

Badanie wysokoenergetycznych układów heterogenicznych zawierających dodatki o zmniejszonej wrażliwości na bodźce zewnętrzne

Bogdan Florczak, Andrzej Orzechowski, Waldemar Witkowski, Dorota Powała, Tomasz Sałaciński

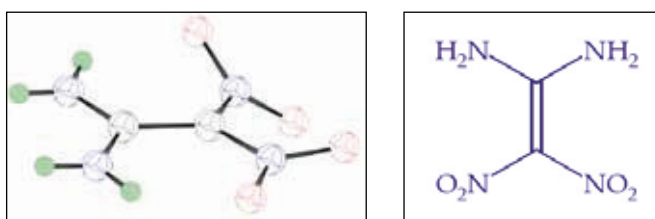
Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa

Streszczenie: Przeprowadzono badania wysokoenergetycznych układów heterogenicznych zawierających dodatki o zmniejszonej wrażliwości na bodźce zewnętrzne. Badaniu poddano wysokoenergetyczne układy heterogeniczne zawierające FOX-7 otrzymane poprzez proces mieszania i utwardzenia w podwyższonej temperaturze. Określono wybrane parametry takie jak: temperaturę rozkładu, energię aktywacji, liniową szybkość spalania celem zanalizowania możliwości praktycznego zastosowania układów heterogenicznych zawierających FOX-7 do małogabarytowych wyrobów o przeznaczeniu specjalnym.

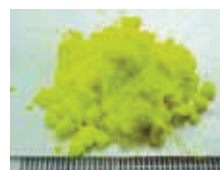
1. Wstęp

Nitrozwiazki takie jak heksogen (RDX) czy oktogen (HMX) są stosowane jako składniki stałych paliw raketowych [1]. Interesującym było zastosowanie jako składnika tych paliw 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7, DADNE) – związku, który został otrzymany po raz pierwszy w roku 1998 [2]. Należy do materiałów wybuchowych o niskiej wrażliwości (w literaturze ang. znanych jako IHE - Insensitive High Explosive). Jest uważany za perspektywiczny materiał wybuchowy. Jego zalety to przede wszystkim mała wrażliwość na bodźce inicjujące, duża trwałość, zgodność kontaktowa z typowymi składnikami nowoczesnych kompozycji wybuchowych oraz stosunkowo wysokie parametry detonacyjne [3]. Znajduje coraz szersze zastosowanie w technice wojskowej między innymi przy elaboracji „bezpiecznej” amunicji o niskiej wrażliwości (*LOVA - low vulnerability ammunitions*).

1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE, FOX-7)



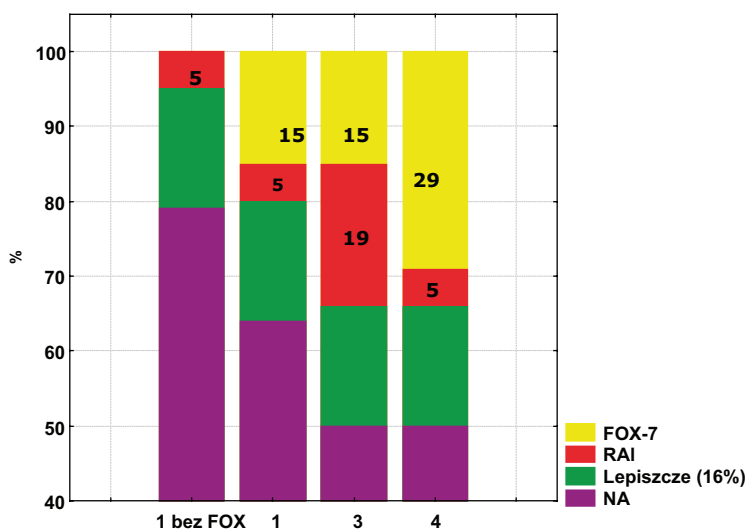
Wrażliwość na:	FOX-7	RDX
Uderzenie [Nm]	25	7,5
Tarcie [N]	240	120
Temperatura zapłonu [°C]	226	223



