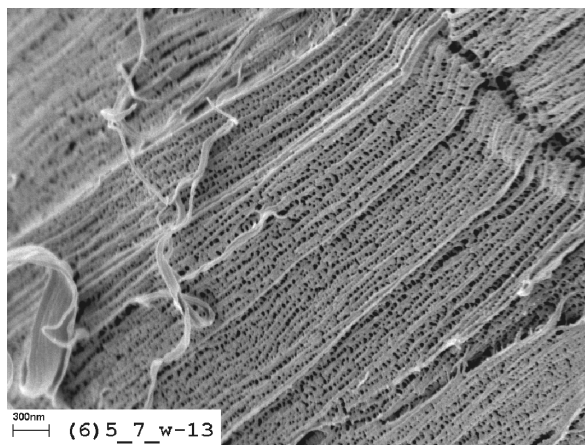
Rysunek 4 przedstawia obraz przełamu ziarna prochu. Pękanie następuje poprzez włókna, co wskazuje, że włókna są silniej powiązane powierzchniami. W wyniku przełamania zostały odsłonięte porowate wewnętrzne struktury włókna. Włókna są dobrze uporządkowane. Widoczne struktury warstwowe umożliwiają analizę przestrzeni porowatej.



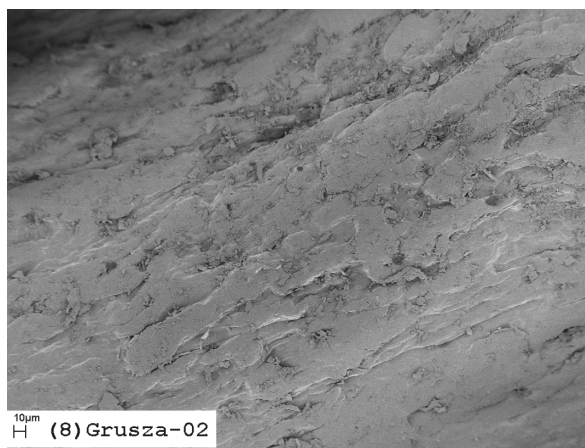
**Rys. 4. Obraz przełamu ziarna prochu.**

Na rysunku 5 przedstawiono warstwowy charakter porów. Rozmiary porów są zdefiniowane łączeniem się ścianek porów. Uprzywilejowane rozmiary są krotnością rozmiarów podstawowych. Płaszczyzny są podtrzymywane przez ścianki działowe lub filary. Z obrazu można oszacować grubość warstwy wtórnej, która wynosi około 60 nm. Analizując rozmiary porów można zauważyć dobrą zgodność z rozmiarami mezoporów wyznaczonymi z termoporymetrii [6]. Należy przypuszczać, że mikropory znajdują się w ściankach porów i nie są bezpośrednio obserwowane.

Na rys. 6 przedstawiono obraz powierzchni ziarna prochu bazowego „grusza” do amunicji strzeleckiej. Struktura powierzchni jest zbliżona do struktury włókna nitrocelulozy. Uporządkowanie włókien jest większe i związane z lepszą możliwością porządkowania włókien dla ziaren o mniejszej średnicy. Rozmiary szczelin są podobne jak dla prochu 5/7.



**Rys. 5. Struktura warstwowa włókna w warstwie palnej prochu.**



**Rys. 6. Obraz powierzchni ziarna prochu bazowego do amunicji strzeleckiej.**

#### **4. Badania powierzchni i objętości porów prochów bazowych**

Do badań użyto dwóch partii prochu zielonego (PZ) siedmiokanalikowego OLCHA produkcji ZPS Pionki o wymiarach (PZ1): 2,70 mm długość, 2,32 mm średnica, 0,18 mm średnica kanalika i prochu PZ2 o wymiarach: 3,06 mm długość, 2,61 mm średnica, 0,17 mm średnica kanalika oraz prochu jednokanalikowego GRUSZA (PZ3) o wymiarach: 1,93 mm długość, 0,80 mm średnica i 0,12 mm średnica kanalika.

Prochy zielone poddano badaniu wielkości powierzchni właściwej przy użyciu aparatu ASAP 2020 firmy Micromeritics Instrument Co. Powierzchnię wyznaczono metodą sorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu. Przed pomiarem każdą próbkę odgazowywano w temperaturze 80°C przez 1 h, a następnie kondycjonowano w  $t = 80^{\circ}\text{C}$  przez 3 h. Izoterma adsorpcji BET (Brunauera-Emmetta-Tellera) w zakresie  $p/p_0$  (0,01÷0,30) umożliwiła dokładne obliczenie powierzchni właściwej badanych prochów. Wyznaczono również rozkład wielkości porów stosując równanie izotermy adsorpcji BJH (Barreta-Joynera-Halendy) w zakresie  $p/p_0$  (0,01÷1,00).

