



Topliwe kruszące materiały wybuchowe

STANISŁAW CUDZIŁO, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. gen. S. Kaliskiego 2, scudzilo@wat.edu.pl, wtrzcinski@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono stan aktualny i perspektywy rozwoju kruszących mieszanin wybuchowych, które mogą być formowane w ładunki metodą odlewania. Kolejno omówiono typowe składki, właściwości i sposoby otrzymywania mieszanin trotylu z proszkami glinu oraz z heksogenem lub oktogenem. W nowszych, tzw. mało wrażliwych kompozycjach, trotyl został zastąpiony 2,4-dinitroanizolem, natomiast zamiennikami heksogenu lub oktogenu są 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on, nitroguanidyna i/lub chloran(VII) amonu. Zmniejszoną wrażliwością charakteryzują się także kompozycje, w których składnik niskotopliwy jest substancją niewybuchową. W tej roli stosuje się woski naturalne lub różnego rodzaju polimery, np. polibutadien z końcowymi grupami hydroksylowymi, polietera lub polikaprolakton z energetycznymi plastyfikatorami. Najbardziej zaawansowanymi odlewalnymi materiałami wybuchowymi są kompozycje zawierające energetyczne, termoplastyczne elastomery i wysokoenergetyczne związki wybuchowe (w tym wysokoazotowe) w formach krystalicznych o jak najmniejszym stopniu zdefektowania.

Słowa kluczowe: topliwe materiały wybuchowe, parametry detonacyjne

DOI: 10.5604/12345865.1131330

1. Wstęp

Topliwe, kruszące materiały wybuchowe (MW) są powszechnie używane w amunicji o dużych kalibrach ze względu na nieskomplikowany proces elaboracji i jednocześnie możliwość łatwego ich odzyskania z amunicji wycofywanej z uzbrojenia. Ponadto materiały tego typu są względnie tanie i charakteryzują się dobrymi parametrami detonacyjnymi [1].

Konwencjonalne MW, które formuje się w ładunki metodą odlewania, zawierają trotyl (TNT) lub jego mieszaniny z heksogenem (RDX) albo oktogenem

(HMX). Ich składnikiem może też być proszek glinu (Al), jeżeli pożądanym jest zwiększenie działania burzącego. W nowszych kompozycjach TNT został zastąpiony 2,4-dinitroanizolem (DNAN), natomiast zamiennikami RDX lub HMX są 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), nitroguanidyna (NQ) i/lub chloran(VII) amonu (AP) [2-15]. Opatentowano także mieszaniny, w których osnowę (niskotopliwy składnik) stanowią substancje niewybuchowe, np. woski parafinowe albo polimery chemo-utwardzalne lub termoplastyczne [16]. Najbardziej zaawansowanymi odlewalnymi materiałami wybuchowymi są kompozycje zawierające energetyczne, termoplastyczne elastomery i wysokoenergetyczne związki wybuchowe (w tym wysokoazotowe) w formach krystalicznych o jak najmniejszym stopniu zdefektowania [17].

2. Materiały wybuchowe na bazie TNT

Najprostszym i wciąż stosowanym topliwym materiałem wybuchowym jest czysty TNT lub TNT z niewielką domieszką różnych wosków (zwykle naturalnych, np. wosk pszczeli), poprawiających elastyczność odlewu i zapobiegających jego pękaniu w niskich temperaturach oraz podczas obciążeń uderzeniowych [1].

Znany od czasu II wojny światowej tritonal zawiera 80% TNT i 20% Al (często w formie płatkowanej). Dodatek glinu istotnie zwiększa ciepło wybuchu (Q_v), ale jednocześnie obniża parametry detonacyjne. Jeżeli jednak cząstki glinu mają rozmiary (d) nanoskopowe, spadek prędkości (D) nie jest tak duży (tab. 1) [3].

TABELA 1
Porównanie parametrów detonacyjnych trotylu i mieszanin trotylu z glinem

MW	d [μm]	ρ [g/cm^3]	D [m/s]	Q_v [kJ/kg]
TNT	-	1,65	6900	4564
TNT/Al 80/20	-	1,77	6520	6485
TNT/Al 70/30	21	1,82	5740	6184
	12	1,82	6230	6519
	2	1,82	6480	6660
	> 0,1	1,82	6630	6749

Spośród topliwych materiałów wybuchowych na bazie TNT kompozycja B jest bez wątpienia najbardziej znana i najszerzej stosowana. Zawiera ona TNT, RDX i wosk (np. wosk parafinowy, pszczeli lub palmowy) w ilościach odpowiednio ok. 39,5, 59,5 i 1,0%, chociaż zawartość tych składników może się nieznacznie zmieniać. W porównaniu z TNT zaletą kompozycji B są jej stosunkowo wysokie parametry detonacyjne, wadą natomiast znacznie większa wrażliwość na bodźce mechaniczne [1].