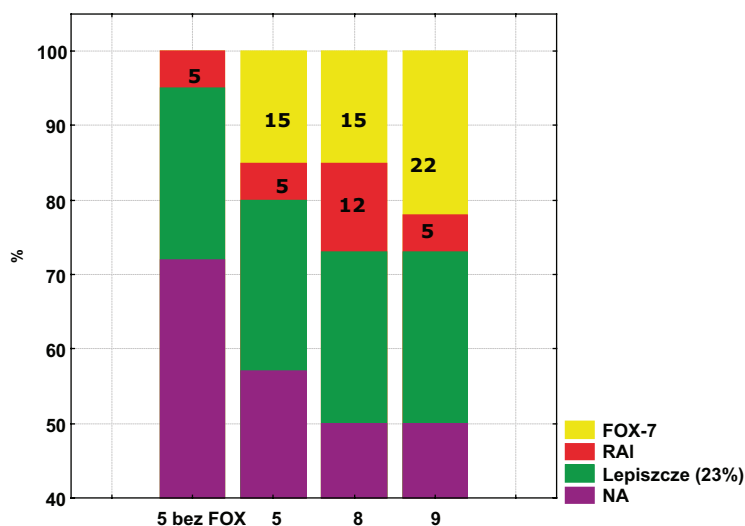
Rys. 1. Wzór i wybrane właściwości FOX-7

Jednym z istotnych problemów jest otrzymanie odpowiedniej jego formy krystalicznej, która gwarantuje praktyczne zastosowanie [4-8]. Jako materiał wybuchowy o niskiej wrażliwości na bodźce zewnętrzne może być wykorzystany jako składnik kompozycji wybuchowych typu IHE. FOX-7 jest żółtą krystaliczną substancją o gęstości $1,885 \text{ g cm}^{-3}$ [9], stabilną i odporną chemicznie. Jego energia aktywacji wynosi 56 kcal mol^{-1} i w porównaniu z wartościami tej energii dla heksogenu 40 kcal mol^{-1} i oktogenu 35 kcal mol^{-1} wskazuje na lepszą stabilność termiczną FOX-7 [10]. Prędkość detonacji 1,1-diamino-2,2-dinitroetyleny jest wyższa niż RDX i wynosi 8870 m s^{-1} przy gęstości $1,88 \text{ g cm}^{-3}$, ciśnienie detonacji wynosi $33,96 \text{ GPa}$ [11].

Badaniom poddano wysokoenergetyczne układy heterogeniczne o składzie w %: lepiszcze (ciekły kauczuk butadieno-karboksylo-nitrylowy (BKN)), plastyfikator - adypinian dioktylu (ADO), żywica epoksydowa - E-5), nadchloran amonowy (drobnoziarnisty (NAD) i gruboziarnisty (NAG)), proszek aluminiowy (RAI) i FOX-7 (rys. 2, 3).



