

Badania wybranych parametrów mieszanin nitroguanidyny z pyłem aluminiowym płatkowanym o gęstości nasypowej

Study some parameters mixtures nitroguanidine and flaked aluminium

Andrzej Maranda¹⁾, Józef Paszula¹⁾, Krzysztof Szalkowski¹⁾, Dorota Powalą²⁾, Andrzej Orzechowski²⁾

1) *Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, Polska*

2) *Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, Polska*

Streszczenie: *Nitroguanidyna należy do grupy wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych o niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne. W artykule przedstawione pomiary wybranych parametrów detonacyjnych mieszanin nitroguanidyny i pyłu aluminiowego płatkowanego o gęstości nasypowej. Wyznaczono prędkość detonacji i intensywność powietrznej fali podmuchowej generowanej podczas detonacji testowanych kompozycji. Określono również wrażliwość na falę uderzeniową stosując zmodyfikowany test Trimborna.*

Abstract: *Nitroguanidine belongs to the family of high energetic explosives with low sensitivity to mechanical stimuli. In this paper, some detonation parameters of mixtures of nitroguanidine and aluminium powder – with different bulk density - have been presented. Detonation velocity and shock wave intensity during detonation of tested composition have been determined. Sensitivity to shock wave has been determined by modified Trimborn test.*

Słowa kluczowe: *nitroguanidyna, materiały wybuchowe, parametry detonacyjne, próba szczelinowa*

Keywords: *nitroguanidine, explosives, detonation parameters, gap test*

1. Wstęp

Nitroguanidyna (NQ) po raz pierwszy została otrzymana w roku 1877 przez Jousselfina, a jej właściwości, jako pierwszy zbadał i opisał Vielle w roku 1901. Podczas I wojny światowej, mieszaniny nitroguanidyny z nitrocelulozą były używane, jako prochy bezbłyskowe. W tym okresie była stosowana jako materiał wybuchowy kruszący w mieszaninie z azotanem(V) amonu do napełniania pocisków moździerzowych.

Po II wojnie światowej nitroguanidynę używano do produkcji trójbazowych prochów. Dodawano ją do prochów nitroglicerynowych w celu zmniejszenia ich erozyjności poprzez obniżenie temperatury spalania. Pewnym utrudnieniem w użyciu nitroguanidyny jest brak jej rozpuszczalności w nitroglicerynie determinujący konieczność rozprowadzania w cieście prochowym stałej substancji, która zwiększa kruchość ziaren prochu. Innym wykorzystaniem nitroguanidyny są stałe paliwa raketowe, a zwłaszcza paliwa przeznaczone do tzw. silników marszowych, w których powinno zachodzić równomierne, stabilne spalanie.

Przez pewien okres w USA były realizowane badania nad opracowaniem technologii produkcji ciągłej, sferycznej i sześcienniej formy ziaren nitroguanidyny. Taka postać ziaren nitroguanidyny umożliwia formowanie ładunków o wysokiej gęstości. Współczesne zainteresowanie nitroguanidyną wynika głównie z jej wysokiej trwałości i małej wrażliwości na bodźce mechaniczne, a jednocześnie relatywnie wysokich parametrach detonacyjnych.

W artykule przedstawiono rezultaty rekrystalizacji nitroguanidyny w różnych rozpuszczalnikach organicznych. Opisano wyniki pomiarów prędkości detonacji oraz intensywności powietrznej fali podmuchowej generowanej w wyniku detonacji mieszanin nitroguanidyny z pyłem aluminiowym płatkowanym (NQ-Al). Zamieszczono rezultaty badań wrażliwości na falę uderzeniową, wykonanych metodą zmodyfikowanego testu Trimborna. W podsumowaniu podkreślono, że wyniki pomiarów prędkości detonacji mogą być przesłanką do zakwalifikowania nitroguanidyny do grupy materiałów wybuchowych (MW) nieidealnych.