Podobnie jak w przypadku TNT, wprowadzenie proszków Al do mieszanin TNT z RDX lub HMX skutkuje obniżeniem parametrów detonacyjnych (D , ρ), natomiast zdolność miotająca produktów wybuchu (prędkość Gurneya, G_v) zmienia się mniej regularnie, tzn. nie maleje lub tylko nieznacznie maleje (tab. 2) [3].

TABELA 2

Charakterystyki aluminizowanych mieszanin TNT z RDX lub HMX

Skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	ρ [GPa]	G_v [m/s]
TNT/RDX/wosk = 40/59/1	1,69	7890	29,3	2680
TNT/RDX = 30/70	1,71	8060	32,0	2710
TNT/RDX/Al/wosk = 33,5/48,5/18/0,5	1,75	7780	–	–
TNT/RDX/Al = 40/42/18	1,81	7600	23,2	2710
TNT/RDX/Al/D2 = 29,2/45,1/21,0/4,7	1,76	7490	24,5	2620
TNT/RDX/Al/D2 = 37,8/40,4/17,1/4,7	1,71	7310	22,0	2470
TNT/HMX = 30/70	1,72	8400	–	–
TNT/HMX/Al = 29/49/22	1,95	7870	–	–

Uwaga: Wosk D2 to mieszanina zawierająca 84% wosku parafinowego (Indramic-170C), 14% nitrocelulozy i 2% lecytyny.

Topliwe kompozycje wybuchowe zawierające trotyl są wytwarzane poprzez zmieszanie stopionego TNT z pozostałymi składnikami w temperaturze z przedziału 85-95°C. Woski mogą być wcześniej nanoszone na cząstki RDX lub HMX (np. z rozpuszczalnika, w postaci cienkiego filmu) albo wprowadza się je do ciekłego TNT wraz z emulgatorem (np. lecytyna) w celu wytworzenia trwałej emulsji. Po dodaniu pozostałych składników (RDX, HMX, Al) uzyskaną zawiesinę wlewa się bezpośrednio do wcześniej ogrzanych form lub skorup pocisków, granatów, min i bomb. Zalane główce są następnie powoli (w sposób programowany i powtarzalnie) chłodzone w celu uzyskania jednorodnych ładunków pozbawionych pęknięć, kawern i jam usadowych. Wewnętrzne powierzchnie zalewanych przestrzeni pokrywa się zwykle lakierami, tworzywami sztucznymi lub innymi substancjami gwarantującymi trwałe związanie ładunku MW z korpusem pocisku. Stopioną kompozycję można też zestalić w formie granulatu, który z kolei może być formowany w ładunki metodą prasowania matrycowego lub włączany bezpośrednio do pocisku z wykorzystaniem tłoczni ślimakowej (w podwyższonej temperaturze). Ponowne stopienie granulatu i elaboracja pocisków metodą zalewania są oczywiście także możliwe [3].

Materiały wybuchowe na bazie trotylu mają jednak szereg wad. Jedną z najważniejszych jest znaczny wzrost gęstości po zestaleniu kompozycji. Efektem tego może być odspajanie krzepnącego ładunku od ścianki pocisku oraz powstawanie pęknięć i kawern wewnątrz odlewu. Duże naprężenia, podatność na kruche pęknięcie

i niejednorodności strukturalne skutkują wzrostem wrażliwości MW na cykliczne oddziaływania termiczne lub mechaniczne, a to z kolei sprawia, że głowice zawierające takie materiały dają pełną reakcję bojową, jeżeli zostaną przypadkowo uderzone odłamkiem, pociskiem z broni strzeleckiej, strumieniem kumulacyjnym, obciążone falą uderzeniową lub znajdują się w płomieniach [1, 3].

Ponadto podczas długotrwałego przechowywania pocisków wypełnionych MW zawierających TNT (szczególnie w podwyższonych temperaturach) obserwuje się wypływanie (wypacanie) niskotopliwych składników (wosków, TNT i jego zanieczyszczeń). To niekorzystne zjawisko może być ograniczone przez wprowadzenie do składu kompozycji pewnej ilości nitrocelulozy lub innych materiałów celulozowych. Stwierdzono także korzystny wpływ tych substancji na wytrzymałość mechaniczną i odporność termiczną odlewów. Zawartość dodatku nie może być jednak zbyt duża, aby zachować wymaganą lejność (dostatecznie małą lepkość) kompozycji podczas odlewania [1, 3].