W oparciu o te badania wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą (P) oraz rozkład wielkości porów, Badaniom poddano prochy siedmiokanalikowe (PZ1 i PZ2) i proch jednokanalikowy (PZ3). Pomiary powierzchni wykonano dla ziaren całych oraz ich przełamów. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1. Parametry powierzchni i objętości prochów zielonych.**

proch	P [m <sup>2</sup> /g]			V [cm <sup>3</sup> /g]·10 <sup>2</sup>	
	BET	BJH		BJH	
		adsorpcja	desorpcja	adsorpcja	desorpcja
PZ1 cały	0,0038				
PZ1 przełam	0,0547	0,0190	0,0141	0,0148	0,0151
PZ2 cały	0,0023				
PZ2 przełam	0,0146	0,0180	0,0091	0,0118	0,0122
PZ3 cały	0,1453	0,1460	0,4674	0,0860	0,0874

Zewnętrzna powierzchnia prochów siedmiokanalikowych jest lita i mało porowata. Powierzchnia wyznaczona w oparciu o średnie wymiary ziaren w przypadku prochu PZ2 z dobrym przybliżeniem odpowiada wartości obliczonej ( $P_{obl} = 0,0018 \text{ m}^2/\text{g}$ ), natomiast powierzchnia rzeczywista prochu PZ1 jest 3-krotnie większa, niż wyznaczona na podstawie geometrii ( $P_{obl} = 0,0015 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Wyznaczenie objętości porów dla omawianych ziaren nie było możliwe ze względu na małą powierzchnię sorpcyjną.

Wyznaczona powierzchnia prochu jednokanalikowego (PZ) w oparciu o sorpcję azotu jest 31-razy większa, niż wartość wyznaczona na podstawie geometrii ( $P_{obl} = 0,0047 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Proch PZ3 odznacza się także największą objętością porów. Powierzchnia przełamów prochów zielonych jest od 6 do 14 razy większa niż powierzchnia ich warstwy zewnętrznej.

Dla prochów PZ1 i PZ3 obserwuje się dwa wyraźne maksima przy średnim promieniu porów około 22 nm oraz około 60 nm. Pory o tych wymiarach mają największy udział w porowatości dyskutowanych prochów. W przypadku prochu PZ2 widoczne jest tylko jedno maksimum przy 61 nm.

## 5. Konkluzja

Całkowita powierzchnia prochów ziarnistych wytloczonych z tej samej nitrocelulozy zależy od właściwości reologicznych ciasta prochowego, które z kolei są zależne od ilości i składu rozpuszczalnika procesowego (eter etylowy + etanol). Struktura ziarna zależy od geometrii ziarna prochu i grubości warstwy palnej. Zaobserwowano, że lepsze uporządkowanie włókien jest w przypadku ziarna o mniejszej grubości warstwy palnej. W procesie żelowania następuje rozpuszczanie włókien niskoazotowych, a utworzony roztwór plastyfikuje włókna wysokoazotowe. W procesie usuwania rozpuszczalnika procesowego następuje wiązanie włókien wysokazotowych w warstwie palnej, a część roztworu nitrocelulozowego przemieszcza się podczas usuwania składników lotnych na powierzchnię zmniejszając powierzchnię właściwą ziarna. Im większa jest grubość warstwy, tym mniejsza powinna być powierzchnia właściwa, co potwierdzają badania sorpcyjne azotu. Ujednoczenie właściwości powierzchni, jak i warstwy podpowierzchniowej jest możliwe w procesie impregnacji prochu zielonego [7].

## Literatura

- [1] T.Ostrowski, E. Tęśiorowski, *Technologia materiałów wybuchowych*, PWT, Warszawa 1957, str.293
- [2] T.Urbański, *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, tom III, Wydawnictwo MON, Warszawa 1955, str.328-333

- [3] M.Sieriebriakow, *Balistyka wewnętrzna*, Wydawnictwo MON, Warszawa 1955, str. 99-100
- [4] G.N.Leonov, *Some Aspects on the Effect of the Porosity of the Condensed Phase on the Combustion of Nitrocellulose Propellants*, Combustion, Explosion and Shock Waves, Vol.44, No.5, pp.547-551, 2008
- [5] A.Książczak, T.Książczak, *Wpływ składników lotnych na kinetykę rozkładu i żywość dynamiczną ( $\Gamma$ ) prochu 4/7*, VI Międzynarodowa Konferencja Uzbrojeniowa, Waplewo 2006
- [6] A.Książczak, T.Książczak, *Nanostruktury nitrocelulozy głównego składnika materiałów miotających*, NATUiB, tom I, Warszawa 2008, str. 13-20
- [7] D.Ostaszewski, B.Kuśmierczyk, A.Książczak, *Wpływ modyfikatorów spalania na właściwości prochów do amunicji 7,62x51 mm NATO*, NATUiB, tom I, Warszawa 2008, str. 29-36

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 – 2012 jako projekt rozwojowy.*

*Scientific work financed from funds for science in the years 2010-2012 as a development project.*