2. Część eksperymentalna

2.1. Składniki wybuchowych mieszanin

W eksperymentach stosowano dwie formy krystalograficzne nitroguanidyny i pył aluminiowy płatkowany. Do badań wykorzystano nitroguanidynę otrzymaną w Instytucie Przemysłu Organicznego według metody przedstawionej w pracy [1]. Otrzymany surowy produkt krystalizowano z wody (rys. 1a i 1b) lub według opisów przedstawionych w patentach [2 ÷ 5].

Krystalizacja NQ z dimetylosulfotlenku (DMSO)

Mieszaninę nitroguanidyny i dimetylosulfotlenku w stosunku masowym 1 : 2 ogrzewano do temperatury 90 °C, z jednoczesnym intensywnym mieszaniem (ok. 1000 obr min⁻¹). Po osiągnięciu 90 °C rozpoczęto chłodzenie mieszaniny do temperatury pokojowej z szybkością ok. 5 °C min⁻¹. Mieszanie wraz z chłodzeniem prowadzono przez 1,5 h, a po upływie tego czasu mieszaninę wstawiono do lodówki (~5 °C) i pozostawiono tam na 24 h. Wytrącone polikryształy odsączano, przemywano acetonem i suszono (rys. 1c).

Krystalizacja NQ z N,N-dimetyloformamidu (DMF)

Próba 1. Mieszaninę nitroguanidyny i DMF w stosunku masowym 1 : 4 ogrzano do temperatury 85 °C z jednoczesnym intensywnym mieszaniem (ok. 1000 obr min⁻¹). Po osiągnięciu powyższej temperatury rozpoczęto chłodzenie z szybkością ok. 20 °C min⁻¹ do ok. 5 °C. Mieszanie w temperaturze 5 °C prowadzono przez 2 h, a po upływie tego czasu wytrącone polikryształy odsączono, następnie przemywano acetonem i pozostawiono do wysuszenia (rys. 1d).

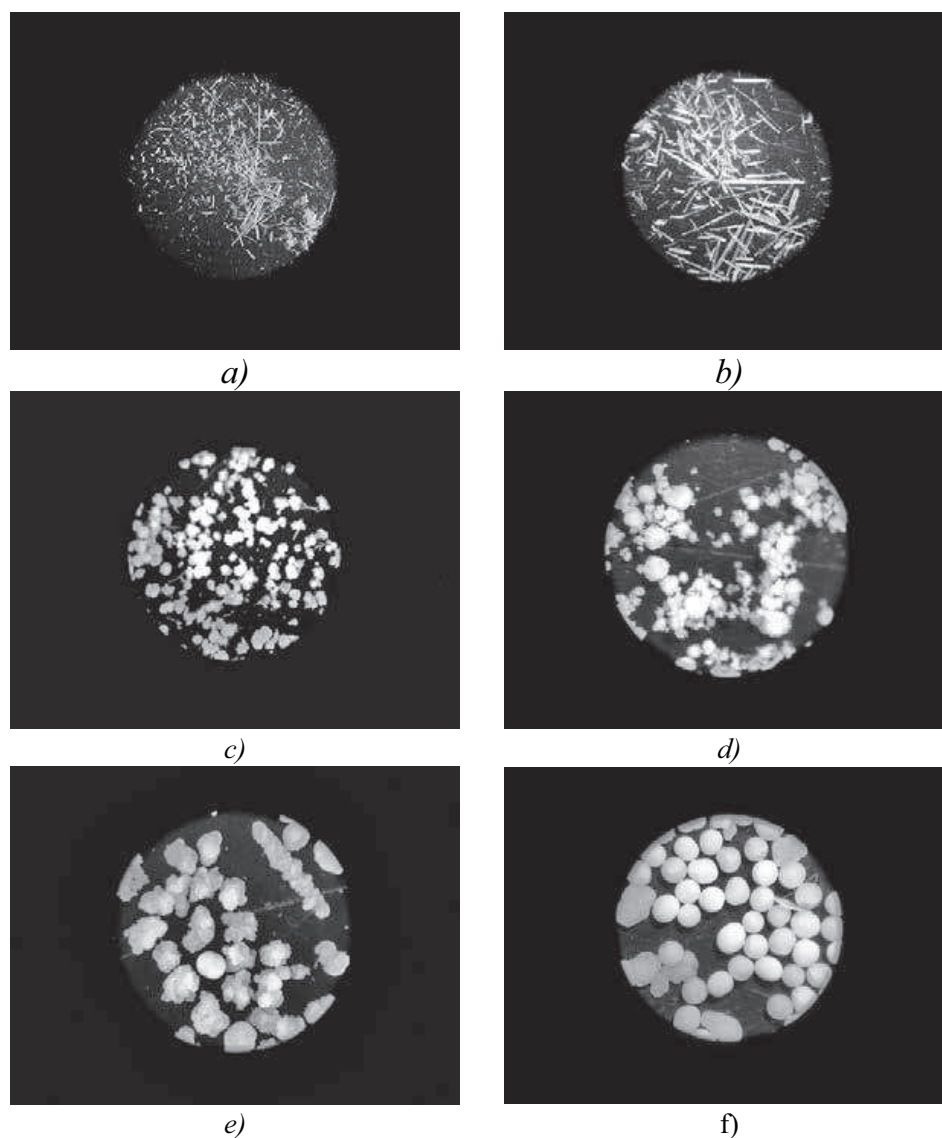
Próba 2. Krystalizacja z DMF z wydłużonym czasem wytrącania kryształów przebiegała następująco. Nie zmieniając stosunku składników mieszaninę ogrzano do temperatury 85 °C mieszając z taką samą prędkością jak poprzednio. Po osiągnięciu temperatury 85 °C rozpoczęto chłodzenie zmieniając tym razem jego szybkość do 5 °C min⁻¹. Po rozpoczęciu chłodzenia wrzucono do mieszalnika sferyczne zarodki kryształów NQ uzyskane z NMP. Mieszaninę schłodzono do ok. 20 °C i pozostawiono w lodówce (ok. 5°C) na 24 h. Po upływie tego czasu wytrącone polikryształy odsączono, przemywano acetonem i pozostawiono do wysuszenia (rys. 1e).