Rys. 2. Skład (w %) wysokoenergetycznych układów heterogenicznych

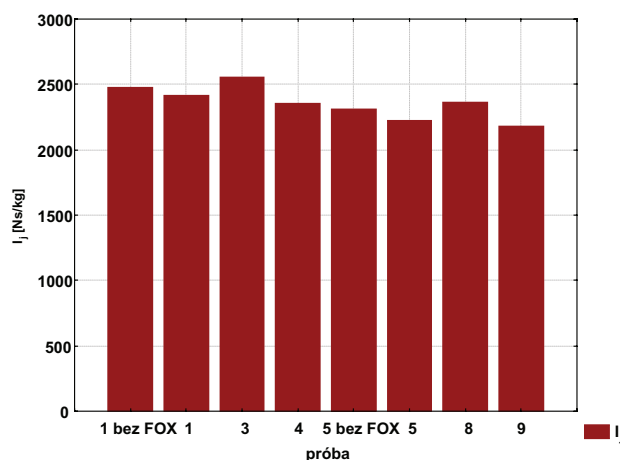


Rys.3. Skład (w %) wysokoenergetycznych układów heterogenicznych

2. Obliczenia termodynamiczne

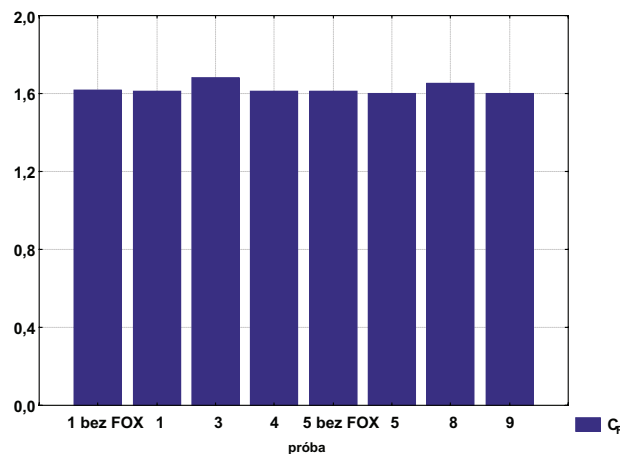
Termodynamiczne parametry wysokoenergetycznych układów heterogenicznych: impuls właściwy (jednostkowy) I_j (1) – rys. 4, współczynnik siły ciągu C_F (2) – rys. 5, skład produktów spalania w dyszy (rys. 6, 7) obliczono stosując program *ICT Thermodynamic Code Version 1.00* oparty na algorytmie opracowanym przez NASA [12,13]. Obliczenia były przeprowadzone dla stanu równowagi $p_k = 7 \text{ MPa}$ (p_k – ciśnienie w komorze) i $p_0 = 0,1 \text{ MPa}$ (p_0 – ciśnienie na wylocie z dyszy) dla paliw o składzie (rys. 2, 3).

$$I_j = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} R \frac{T_c}{M_w} \left(1 - \left(\frac{p_c}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right)} + \left(\frac{\gamma+1}{2} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma M_w} \left(\frac{p_c - p_a}{p_c} \right) \frac{A_c}{A_t}}, \quad (1)$$

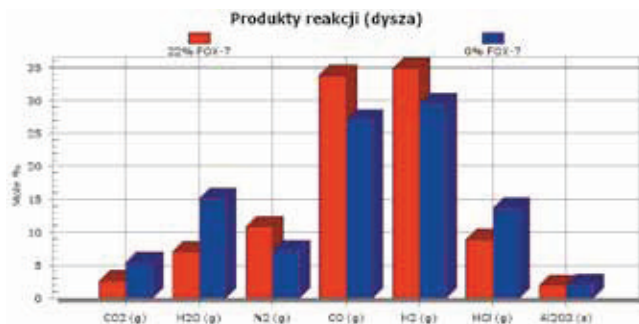


Rys. 4. Wartości I_j dla badanych prób

$$F = C_F \left(\frac{\rho \cdot a}{C_D} \right)^{\frac{1}{1-n}} S^{\frac{1}{1-n}} A_{kr}^{\frac{-n}{1-n}}, \quad (2)$$



Rys. 5. Wartości C_F dla badanych prób



Rys. 7. Porównanie produktów reakcji podczas spalania (dysza) dla prób zawierających 0 i 22% FOX-7

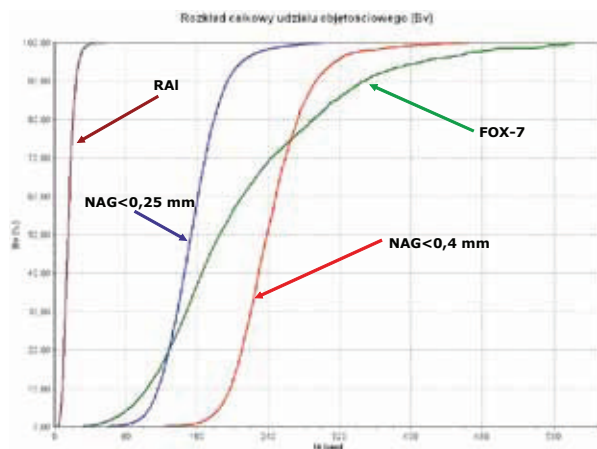
3. Wyniki badań

Rozkłady wielkości cząstek składników stałych paliwa (NAG, RAI, FOX-7) określano za pomocą laboratoryjnego analizatora IPS – U (Infrared Particle Sizer) wersja 8.12 służącego do automatycznego pomiaru wymiarów cząstek stałych w powietrzu, niezależnie od ich właściwości fizycznych i chemicznych. Zasada działania analizatora IPS – U polega na pomiarze zmian strumienia promieniowania podczerwonego, który jest rozpraszany przez poruszające się w strefie pomiaru cząstki. Zmiany strumienia promieniowania po obróbce elektronicznej rejestrowane są przez komputer. Rozkłady całkowite udziału objętościowego przedstawiono na rys. 11.