Reasumując, materiały wybuchowe z trotylem są efektywne i tanie, jednak nadmiernie wrażliwe jak na obecne wymagania (STANG 4439). Nawet odlewany trotyl detonuje po ataku strumieniem kumulacyjnym, a typowe mieszaniny trotylu z heksogenem lub oktogenem (w tym aluminizowane) dają pełną reakcję bojową w niezbyt wymagającej próbie przestrzelenia pociskiem karabinowym.

3. Kompozycje zawierające TNT i 3-nitro-1,2,4-triazol (NTO)

W latach 90. dwudziestego wieku podjęto w Stanach Zjednoczonych intensywne prace nad topliwymi materiałami wybuchowymi o obniżonej wrażliwości na przypadkowe zainicjowanie detonacji. Ich pierwszym efektem były kompozycje zawierające trotyl i 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) oraz proszki glinu. Mieszaniny te oznaczano akronimem TNTO (tab. 3) [7, 10, 12, 14].

TABELA 3

Charakterystyki topliwych mieszanin TNT z NTO i proszkami glinu

Symbol i skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	d_{kr} [mm]
TNTO: TNT/NTO = 50/50	1,74	7340	16
TNTOD2: TNT/NTO/D2 = 42/52/6	1,54	6470	< 25
TNTO I: TNT/NTO/Al/D2 = 34/42/19/5	1,76	6670	25-51
TNTO II: TNT/NTO/Al/D2 = 32/42/19/7	1,74	6840	32-35
TNTO IV: TNT/NTO/Al/D2 = 30/40/20/10	1,70	6960	41-43
AFX-645: TNT/NTO/Al/I-G = 32/48/12/8	1,63	6830	51-64

Uwaga: Wosk I-G to mieszanina zawierająca wosk parafinowy Indramic-800 (98,5%) i surfaktant Ganex-660 (1,5%).

Kompozycja TNTO IV miała najlepsze właściwości użytkowe i została wytypowana do zastosowania w amunicji lotniczej. W związku z tym uzyskała symbol AFX-644 (*Air Force eXplosive*). Dalsze badania tego MW wykazały jednak, że podczas ogrzewania wosk parafinowy Indramic-170C (składnik wosku D2) wypływa z pocisków. W kolejnej wersji TNTO (AFX-645) wosk D2 został więc zastąpiony topiącym się w wyższej temperaturze woskiem Indramic-800 (98,5%), który jest emulgowany w ciekłym trotylu surfaktantem Ganex-600 (1,5%) [7].

Eliminacja wosku D2 poprawiła także chemiczną trwałość kompozycji TNTO. Stwierdzono bowiem, że objętość gazowych produktów rozkładu emitowanych podczas termostatowania próbek AFX-645 jest zbliżona do objętości gazów generowanych przez mieszaninę zawierającą tylko TNT i NTO w takim samym stosunku masowym jak w AFX-645. Parametry detonacyjne mieszanin AFX-644 i 645 są podobne do parametrów detonacyjnych odlewane go trotylu (tab. 3) [3, 7].

Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie) kompozycji TNTO wykazały, że wszystkie są mniej wrażliwe niż ich wybuchowe składniki (TNT i NTO). Amunicja (np. bomba lotnicza ogólnego przeznaczenia Mk-82 oraz pociski artyleryjskie kalibru 76 i 155 mm) wypełniona tymi materiałami nie ulega detonacji w testach szybkiego ogrzewania (FH), przestrzelenia pociskiem karabinowym (BI) oraz w próbie przeniesienia detonacji (SR), jeżeli pociski są odsunięte od siebie na odległość co najmniej 140 mm.

Również Francuzi (Nexter Munitions) zastąpili heksogen mniej wrażliwym NTO. Opracowano rodzinę materiałów wybuchowych oznaczanych symbolem XF (od *Fusible eXplosives*) o różnych parametrach detonacyjnych i przeznaczonych do elaboracji pocisków średnio- i wielkokalibrowych metodą odlewania. Kompozycja XF[®]13333 zawiera trotyl, NTO, wosk i proszek glinu. Jej parametry detonacyjne są nieco wyższe niż w przypadku czystego trotylu (tab. 4) [2, 4-6].

