

Wpływ składu chemicznego na właściwości niebezpieczne wyrobów pirotechniki widowiskowej

Influence of chemical composition on dangerous properties of pyrotechnics

Tomasz Sałaciński¹⁾, Waldemar Witkowski¹⁾, Andrzej Maranda²⁾, Stanisław Cudziło²⁾, Leszek Szymańczyk²⁾, Mateusz Szala²⁾

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

2) Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, PL

Streszczenie: *W pracy podjęto zagadnienie wpływu składu chemicznego na wrażliwość mechaniczną i termiczną wybranych mieszanin pirotechnicznych. Badano wyroby pirotechniki widowiskowej dostępne na rynku krajowym, w tym:*

- proch czarny w postaci mączki prochowej,*
- mieszaninę efektu fontanny tortowej,*
- mieszaninę hukową petardy,*
- mieszaninę efektu zimnego ognia,*
- mieszaninę fontanny (efekt wulkanu),*
- mieszaniny dymotwórcze: czerwoną i białą.*

Przedstawiono wyniki oznaczenia wrażliwości na tarcie i na uderzenie badanych mieszanin. Analizowano charakter termolizy mieszanin na podstawie termogramów (DTA-TG) w zakresie temperaturowym (20 ÷ 500) °C lub (20 ÷ 1000) °C. Wyznaczono eksperymentalnie ciepło reakcji spalania mieszanin w tlenie.

Słowa kluczowe: *pirotechnika widowiskowa, wrażliwość mechaniczna, wrażliwość termiczna, ciepło spalania.*

Keywords: *fireworks, mechanical sensitivity, thermal sensitivity, heat of combustion.*

1. Wprowadzenie

Podejmując kwestię badań wyrobów pirotechniki widowiskowej (WPW) należy pamiętać, że jest to bardzo szeroki obszar, zarówno pod względem poznawczym (badanie właściwości mieszanin i wyrobów), jak i użytkowym (wytworzenie określonego efektu podczas pokazu pirotechnicznego), jednakże nie wyczerpuje on możliwości stosowania mieszanin pirotechnicznych. Oprócz WPW mieszaniny pirotechniczne znajdują zastosowanie przede wszystkim w wyrobach ratowniczych (np. środki sygnalizacyjne), o przeznaczeniu wojskowym (np. maskujące; pozoracyjne) i w tzw. pirotechnice samochodowej (np. poduszki samochodowe, napinacze pasów). Mieszaniny pirotechniczne są ważnym elementem łańcucha ogniowego wyrobów inicjujących (opóźniacze). Gama zastosowań mieszanin pirotechnicznych jest bardzo rozległa i idzie w parze z różnorodnością substancji chemicznych stosowanych do ich wytworzenia. Mając na uwadze tę różnorodność, należy zwrócić uwagę, że w prezentowanej pracy przedstawiono tylko wybrane typy WPW.

Analogicznie jak przedstawiono powyżej, odzwierciedleniem różnorodności składów chemicznych spotykanych w ogólnie dostępnych WPW jest bardzo szeroka gama efektów uzyskiwanych z ich pomocą (zob. tab. 1).

Tab. 1. Efekty pirotechniczne występujące w WPW wg [1]. Oznaczenia: „⊕” – efekt występuje w tego typu WPW; „-” – efekt nie występuje w tego typu WPW.

Rodzaj WPW	Występuje tylko efekt			Występują efekty dźwiękowy i wizualny	Występuje efekt przemieszczenia oraz efekt		
	przemieszczenia	dźwiękowy	wizualny		tylko dźwiękowy	Tylko wizualny	dźwiękowy i wizualny
Bączek	-	-	-	-	-	⊕	⊕
Błyskająca tabletką	-	-	⊕	-	-	-	-
Bomba w moździerz	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Bukiet pirotechniczny	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Fontanna	-	-	⊕	⊕	-	-	-
Fontanna ręczna	-	-	⊕	⊕	-	-	-
Gwizdek	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Konfetti stołowe	-	-	-	-	⊕ ^{a)}	⊕	⊕
Latające kółko	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Latające śmigło	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Ogień Bengalski	-	⊕	⊕	-	-	-	-
Pałeczka bengalska	-	-	⊕	-	-	-	-
Pirotechniczna bomba pokazowa	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Podwójna petarda	-	-	-	-	⊕	-	-
Petarda	-	⊕	-	-	-	-	-
Petarda błyskowa	-	-	-	⊕	-	-	-
Rakieta	⊕	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Rzymskie ognie	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Skaczący bączek	-	-	-	-	⊕	-	⊕
Słoneczko	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Strzelające kulki	-	-	-	-	⊕ ^{b)}	-	-
Strzelające serpentyny	-	-	-	-	⊕ ^{a)}	-	-
Strzelająca zapalka	-	⊕	-	⊕	-	-	-
Trzaskające kulki	-	-	-	⊕	-	-	-
Wąż	⊕ ^{c)}	-	-	-	-	-	-
Wyrzutnia rurowa	-	-	-	-	⊕	⊕	⊕
Zapalka bengalska	-	-	⊕	-	-	-	-
Zimne ognie	-	-	⊕	⊕	-	-	-
Zimne ognie duże	-	-	⊕	⊕	-	-	-
Żabka pirotechniczna	-	-	-	-	⊕	-	-

a) Przemieszczanie elementu bez mieszaniny pirotechnicznej.; b) Przemieszczanie powoduje inicjowanie.; c) Efekt polega na rozprzestrzenianiu się (przemieszczaniu) produktów rozkładu.