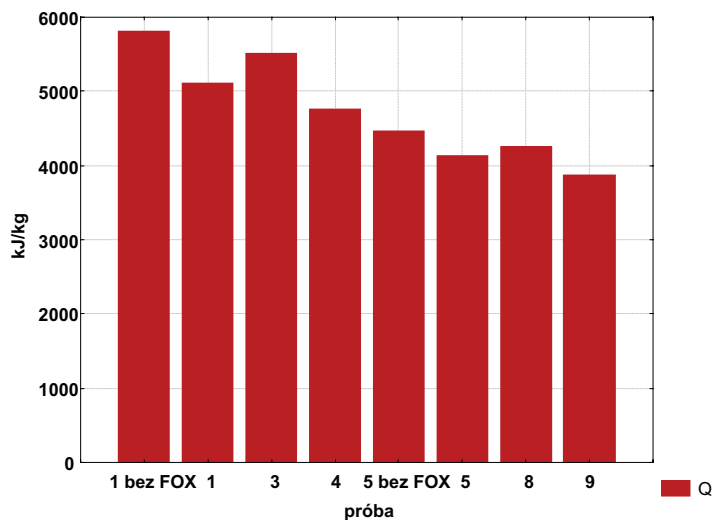
Próbki sporządzono przy użyciu planetarnej mieszarko-ugniatarki typ FH 1,5 firmy Draiss. Proces otrzymania próbek do badań obejmował następujące podstawowe operacje:

- sporządzenie przedmieszki (PM – właściwości [14]);
- sporządzenie mieszanki paliwa w ugniatarce planetarnej w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem (mieszanie, ugniatanie);
- napełnienie pod obniżonym ciśnieniem masą paliwa formy (odlewanie);
- utwardzenie w podwyższonej temperaturze odlanych próbek w formach;
- obróbkę mechaniczną (cięcie na określony wymiar, wywiercenie otworów).

Pomiary kaloryczności (Q) przeprowadzono w kalorymtrze adyabatycznym typ C 4000 firmy IKA. Stałą kalorymetru wyznaczono przy pomocy prochu wzorcowego o kaloryczności 4911 J g⁻¹. Naważka badanych próbek paliw wynosiła 6,0 g. Otrzymane wyniki z badań przedstawiono na rys. 12.



Rys. 11. Rozkład całkowity udziału objętościowego obrazujący rozdrobnienie składników stałych



