



PROBLEMY W ANALIZIE TERMICZNEJ MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM KOMPOZYCJI WIELOSKŁADNIKOWYCH

PROBLEMS IN THERMAL ANALYSIS OF EXPLOSIVES, WITH PARTICULAR EMPHASIS ON MULTI-COMPONENT EXPLOSIVE COMPOSITIONS

Magdalena BRZEZIAK, brzeziakm@witu.mil.pl

Piotr PRASUŁA, prasulap@witu.mil.pl, ORCID: 0000-0001-5053-2046

Piotr CIEŚLAK cieslakp@witu.mil.pl ORCID: 0009-0004-1171-4903

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland

DOI 10.5604/01.3001.0054.4787

Streszczenie: Techniki termooanalityczne, m.in. skaningowa kalorymetria różnicowa i termogravimetria, pozwalają na badanie właściwości materiałów, używając ich niewielkich ilości. Umożliwiają uzyskiwanie wielu rzetelnych informacji o próbkach materiałów wybuchowych w stosunkowo krótkim czasie przy zachowaniu bezpieczeństwa operatora i otoczenia. Przebieg pomiarów oraz ich rezultaty zależą od wielu czynników, a potencjalne błędy mogą powstawać na różnych etapach, od momentu pobierania próbek do badań do momentu wyciągania wniosków. Odpowiedni dobór parametrów badania oraz właściwa analiza i interpretacja wyników, stanowią szczególne wyzwanie dla prowadzącego badania.

Słowa kluczowe: analiza termiczna, DSC, TGA, kompozycje wybuchowe, materiały wybuchowe

1. Wstęp

Najważniejsze cechy materiałów wybuchowych do zastosowań wojskowych jak i cywilnych odnoszą się do ich właściwości fizykochemicznych i są odmienne dla poszczególnych kategorii. Są to parametry detonacyjne w przypadku kruszących materiałów wybuchowych, charakterystyki spalania dla prochów i paliw raketowych czy wrażliwość na bodźce zewnętrzne materiałów inicjują-

Abstract: Thermoanalytical techniques, including differential scanning calorimetry and thermogravimetry, allow to test the properties of materials using small amounts. They enable obtaining a lot of reliable information about samples of explosives in a relatively short time, while maintaining operator and surroundings safety. The course of measurements and their results depend on many factors, and potential errors can arise at various stages, from taking samples for tests until conclusions are drawn. Appropriate selection of test parameters as well as proper analysis and interpretation of results pose a special challenge for the researcher.

Keywords: thermal analysis, DSC, TGA, explosive compositions, explosive materials

1. Introduction

The most important properties of explosive materials, both for military and civilian applications, can be related to their physicochemical characteristics which are different for particular categories. These are the detonating parameters in the case of high explosive materials, characteristics of combustion for powders and rocket propellants, or sensitivity of initiating materials to external stim-

ych. Wszystkie te materiały powinny się jednak charakteryzować niezawodnością i bezpieczeństwem działania. Do opisu jakości materiałów wybuchowych stosowane są m. in. właściwości, takie jak stabilność termiczna, wrażliwość na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie), prędkość i ciśnienie detonacji (Maycock, 1970). W praktyce zazwyczaj nie są stosowane czyste materiały wybuchowe, lecz ich mieszaniny.

Właściwości termiczne materiałów wybuchowych są ściśle powiązane z bezpieczeństwem produkcji, transportu, przechowywania i użytkowania, dlatego też metody analizy termicznej są jednymi z najważniejszych, podczas prowadzonych w WITU badań materiałów wybuchowych, w tym badań diagnostycznych amunicji i jej elementów (Kamieńska-Duda i Prasula, 2015). Rezultaty pomiarów są zależne od wielu czynników związanych z warunkami eksperymentów oraz badanymi próbkami. W tym artykule przedstawiono wybrane problemy i trudności, występujące w analizie termicznej materiałów wybuchowych, przede wszystkim ich wieloskładnikowych kompozycji. Zaproponowano także możliwe rozwiązania tych wyzwań.

2. Analiza termiczna

Terminem „analiza termiczna” określa się zespół metod badania zmian wybranych właściwości próbki pod wpływem działania temperatury (Brown, 1998). Technika analizy termicznej, jako metody badawczej, została opracowana na przełomie XIX i XX wieku. Do 1940 r. stosowane były głównie różnicowa analiza termiczna (DTA) i analiza termogravimetryczna (TGA) w badaniach substancji nieorganicznych, takich jak glina i minerały. Gwałtowny rozwój analizy termicznej nastąpił w latach 60. XX wieku, a od lat 80.

uli. Anyway, all these materials have to be characterised by reliability and safety of operation. Quality of explosive materials can be expressed by such properties as for instance thermal stability, sensitivity to mechanical stimuli (friction, impact), and velocity and pressure of detonation (Maycock, 1970). In common practice the pure explosive materials are not used but their compositions.

Thermal properties of explosive materials are strictly linked with the safety of manufacture, transportation, storing and using, and for that reason the methods of thermal analysis belong to most important tests of explosive materials carried out in the Military Institute of Armament Technology – MIAT and performed at diagnostic tests of ammunition and its components (Kamieńska-Duda and Prasula, 2015). Results of measurements depend on many factors connected with conditions of experiments and tested samples. The paper presents some selected problems and difficulties occurring at the thermal analysis of explosive materials, especially in the form of multi-componential compositions. Possible solutions of these questions were proposed, as well.

2. Thermal Analysis

The term of “thermal analysis” stands for a set of methods testing the changes of selected properties of a sample under the influence of temperature (Brown, 1998). Technique of thermal analysis was developed as a testing method at the break of 19th and 20th centuries. Until 1940, mainly the differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry analysis (TGA) were used to test nonorganic substances such as clay and minerals. Rapid development of thermal analysis occurred in the sixties of

w związku z rozwojem inżynierii materiałowej pojawiły się nowe metody i komercyjne aparaty (Liu, 2021).

Metody analizy termicznej są wykorzystywane do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w czasie ogrzewania albo chłodzenia substancji lub mieszanin, składających się z kilku indywidualów chemicznych. Metody analizy termicznej mogą być stosowane w celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji, jakościowego i ilościowego określania składu fazowego i chemicznego substancji, określania czystości surowców, a także wyznaczania trwałości termicznej badanych materiałów (Brown, 1998; Szumera, 2012).

Najczęściej pomiary technikami, takimi jak TGA, DSC, DTA, prowadzi się w warunkach izotermicznych albo z liniową zmianą temperatury. Alternatywnie, program temperaturowy może być, zgodnie z ustalonymi zasadami, zależny od szybkości zachodzenia w badanej próbce indukowanych termicznie przemian. Technika ta, będąca odwróconą koncepcją analizy termicznej, nazywana jest analizą termiczną kontrolowaną przez próbkę (ang. Sample Controlled Thermal Analysis – SCTA). Takie sterowanie pozwala zminimalizować wpływ zjawisk wymiany ciepła i masy oraz uzyskać rzeczywiste parametry kinetyczne reakcji, przebiegającej w warunkach dalekich od stanu równowagi (Brown, 1998; Criado, Pérez-Maqueda i Koga, 2017).

Wyniki uzyskane technikami termoanalitycznymi mogą zależeć zarówno od warunków prowadzenia doświadczenia (szybkość zmiany temperatury, atmosfera i ciśnienie w układzie, rodzaj tygla pomiarowego), jak i parametrów analizowanej próbki (masa, kształt, struktura, itp.) oraz zakłóceń występujących w otoczeniu (m.in. wibracje, wstrząsy). Z tego powodu interpretacja uzyskanych parametrów

20th century, and after the eighties some new methods and commercial instruments became available (Liu, 2021).

Methods of thermal analysis are used to investigate chemical reaction and phase transitions occurring at heating up or cooling down the substances or compositions consisting of a few chemical individuals. Methods of thermal analysis can be used to establish thermodynamical and kinetic parameters of reaction, and the qualitative and quantitative determination of the phasal and chemical composition of substance, and to identify the purity of raw materials, and also the thermal stability of investigated materials (Brown, 1998; Szumera, 2012).

Most often, the measurements employing the techniques of TGA, DSC, DTA are used at isothermal conditions, or at a linear change of temperature. And alternatively, the temperature program may depend, according with settled principles, on the rate of thermally induced transitions occurring in the sample. This technique is a reversed concept of thermal analysis and is named as the sample controlled thermal analysis – SCTA). Such control allows for minimisation of effects of a heat and mass exchange, and obtainment of real kinetic parameters of reactions running at unbalanced conditions (Brown, 1998; Criado, Pérez-Maqueda and Koga, 2017).