1.1. Właściwości niebezpieczne mieszanin pirotechnicznych

Analizując ogólnie kwestię właściwości niebezpiecznych WPW, nie można pominąć zagrożeń dla zdrowia ze względu na zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Na rynku obecne są także WPW przeznaczone wyłącznie do pokazów profesjonalnych i zawierające mieszaniny pirotechniczne szczególnie wrażliwe na bodźce zewnętrzne lub szkodliwe, a nawet trujące dla ludzi. Ogólnodostępne WPW nie mogą zawierać tego typu związków, co jest zaznaczone poprzez wykluczenie wyrobów które je zawierają z zakresu stosowania norm serii PN-EN 14035, np. [[2] - [4]] (zob. tab. 2).

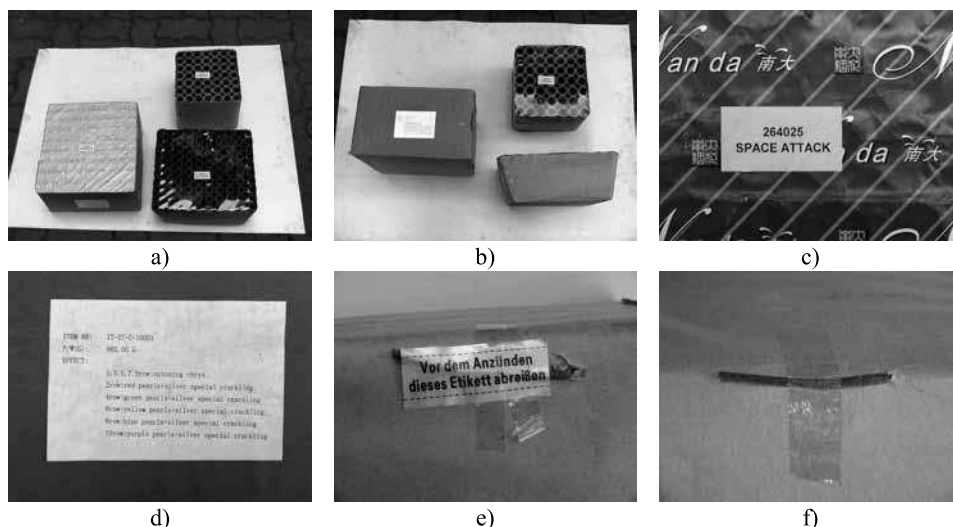
Tab. 2. Składniki mieszanin pirotechnicznych, których obecność w danym WPW wyklucza go z zakresu postanowień norm serii PN-EN 14035. Oznaczenia: „⊕” – wykluczony; „-” – „nie wykluczony”.

Składnik	Normy	
	PN-C-86061 [5]	serii PN-EN 14035
- arsen lub związki arsenu;	⊕	⊕
- bor;	⊕	-
- chlorany(V) w ilości ponad 80%;	⊕	⊕
- chlorany(V) soli amonowych, amin i siarczanu(VI) miedzi;	⊕	-
- cyrkon o wielkości cząstek mniejszej niż 40 mm.;	⊕	⊕
- fosfor;	⊕ ^{a)}	⊕ ^{a)}
- izotiocyaniany;	⊕	-
- kwas galusowy i jego sole;	⊕	-
- kwas pikrynowy lub pikryniany;	⊕	⊕
- mieszaniny chloranu(V) potasu z bromianami w ilości większej niż 0,15 %;	-	⊕
- mieszaniny chloranów(V) z:		
- fosforem czerwonym;	-	⊕
- heksacyjanożelazianem(II) potasu;	⊕	⊕
- metalami;	⊕	⊕
- siarczkiem antymonu(V), przy czym:	⊕	-
- siarczkami;	-	⊕
- siarką;	⊕	⊕
- mieszaniny i pierwiastki samozapalne;	⊕	- ^{b)}
- ołów lub związki ołowiu;	⊕	⊕
- rtęć lub związki rtęci;	⊕	⊕
- siarka o kwasowości, wyrażonej jako kwas siarkowy(VI), większą niż 0,002 %;	- ^{c)}	⊕
- tytan o rozmiarach poniżej 100 μm.	⊕	-

a) tylko w pewnych przypadkach; b) w innym miejscu wymieniono np. cyrkon; c) w innym miejscu wymieniono „mieszaniny chloranów(V) z siarką”

Innym kluczowym problemem w ocenie zagrożeń ze strony WPW jest niebezpieczeństwo ich nieodpowiedniego użycia spowodowanego sposobem ich opakowania i oznakowania przez producenta. Normy serii PN-EN 14035 jednoznacznie regulują tę kwestię, jednakże, jak przedstawiono to na rys. 1 w praktyce zdarzają się odstępstwa mogące doprowadzić do nieodpowiedniego postępowania z nimi, a przez to do sytuacji niebezpiecznej.