Krystalizacja 1-metylo-2-pirolidonu (NMP)

Nitroguanidynę i 1-metylo-2-pirolidon w stosunku masowym 1 : 3,5 ogrzano do 85 °C z jednoczesnym intensywnym mieszaniem (ok. 1000 obr min⁻¹). Po osiągnięciu temperatury 85 °C do mieszaniny wlewano aceton, a po dodaniu jego całej ilości mieszanie prowadzono jeszcze przez 5 min. Stosunek masowy nitroguanidyny do acetonu wynosił 1 : 17. Wytrącone polikryształy odsączano, przemywano acetonem i pozostawiono do wysuszenia (rys. 1f). W tabeli 1 zestawiono gęstości nasypowe próbek nitroguanidyny uzyskanych przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników.

Tab. 1. Gęstości nasypowe nitroguanidyny krystalizowanej z różnych rozpuszczalników

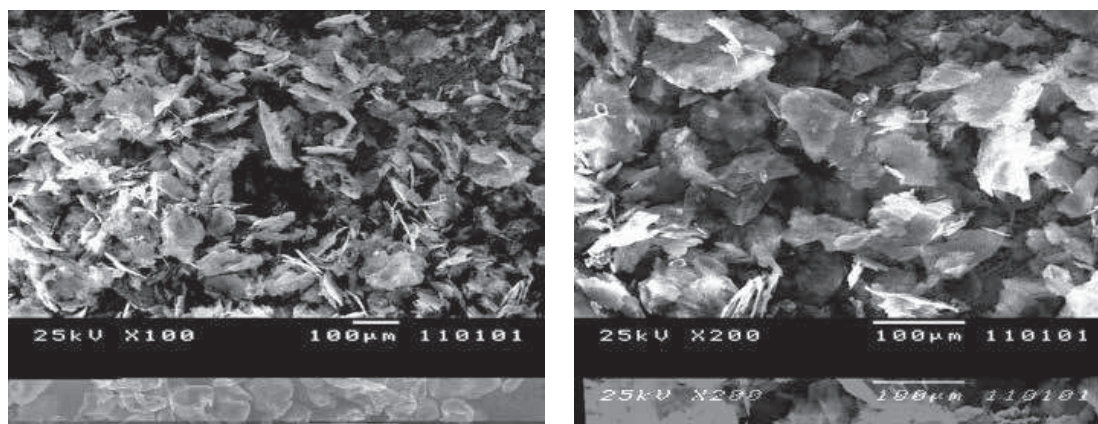
Rozpuszczalnik	Gęstość nasypowa [g cm ⁻³]	Gęstość nasypowa po utrząsaniu [g cm ⁻³]
Woda, próbka 1	0,22	0,27
Woda, próbka 2	0,40	0,48
DMSO	0,41	0,52
DMF	0,54	0,62
DMF z zarodkami	0,59	0,68
NMP	0,95	0,96