The results obtained by thermo-analytical techniques may depend both on conditions in which the experiment is conducted (rate of temperature changes, atmosphere and pressure in the system, type of a measurement melting pot) and on parameters of the analysed sample (mass, shape, structure, etc.), and also on disturbances existing in the environment (for instance vibrations, shocks). For this reason, the interpretation of obtained thermal parameters has to be

termicznych nie powinna opierać się wyłącznie na jednej metodzie. Zalecane jest stosowanie technik jednoczesnych lub kilku metod termoanalitycznych, a jeżeli to możliwe także innych metod badawczych np. spektroskopowych, elektrochemicznych.

2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. Differential Scanning Calorimetry - DSC) to metoda analityczna oparta o pomiar różnicy przepływu strumienia ciepła pomiędzy próbką a otoczeniem (układem grzejnym) oraz próbką referencyjną (najczęściej pustym naczynkiem pomiarowym) a układem grzejnym, kiedy są poddane narzuconemu reżimowi temperaturowemu (Brown, 1998; Szumera, 2012).

Ze względu na konstrukcję wyróżnia się dwa podstawowe typy kalorymetrów skaningowych:

- kompensacyjny (ang. power compensation DSC, pc-DSC) - składa się z dwóch identycznych mikropieców (S – badana próbka i R - referencja) wyposażonych w niezależne układy grzewcze i termopary oporowe, oddzielonych od siebie i umieszczonych w osłonie o stałej lub programowo zmiennej temperaturze. W czasie pomiaru do obu pieców dostarczana jest taka moc, aby ich temperatura zmieniała się zgodnie z założonym programem. W przypadku idealnej symetrii cieplnej układu, temperatura obu pieców jest jednakowa i różnica mocy dostarczanej do ich układów grzewczych wynosi zero. Przemiana próbki lub różnica pojemności cieplnej próbek S i R wywołuje asymetrię, na skutek czego pojawia się różnica temperatur między piecami, którą układ pomiarowy usiłuje wówczas zniwelować do zera (skompensować).
- przepływowy (ang. heat flux DSC, hf-DSC) - próbki S i R są umieszczone symetrycznie we wspólnym piecu, a ciepło wymienione przez substancję badaną i próbkę odniesienia z otocze-

based not only on one method. It is recommended to use concurrent techniques, or a few thermos-analytical methods, or possibly other testing methods e.g. spectroscopy, electrochemistry.

2.1. Differential Scanning Calorimetry

Differential Scanning Calorimetry – DSC is an analytical method based on the measurement of the difference of transition of the heat flux between the sample and environment (heating system) and the reference sample (in most cases the empty measurement vessel) and the heating system subjected to an enforced temperature regime (Brown, 1998; Szumera, 2012).

There are two basic configurational types of scanning calorimeters:

- power compensation DSC, pc-DSC
 - it contains two identical micro-furnaces (S – tested sample and R - referential) equipped with independent heating systems and resistant thermocouples which are separated from each other and placed into a casing with permanent or programmed changes of temperature. During the measurements two furnaces are powered in such way to secure the change of their temperature according with the assumed program. In the case of a perfect thermal symmetry of the system the temperature of both furnaces is identical and difference of powers supplied to their heating systems equals to zero. Any transition of the sample, or difference of thermal capacities between samples S and R results in asymmetry and appearance of a difference of temperatures between the furnaces, which the measurement system tries to compensate to zero.
- heat flux DSC, hf-DSC - samples S and R are placed symmetrically in one furnace and the heat exchanged by the tested substance and the reference sample with the environment flows

niem przepływa od pieca do próbek. Podczas liniowego ogrzewania pieca do obu próbek płynie taki sam strumień ciepła, a temperatura jest regulowana w sposób niezależny od zmian ich właściwości w czasie pomiaru. W przypadku gdy dla danej próbki zachodzi przemiana, generowany jest sygnał pomiarowy proporcjonalny do różnicy strumieni cieplnych. Drugim możliwym wariantem sterowania jest regulowanie temperatury układu w sposób zależny od temperatury próbki (Balcerowiak, 2008; Szumera, 2012; Charsley i in., 2011).

W wyniku pomiaru techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej otrzymywana jest krzywa DSC, która przedstawia ilość ciepła wymienionego przez próbkę z otoczeniem w jednostce czasu w funkcji czasu lub temperatury. Najczęściej stosowanym w DSC reżimem temperaturowym jest zmiana temperatury ze stałą szybkością ($\beta = \text{const}$), zaprogramowaną z góry, niezależną od zmian właściwości próbki, zwaną zwyczajowo szybkością wzrostu temperatury. Gdy pomiar DSC realizuje się przy stałej wartości szybkości ogrzewania ($\beta = \text{const} \neq 0$), krzywą DSC przedstawia się zwykle jako zależność różnicy strumieni cieplnych od temperatury. Podstawowe elementy krzywej DSC to: odcinki quasi-liniowe, stopnie oraz piki (efekty endo- lub egzotermiczne). Quasi-liniowe części krzywej DSC przed i po stopniu, a także przed i po pikie nazywa się liniami bazowymi. Styczne do nich przecinają się ze stycznymi poprowadzonymi do punktów przegięcia krzywej, wyznaczając ekstrapolowany początek oraz koniec stopnia lub piku. Temperatry odpowiadające tym punktom to odpowiednio temperatura ekstrapolowanego początku przemiany (T_{onset}) i ekstrapolowanego końca przemiany (T_{endset}) (Balcerowiak, 2008; Szumera, 2012; Szumera, 2013).

from the furnace to the samples. At the linear heating of the furnace both samples accept the same flux of heat and the temperature is controlled independently on the changes of their properties during the measurement. In the case of any transition of the sample a measurement signal, proportional to the difference of heat fluxes, is generated. In the second possible variant of control the temperature is changed with the temperature of the sample (Balcerowiak, 2008; Szumera, 2012; Charsley and others, 2011).

The result of measurement by differential scanning calorimetry technique is provided in form of DSC signal representing the amount of heat exchanged by the sample with the environment within a unit of time, and in function of time or temperature. A temperature regime, the most often used in DSC, is the change of temperature with preprogramed constant rate ($\beta = \text{const}$) independent on the changes of sample properties and commonly named as the rate of temperature growth. When the DSC measurement is conducted at the constant rate of heating ($\beta = \text{const} \neq 0$), the DSC signal is usually presented as a dependence of the difference of heat fluxes on temperature. The basic parts of DSC signal are: quasi-linear sections, steps and peaks (endo- and exothermic effects). Quasi-linear parts of DSC signal before and after a step, and also before and after a peak are named as the basic lines. The tangents of them cross with the tangents in the points where the curve is bending identifying the extrapolated onset and end of a step or peak. Temperatures corresponding to these points are respectively the temperature of extrapolated onset of transition (T_{onset}) and extrapolated end of transition (T_{endset}).

Możliwe jest prowadzenie eksperymentów techniką SCTA, z szybkością zmiany temperatury układu grzejnego zależną od mocy cieplnych procesów zachodzących w badanej próbce (Charsley i in., 2011).

Pomiary kalorymetryczne dostarczają informacji ilościowych i jakościowych. Najważniejsze dane ilościowe charakteryzujące zarejestrowane efekty termiczne to m.in. (Sierpiński, 2012; Szumera, 2013):

- początek piku - określa temperaturę, w której w badanym materiale rozpoczyna się wydzielanie lub pochłanianie ciepła,
- koniec piku, który może oznaczać koniec efektu termicznego,
- temperatura punktu ekstremalnego (maksimum piku) (T_{max}), odpowiadająca największej szybkości zachodzącego procesu,
- pole powierzchni pod danym pikiem, które pozwala określić całkowity efekt energetyczny (entalpię) przemiany,
- symetria piku - wskazuje, jaka część ciepła wydziela się lub jest pochłaniana przed, a jaka po osiągnięciu punktu ekstremum danej przemiany.

Do najistotniejszych danych jakościowych dostarczanych w pomiarach kalorymetrycznych należą następujące informacje (Sierpiński, 2012):

- ilość efektów endo- i egzotermicznych,
- kształt piku – ostry daje informację, że przemiana zachodzi w stałej temp., natomiast rozmyty, iż w określonym zakresie temperatur,
- ewentualne nakładanie się na siebie efektów energetycznych,
- zachowanie się piku w wyniku zmiany warunków pomiarowych.

set) (Balcerowiak, 2008; Szumera, 2012; Szumera, 2013). There is a possibility for conducting experiments in SCTA technique at the heating system temperature change rate depending on the power of thermal processes running in tested sample (Charsley and others, 2011).