TABELA 4

Charakterystyki topliwych MW stosowanych we Francji

Symbol i skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	p_{CJ} [GPa]
XF [®] 13333: TNT/NTO/Al/wosk = 31/48/13,5/7,5	1,75	7150	22,0
XF [®] 11585: TNT/NTO/RDX/Al	1,72	7430	23,0
XF [®] 12366: TNT/NTO/HMX/Al	1,75	7215	22,8

XF[®]13333 stanowi wypełnienie 155 mm pocisków artyleryjskich LU 211, mających NATO-wską sygnaturę niewrażliwości i będących już na wyposażeniu armii francuskiej. Materiał ten produkowany jest również w formie granulatu, który oczywiście może być ponownie stopiony i odlany, ale także formowany w ładunki metodą prasowania, w tym z wykorzystaniem tłoczniaka ślimakowego (rys. 1) [6].



Rys. 1. Od lewej zdjęcia: pocisków LU 211, stopionej oraz zestalonej kompozycji XF[®]1333

4. Topliwe materiały wybuchowe na bazie 2,4-dinitroanizolu

W Stanach Zjednoczonych opracowano i już wprowadzono na uzbrojenie grupę topliwych materiałów wybuchowych z 2,4-dinitroanizolem (DNAN). W ich składach występują ponadto NTO, nitroguanidyna (NQ), chloran(VII) amonu (AP), RDX lub HMX i proszek glinowy w różnych zestawieniach i zawartościach. Przykładem takiej kompozycji, złożonej z DNAN, NTO i NQ, jest IMX-101. Została ona wytypowana jako małowrażliwy zamiennik TNT w produkowanych obecnie pociskach artyleryjskich kalibru 105, 120 i 155 mm. Z kolei kompozycja IMX-104 zawiera DNAN, NTO i RDX i jest proponowana w miejsce mieszanin TNT/RDX (np. Kompozycji B) używanych powszechnie w amunicji moździerzowej. Jej aluminiowana wersja, OSX-12, charakteryzuje się zwiększonym działaniem podmuchowym. Wielokrotnie potwierdzono, że topliwe materiały wybuchowe na bazie DNAN łagodzą reakcje amunicji na przypadkowe bodźce inicjujące we wszystkich typach testów sprawdzających poziom jej niewrażliwości (tab. 5) [8, 10, 12-15].

TABELA 5

Charakterystyki topliwych MW stosowanych w USA

Symbol i skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	p_{CJ} [GPa]
IMX-101: DNAN/NTO/NQ = 43,5/19,7/36,8	1,64	6950	20,0
OSX-7 (IMX-104): DNAN/NTO/RDX = 35/40/25	1,72	7450	23,9
OSX-8 (PAX-48): DNAN/NTO/HMX	1,81	7510	25,3
OSX-12: DNAN/NTO/RDX/Al	–	–	–

DNAN jest więc mniej wrażliwym zamiennikiem TNT. Ponadto rozpuszczalność RDX w ciekłym DNAN jest kilkukrotnie większa niż w trotylu. To sprawia, że lepkość zawiesin krystalicznego RDX w DNAN jest mniejsza niż w przypadku odpowiednich zawiesin w stopionym TNT. W rezultacie łatwiej jest uzyskać lejne kompozycje z DNAN i RDX, nawet wtedy gdy udział składników nietopliwych jest stosunkowo duży (rys. 2) [18-20].



Rys. 2. Od lewej zdjęcia: odlewania ładunku IMX-101, granulowania IMX-101 i gotowego granulatu IMX-101

Z drugiej strony DNAN ma mniejszą gęstość, gorszy bilans tlenowy i niższe parametry detonacyjne od trotylu. Jest też mniej dostępny i droższy.



Rys. 3. Zdjęcia 155 mm pocisków artyleryjskich elaborowanych IMX-104 po testach: przestrzelenia pociskiem karabinowym (BI) i szybkiego ogrzewania (FH) — w pierwszym przypadku brak reakcji, w drugim spalanie

Imponująca jest szybkość wycofywania trotylu z uzbrojenia armii amerykańskiej. Programy eliminacji TNT z pocisków artyleryjskich kalibru 105, 120 i 155 mm rozpoczęto w 2006 r. i trwały one zaledwie sześciu lat. W 2014 roku ma się zakończyć proces zamiany kompozycji B na kompozycję IMX-104 w amunicji moździerzowej.

Wielokrotnie potwierdzono (również na polu walki), że topliwe materiały wybuchowe zawierające DNAN łagodzą reakcje amunicji na przypadkowe bodźce inicjujące we wszystkich typach testów sprawdzających poziom jej niewrażliwości (rys. 3) [8].