Źródłem posiadania przez daną substancję chemiczną zdolności do przemiany wybuchowej jest posiadanie ugrupowań chemicznych, tzw. grup eksplozoforowych, których obecność w molekułe tej substancji umożliwia jej rozkład z gwałtownym wydzieleniem ciepła i dużych ilości gazowych produktów rozkładu. Wystąpienie przemiany wybuchowej w materiale zawierającym grupy eksplozoforowe uwarunkowane jest różnorodnymi czynnikami natury fizycznej i chemicznej. Jedne z nich sprzyjają wystąpieniu przemiany wybuchowej, podczas gdy inne mogą utrudniać rozpoczęcie tego procesu. Miarą skupiającą wszystkie te czynniki jest wrażliwość danego materiału, czyli zdolność materiału wybuchowego do reagowania na bodziec zewnętrzny w kierunku zapoczątkowania szybkiej przemiany chemicznej. Bodziec ten ma najczęściej charakter mechaniczny (uderzenie i tarcie), termiczny lub polega na wyładowaniu elektrostatycznym. Współcześnie, w związku z rozwojem amunicji małowrażliwej często bada się także wrażliwość na przestrzelenie pociskiem i wrażliwość na oddziaływanie fali uderzeniowej.



Rys. 1. Przykłady nieodpowiedniego oznakowania WPW przez producenta: a, b) widok ogólny wyrobów; c, d) informacje (jedynie) znajdujące się na opakowaniu wyrobu na lewo na rys. 1a) i 1b); e, f) zabezpieczenie i opis elementów inicjujących (lontów) wyrobów na prawo na rys. 1a) i 1b).

Każdy materiał wybuchowy posiada swoją granicę odporności na każdy z ww. impulsów, po przekroczeniu której, w odpowiednich warunkach, rozpoczyna się jego przemiana wybuchowa. Jednakże, istnieje zasadnicza różnica pomiędzy właściwościami niebezpiecznymi, czyli wrażliwością na bodźce zewnętrzne powodujące przemianę wybuchową wyrobów zawierających tylko materiały wybuchowe pirotechniczne, a właściwościami niebezpiecznymi wyrobów zawierających materiały inicjujące, kruszące, miotające i paliwa raketowe (nie zapominając, że pewne rodzaje paliw raketowych są odlewaniem mieszaninami pirotechnicznymi). Przede wszystkim, jest to fakt że mieszaniny pirotechniczne są układami niestabilnymi i przez to mogą nawet podczas odpowiedniego składowania ulec niekontrolowanemu zainicjowaniu w wyniku reakcji zachodzących pomiędzy ich składnikami (w tym też zanieczyszczeniami) lub w reakcjach z powszechnie spotykanymi związkami chemicznymi. Dla przykładu, nieodpowiednio zabezpieczone pyły metali jak magnez, glin, cyrkon reagują z parą wodną zawartą w powietrzu w gwałtowny sposób. W tym kontekście, na wyjątkowość mieszanin pirotechnicznych zawierających cyrkon wskazuje to, że są one przechowywane w postaci zwilżonej, tzn. zawierającej ponad 25% wody. Ellern [6] podaje, że ze względu na duże ilości ciepła potrzebnego do odparowania wody, następuje rozproszenie ciepła powstającego w reakcji pyłu cyrkonu z wodą, tak, że powstawaniu tlenu nie towarzyszy przyspieszenie szybkości rozkładu i gwałtownego wydzielenia nadmiernych ilości energii.

Inną specyficzną cechą mieszanin pirotechnicznych jest daleko idąca zmiana właściwości niebezpiecznych wraz z zmianą jej postaci fizycznej. W większości przypadków, pierwotną postacią materiału pirotechnicznego jest mieszanina fizyczna w formie proszku (jeżeli mieszanina ma być prasowana, np. mieszaniny dymne) albo w formie pasty (jeżeli mieszanina ma być ręcznie formowana na mokro, np. gwiazdki, masy zapalczane). W celu zastosowania mieszanin pirotechnicznych w wyrobie poddaje się ją często prasowaniu. Proces ten znacząco zmniejsza powierzchnię mieszaniny wystawioną na działanie bodźca zewnętrznego oraz ulegającą w danym momencie reakcji rozkładu. Zaprasowanie mieszaniny pirotechnicznej uniemożliwia jednocześnie dojście do reakcji w całej jej masie, a przez to czyni łagodniejszym przebieg procesu jej rozkładu.