Rys. 1. Zdjęcia ziaren nitroguanidyny po rekrytalizacji z: a, b) – wody; c) – DMSO; d) – DMF; e) – DMF z zarodkami; f) – NMP

Do dalszych badań na podstawie zdjęć mikroskopowych oraz uwzględniając dostępność rozpuszczalnika wybrano nitroguanidynę wykrystalizowaną z użyciem N,N-dimetyloforamidu i porównawczo z wody. Zgodnie z patentem [2] dla nitroguanidyny krystalizowanej z wody przyjęto symbol *LBDNQ*, a z rozpuszczalnika organicznego *SNQ*.

Drugim komponentem badanych mieszanin wybuchowych był pył aluminiowy płatkowany. Wykonano badania jego aktywności, które polegało na zmierzeniu ilości wodoru wydzielającego się w reakcji glinu z wodorotlenkiem sodu, a następnie obliczeniu procentowej zawartości czystego metalu. Testowany pył aluminiowy płatkowany miał aktywność 82,5%. Na rys. 2. przedstawiono jego zdjęcia wykonane metodą SEM, które między innymi obrazują wielkość płatków.



Rys. 2. Zdjęcia SEM pyłu aluminiowego płatkowanego

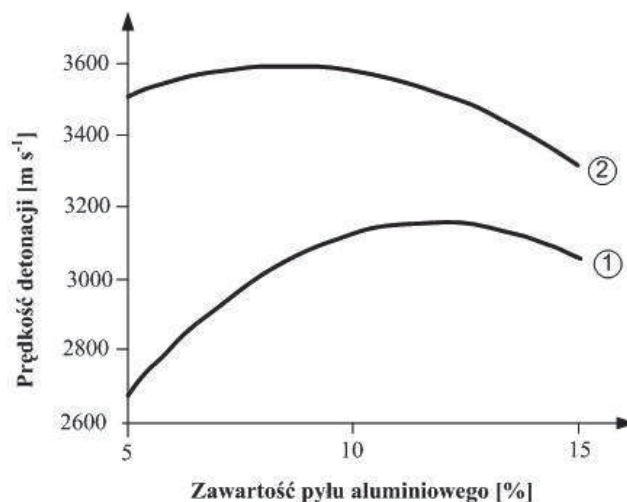
Podczas eksperymentów testowane były mieszaniny NQ-Al o zawartości pyłu aluminiowego 5%, 10% i 15%. Wykonanie próbek polegało na wymieszaniu komponentów aż do uzyskania wizualnie stwierdzonej jednorodności.

2.2. Pomiar prędkości detonacji mieszanin NQ-Al

Badania prędkości detonacji wykonano dla mieszanin dwóch odmian krystalograficznych nitroguanidyny. Próby prowadzono w rurkach wykonanych z PCV o wymiarach: długość 120 mm, średnica wewnętrzna 34 mm i grubość ścianki 1 mm. Długość baz pomiarowych wynosiła 30 mm. Jako inicjator stosowano pobudzaczy wykonany z heksogenu flegmatyzowanego o masie 10 g. Otrzymane wyniki pomiarów prędkości detonacji zestawiono w tabeli 2 i na rys. 3.