5. Topliwe materiały wybuchowe na bazie wosków naturalnych

W 2003 r. opatentowano małowrażliwe mieszaniny wybuchowe z naturalnymi woskami w roli topliwej matrycy. Kompozycje tego typu mogą zawierać 10-20% wosku (mieszanina wosku palmowego i ozokerytu w stosunku masowym od 1:1 do 20:1), 1-5% plastyfikatora (np. sebacynian lub adypinian bis(2-etyloheksylu, adypinian dioktylu, ftalan dioktylu lub dibutyli, malonian dioktylu itp.), do 20% proszku glinowego, do 20% utleniacza (np. NH_4NO_3 , NH_4ClO_4 , $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ itp.) oraz 60-80% krystalicznego materiału wybuchowego (np. RDX, HMX, NTO, HNIW, TEX, NQ, FOX-7 itp.) [16].

Wosk palmowy (*Carnauba wax*, *Brasil wax*) jest mieszaniną wyższych alkoholi i kwasów karboksylowych (C_{26} - C_{30}) o gęstości ok. $0,97 \text{ g/cm}^3$ i temperaturze topnienia ok. 84°C . Dobrze rozpuszcza się w gorącym octanie etylu. Ozokeryt to rafinowany wosk ziemny złożony z węglowodorów zawierających 85-87% węgla i 13-15% wodoru. Topi się w przedziale temperatur 60- 100°C i jest rozpuszczalny w benzenie, eterze dietylowym oraz chloroformie.

Przygotowanie kompozycji polega na zmieszaniu na gorąco (82 - 84°C) wosków z plastyfikatorem, a następnie do uzyskanego roztworu wprowadza się pozostałe składniki. Mieszanie ostateczne realizowane jest pod obniżonym ciśnieniem, w ciągu kilkudziesięciu minut, po czym stop jest wlewany do form lub bezpośrednio do pocisków. Odlewy umieszcza się w ciepłarkach ogrzanych do temperatury ok. 70°C , a następnie chłodzi w kontrolowany sposób do temperatury pokojowej w ciągu ok. 10 godz. [16].

Materiały tego typu mogą z powodzeniem zastąpić obecnie stosowane kompozycje na bazie TNT lub DNAN. Charakteryzują się dobrą lejniością w temperaturze odlewania, znacznie mniejszym skurczem podczas zestalania (ze względu na mniejszy udział fazy ciekłej niż w przypadku MW z udziałem TNT) oraz wysokimi parametrami detonacyjnymi (tab. 6).

W topliwych MW na bazie wosków można używać substancji niekompatybilnych z TNT, np. chloranu(VII) amonu, który pogarsza trwałość chemiczną TNT. Pozwala

to na tworzenie kompozycji o bilansie tlenowym zbliżonym do zera i w efekcie o dużej zdolności do wykonania pracy [16].

TABELA 6

Charakterystyki MW zawierających woski jako składniki topliwe

Skład materiału wybuchowego	D [m/s]	p_{CJ} [GPa]	G_v [m/s]
Carnauba/Ozokeryt/EHA/HMX = 10,87/3,63/2,5/83,0	8150	23,0	2650
Carnauba/Ozokeryt/EHA/RDX = 7,25/7,25/2,5/83,0	7730	19,3	–
Carnauba/Ozokeryt/EHA/RDX/Al = 11,4/0,6/5/65/18	7750	18,1	–

EHA — adypinian bis(2-etyloheksylu).

Brak konieczności używania emulgatorów (np. Lecytyna lub Ganex) również jest zaletą tych mieszanin. Podczas odlewania i w trakcie długotrwałego przetrzymywania odlewów w podwyższonych temperaturach emulgatory ulegają częściowemu rozkładowi, uwalniając gazy, które zmniejszają gęstość ładunków i zwiększają ich wrażliwość.

6. Odlewalne materiały wybuchowe zawierające polimery (PBX)

Lejne kompozycje wybuchowe można także uzyskać, mieszając różnego rodzaju ciekłe polimery (sfunkcjonalizowane polimery o niezbyt dużej masie cząsteczkowej), które mogą następnie ulegać termicznie inicjowanym reakcjom przedłużania łańcucha i/lub sieciowania) z wysokoenergetycznymi materiałami wybuchowymi, utleniaczami, proszkami metali, plastyfikatorami i innymi dodatkami. Materiały tego typu zostały opracowane w latach 60. XX wieku w USA i wciąż są powszechnie stosowane. Oznacza się je akronimem PBX, pochodzącym od wspólnej, angielskojęzycznej nazwy tych kompozycji: Plastic Bonded Explosives [21-23].