Inną wyjątkową cechą mieszanin pirotechnicznych jest intensywność efektów rozkładu, a najbardziej efektów termicznych. Temperatury występujące podczas zadziałania wyrobu pirotechnicznego (w sposób niewybuchowy) zmieniają się od $(400 \div 600)^\circ\text{C}$ dla mieszanin dymnych do $(2500 \div 3000)^\circ\text{C}$ dla mieszanin oświetlających i smugowych [7]. Mogą być zatem porównywalne z temperaturą wybuchu kruszącego materiału wybuchowego, np. dla trotylu temperatura wybuchu wynosi ok. 3300°C . W efekcie, mimo że celem zastosowania w formie użytkowej (wyrobie) mieszaniny pirotechnicznej nie jest uzyskanie przemiany

wybuchowej, to jednak, w sprzyjających warunkach, jej rozkład może przebiec na tyle gwałtownie, że wystąpią skutki typowe dla przemiany wybuchowej (naciśnienie i miotanie odłamków). Na rys. 2 przedstawiono efekt rozkładu 0,2 g mieszaniny fotobłyskowej, zawierającej $KClO_4$ i stop glinu z magnezem (PAM), 50:50 zaobserwowany w próbie zapłonu za pomocą lontu prochowego. Metoda ta była w wcześniejszych wydaniach zaleceń ADR, np. [8] jako wg metoda badawcza ONZ 5(d), ale została wycofana w następnych wydaniach [9]. Zasada metody polega na pięciokrotnym powtórzeniu próby zapalenia badanego materiału lontem prochowym stykającym się z badanym materiałem. W tych warunkach proch czarny (tzw. skalny) zapala się każdorazowo, a saletrol nie zapala się w ogóle.



Rys. 2. Skutki próby zapłonu lontem prochowym 0,2 g mieszaniny fotobłyskowej. Na lewo – próbka przed badaniem; w środku – lont prochowy; na prawo – fragmenty próbówki po badaniu. Badanie własne.

Chociaż jest to nadużywany przykład, ale mimo to, nie można jednak pominąć wypadku z 13.05.2000 w Enschede (Holandia), gdyż jest to bardzo ważna lekcja. Świadczy ona o lekceważeniu w przeszłości właściwości niebezpiecznych mieszanin pirotechnicznych, ze względu na zamknięcie ich w obudowach „gwarantujących” bezpieczeństwo wyrobów pirotechnicznych, tzn. powodujących, że bezpośrednio na mieszaninę pirotechniczną nie oddziałują bodźce zewnętrzne.

2. Badane materiały

Badaniu poddano WPW dostępne na rynku krajowym. Skład chemiczny mieszanin podano w tab. 3. W poszczególnych seriach pomiarowych, badane mieszaniny oznaczono w sposób następujący:

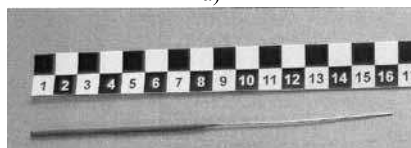
- 1 – proch czarny w postaci mączki prochowej (produkcji ZPS „Pionki”),
- 2 – mieszanina fontanny tortowej,
- 3 – mieszanina hukowa petardy - rys. 3a,
- 4 – mieszanina efektu zimnego ognia - rys. 3b,
- 5 – mieszanina hukowa petardy - rys. 3c,
- 6 – mieszanina fontanny - rys. 3d,
- 7 – mieszanina dymotwórcza czerwona - rys. 3e (na lewo),
- 8 – mieszanina dymotwórcza biała - rys. 3e (na prawo),
- 9 – mieszanina rozrywająca rakiet - rys. 3f.

Tab. 3. Składy chemiczne badanych mieszanin pirotechnicznych.

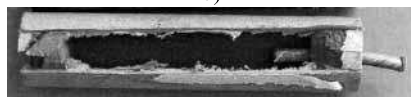
Składnik [%]	Mieszanka nr								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aluminium (pył)	---	---	20	10	20	12	---	---	25
Azotan(V) baru, $Ba(NO_3)_2$	---	---	---	58	---	20	---	---	---
Azotan(V) potasu, KNO_3	75	---	48,7	---	---	---	---	---	---
Chloran(V) potasu, $KClO_3$	---	---	---	---	---	---	30	25	---
Chloran(VII) potasu, $KClO_4$	---	10	---	---	50	38	---	---	60
Nitroceluloza, $(C_6H_7O_2(OH)_{(3-x)}(ONO_2)_x)_n$	---	70	---	---	---	---	---	---	---
Polichlorek winylu, PCV $(C_2HCl)_n$	---	---	---	---	---	10	---	---	---
Rodamina, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	---	---	---	---	---	---	30	---	---
Siarka	10	---	24,3	---	30	---	---	---	15
Skrobia, $(C_6H_{10}O_5)_n$	---	---	---	---	---	---	40	20	---
Stop aluminium – magnez, PAM (proszek)	---	---	7	---	---	20	---	---	---
Tytan (proszek >100 mesh)	---	20	---	---	---	---	---	---	---
Węglan strontu, $SrCO_3$	---	---	---	---	---	---	---	30	---
Węgiel	15	---	---	---	---	---	---	---	---
Wodorowęglan sodu, $NaHCO_3$	---	---	---	---	---	---	---	25	---
Żelazo (proszek)	---	---	---	24	---	---	---	---	---
Żywica, $C_{48}H_{42}O_7$	---	---	---	8	---	---	---	---	---