Tab. 2. Prędkość detonacji mieszanin nitroguanidyny z pyłem aluminiowym

Skład mieszaniny [rodzaj NQ, NQ/Al]	Gęstość MW [g cm ⁻³]	Prędkość detonacji [m s ⁻¹]
LBDNQ, 95/5	0,69	2670
LBDNQ, 90/10	0,67	3130
LBDNQ, 85/15	0,66	3050
SNQ, 95/5	0,83	3510
SNQ, 90/10	0,82	3580
SNQ, 85/15	0,79	3320

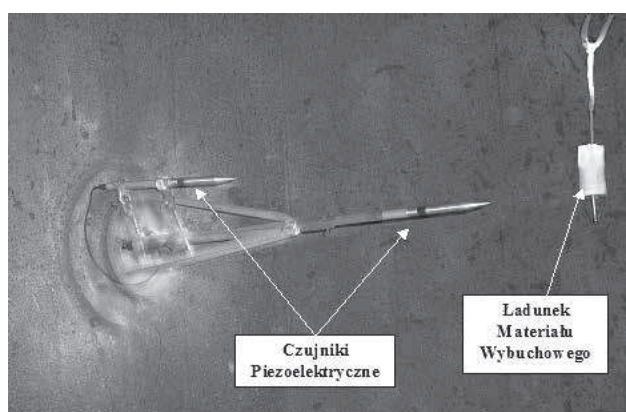


Rys. 3. Zależność prędkości detonacji NQ-Al od zawartości pyłu aluminiowego: 1) LBDNQ; 2) SNQ

Uzyskane zależności prędkości detonacji NQ-Al od zawartości pyłu aluminiowego przypominają przebiegi dla nieidealnych materiałów wybuchowych. W przypadku mieszanin zawierających nitroguanidynę w postaci igieł uzyskano niższe prędkości detonacji. Jednak nie można jednoznacznie stwierdzić, czy na mierzony parametr ma wpływ kształt polikryształów nitroguanidyny, czy wyłącznie gęstość testowanych mieszanin wybuchowych.

2.3. Wyznaczenie nadciśnienia i impulsu powietrznej fali podmuchowej

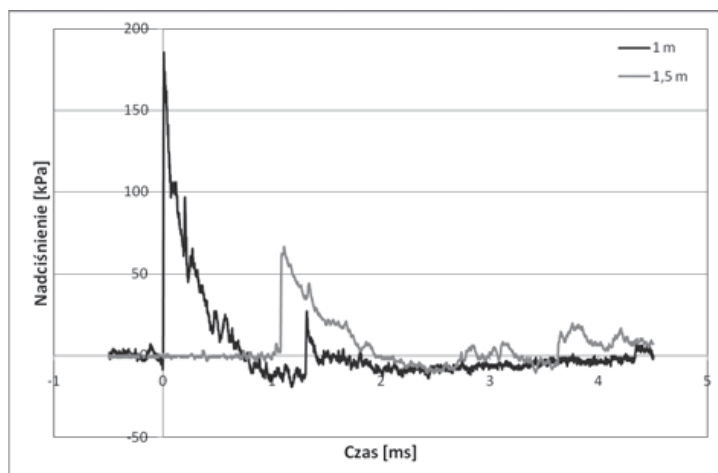
Zdolność do wykonania pracy jest jednym z parametrów charakteryzujących materiały wybuchowe. Można ją wyznaczyć różnymi metodami. Od kilku lat w Wojskowej Akademii Technicznej oraz Instytucie Przemysłu Organicznego do określania tego parametru jest stosowany pomiar intensywności powietrznej fali podmuchowej. Schemat układu pomiarowego zastosowanego w ramach niniejszej pracy ilustruje rys. 4. Ładunek badanego materiału wybuchowego umieszczony był w powietrzu na wysokości czujników, w odległości 1 m od pierwszego czujnika i 1,5 m od drugiego. Pomiary nadciśnienia wykonywano jednocześnie z wyznaczaniem prędkości detonacji, a więc w ładunkach umieszczonych w rurkach z PCV o średnicy wewnętrznej 34 mm o masie 72 g. W eksperymentach zastosowano piezoelektryczne czujniki ciśnienia 137A. Przykładowe uzyskane przebiegi nadciśnień w czasie ilustruje rys. 5, a wyniki pomiarów nadciśnień i szacowań impulsów powietrznych fal podmuchowych zestawiono w tabeli 3.