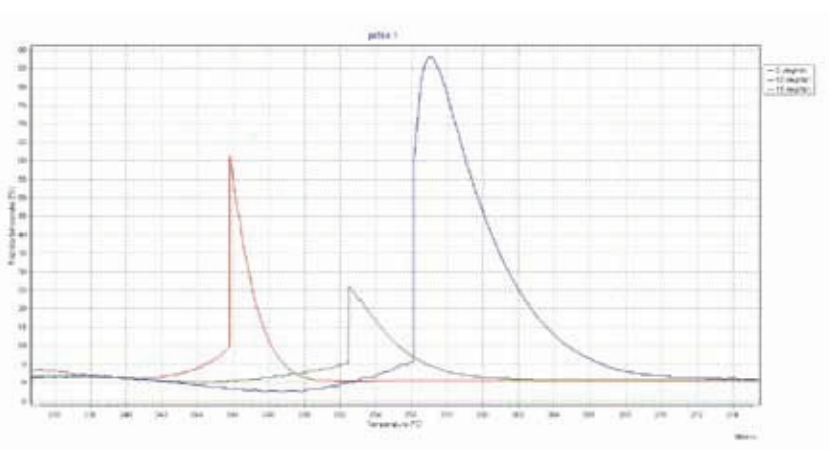
Rys. 12. Kaloryczność badanych paliw

3.1. Analiza DTA

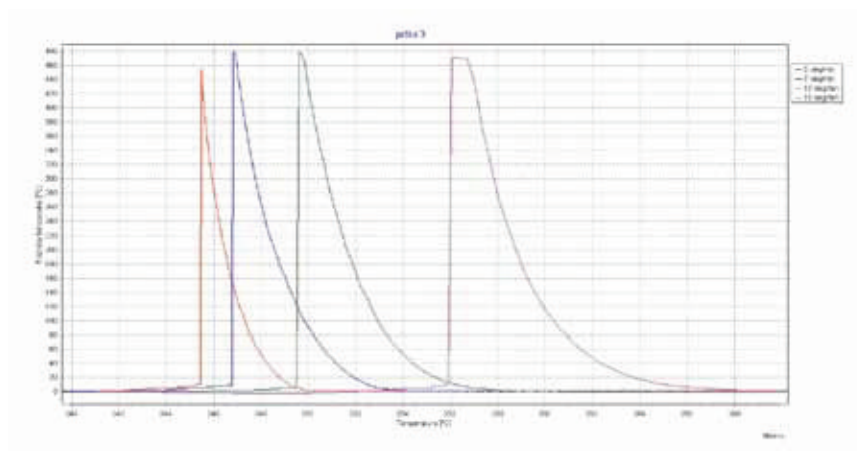
Analizy DTA poszczególnych próbek, prowadzone były w atmosferze powietrza, przy szybkości ogrzewania: 5, 7, 10 i 15 °C min⁻¹ (DTA 551-Ex firmy czeskiej OZM, oprogramowanie MEAVY 2.0.0.4). Próbki umieszczano w tygielkach szklanych (materiał odniesienia – krzemionka). Badano próbki o masie ok. 90 mg. Przykładowe termogramy badanych próbek paliw przedstawiono na rys. 13-19.

W oparciu o uzyskane wyniki maksymalnej temperatury rozkładu badanych próbek - T_m wykorzystując zależność Kissingera (3) wyznaczono energię aktywacji badanych próbek [15]. Odpowiednie zależności przedstawiono na rys. 20 i 21, a wartości E_a na rys. 22.

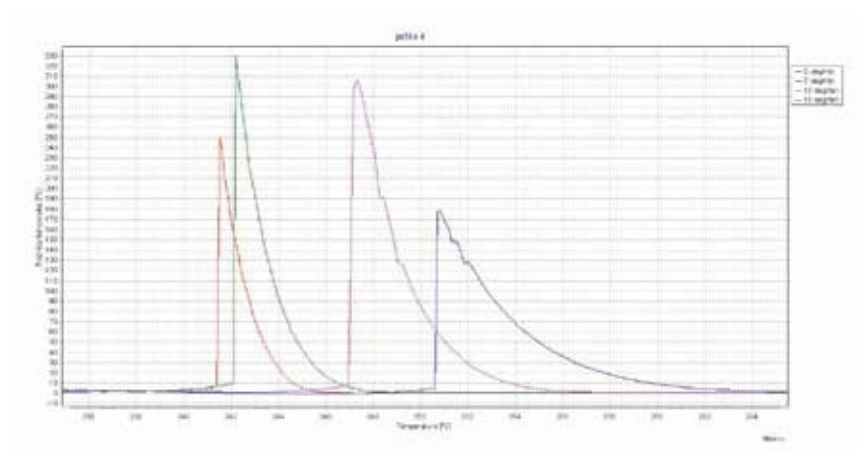
$$\frac{d \ln \left(\frac{dT/dt}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-E_a}{R}, \quad (3)$$