Początkowo w odlewalnych PBX lepiszcze stanowiła żywica poliestrowo-styrenowa (*laminac-styrene binder*, np. w PBXN-101, 102 i 104), jednak jej duża twardość, kruchość oraz nadmierna wrażliwość spowodowały, że w roli polimerowej matrycy zaczęto wykorzystywać poli(tlenek etylenu) (PEG) oraz polibutadien z końcowymi grupami hydroksylowymi (HTPB). Ten ostatni stał się powszechnie stosowanym lepiszczem heterogenicznych paliw raketowych (*composite propellants*) od przełomu lat 50. i 60. XX w. Później został wykorzystany również jako składnik wiążący (lepiszcze) kruszących mieszanin wybuchowych. Odlewalne, aluminizowane PBX zawierające HTPB uplastyczniony adypinianem dioktylu (DOA) są stosowane jako główne ładunki wybuchowe w dużych głowicach raketowych, bombach penetrujących oraz torpedach (tab. 7) [21, 23].

TABELA 7

Charakterystyki odlewalnych PBX-ów zawierających RDX lub HMX

Symbol i skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	Q_v [kJ/kg]
PBXN-109: RDX/Al/HTPB-DOA = 64/20/16	1,65	7200	7880
PBXN-114: HMX/Al/HTPB-DOA = 78/10/12	1,72	8230	–
PBXN-113: HMX/Al/HTPB-DOA = 45/35/20	1,68	6980	–
PBXW-115: RDX/AP/Al/HTPB-DOA = 20/43/25/12	1,79	6200	8470

Zastąpienie części RDX chloranem(VII) amonu (AP) skutkuje istotnym wzrostem ciepła wybuchu. Takie MW okazały się szczególnie efektywne w ładunkach detonowanych pod wodą, ponieważ zwiększa się wówczas zarówno intensywność fal uderzeniowych w wodzie, jak też energia pęcherza gazowego [23].

Zwiększenie odporności odlewalnych PBX na przypadkowe zainicjowanie detonacji jest możliwe poprzez wprowadzenie NTO w miejsce RDX (tab. 8). Intensywne prace nad takimi MW prowadzi się we Francji (kompozycje serii B) i w USA (MW z rodziny PBXW). Kompozycja PBXW-126, opracowana w ramach tych programów, jest uważana za najlepszą w swojej grupie. Równoważnik trotylowy tego MW (wyznaczony poprzez porównanie impulsów powietrznej fali uderzeniowej) wynosi ok. 1,1. Podczas ogrzewania w 120°C, w ciągu 22 godz., pod obniżonym ciśnieniem, z 1 g próbki wydziela się zaledwie 0,03 cm³ gazów, a zatem PBXW-126 jest wystarczająco stabilnym MW (tzn. jego składniki są kompatybilne) [23, 24].

Pomimo tego że PBXW-126 jest równie wrażliwy na uderzenie, jak TNT i bardziej wrażliwy na tarcie niż HMX (prawdopodobnie wskutek obecności AP), amunicja artyleryjska wypełniona tym MW spełnia kryteria małej wrażliwości pod względem reakcji na przestrzelenie pociskiem z broni strzeleckiej (BI), uderzenie odłamkiem (FI), szybkie (FH) i powolne (SH) ogrzewanie oraz wybuch sąsiedniego pocisku (SR). Jest to bez wątpienia wynik flegmatyzującego działania polimerowego (elastomerowego) lepiszcza, które nadaje odlewom jednocześnie elastyczność i dużą wytrzymałość mechaniczną.

TABELA 8

Charakterystyki odlewalnych PBX-ów zawierających NTO i RDX

Symbol i skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]	p_{CJ} [GPa]
PBXW-121: NTO/RDX/Al/HTPB = 63/10/15/12	–	–	–
PBXW-124: NTO/RDX/AP/Al/HTPB = 27/20/20/20/13	–	–	–
PBXW-126: NTO/RDX/AP/Al/PU = 22/20/20/26/12	1,80	6470	16,0

PU – poliuretan.

Zastosowanie niewybuchowego lepiszcza (typu polimerowego lub niskotopliwego wosku) jest celowe z punktu widzenia zwiększania odporności kompozycji na przypadkowe zainicjowanie wybuchu, ale z drugiej strony prowadzi do znacznego obniżenia parametrów detonacyjnych (lepiszcze ma zwykle niską gęstość i stanowi co najmniej kilkanaście procent masowych kompozycji). Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie polimerów energetycznych, a szczególnie energetycznych termoplastycznych elastomerów. Te ostatnie pozwalają bowiem tworzyć wysokoenergetyczne odlewalne PBX, które można poddawać recyklingowi. Podobnie jak w przypadku MW z TNT, DNAN lub woskami, ciekły lub półciekły stan odlewu można przywrócić przez zwykłe podwyższenie temperatury do 100°C [22].