Rys. 4. Zdjęcie stanowiska pomiarowego parametrów fali podmuchowej w powietrzu

Tab. 3. Wyniki pomiarów i obliczeń intensywności powietrznej fali podmuchowej generowanej w wyniku detonacji mieszanin nitroguanidyny i pyłu aluminiowego

Skład mieszaniny [rodzajNQ, NQ/Al]	Gęstość MW [g cm ⁻³]	Nadciśnienie [kPa], w odległości		Impuls [Pa·s], w odległości	
		1 m	1,5 m	1 m	1,5 m
LBDNQ,95/5	0,69	99,3	46,0	29,1	18,1
LBDNQ,90/10	0,67	122,0	66,0	22,0	17,0
LBDNQ,85/15	0,66	143,0	93,0	31,0	18,0
SNQ,95/5	0,82	105,0	52,0	24,0	18,0
SNQ,85/15	0,79	120,0	62,0	29,0	22,0

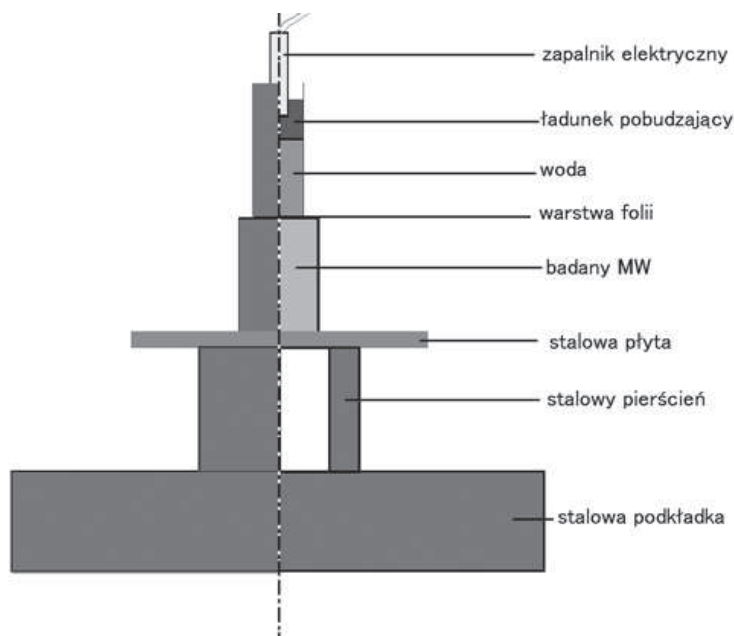


Rys. 5. Zależność nadciśnienia od czasu dla próbki SNQ/Al 85/15

Wyniki badań intensywności powietrznych fal podmuchowych generowanych podczas detonacji mieszanin NQ-Al wykazały, że mierzone i szacowane parametry rosną wraz ze zwiększeniem zawartości pyłu aluminiowego. Analogicznie jak w przypadku pomiarów prędkości detonacji wyższe wyniki uzyskano dla mieszanin zawierających izometryczną odmianę ziaren nitroguanidyny.