Calorific measurements provide quantitative and qualitative information. There are following the most important quantitative data characterising the recorded thermal effects (Sierpiński, 2012; Szumera, 2013):

- onset of peak – identifies temperature of heat emission or absorption onset in tested material,
- end of peak may identify the end of a thermal effect,
- temperature of the extremal point (maximum of peak) (T_{max}) corresponding to the highest rate of the running process,
- area of the surface below a peak identifies overall energetic effect (enthalpy) of transition,
- symmetry of peak – indicates percentages of heat emitted or absorbed before and after reaching the extreme point of transition.

There are following qualitative data provided by calorimetric tests (Sierpiński, 2012):

- number of endo- and exothermic effects,
- shape of a peak – for a sharp type transition occurs at constant temperature, and for flat type within a specific range of temperatures,
- possible mutual overlaying of the energetic effects,
- behaviour of the peak after the change of measurement conditions.

2.2. Termograwimetria

Termograwimetria (ang. Thermogravimetric Analysis - TGA) to metoda analityczna polegająca na rejestrowaniu zmian masy próbki badanej substancji wskutek narzuconego jej reżimu temperaturowego. Wykorzystywane do tego celu urządzenie nosi nazwę termowagi i umożliwia wykonywanie analiz termogravimetrycznych zarówno w warunkach statycznych (rejestracja zależności ciężaru próbki od czasu w stałej temperaturze), jak i dynamicznych (liniowy wzrost lub obniżanie temperatury) (Balcerowiak, 2008; Szumera, 2012). Możliwe jest również prowadzenie badań ze zmianą temperatury zależną od zadanej szybkości reakcji, określanej na podstawie ciśnienia cząstkowego wydzielających się gazów lub z narzuconym kryterium w postaci szybkości ubytku masy (Brown, 1998; Criado, Pérez-Maqueda i Koga, 2017).

Wynikiem pomiaru termogravimetrycznego jest krzywa TG, na której osi rzędnych rejestrowana jest zmiana masy próbki (malejąca ku dołowi), a na odciętych czas lub temperatura. Na krzywej TG zaobserwować można stopnie związane z ubytkiem lub przyrostem masy próbki w czasie jej ogrzewania lub chłodzenia. Zarejestrowane stopnie często są rozmyte, ponadto mogą się one na siebie nakładać w przypadku, gdy w próbce następuje po sobie kilka reakcji. Wówczas w analizie wyników pomocna jest pierwsza pochodna krzywej termogravimetrycznej względem czasu lub temperatury, czyli krzywa DTG. Przedstawia ona zmianę szybkości rozkładu substancji towarzyszącą wzrostowi lub spadkowi temperatury, natomiast całkowity ubytek masy próbki jest równy powierzchni piku na tej krzywej. Punkty przegięcia krzywej TG związane z zakończeniem jednego z etapów reakcji rozkładu termicznego lub zmianami w mechanizmie przemiany są bardziej zauwa-

2.2. Thermogravimetry

Thermogravimetric Analysis – TGA is an analytic method based on recording the changes of mass of a tested material sample due to enforced temperature regime. A device used for this purpose is named as thermo-scales and can be used for thermogravimetric analyses both in static conditions (recording a dependence of sample weight on time at constant temperature), and in dynamic conditions (linear increase and reduction of temperature) (Balcerowiak, 2008; Szumera, 2012). The tests can also be conducted with the change of temperature depended on enforced rate of reaction which is identified on the basis of fractional pressure of emitted gases, or enforced criterium in the form of the rate of mass loss (Brown, 1998; Criado, Pérez-Maqueda and Koga, 2017).

As the result of thermogravimetric measurement a TG signal is received with mass of sample (decreasing downwards) recorded along the axis of ordinates, and time or temperature along the axis of abscissae. On the TG signal the steps connected with the loss or acquisition of the mass of the sample during its heating or cooling can be observed. Recorded steps are often blunt and they can also overlay each other when a few consecutive reactions occur in the sample. Then, the first derivative of thermogravimetric signal against time or temperature, i.e. DTG curve, can be used to analyse the results. It represents the change in the rate of decomposition of the substance connected with the increase or decrease of temperature, and the overall loss of sample's mass equals to the area under the peak on the curve. The bending points of TG curve, connected with termination of a specific stage of thermal decomposition or with the changes in mechanisms of transition, can be better noticed and

żalne i łatwiejsze do zidentyfikowania jako maksima lub minima krzywej DTG, umożliwia ona ustalenie początku i końca każdej przemiany, związanej ze zmianą masy (Brown, 1998; Szumera, 2012)

W wyniku zmian temperatury próbka może ulegać przemianom fizycznym lub chemicznym, a ich wymuszenie bądź zahamowanie można spowodować dobierając odpowiednie parametry pomiarowe. Pozwala to uzyskiwać w wyniku pomiarów termogravimetrycznych informacje o próbce – jej składzie, temperaturze i kinetyce przemian, a także oznaczać niektóre właściwości czy parametry fizykochemiczne materiału próbki. Zastosowanie TGA do jakościowej analizy składu układów wieloskładnikowych opiera się o stwierdzenie występowania (przy odpowiednim ogrzewaniu) etapów ubytku masy zinterpretowanych jako powodowane przez określone reakcje składników próbki (Balcerowiak, 2008).

2.3. Analiza termiczna materiałów wybuchowych

Metody stosowane do oceny właściwości charakteryzujących materiały wybuchowe mogą różnić się stosowanymi procedurami i aparaturą. Wyniki pomiarów wielu parametrów zależą od stosowanej aparatury i metody badawczej oraz sposobu przygotowania próbek (Cudziło i in., 2000). Metody analizy termicznej są szeroko stosowane w badaniach właściwości materiałów wybuchowych, a procedury eksperymentalne zostały ustandaryzowane w dokumencie normalizacyjnym NATO (STANAG 4515), zgodnie z którym:

- ze względu na bezpieczeństwo, należy stosować możliwie najmniejszą ilość próbki;
- szybkość ogrzewania lub temperatura eksperymentu izotermicznego powinny zostać starannie dobrane, aby kontrolować reakcje rozkładu i nie dopuścić

identified as maximum and minimum points of DTG curve, enabling identification of onset and termination moments of each transition connected with the change of mass (Brown, 1998; Szumera, 2012).

In effect of temperature changes the sample may be subjected to physical or chemical transitions which can be enforced or inhibited by the selection of suitable measurement parameters. It allows for obtainment of information about the sample as the result of measurements – its composition, temperature and kinetics of transition, and also for identification of some properties or physicochemical properties for the material of sample. Application of TGA for qualitative analysis of multi-componential systems is based on the presence of stages (at suitable heating) in the loss of the mass, interpreted as caused by specific reactions of the sample ingredients (Balcerowiak, 2008).

2.3. Thermal Analysis of Explosive Materials

Different procedures and instruments may be employed by methods used for evaluation of properties describing the explosive materials. The measurement results of many parameters depend on the applied instruments and the method of testing and preparation of samples (Cudziło and others, 2000). Methods of thermal analysis are widely used at investigation of properties of explosive materials, and the experimental procedures were standardised by NATO normalising document (STANAG 4515) stating that:

- possibly smallest samples have to be used for safety reasons;
- the rate of heating, or temperature of an exothermic experiment, have to be carefully selected to control reactions of decomposition and pre-

- do zapłonu próbki, co mogłoby doprowadzić do uszkodzenia urządzeń;
- rozkład materiałów wybuchowych zachodzić będzie znacznie gwałtowniej w zamkniętych naczynkach pomiarowych, ze względu na rosnące ciśnienie;
- pomiary w niehermetycznych naczynkach powinny być prowadzone w atmosferze gazu obojętnego, aby m.in. chronić celę pomiarową przed korozją, zapobiegać zachodzeniu niepożądanego utleniania;
- atmosfera i ciśnienie w układzie powinny być dobierane w zależności od celu prowadzenia badań i preferowanych przemian, jakie mają zostać zaobserwowane;
- właściwości fizyczne próbki, jej postać, rozmiar cząstek, jednorodność mogą wpływać na wyniki pomiarów.

Zastosowania metod analizy termicznej w badaniach materiałów wybuchowych (STANAG 4515):

- ocena stabilności termicznej materiałów, poprzez zastosowanie izokonwersyjnej analizy kinetycznej;
- identyfikacja materiału i ocena czystości próbki na podstawie procesu topnienia;
- szacowanie składu ilościowego mieszanin na podstawie ciepła procesu topnienia wyznaczonego w pomiarach metodą DSC;
- szybkie i wygodne wyznaczanie ciepła właściwego materiału z wykorzystaniem DSC;
- badanie zgodności kontaktowej materiałów, zgodnie ze STANAG 4147.