Potwierdzono na przykład możliwość zastosowania poli(azydru glicydyłu) (GAP) uplastycznionego roztworem bis(2,2-dinitropropylo)acetalu i bis(2,2-dinitropropylo)formalu (BDNPA/F = 1/1) i usieciowanego za pomocą Desmodur N-100 w roli energetycznego lepiszcza. Pomimo niewielkiej zawartości RDX w tych kompozycjach (27%), ich prędkość detonacji może przekraczać nawet 7000 m/s (tab. 9) [21].

TABELA 9

Charakterystyki odlewalnych PBX-ów z energetycznymi lepiszczami

Symbol i skład materiału wybuchowego	ρ [g/cm ³]	D [m/s]
GHX 82: RDX/AP/Al/GAP-BDNPAF = 27/25/30/18	1,91	6810
GHX 117: RDX/AP/Al/GAP-BDNPAF = 27/30/25/12	1,87	7080
CPX 458: NTO/HMX/Al/poliNIMMO/K-10 = 30/30/20/10/10	1,85	7680
CPX 460: NTO/HMX/Al/poliNIMMO/K-10 = 27,5/27,5/25/10/10	1,88	6420

Aluminizowane PBX zawierające NTO i HMX oraz poli(nitroksymetylo-metylooxetan) (poliNIMMO), uplastyczniony za pomocą K-10 (mieszanka 2,4-dinitroetylobenzenu i 2,4,6-trinitroetylobenzenu, 65/35), zostały opracowane w Wielkiej Brytanii. Kompozycja CPX 458 ma najwyższe parametry detonacyjne w grupie MW z serii CPX [24].

Współczesne odlewalne kompozycje PBX mogą zawierać nawet 87-88% stałych składników, a gęstość odlewów dochodzi do 97% teoretycznej, maksymalnej gęstości (TMD). Te wyjątkowo korzystne właściwości można jednak uzyskać tylko wtedy, gdy cząstki składników wybuchowych i utleniaczy są praktycznie pozbawione defektów, mają właściwe rozmiary (70-80% cząstek z przedziału 100-200 μm i 20-30% cząstek o średnicach < 10 μm) i sferoidalny kształt. Gatunki heksogenu i oktogenu o takiej morfologii oznaczane są odpowiednio symbolami I-RDX i I-HMX (*insensitive or improved RDX and HMX*). Dodatkową zaletą zastosowania I-RDX lub I-HMX jest także mała wrażliwość kompozycji na wszystkie rodzaje bodźców inicjujących. MW tego typu mają wysokie parametry detonacyjne, ale jednocześnie są kwalifikowane jako ekstremalnie małowrażliwe (EIDS — *Extremely Insensitive Detonating*

Substances) i proponowane do zastosowania w tzw. niewrażliwej amunicji (IM — *Insensitive Munitions*) [25, 26].

Artykuł wpłynął do redakcji 28.02.2014 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano 19.08.2014 r.

Praca naukowa wykonana w ramach pracy badawczej nr PBU/01-359/2013/WAT finansowanej przez Zakłady Chemiczne „NITRO-CHEM” S.A. w Bydgoszczy.

LITERATURA

- [1] RAVI P., BADGUJAR D.M., GORE G.M., TEWARI S.P., SIKDER A.K., *Review on melt cast explosives, Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 36, 2011, 393-403.
- [2] WECKERLE A., COULOUARN C., *A step further for the XF[®] explosive family dedicated to insensitive munitions (IM)*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.
- [3] VADHE P.P., PAWAR R.B., SINHA R.K., ASTHANA S.N., SUBHANANDA RAO A., *Cast aluminized explosives (review)*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 44, 2008, 461-477.
- [4] COULOUARN C., BOULANGER R., BOUCHAUD D., *XP[®]: A cost effective approach for medium calibre Insensitive Munitions (IM)*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.
- [5] AUMASSON R., *Insensitive munitions[®] using fusible and pressable explosives*, WAT-NEXTER-NitroChem Conference, Warsaw, 15.03.2011.
- [6] SPYCKERELLE C., SONGY C., ECK G., *IM melt cast compositions based on NTO*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.
- [7] SMITH M.W., CLIFF M.D., *NTO-based explosive formulations*, DSTO-TR-0796, Defense Science and Technology Organization, Salisbury, South Australia, 1999.
- [8] RUTKOWSKI J., CIRINCIONE R., PATEL C., *Common low-cost insensitive munitions explosive program to replace TNT and Comp B*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, 11-14 October, 2010.
- [9] DOLL D.W., HANKS J.H., HIGHSMITH T.K., LUND G.K., NILES J.B., *Reduced sensitivity melt-cast explosives*, US Patent 6,648,998 B2, Nov. 18, 2003.
- [10] HUMMERS W.B., *The insensitive TNT replacement explosive IMX-101 and IMX-104 qualification*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, 11-14 October, 2010.
- [11] BROSSEAU P., *Nanometric Al in explosives*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27, 300-306, 2002.
- [12] FUNG V., *Development and manufacture of an insensitive composition B replacement explosive IMX-104 for mortar applications*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, 11-14 October, 2010.
- [13] FUNG V., PRICE D., LECLAIRE E., MORRIS J., TUCKER N., CARRILLO A., *Further development and optimization of IM ingredients at Holston Army Ammunition Plant*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.
- [14] LEE K.E., BALAS-HUMMERS W.A., DI STASIO A.R., PATEL C.H., SAMUELS J., *Qualification testing of the insensitive TNT replacement explosive IMX-101*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.