2.4. Określenie zdolności do detonacji NQ-Al

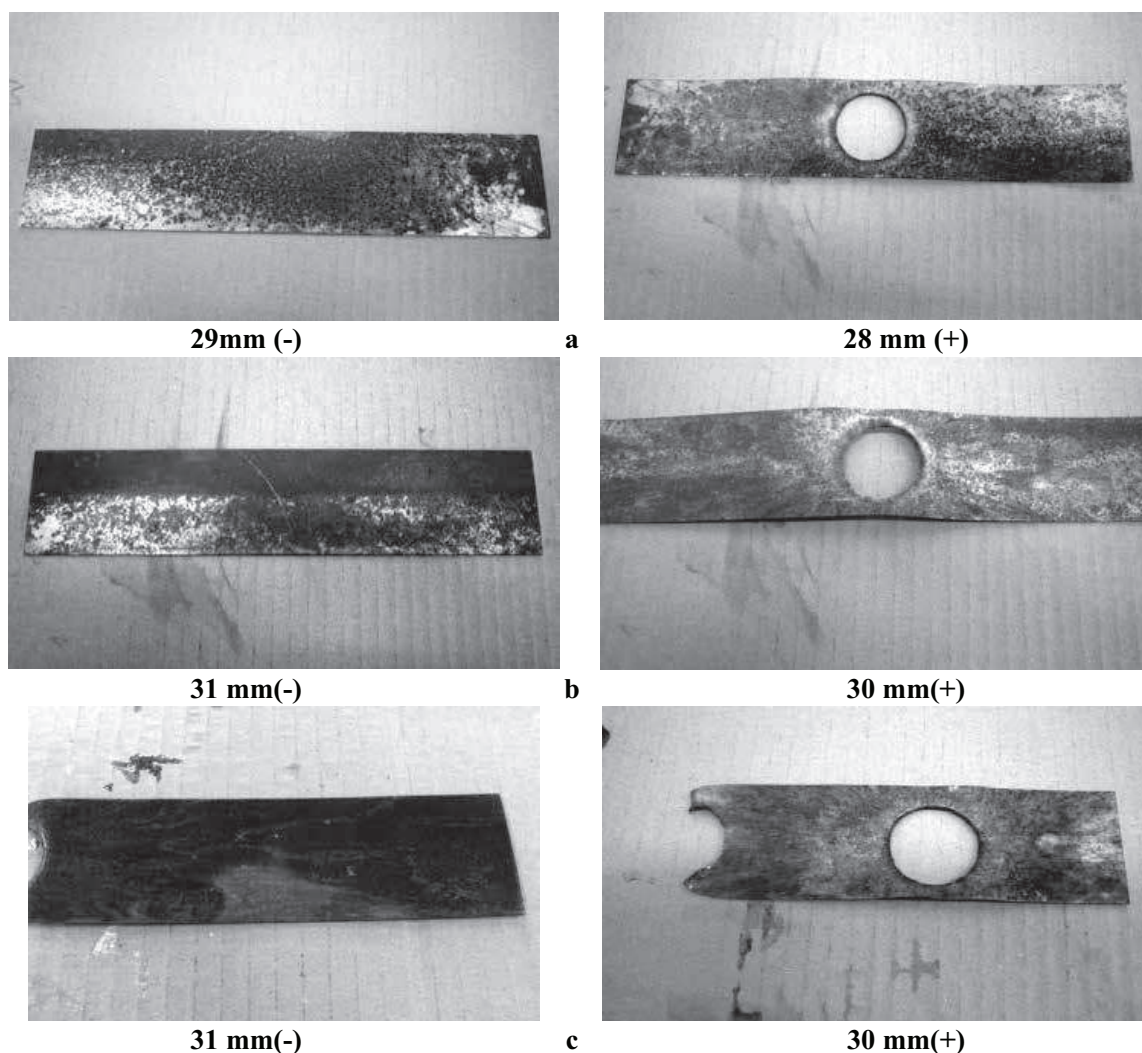
Do wyznaczenia zdolności do detonacji mieszanin NQ-Al została wykorzystana zmodyfikowana w Wojskowej Akademii Technicznej próba Trimborna [6]. W stosunku do klasycznej próby Trimborna układ badawczy był odwrócony o 180°. Próbka testowanego MW spoczywa bezpośrednio na płycie kontrolnej. Schemat zmodyfikowanego układu do przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Schemat układu pomiarowego zmodyfikowanej próby Trimborna