3. Badane kompozycje materiałów wybuchowych

Materiały wybuchowe, stosowane w środkach bojowych, zazwyczaj nie występują w formie czystych składników, a raczej jako ich kompozycje. Mieszaniny wybuchowe mogą występować w postaci ciekłej, gazowej, stałej lub heterogenicznej, są to jedno- lub wielofa-

- vent any ignition of the sample resulting in damage of instruments;
- decomposition of explosive materials runs in more violent manner inside closed measuring vessels due to increased pressure;
- the measurement inside untight vessels have to be conducted in the atmosphere of an inert gas to protect the measurement chamber against corrosion, and prevent undesired oxidation;
- the atmosphere and pressure in the system have to be matched to the objective of investigations and preferred transitions to be observed;
- physical parameters of sample, its form and size of particles, and homogeneity, can affect the results of measurements.

Applications of methods of thermal analysis in tests of explosive materials (STANAG 4515):

- evaluation of thermal stability of the materials using the iso-conversive kinetic analysis;
- identification of material and evaluation of sample purity basing on the process of melting;
- estimation of quantitative contents of compositions basing on the calorificity of fusion identified in measurements by DSC method;
- rapid and convenient identification of material specific calorificity using DSC;
- testing contact compatibility of materials according to STANAG 4147.

3. Tested Compositions of Explosive Materials

Explosive materials are usually used in combat assets in form of compositions instead of pure ingredients. Explosive compositions may exist in liquid, gaseous, solid or heterogenic conditions and they create one- or multiphase physical systems containing

zowe układy fizyczne, zawierające minimum dwa składniki (Cudziło i in., 2000). Mieszanki wybuchowe do zastosowań wojskowych muszą spełniać wiele wymagań, do których należą:

- wysokie parametry detonacyjne i termochemiczne;
- duża trwałość fizyczna i chemiczna;
- zdolność do detonacji od inicjatorów o niewielkiej masie;
- postać fizyczna umożliwiającą elaborację amunicji w bezpiecznym zakresie temperatur.

W tabeli 1 przedstawiono wykaz kompozycji wybuchowych na bazie kruszących materiałów wybuchowych (KMW), które występują w środkach bojowych będących na wyposażeniu Sił Zbrojnych RP.

minimum two ingredients (Cudziło and others, 2000). Explosive compositions for military applications have to meet many specifications including:

- Excellent detonating and thermochemical parameters;
- High physical and chemical stability;
- Efficient detonation by low mass initiators;
- Physical form securing elaboration of ammunition within a safe range of temperatures.

Table 1 shows specification of explosive compositions on the base of High Explosives (HE) present in the combat assets used by the Armed Forces of the Republic of Poland.

Tabela 1. Zestawienie kompozycji wybuchowych na bazie K
Table 1. Specification of explosive compositions on the basis of K

Nazwa / Name	Skład / Composition
TGAF-5	18% TNT, 60% RDX, 17% Al, 5% flegmatyzator <i>phlegmatizing agent</i>
TG-50	50% TNT, 50% RDX
TD-50	50% TNT, 50% dinitronaftalen <i>di-nitronaphthalene</i>
A-80	20% TNT, 80% azotan(V) amonu <i>ammonium nitrate (V)</i>
B	39,5% TNT, 59,5% RDX, 1% flegmatyzator <i>phlegmatizing agent</i>
A-IX-1	94-95% RDX, 5-6% flegmatyzator <i>phlegmatizing agent</i>
A-IX-2	76% RDX, 20% Al, 4% flegmatyzator <i>phlegmatizing agent</i>
OKFOŁ	95% HMX, 5% flegmatyzator <i>phlegmatizing agent</i>

W produkcji amunicji stosuje się głównie dwa rodzaje kompozycji wybuchowych, są to mieszanki niskotopliwe oraz kompozycje prasowane. W przypadku kompozycji topliwych, mogących być elaborowanych metodą odlewania, głównym składnikiem (matrycą) jest trotyl (Cudziło i Trzeciński, 2014). Do wytwarzania kompozycji nadających się do prasowania konieczne jest zastosowanie substancji flegmaty-

There are mainly two types of explosive compositions used in manufacture of ammunition, i.e. low-fusible compositions and pressed compositions. Trotyl is the main ingredient (matrix) of fusible compositions which can be elaborated by casting (Cudziło and Trzeciński, 2014). Application of a phlegmatizing agent, reducing the sensitivity of explosive material to mechanical stimuli

zującej, obniżającej wrażliwość MW na bodźce mechaniczne. Ma to na celu zwiększenie bezpieczeństwa podczas procesu elaboracji oraz użytkowania. Warstwa wosku oddziela kryształy MW od siebie, zmniejsza tarcie między nimi a także pochłania część energii niezbędnej do zainicjowania reakcji rozkładu na stopienie wosku (Szala, 2022).

W przypadku wielu środków bojowych obecnie stosowanych w polskim uzbrojeniu, występują kompozycje oparte na jednym rodzaju KMW, stanowiącym ponad 90% całego składu, z dodatkiem wosku w ilości około 4-6%. W przypadku kompozycji A-IX-1 obecność heksogenu zapewnia korzystne parametry detonacyjne, gdzie przy zaprasowaniu do gęstości $1,68 \text{ g/cm}^3$, osiągana jest prędkość detonacji na poziomie 8300 m/s (Cudziło i in., 2000). Kompozycja ta stosowana jest w takich środkach bojowych jak np. pociski kumulacyjne 122 mm oraz w granatach przeciwpancernych PG-7 i PG-9 (Ilustrowany katalog amunicji wojsk lądowych, 1991). Do elaboracji amunicji stosowana jest również kompozycja A-IX-2, która charakteryzuje się prędkością detonacji 8000 m/s ($d=1,73 \text{ g/cm}^3$) (Borshchev, 2016) i znajduje zastosowanie w 23 mm poc. OFZT. Ze względu na łatwość pobudzenia tej mieszaniny poprzez standardowe środki inicjacji, wykorzystywana jest również jako pobudzacz w zapalnikach artyleryjskich oraz pociskach przeciwlotniczych. Kolejnym przykładem kompozycji wykorzystywanej w pociskach kumulacyjnych jest OKFOŁ. Ze względu na jedne z najlepszych parametrów detonacyjnych (prędkość detonacji na poziomie 8510 m/s, przy zaprasowaniu do gęstości $1,75 \text{ g/cm}^3$), materiał ten jest powszechnie stosowany w pociskach kumulacyjnych kal. 125 mm oraz przeciwpancernych pociskach kierowanych Malutka i Fagot (Ilustrowany katalog ..., 1991).

Przykładami kompozycji topliwych na bazie TNT mogą być kompozycje TGAF-5,

is required at production of compositions suitable for pressing. It is aimed to increase the safety of elaboration and usage. Crystals of explosive material are separated by a layer of wax to reduce the mutual friction and to absorb a part of energy, needed to initiate the reaction of decomposition, for melting the wax (Szala, 2022).

In the case of many combat assets currently used by the Polish military there are compositions based on one type of the explosive material composition creating more than 90% of the whole inventory and containing ca. 4-6% of wax. In composition A-IX-1 the presence of hexogen provides preferable detonating parameters and after pressing to density 1.68 g/cm^3 the velocity of detonation can reach level of 8300 m/s (Cudziło and others, 2000). This composition is used in such combat assets as for instance 122 mm shaped charge projectiles and PG-7 and PG-9 antitank grenades (Illustrated catalogue of ammunition for land forces, 1991). Ammunition is also elaborated by composition A-IX-2, with velocity of detonation 8000 m/s ($d=1.73 \text{ g/cm}^3$) (Borshchev, 2016), used in 23 mm projectiles OFZT. As this composition can be easily initiated by standard initiating means it is also used as an initiator in artillery fuses and in anti-aircraft projectiles. OKFOŁ is a next example of composition used in shaped charge projectiles. The material is commonly used in 125 mm shaped charge projectiles and in antitank guided projectiles Malutka and Fagot (Illustrated catalogue ..., 1991) as it possesses one of the best detonating parameters (velocity of detonation on the level of 8510 m/s, after pressing to density 1.75 g/cm^3).