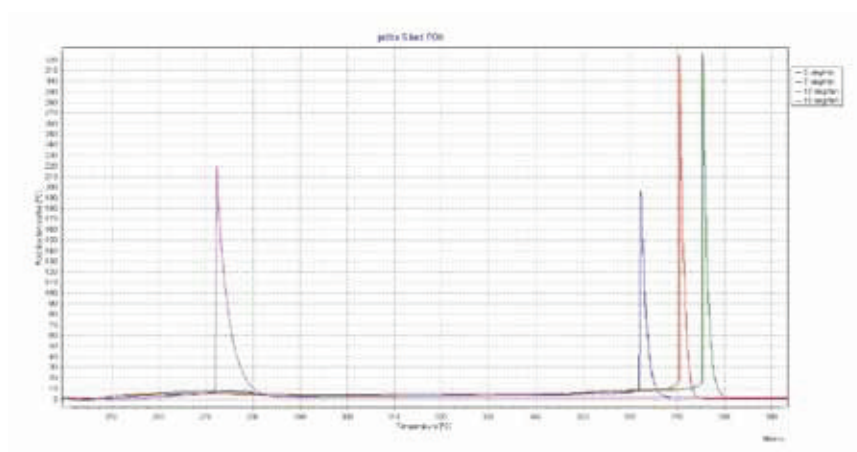
Rys. 13. Krzywe DTA dla próbki 1



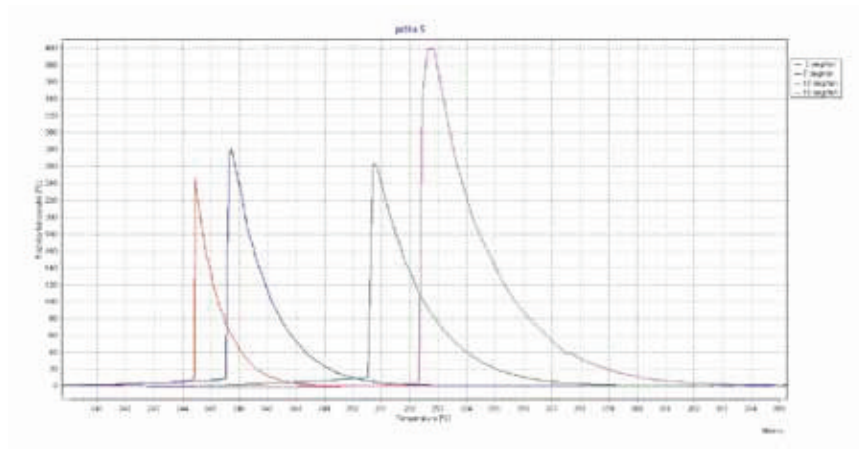
Rys. 14. Krzywe DTA dla próbki 3



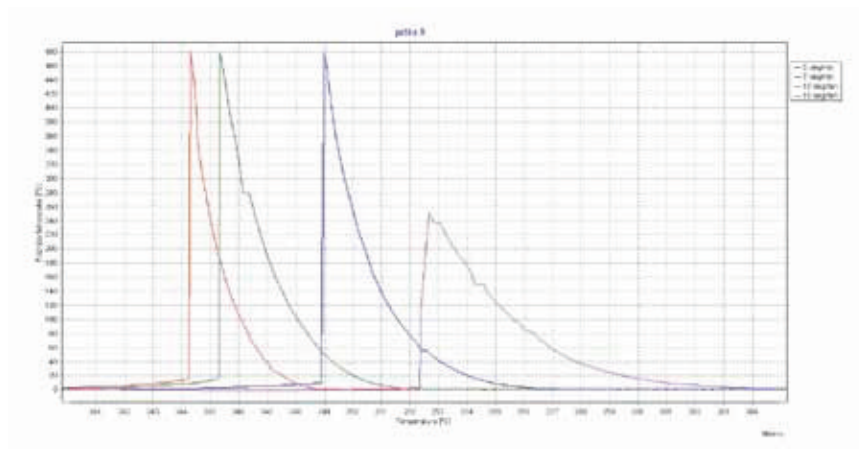
Rys. 15. Krzywe DTA dla próbki 4



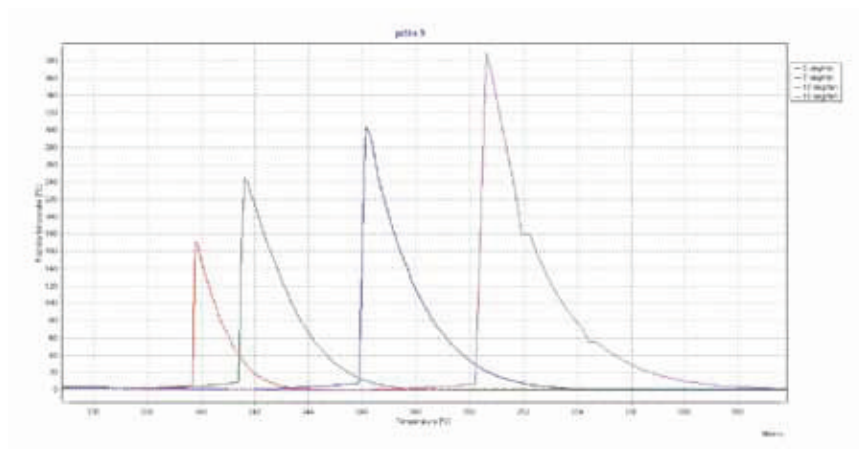
Rys. 16. Krzywe DTA dla próbki 5 bez FOX