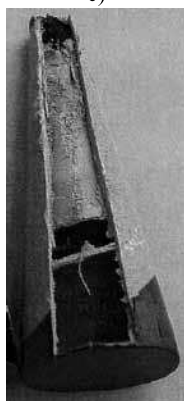
a)



b)



c)



d)



e)

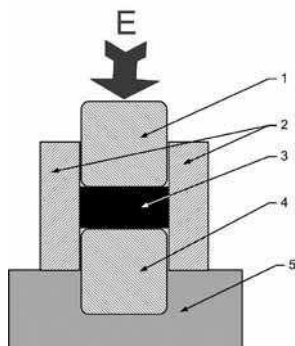


f)

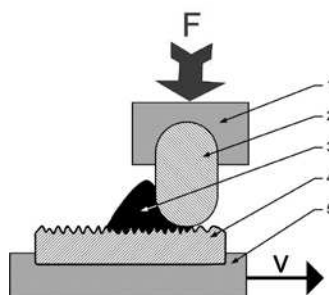
Rys. 3. Badane WPW zawierające mieszaniny: a) 3; b) 4; c) 5; d) 6; e) 7 - *na lewo*, 8 - *na prawo*; f) 9.

3. Metody i wyniki badań

Badane mieszaniny pirotechniczne poddano ocenie pod względem wrażliwości na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie – rys. [4] i [5]), termiczne (DTA-TG) oraz oznaczono ich ciepło spalania w tlenie.



Rys. [4]. Schemat zestawu uderzeniowego do oznaczania wrażliwości na uderzenie. Opis w tekście.



Rys. [5]. Schemat podstawowej części układu do oznaczania wrażliwości na tarcie. Opis w tekście.

Do oznaczenia wrażliwości badanych mieszanin na uderzenie zastosowano kafar Kasta. Stosuje się w nim zestaw uderzeniowy, którego ideę działania przedstawiono na rys. [4]. Badany materiał (3) umieszcza się w zestawie uderzeniowym składającym się z dwóch stalowych cylindrów (1, 4) oraz tulei (2). Zestaw ustawia się w pierścieniu centrującym na stalowej podstawie (5). W górny cylinder (1) uderza się swobodnie spadającym młotem, z określonej wysokości (h) i o znanej masie (m). Energię uderzenia (E) wyznacza się z wzoru $E = m \cdot g \cdot h$ [J], gdzie g – jest stałą (przyspieszeniem ziemskim). Według zaleceń ONZ [9] stosuje się pojęcie wrażliwości na uderzenie, jako najmniejszej energii uderzenia, w wyniku której uzyskuje się jedną reakcję wybuchową w co najmniej sześciu próbach.

Podczas oznaczania wrażliwości na tarcie wykorzystywano układ badawczy, którego podstawową część ilustruje rys. [5]. Oznaczenie polega na umieszczeniu próbki badanego materiału (3) pomiędzy elementami trącymi wykonanymi z materiału ceramicznego, stempla (2) i płytki o chropowatej powierzchni (4). Płytkę jest unieruchomiona na ruchomym stoliku (5). Efekt tarcia uzyskuje się przesuując podstawę z płytką w stosunku do stempla w kierunku v . Zmienia się siłę docisku (F) trących powierzchni poprzez zmianę masy zawieszono ciężarka i /lub długości ramienia, na którym jest on umieszczony. Oznaczenia dla danej wielkości bodźca tarcowego dokonuje się wykonując do sześciu prób.

Oznaczone wrażliwości badanych mieszanin pirotechnicznych na uderzenie i tarcie zamieszczono w tab. 4.

Tab. 4. Wrażliwość mechaniczna badanych mieszanin pirotechnicznych.

Mieszanina	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wrażliwość na uderzenie [J]	7,5	5	15	7,5	10	5	7,5	5	4
Wrażliwość na tarcie [N]	360	360	216	360	120	288	360	360	144

Analizy termiczne wykonano na analizatorze termicznym LABSYS TG_DTA/DSC firmy SETARAM wykorzystując zawieszenie TG/DTA 1600 °C.