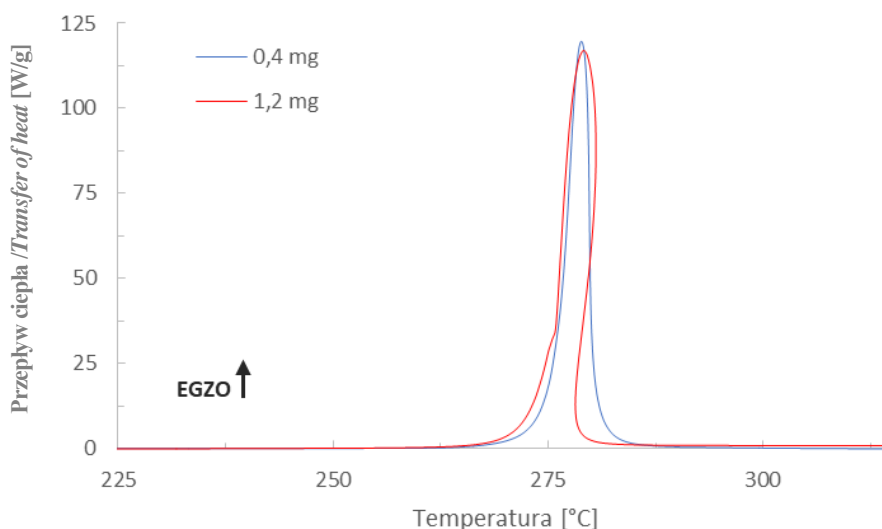
TG-50 oraz B. Pierwsza z mieszanin domieszkowana jest pyłem aluminiowym w celu zwiększenia działania burzącego i charakteryzuje się prędkością detonacji 6870-6920 m/s przy gęstościach 1,75-1,76 g/cm³ (Miszczyk, 2022). Kompozycja TG-50 charakteryzuje się prędkością detonacji 7580 m/s dla gęstości 1,66 g/cm³ (Genkin i Pavlov, 2013). Powszechnie stosowana kompozycja B przy gęstości 1,69 g/cm³ osiąga prędkość detonacji 7890 m/s, ale pomimo wysokich parametrów detonacyjnych jej wadą jest wrażliwość na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie) (Cudziło i Trzciniński, 2014). Podczas II wojny światowej, z powodu deficytu materiałów wysokoenergetycznych, stosowane były m.in. amatole - kompozycje oparte na azotanie amonu, np. A-80. Ze względu na niską, w odniesieniu do innych amatoli, zawartość TNT, mieszanina ta charakteryzuje się plastyczną konsystencją w podwyższonej temperaturze, większą zdolnością do wykonania pracy i większą wrażliwością na bodźce mechaniczne (Cudziło i in., 2000). Prędkość detonacji wynosi od 5080 do 5920 m/s, dla gęstości z przedziału 1,46-1,50 g/cm³. W polskim uzbrojeniu, kompozycja ta stosowana była jeszcze przez kilkanaście lat po II wojnie światowej do elaboracji pocisków moździerzowych 120 mm. Równie powszechnie jak amatole, w tym okresie, wykorzystywana była kompozycja z dodatkiem dinitronaftalenu - TD-50. Mieszanina ta charakteryzuje się relatywnie niską temperaturą topnienia (około 64 °C). Kompozycja ta stosowana była m. in. w głowicach pocisków odłamkowo-burzących OG-9. Niestety z uwagi na wykorzystywanie operacyjne środków bojowych w warunkach podwyższonej temperatury, np. podczas misji zagranicznych, materiał ten może ulegać częściowemu nadtopieniu oraz powstawaniu wykruszeń i ubytków w zewnętrznej powierzchni MW.

TGAF-5, TG-50 and B can be examples of fusible compositions on the basis of TNT. The first composition contains the additive of aluminium dust to increase demolition effect and is characterised by the velocity of detonation 6870-6920 m/s at densities 1.75-1.76 g/cm³ (Miszczyk, 2022). Composition TG-50 has the velocity of detonation 7580 m/s at density 1.66 g/cm³ (Genkin i Pavlov, 2013). Commonly used composition B has the velocity of detonation 7890 m/s at density 1.69 g/cm³ but despite high detonation parameters it is sensitive to mechanical stimuli (impact and friction) (Cudziło and Trzciniński, 2014). During the WWII a deficit of high energetic materials caused the use of amatol compositions among others, which were based on the ammonium nitrate, e.g. A-80. Due to a low contents of TNT comparing to other amatol compositions it has a plastic consistency at increased temperature, and a higher capacity for performing the work, and higher sensitivity to mechanical stimuli (Cudziło and others, 2000). The velocity of detonation is from 5080 to 5920 m/s at densities on the range of 1.46-1.50 g/cm³. The Polish military used this composition by a dozen years after the WWII to elaborate 120 mm mortar projectiles. Composition TD-50 with addition of di-nitronaphthalene was also commonly used like amatol compositions at that time. This composition is characterised by a relatively low melting temperature (ca. 64 °C). The composition was used among others in the heads of high explosive projectiles OG-9. Unfortunately, due to operational use of combat assets at conditions of increased temperature, e.g. in foreign missions, the material may partially melt, and crumble and create voids on its outer surface.

4. Problemy

4.1. Zbyt duża ilość próbki

Zastosowanie w pomiarze metodą DSC zbyt dużej ilości próbki materiału wybuchowego może skutkować przegięciem obserwowanego piku rozkładu (rys. 1). Zarejestrowane zostają wówczas różne wartości przepływu ciepła dla danej wartości temperatury.



Rys. 1. Krzywe DSC dla NTO, naczynko aluminiowe hermetyczne, $\beta = 10$ °C/min.
Krzywa koloru czerwonego przedstawia wynik niewłaściwie przeprowadzonego pomiaru, ze zbyt dużą masą próbki.

Fig. 1. Signals DSC for NTO, aluminium tight vessel, $\beta = 10$ °C/min.
The red line shows a result of incorrect measurement with excessive mass of sample.

Rozkład zbyt dużej ilości próbki może doprowadzić do rozszczelnienia naczynka, a w konsekwencji przesunięcia próbki względem gniazda pomiarowego. Na krzywej DSC na rys. 2 widoczna jest zmiana w kształcie piku oraz niższa zarejestrowana wartość ciepła przemiany, w porównaniu z pomiarem dla mniejszej ilości materiału. W takiej sytuacji utrudniona jest ocena materiałów wybuchowych poddanych przyspieszonemu starzeniu, gdzie ciepło rozkładu jest jednym z porównywanych parametrów. Rozwiązaniem problemów wynikających ze

4. Problems

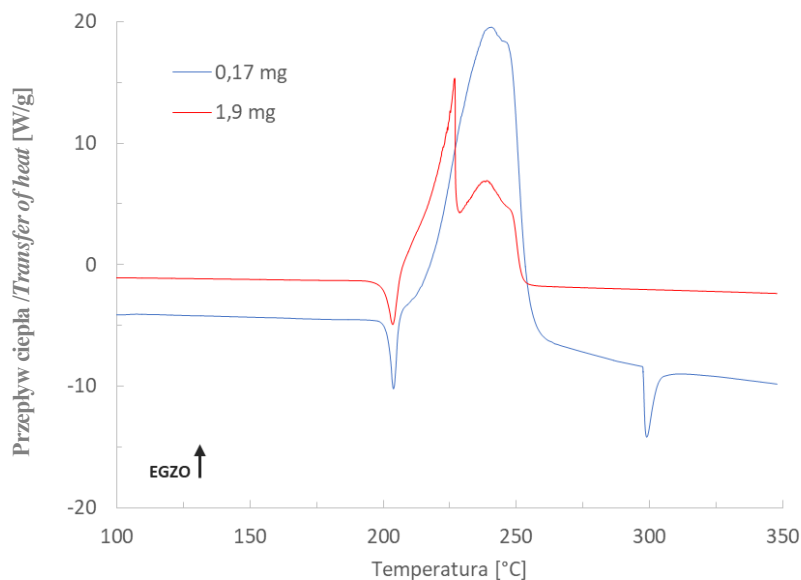
4.1. Excessive Amount of Sample

Application of an excessively large sample of explosive material in the measurement by DSC method may lean the observed peak of decomposition (Fig. 1). Then, different values of heat transfer for a specific value of temperature are recorded.

Decomposition of excessive amount of sample may cause the untightening of the vessel and in consequence a shifting of the sample against the measurement nest. The DSC signal in Fig. 2 shows the change of the peak shape and a lower recorded value of transition heat in comparison to measurement of a smaller amount of material. In such situation the evaluation of explosive materials subjected to accelerated ageing is jeopardised as the heat of decomposition is one of compared parameters. The problems arising from application of sam-

stosowania zbyt dużej masy próbki może być standaryzacja masy próbki w zależności od celu pomiaru.

blems with excessive mass can be solved by standardisation of the sample mass depending on the objective of measurement.