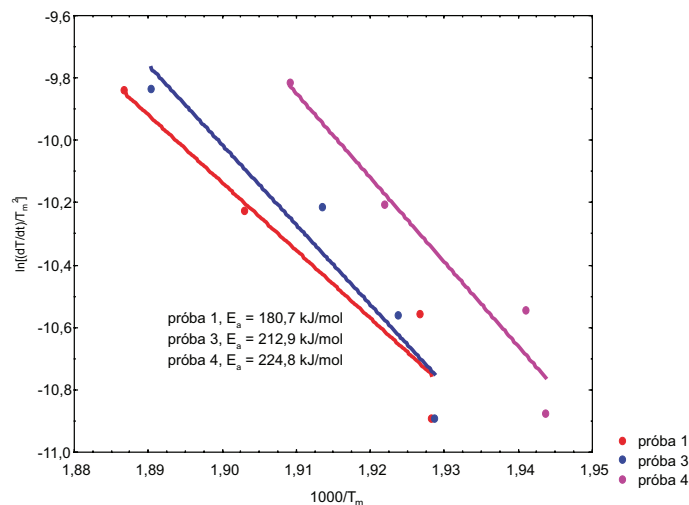
Rys. 17. Krzywe DTA dla próbki 5



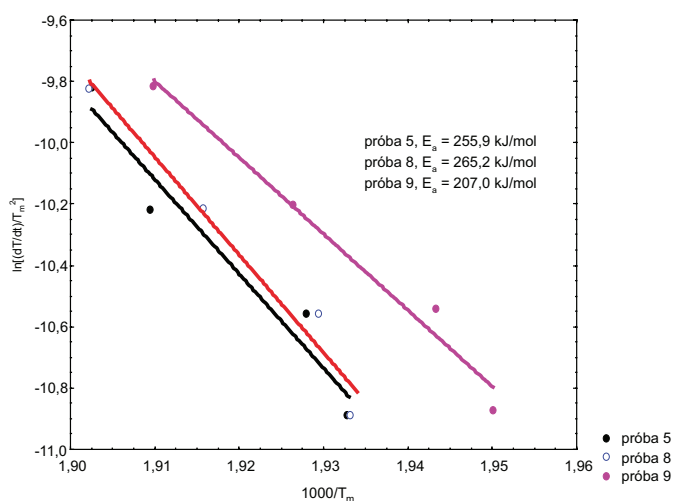
Rys. 18. Krzywe DTA dla próbki 8



Rys. 19. Krzywe DTA dla próbki 9



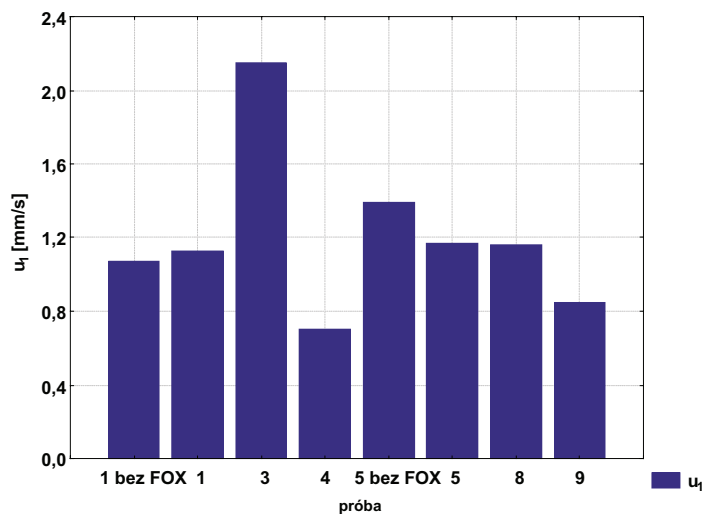
Rys. 20. Wyznaczenie energii aktywacji dla prób 1, 3 i 4



Rys. 21. Wyznaczenie energii aktywacji dla prób 5, 8 i 9

3.2. Pomiar liniowej szybkości spalania

Oszacowania zależności liniowej szybkości spalania badanych próbek od ciśnienia dokonano poprzez pomiar czasu propagacji frontu reakcji spalania na określonym odcinku (5 mm) dla badanych próbek w kształcie walca spalających się czołowo (powierzchnia boczna inhibitowana) określano liniową szybkość spalania (u_1) przy ciśnieniu 0,1 MPa i temperaturze 293 K. Wartości przedstawiono na rys. 22. Dla przeprowadzenia tego typu pomiaru zastosowano przyrząd *Explomet-fo-2000* firmy KONTINITRO (Szwajcaria) oparty na metodzie wykorzystującej emisję światła, generowanego przez front reakcji spalania. Światłne sygnały stanowiące źródło uruchomienia przyrządu oraz pomiar przedziałów czasowych pomiędzy bazami pomiarowymi były przesyłane liniami światłowodowymi. Ich jakość i typ zastosowanych fotoelementów pozwoliły na rejestrację czasów spalania do 10 sekund.