Zakres temperaturowy: (20 ÷ 500) °C lub (20 ÷ 1000) °C,

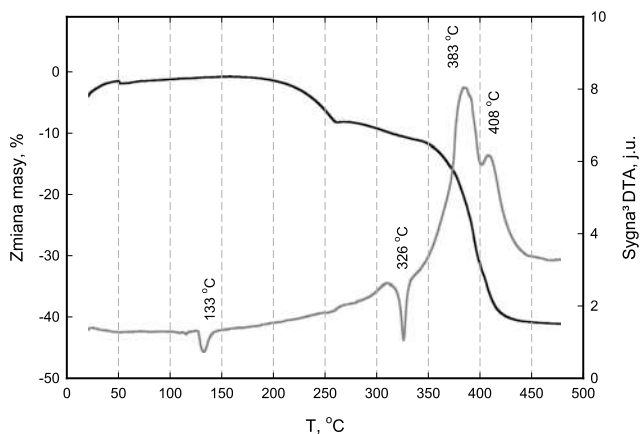
Szybkość ogrzewania: 5 °C min⁻¹,

Atmosfera pieca: Azot, natężenie przepływu 50 ml min⁻¹.

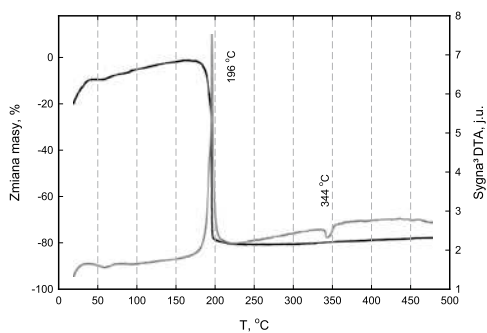
Próbki o masach z przedziału (8 ÷ 10) mg ogrzewano w naczynkach korundowych, otwartych o pojemności 100 ml. Tygiel odniesienia był pusty ze względu na małą masę próbek.

Uzyskane termogramy przedstawiono na rys. 6 dla prochu czarnego, a dla pozostałych mieszanin na rys. 7. W każdym przypadku rejestrowano zmianę masy próbki (krzywa TG, kolor czarny) oraz sygnał

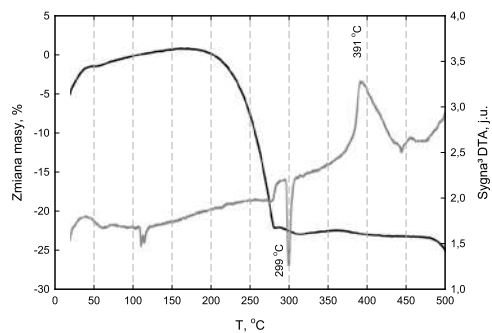
z termoelementu różnicowego (krzywa DTA, kolor szary) w funkcji temperatury pieca. Na wykresach (rys. 6 i 7) podano temperatury, w których położone są ekstrema pików DTA o największej intensywności (zarówno endo- jak i egzotermicznych).



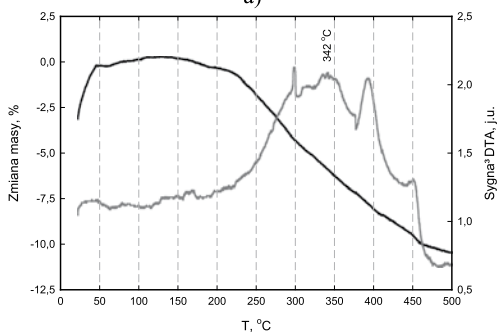
Rys. 6. Termogram mieszanki 1.



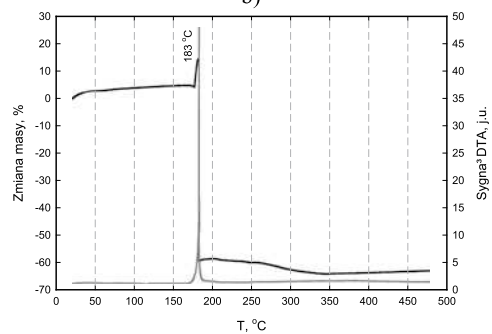
a)