Rys. 2. Krzywe DSC dla A-IX-1, naczynko aluminiowe hermetyczne, $\beta = 10$ °C/min. Krzywa koloru czerwonego przedstawia wynik niewłaściwie przeprowadzonego pomiaru, ze zbyt dużą masą próbki.

Fig. 2. Signals DSC for A-IX-1, aluminium tight vessel, $\beta = 10$ °C/min. The red line shows a result of incorrect measurement with excessive mass of sample.

4.2. Niejednorodność próbki

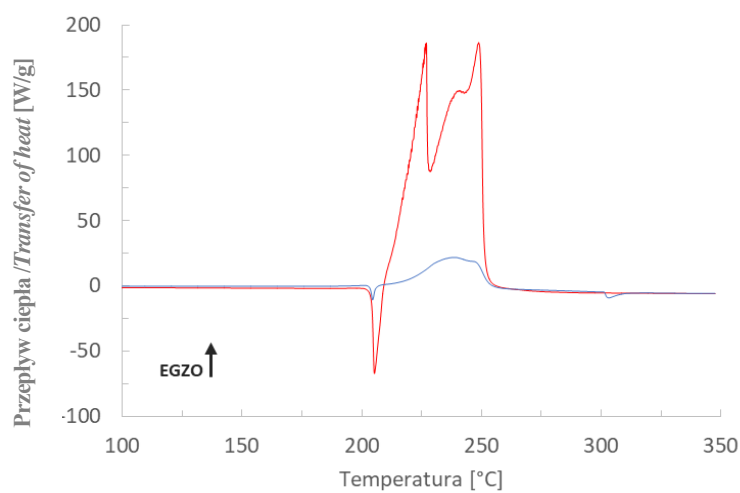
Konieczność stosowania niewielkiej ilości badanego materiału wybuchowego sprawia, że przy wykonywaniu kilku pomiarów składy próbek w poszczególnych naczynkach mogą różnić się między sobą. Szczególnie podczas badania wieloskładnikowych kompozycji zauważalny jest brak jednorodności składu próbek. W konsekwencji obserwowane na krzywej DSC piki nie są odtwarżalne. Przykład takich krzywych uzyskanych w dwóch pomiarach tej samej próbki kompozycji A-IX-1 przedstawiono na rys. 3, a na rys. 4 zestawiono wyniki dwóch pomiarów próbki kompozycji B. Na przedstawionych wykresach ponadto efekt rozkładu badanej mieszaniny na krzywej termoanalitycznej ma charakter bimodalny – maksymalna zarejestrowana wartość przepływu

4.2. Inhomogeneities of Sample

A must of using small amounts of tested explosive material makes the compositions of samples may differ between each other in particular vessels when many measurements are performed. The lack of samples homogeneity can be especially observed at testing multi-componential compositions. In consequence the observed DSC peaks are not reproduceable. An instance of such signals received in two measurements of the same sample for composition A-IX-1 is shown in Fig. 3, and results of two measurements of sample for composition B are compared in Fig. 4. Presented diagrams additionally show a bimodal character of decomposition effect of tested composition on the thermo-analytical signal – maximal recorded value of heat

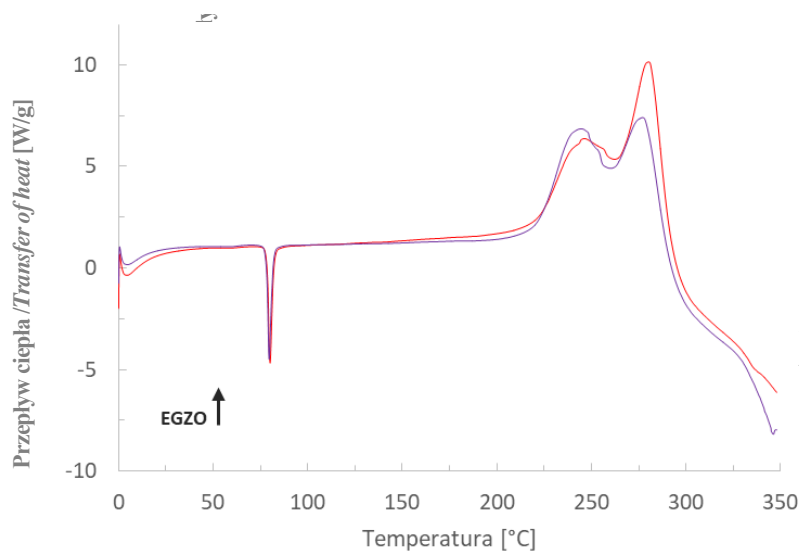
ciepła wystąpiła w dwóch temperaturach. Konsekwencją jest brak możliwości wyznaczenia T_{\max} rozkładu termicznego. Taki przebieg krzywych termoanalitycznych powoduje trudności w wyznaczaniu parametrów kinetycznych. Przedstawione przykłady pozwoliły wykazać, jak ważne jest używanie małych, jednorodnych cząstek oraz wykonywanie kilku pomiarów.

transfer occurred at two temperatures. In consequence, it is not possible to identify T_{\max} of thermal decomposition. Such type of thermo-analytical signals causes difficulties in identification of kinetic parameters. Presented results can prove how important question is to use small homogeneous parts, and to perform a few measurements.



Rys. 3. Krzywe DSC dla A-IX-1, naczynko aluminiowe hermetyczne, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 3. Signals of DSC for A-IX-1, aluminium tight vessel, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$



Rys. 4. Krzywe DSC dla Komp. B, naczynko aluminiowe hermetyczne, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 4. Signals of DSC for Komp. B, aluminium tight vessel, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Na rys. 5 przedstawiono krzywe DSC uzyskane w dwóch pomiarach próbki kompozycji A-80. Zauważalny jest brak odtwarzalności efektów na krzywych - wystąpiły one w tych samych temperaturach, jednak pola powierzchni pod poszczególnymi pikami różnią się od siebie. W wyniku pomiarów DSC ma-

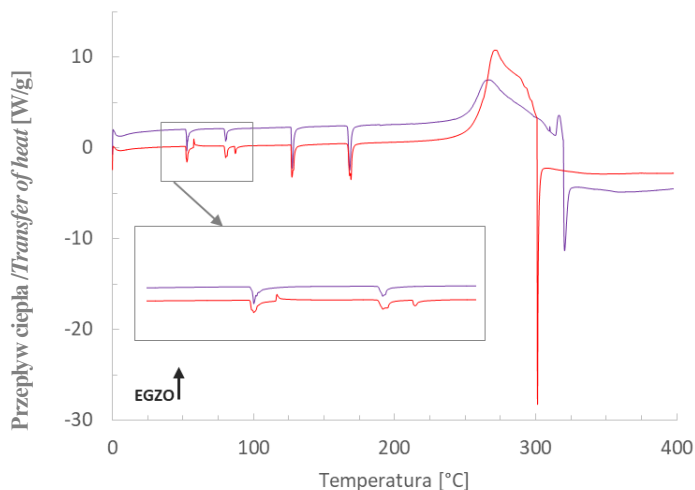
Fig. 5 presents signals of DSC obtained for two measurements of sample for composition A-80. The lack of reproducibility of effects on the signals is noticeable – they occurred at the same temperatures but the areas of fields under particular peaks are different. Results of DSC measurements for

teriału A-80 można zaobserwować zachodzenie przejść odmian krystalograficznych azotanu (V) amonu jedna w drugą, topnienie trotylu oraz rozkład termiczny. Na jednej z uzyskanych krzywych pojawiły się dwa dodatkowe efekty, co utrudnia analizę i interpretację wyników, gdyż mogły one powstać ze względu na niejednorodność próbki spowodowaną migracją składników w wyniku naturalnego starzenia, jak również mogą być to artefakty powstałe na krzywej DSC, wynikające z nagłej zmiany wymiany ciepła między próbką a naczynkiem, zniekształcenia hermetycznego naczynka aluminiowego wywołane przez ciśnienie par próbki lub nieznaczne przesunięcie naczynka. W tym przypadku, aby dokładniej ocenić stan materiału wybuchowego i wyciągnąć właściwe wnioski, konieczne jest uzyskanie dodatkowych informacji poprzez wykonanie dodatkowych pomiarów DSC z różnymi parametrami eksperymentalnymi lub zastosowanie dodatkowo innych metod analitycznych.

material A-80 show an overlaying of mutual transitions for crystallographic variants of ammonium nitrate (V), and the fusion of trotyl and thermal decomposition. One of obtained signals shows the presence of new additional effects what jeopardises the analysis and interpretation of results because they could come into existence due to inhomogeneity of the sample caused by migration of ingredients in effect of a natural ageing, or they also could be some artefacts appearing on DSC signal in effect of a sudden change in heat transition between the sample and the vessel, a deformation of aluminium tight vessel caused by the pressure of sample vapours, or a slight displacement of the vessel. In such case, in order to assess the state of material more accurately and get proper conclusions, it is necessary to obtain additional information by execution of additional DSC measurements with different experimental parameters or application of other analytical methods.