Rys. 22. Wartości u_1 dla badanych prób

4. Wnioski

Z przeprowadzonych obliczeń numerycznych i badań wynika, że FOX-7 wprowadzony do składu układów heterogenicznych:

- 4.1. Obniża energetyczne parametry paliwa.
- 4.2. Zmniejsza w produktach spalania ilość moli CO_2 , H_2O i HCl .
- 4.3. Powoduje nieznaczny spadek impulsu właściwego: poniżej 2% dla układów zawierającego 16% lepiszcza i poniżej 3,5% dla układów zawierającego 23% lepiszcza przy zawartości w obydwu przypadkach 15% FOX-7; o ok. 4% dla układów zawierającego 16% lepiszcza i 29% FOX-7 oraz ok. 5,2% dla układów zawierającego 23% lepiszcza i 22% FOX-7.
- 4.4. Nie wpływa na zmianę współczynnika siły ciągu (C_F) dla paliw o takiej samej zawartości pyłu aluminiowego wynoszącego 5%.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004-2007 jako projekt badawczy.

Literatura

- [1] Kubota N., *Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion*. WILEY-VCH GmbH, Weinheim 2007.
- [2] Latypov N., Bergman J., Langlet A., Wellmar U., Bemm U., *Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*. Tetrahedron vol. 54, 11525-11536, 1998.
- [3] Cudziło S., Kiciński W., *Otrzymywanie i właściwości 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu*. Biuletyn WAT Vol. LIII, Nr 2-3, 183-200, 2004.
- [4] Cudziło S., Chyłek Z., Diduszko R., *Crystalization and analysis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE)*. "Materiały wybuchowe. Badania – Zastosowanie – Bezpieczeństwo" Tom I, 5-12, IPO, Warszawa 2006.
- [5] Teipel U., Fuhr I., Hartlieb K., Kjellstrom A., Eldsater C., *Crystalization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*. 35th Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
- [6] Powała D., Orzechowski A., Florczak B., Maranda A., *Małowrażliwe materiały wybuchowe. 1,1-Diamino-2,2-dinitroeten*. Przemysł Chemiczny, 86/6, , 510-514, 2007.
- [7] Chyłek Z., Cudziło S., Błądek J., Pietrzyk S., *Optimization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene syntthesis*, 8th Int. Sem. „New Trends in Research of Energetic Materials”, 211-216, Pardubice, Czechy 2005

- [8] Orzechowski A., Powała D., Florczak B., Maranda A., Nowaczewski J., *Optimalization of crystallization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*, 9th Int. Sem. "New Trends in Research of Energetic Materials", 693-700, Pardubice, Czechy 2006.
- [9] Östmark H., Bergman H., Langlet A., Wingborg N., Wellmar U., Bemm U., FOX-7 – A New Explosives with Low Sensitivity and High Performance, 11th Symp. (Int.) on Detonation, Snowmass Village 1998.
- [10] Karlsson S., Östmark H., Eldsater C., et al., *Detonation and Sensitivity Properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7*. Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, Snowmass Village 1998.
- [11] Janzon B., Bergman H., Eldsater C., et al., *FOX-7 - A Novel, High Performance, Low Vulnerability High Explosive For Warhead Applications*. 20th Int. Symp. on Ballistic, Orlando, 2002.
- [12] Gordon, S., McBride, B. J., *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*. NASA Reference Publication. I. Analysis 131 1, October 1994.
- [13] Gordon, S., McBride, B. J., *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*. NASA Reference Publication. II. Users Manual and Program Description 1311, June 1996.
- [14] Buczkowski D., Florczak B., Sałaciński T., *Some properties of a composite propellant premix*. 9th Int. Sem. "New Trends in Research of Energetic Materials", 507-512, Pardubice, Czechy 2006.
- [15] Kissinger H. E., *Anal. Chem.*, 29, 1702, 1957.