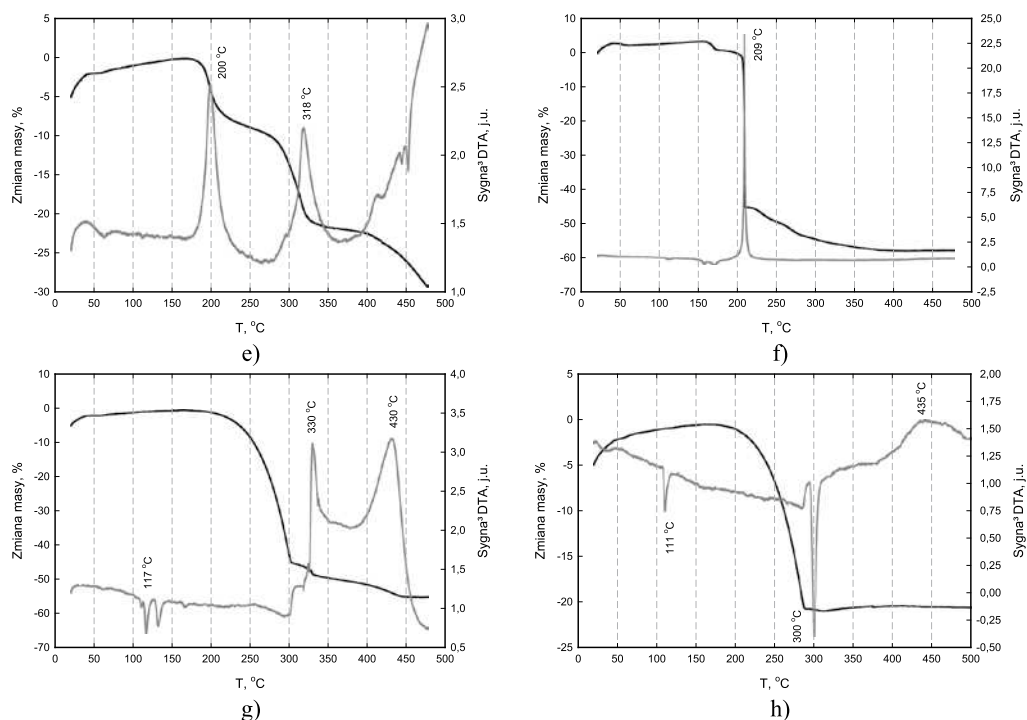
b)



c)



d)



Rys. 7. Termogramy mieszanin pirotechnicznych WPW nr: a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6; f) 7; g) 8; h) 9.

Oporność termiczną badanych materiałów charakteryzowano przez podanie temperatury, w której położone jest maksimum pierwszego egzotermicznego pików na krzywej DTA (piku rozkładu). Zbiórce zestawienie parametrów termolizy przedstawiono w tab. 5.

Tab. 5. Parametry termolizy badanych mieszanin.

Mieszanina	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksimum pierwszego pików rozkładu [°C]	Zmiana masy próbki [%]
1	ok. 200	383	-29
2	ok. 175	196	-78
3	ok. 175	391	-24
4	ok. 200	342	-10
5	ok. 175	183	-65
6	ok. 175	200	-10
7	ok. 165	209	-45
8	ok. 200	330	-49
9	ok. 200	435	-20

Effekt cieplny towarzyszący reakcji spalania rejestrowano za pomocą standardowego kalorymetru wodnego (KL-10 firmy: Precyzja Bydgoszcz). Pojemność cieplna układu kalometrycznego wyznaczona w warunkach identycznych jak te, które stosowano w późniejszych pomiarach wynosiła 13054 J K⁻¹. Pomiar kalibracyjny wykonywano spalając pastylki kwasu benzoowego o znanym cieple spalania o masie 1,00 g. Stosowany kalorymetr i metodyka pomiaru zapewniały dokładność nie mniejszą niż ± 1%. Próbkę mieszaniny przed badaniem suszono w temperaturze 50 °C przez 1 h. Następnie mieszaniny prasowano na zimno w wyniku czego uzyskiwano pastylki o średnicy 13,5 mm i wysokości zależnej od gęstości mieszaniny. Próbkę umieszczano w kwarcowym tyglu bomby kalometrycznej, którą najpierw przepłukiwano tlenem a następnie

wytwarzano nadciśnienie tego gazu o wartości 1 MPa i zamykano bombę. Spalanie inicjowano za pomocą drutu Kanthalowego® przytkniętego do powierzchni pastylki. Badanie ciepła wykonywano trzykrotnie dla każdej próbki, wynik najbardziej odbiegający odrzucano, z dwóch pozostałych obliczano średnią arytmetyczną i biorąc pod uwagę dokładność metody, zaokrąglano do liczby dziesiątek. Szczegółowe wyniki oznaczeń przedstawiono w tab. 6.

Tab. 6. Wyniki badania ciepła spalania mieszanin pirotechnicznych.

Mieszanina	Masa próbki [g]	Zarejestrowane ciepło spalania [J g^{-1}]	Średnie ciepło spalania [J g^{-1}]	Uwagi
1	1,056	5239	5260	Stałe produkty spalania Gazy poreaekcyjne miały zapach SO_2
	1,082	5284		
	1,061	5147		
2	1,059	10114	10130	Niemał całkowite zgazowanie
	1,073	10373		
	1,028	10154		
4	1,065	4445	4460	Twardy czarny spiek w tyglu
	1,082	4248		
	1,027	4483		
5	1,063	6301	6390	Stałe produkty spalania Gazy poreaekcyjne miały zapach SO_2
	1,098	6997		
	1,084	6480		
6	1,067	8089	8090	Stałe produkty spalania
	1,057	8089		
	1,025	8910		
8	1,056	7600	7620	Stałe produkty spalania Żółty osad w tyglu
	1,097	7803		
	1,028	7650		
9	1,082	7533	7580	Stałe produkty spalania
	1,045	7772		
	1,093	7629		

Próbki w warunkach eksperymentu spalały się (przereagowały) całkowicie, po otwarciu bomby kalorymetrycznej nie obserwowano substratów. Zapłon następował ze 100% skutecznością przy zastosowaniu drutu oporowego o średnicy 0,1 mm. Część produktów spalania występowała w fazie skondensowanej co jest charakterystyczne dla mieszanin pirotechnicznych zawierających nieorganiczne utleniacze, proszek glinowy itp. Wyjątkiem była mieszanina 2, która ulegała niemał całkowitemu zgazowaniu. Na ścianach reaktora pozostał jedynie nalot, którego łączna masa wynosiła ok. 10 mg.