Rys. 5. Krzywe DSC dla A-80, naczynko aluminiowe hermetyczne, $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, z powiększeniem fragmentu, w którym wystąpiły zakłócenia

Fig. 5. Signals of DSC for A-80, aluminium tight vessel, $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, region of disturbances is enlarged



4.3. Rozszczelnienie naczynka

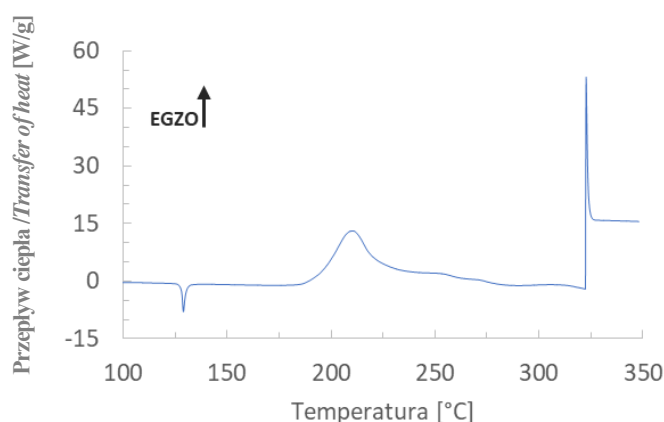
Podczas badania rozkładu termicznego materiałów wybuchowych metodą DSC w naczynku pomiarowym gwałtownie powstają duże ilości gazów i wzrasta ciśnienie. Może to doprowadzić do rozszczelnienia lub przesunięcia się naczynka pomiarowego. W przy-

4.3. Untightening of Vessel

During tests on thermal decomposition of explosive materials by DSC method there are violently produced great amounts of gases and the pressure increases. It can cause the untightening or displacement of the measurement vessel.

padku korzystania z aparatu z autosamplerem może to spowodować wstrzymanie kolejki pomiarów i konieczność interwencji operatora, co w najgorszym przypadku oznacza „stratę” dwóch dni pomiarowych (sobota, niedziela). Ograniczyć ryzyko rozszczelnienia naczynka podczas pomiaru można przede wszystkim dobierając odpowiednią masę próbki i rodzaj naczynka. Na rys. 6 przedstawiono wynik pomiaru DSC, podczas którego po rozkładzie próbki doszło do rozszczelnienia tygla pomiarowego.

In the case when an apparatus is used with an autosampler it can interrupt a sequence of measurements and cause a necessity of operator's intervention, what in a best case means a “loss” of two measurement days (Saturday, Sunday). The risk of vessel untightening may be limited by a suitable matching of the sample's mass and the type of vessel. Fig. 6 shows results of DSC measurement when the measurement pot was untightened after decomposition of sample.

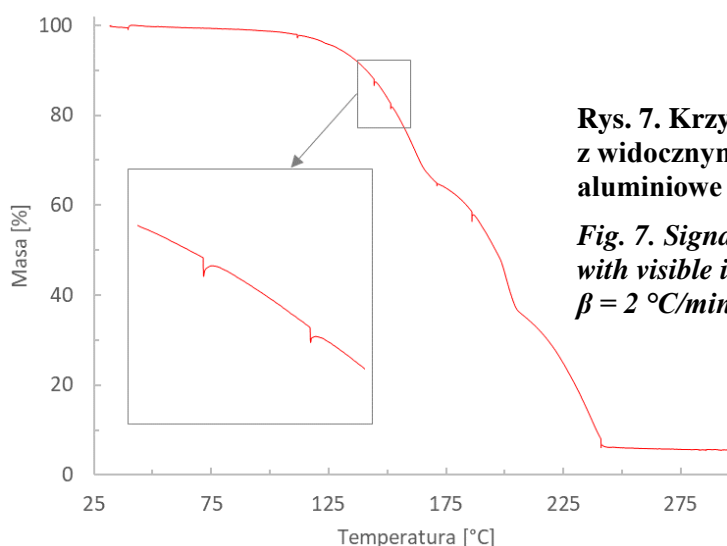


Rys. 6. Krzywa DSC dla tetrylu, naczynko aluminiowe hermetyczne, $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Fig. 6. Signal of DSC for tetryl, aluminium tight vessel (pot), $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$

4.4. Zakłócenia w otoczeniu

4.4. Environmental Interferences



Rys. 7. Krzywa TGA dla kompozycji topliwej z widocznymi zakłóceniami, naczynko aluminiowe otwarte, $\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Fig. 7. Signal of TGA for fusible composition with visible interferences, open aluminium pot, $\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$

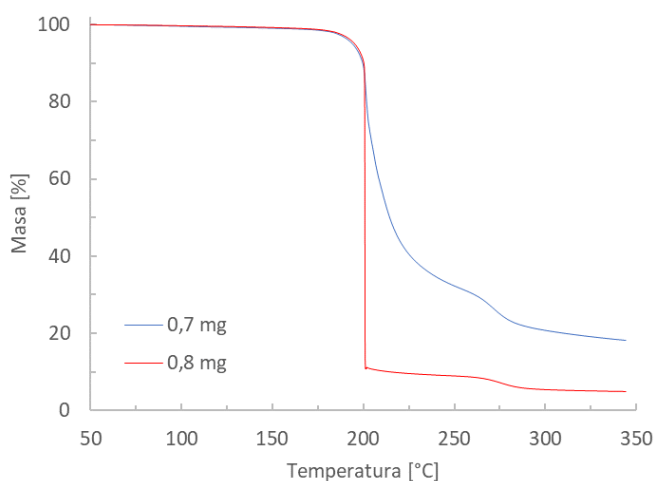
Wysoka czułość mechanizmu termowagi pozwala zarejestrować z dużą dokładnością zachodzenie przemian związanych ze zmianą masy próbki. Wiąże się to jednak z koniecznością

High sensitivity of thermos-weight mechanism can register with high accuracy transitions connected with the change of sample mass. But it is connected with a suit-

odpowiedniego przygotowania stanowiska pracy urządzenia poprzez zabezpieczenie przed możliwymi wibracjami lub wstrząsami. Na rys. 7 przedstawiona została krzywa TG, na której oprócz trzech przemian skutkujących ubytkiem masy próbki widoczne są także zakłócenia. Mogą one utrudniać analizę wyników.

4.5. Masa i szybkość wzrostu temperatury w TGA

Masa próbki wpływa znacząco na rezultat pomiarów metodą DSC, co opisano w pkt. 4.1, a także na wyniki analiz termogravimetrycznych. Na rysunku 8 porównano dwie krzywe TG uzyskane w badaniach prochu WTCH-10. Przy zastosowaniu większej masy próbki rozkład termiczny zaszedł bardzo gwałtownie, czego efektem jest fragment krzywej TG o pionowym przebiegu. Zredukowanie masy próbki pozwoliło na zarejestrowanie podczas analizy, iż w zakresie od temperatury pokojowej do 350 °C ubytek masy nie zachodzi w ciągu jednej przemiany oraz wynosi ok. 80%.



Rys. 8. Krzywe TG dla prochu WTCH-10, naczynko aluminiowe otwarte, $\beta = 8 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Fig. 8. Signals of TG for powder WTCH-10, open aluminium pot, $\beta = 8 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Gwałtowny rozkład badanej próbki może skutkować pionowym przebiegiem fragmentu krzywej TG z zakłóceniem sygnału wagi (rys. 9). Takie zjawisko występuje najczęściej w badaniach miotających materiałów wybuchowych i bywa nazywane efektem silnika raki-

able preparation of the device working stand by its protecting against possible vibrations or shocks. Fig. 7 presents signal of TG where beside three transitions effecting the loss of sample mass the interferences are also visible. They may jeopardise the analysis of results.