- [15] PELLETIER P., LAVINGNE D., LAROCHE I., CANTIN F., PHILLIPS L., FUNG V., *Additional properties studies of DNAN based melt-pour explosive formulations*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.
- [16] MCKENNEY R.L., LEAHY J.F., PARKIN S.T., KRAWIETZ T.R., *Plasticized, wax-based binder system for melt castable explosives*, US Patent 6,641,683 B1, Nov. 4, 2003.
- [17] AMPLEMAN G., BROUSSEAU P., THIBOUTOT S., BUBOIS C., DIAZ E., *Insensitive melt cast explosive compositions containing energetic thermoplastic elastomers*, US Patent 6,562,159 B2, May 13, 2003.
- [18] ZALOGA D., PATEL K., TRAVERS B., SAMUELS P., DI STASIO A., SINGH S., *Initiation trials of IMX-104 in 81mm mortars*, 2010 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Munich, Germany, October 11-14, 2010.
- [19] DAVIES P.J., PROVATAS A., *Characterization of 2,4-dinitroanisole: An ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations*, Defense Science and Technology Organization, Edinburgh South Australia 5111, DSTO-TR-1904, Australia, 2006.
- [20] PROVATAS A., WALL C., *Thermal testing of 2,4-dinitroanisole as a TNT replacement for melt-cast explosives*, 42nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24 June – 01 July, 2011.
- [21] MIN B.S., BAEK G., KO S.W., *Characterization of polyether-type GAP and PEG blend matrices prepared with varying ratios of different curatives*, J. Ind. Eng. Chm., 13, 373-379, 2007.
- [22] RADWAN M.A., *Explosive characteristics of aluminized plastic bonded explosives based on octogen and polyurethane binder*, Proc. 32nd International Annual Conference of ICT, 44-1-44-9, Karlsruhe, Germany, 2001.
- [23] SJOBERG P., HYTTI H., STRANDBERG R., KRARINIEMI A., MUILU M., *PBX with insensitive RDX, a new EIDS substance for underwater use*, Proc. 33rd International Annual Conference of ICT, 16-1-16-12, Karlsruhe, Germany, 2002.
- [24] HALL S., KNOWLTON G.D., *Development, characterization and testing of high blast thermobaric compositions*, Proc. 31st International Pyrotechnic Seminar, 663-678, Fort Collins, USA, 2004.
- [25] KOCH E.-C., *State of the art insensitive explosives*, MSIAC Workshop on Sensitivity of Energetic Materials, May 11-12, 2010.
- [26] *Policy for introduction and assessment of insensitive munitions (IM)*, STANAG 4439, ed. 3, March 17, 2010.

S. CUDZIŁO, W.A. TRZCIŃSKI

Melt Cast High Explosives

Abstract. This paper reviews the current state and future developments of melt-cast high explosives. First the compositions, properties and methods of preparation of trinitrotoluene based (TNT) conventional mixtures with aluminum, hexogen (RDX) or octogen (HMX) are described. In the newer, less sensitive explosive formulations, TNT is replaced with dinitroanisole (DNAN) and nitrotriazolone (NTO), nitroguanidine (NG) or ammonium perchlorate (AP) are the replacement for RDX and HMX. Plasticized wax or polymer-based binder systems for melt castable explosives are also included. Hydroxyl terminated polybutadiene (HPTB) is the binder of choice, but polyethylene glycol, and polycaprolactone with energetic plasticizers are also used. The most advanced melt-cast explosives are compositions containing energetic thermoplastic elastomers and novel highly energetic compounds (including nitrogen rich molecules) in whose particles are nanosized and practically defect-less.

Keywords: melt-cast explosives, detonation parameters