4. Podsumowanie

- Uzyskane wyniki wrażliwości mechanicznej świadczą, że jedynie mieszanina przeznaczona do rozrywania rakiet jest wrażliwa na tarcie i na uderzenie. Zaskakuje natomiast wynik wrażliwości na uderzenie mieszanin petardowych, charakteryzujących się dużą wrażliwością na tarcie (mieszanina 3 i 5). Wrażliwość na uderzenie jest najmniejsza spośród badanych mieszanin. Może to wynikać z dużej zawartości płatkowanego aluminium, który wpływa na zmniejszenie wrażliwości działając jak flegmatyzator.
- Na podstawie badań DTA-TG można stwierdzić, że dekompozycja badanych próbek rozpoczyna się w temperaturach z przedziału ($165 \div 200$) °C, a maksima pierwszych pików rozkładu położone są w zakresie ($180 \div 440$) °C. Najmniej odporne termicznie są mieszaniny 2 i 5, ponieważ temperatury maksimum pików rozkładu są w tym przypadku niższe od 200 °C, a ponadto rozkład jest bardzo szybki (zachodzi w reżimie

- wybuchu cieplnego) i następuje w jednym etapie z uwolnieniem dużej ilości produktów gazowych - ubytek masy ($65 \div 78$) %. Taki zestaw cech termolizy wskazuje, że badany materiał stwarza szczególnie duże zagrożenie wybuchowe. Małą odpornością termiczną i dużą podatnością do spalania się w reżimie wybuchu cieplnego charakteryzuje się także mieszanina dymotwórcza 7. Najmniej podatne na rozkład pod wpływem bodźców termicznych są mieszaniny 1, 3, 4 i 9. Świadczą o tym wysokie wartości temperatur rozkładu ($340 \div 440$ °C), wieloetapowy charakter procesu oraz stosunkowo mała ilość produktów gazowych ($10 \div 30$ %) uwalnianych w pierwszym etapie rozkładu.
- c) Wyznaczone ciepła spalania mieściły się w przedziale ($4460 \div 10130$) J (g mieszaniny)⁻¹. Wartości ciepła spalania badanych próbek zmieniają się w szerokich granicach lecz mieszczą się w zakresie ciepła spalania stosowanych komercyjnie mieszanek pirotechnicznych. Wyniki pomiarów przeprowadzonych dla mieszanin 5 i 6 odbiegały od siebie o ($5 \div 10$)% co przy błędzie metody nie przekraczającym 1% pozwala przypuszczać, że dostarczony materiał cechował się niejednorodnością wymieszania składników. Wszystkie mieszaniny za wyjątkiem kompozycji 4 cechowały się makroskopową jednorodnością. W mieszaninie 4 występowały aglomeraty o orientacyjnych wymiarach (8 x 3 x 3) mm.

Podziękowanie

Praca finansowana w ramach projektu badawczego nr N N205 110735 „Analiza wpływu składu i technologii wykonania wybranych klas wyrobów pirotechnicznych w aspekcie bezpieczeństwa użytkowania, transportu i magazynowania.” realizowanego w latach 2008 - 2011.

Literatura

- [1] norma PN-EN 14035-2: 2005: Wyroby pirotechniczne widowiskowe - Część 2: Klasyfikacja.
- [2] norma PN-EN 14035-4: 2007: Wyroby pirotechniczne widowiskowe - Część 4: Petardy i baterie petard. Wymagania i metody badań.
- [3] norma PN-EN 14035-6: 2007: Wyroby pirotechniczne widowiskowe - Część 6: Ognie bengalskie. Wymagania i metody badań.
- [4] norma PN-EN 14035-9: 2005: Wyroby pirotechniczne widowiskowe - Część 9: Trzaskające kulki. Wymagania i metody badań.
- [5] norma PN-C-86061: grudzień 1997: Wyroby pirotechniczne widowiskowe – Klasyfikacja, wymagania dotyczące bezpieczeństwa i metody badań.
- [6] H. Ellern, *Military and Civilian Pyrotechnics*. Chem. Pub. Comp., New York 1968.
- [7] M. Korzun, *1000 słów o materiałach wybuchowych i wybuchu*. Wyd. MON, Wyd. I, Warszawa 1986.
- [8] *United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Tests and Criteria. First edition*. (ST/SG/AC.10/11), ONZ, New York 1986.
- [9] *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria. Fourth revised edition*. ST/SG/AC.10/11/Rev.4, ONZ, Nowy Jork, Genewa, 2003.