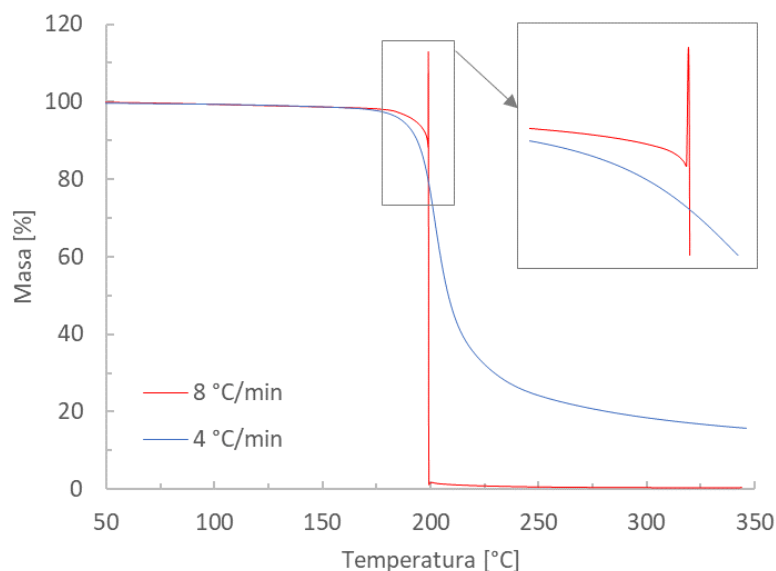
4.5. Mass and Rate of Temperature Increase in TGA

Mass of the sample has significant impact into measurement results in DSC method what is described in clause 4.1, and also into the results of thermogravimetric analysis. Two TG signals obtained in tests of WTCH-10 powder are compared in Fig. 8. At a greater mass of the sample the thermal decomposition is very violent what is proved by a fragment of TG signal with vertical direction. Reduction of sample's mass allowed for recording during the analysis that on the range from the ambient temperature to 350 °C the loss of mass occurs not in the frame of one transition and is equal to ca. 80%.

Violent decomposition of tested sample may result in a vertical running of fragment of TG curve with disturbed signal of scales (Fig. 9). Such effect mostly occurs at testing propelling explosive materials and is named as an effect of rocket

towego. Zmniejszenie szybkości ogrzewania próbki powoduje, że rozkład zachodzi wolniej i możliwe jest stwierdzenie, jak zmienia się masa próbki w badanym zakresie temperatur.

motor. Decreased rate of sample heating slows the decomposition and the change of sample mass can be identified within investigated range of temperatures.



Rys. 9. Krzywe TG, Proch 9/7, naczynko aluminiowe otwarte, $\beta = 4,8$ °C/min

Fig. 9. Signals of TG, Powder 9/7, open aluminium pot, $\beta = 4.8$ °C/min

5. Podsumowanie

Omówione w niniejszej publikacji problemy występujące podczas prowadzonych analiz termicznych wynikają z licznych badań eksperymentalnych, jakie wykonywane są w Zakładzie Badań Materiałów Wybuchowych WITU. Metody opisane powyżej umożliwiają identyfikację i wyznaczenie parametrów fizykochemicznych MW, przy zachowaniu odpowiednich procedur i dobrych praktyk laboratoryjnych. Na podstawie prowadzonych badań udowodniono, iż istotny wpływ na uzyskane wyniki ma proces przygotowania próbki. Parametry takie jak masa próbki MW, szybkość wzrostu temperatury, typ naczynek, powinny być dobierane indywidualnie dla danego materiału lub kompozycji wybuchowej, na podstawie wiedzy i doświadczenia operatora wykonującego pomiary. Kolejnym czynnikiem mającym zna-

5. Summary

Problems discussed in the paper and occurring at thermal analyses were observed during numerous experimental tests conducted in Testing Laboratory of Explosive Materials at the Military Institute of Armament Technology. The methods presented above can be used for identification and determination of physiochemical parameters of explosive materials when following the suitable procedures and good laboratory practices. The conducted experiments confirm that received results depend strongly on the process of preparation of sample. Such parameters as the mass of a sample of explosive material, the rate of temperature building up, type of pots, have to be matched individually for each explosive material or composition on the base of the knowledge and experience of an operator conducting the measurements.

czący wpływ na jakość wyników badań są warunki otoczenia panujące w pomieszczeniu laboratoryjnym. Mając na uwadze powyższe obserwacje istotne jest również stosowanie serii pomiarów dla badanej próbki, dzięki czemu możliwe jest odrzucenie wyników błędnych oraz ewentualne dokonanie korekty w zastosowanej procedurze pomiarowej.

Environmental conditions existing in the laboratory room can be considered as a next factor significantly affecting the quality of test results. Keeping in mind the above observations it is also important to apply a series of measurements for investigated sample to reject false results and make possible corrections for the applied measurement procedure.

Bibliografia / Bibliography

- [1] Balcerowiak, W. (2008). Różnicowa kalorymetria skaningowa i termograwimetria – aspekty teoretyczne i praktyczne. Materiał tekstowy na SAT-5 (2008). Zakopane.
- [2] Borshchev, A. A. (2016). Ensuring the personal safety of police officers upon detection of explosive. Moscow University of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation.
- [3] Brown, M. E. (Red.). (1998). *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1 Principles and practice*. Elsevier Science.
- [4] Charsley, E. L., Laye, P. G., Parkes, G. i Rooney, J. (2011). Development and applications of a sample controlled DSC system. *J Therm Anal Calorim*. doi:10.1007/s10973-010-1196-8
- [5] Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A. i Koga, N. (2017). Sample Controlled Thermal Analysis (SCTA) as a Promising Tool for Kinetic Characterization of Solid-State Reaction and Controlled Material Synthesis. W J. Šesták, P. Hubik i J. J. Mareš (Redaktorzy), *Thermal Physics and Thermal Analysis*. Springer. doi:10.1007/978-3-319-45899-1_2
- [6] Cudziło, S. i Trzciniński, W. A. (2014). Topliwe kruszące materiały wybuchowe. *Biulet. WAT*. doi:10.5604/12345865.1131330
- [7] Cudziło, S., Maranda, A., Nowaczewski, J., Trębiński, R. i Trzciniński, W. A. (2000). *Wojskowe materiały wybuchowe*. Częstochowa: Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej.
- [8] Genkin, Y. i Pavlov, Y. (2013). Calculation of detonation parameters of individual explosives and their mixtures. Ministry of Education and Science of the Russian Federation Baltic State Technical University "Voenmech".
- [9] *Ilustrowany katalog amunicji wojsk lądowych*. (1991). Warszawa: Ministerstwo Obrony Narodowej. Szefostwo Służby Uzbrojenia i Elektroniki.
- [10] Kamińska-Duda, A. i Prasula, P. (2015). Wykorzystanie nowoczesnych metod w badaniach niezawodnościowych amunicji eksploatawanej w SZ RP. *PTU*, 3/2015.
- [11] Liu, Z. (2021). Review and prospect of thermal analysis technology applied to study thermal properties of energetic materials. *FirePhysChem* (Volume 1, Issue 3). doi:10.1016/j.fpc.2021.05.002.
- [12] Maycock, J. N. (1970). Thermal analysis of explosives and solid propellant ingredients. *Thermochimica Acta*, 1(4), strony 389–407. doi:10.1016/0040-6031(70)80021-1
- [13] Miszczak, M. (2022). Technologia i własności kompozycji wybuchowych typu TGAF na podstawie rosyjskich wynalazków. *Problemy Techniki Uzbrojenia* (Zeszyt 161 nr 3/2022). doi:10.5604/01.3001.0016.1163
- [14] Sierpiński, Z. (2012). Wykłady z przedmiotu „Instrumentalne metody badawcze”, rok III kursu

magisterskiego studiów zaocznych, specjalność: przeróbka plastyczna, AGH. Kraków.

- [15] STANAG 4515. (2015). (Edycja 2) - *Explosives: thermal analysis using differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), heat flow calorimetry (HFC) and thermogravimetric analysis (TGA)*.
- [16] Szala, M. (2022). Natural and synthetic waxes in explosives – a review (Przegląd naturalnych i syntetycznych wosków stosowanych w materiałach wybuchowych). *Materiały Wysokoenergetyczne*. doi:10.22211/matwys/0225
- [17] Szumera, M. (2012). Charakterystyka wybranych metod termicznych, Cz. 1. *LAB - Laboratoria Aparatura Badania*.
- [18] Szumera, M. (2013). Charakterystyka wybranych metod termicznych. Cz. 2. *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*.

*Część materiału została zaprezentowana podczas wystąpienia na konferencji
ARMTECH 2023 w Juracie 18-20 września 2023.*

*A part of the material was presented at conference ARMTECH 2023
in Jurata, on 18-20 September, 2023.*