Ładunki badanego MW o gęstościach nasypowych umieszczano w rurkach z PCV o średnicy wewnętrznej 34 mm i wysokości 60 mm. Próbki MW wykonano z nitroguanidyny *LBDNQ* o niskiej gęstości nasypowej dla trzech zawartości pyłu aluminiowego: 5%, 10% i 15%. Do wygenerowania fali uderzeniowej został użyty 10 g generator wykonany z heksogenu flegmatyzowanego woskiem (5%). Umieszczono go w rurce o średnicy wewnętrznej 21 mm i grubości ścianki 0,8 mm. Układ wybuchowy umieszczono na stalowej płycie

o grubości 1,5 mm i szerokości 50 mm. Blacha spoczywała na stalowym grubościennym pierścieniu o średnicy wewnętrznej 36 mm, grubości ścianki 12 mm i wysokości 65 mm. Pod pierścieniem znajdował się ciężki stalowy cylinder o średnicy 200 mm i wysokości 50 mm. Wygląd płytek kontrolnych po badaniu przedstawiono na rys. 7, a otrzymane wyniki eksperymentów zestawiono w tabeli 4.



Rys. 7. Wygląd płytek stalowych po eksperymentach dla mieszanin NQ-Al: a) 85/15; b) 90/10; c) 95/5

Tab. 4. Wrażliwość mieszanin NQ-Al na falę uderzeniową

Skład mieszaniny [NQ/Al]	Gęstość MW [g cm^{-3}]	Grubość warstwy wody [mm]	
		Brak detonacji	Detonacja
95/5	0,55	31	30
90/10	0,54	31	30
85/15	0,51	29	28

W zakresie badanych zawartości pyłu aluminiowego, zasadniczo nie wpływał on na zdolność do detonacji mieszanin typu NQ-Al. Minimalny spadek wielkości mierzonego parametru stwierdzono przy zawartości 15% metalicznego dodatku. Testowane mieszaniny wybuchowe miały zdolność do detonacji zbliżoną do pentrytu prasowanego o gęstości $1,60 \text{ g cm}^{-3}$ [7].

3. Podsumowanie

Pył aluminiowy jest specyficznym składnikiem mieszanin wybuchowych. W zależności od właściwości komponenta wybuchowego, czy jest to wysokoenergetyczny MW (np. heksogen, trotyl, oktogen), czy też utleniacz charakteryzujący się w pewnych warunkach zdolnością do detonacji (np. azotan(V) amonu), odmiennie wpływa na prędkość detonacji lub zdolność do detonacji. Dlatego celem przeprowadzonego cyklu badań było określenie wpływu pyłu aluminiowego na wybrane właściwości wybuchowe mieszanin NQ-Al. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano w ramach pomiarów prędkości detonacji w funkcji stężenia metalicznego dodatku. Stwierdzono, że przy zawartości pyłu aluminiowego 10% występuje lekkie maksimum prędkości detonacji. A więc uzyskano przebieg funkcji $D=f(\% \text{Al})$ charakterystyczny dla nieidealnych mieszanin wybuchowych, a odmienny niż w przypadku metalizowanych mieszanin zawierających wysokoenergetyczne MW. Na przykład wzrost zawartości pyłu aluminiowego płatkowanego, w binarnej mieszaninie o gęstości nasypowej zawierającej heksogen, z 5% do 15% powoduje spadek prędkości detonacji o około 400 m s^{-1} [8]. Jednak zakwalifikowanie nitroguanidyny do grupy nieidealnych MW, będzie możliwe dopiero po przeprowadzeniu eksperymentów w większych średnicach ładunków i dla poszerzonej gamy zawartości metalicznego dodatku.

Literatura

- [1] Cetner W.P., *Preparatyka materiałów wybuchowych i produktów pośrednich*, Wyd. WAT, Warszawa 1986.
- [2] Engel W., Heinisch H., *Process for the preparation of compact nitroguanidine*, U.S. Patent 4544769, 1985.
- [3] Heinisch H., Thiel K-D., *Process for the production of spherulitic particles nitroguanidine*, U.S. Patent 5696407, 1997.
- [4] Henry R.A., Cohen J., *High bulk density nitroguanidine*, U.S. Patent 2946820, 1960.
- [5] Sanchez J.A., Roemer E.L., Stretz L.A., *Spherical nitroguanidine process*, U.S. Patent 4967000, 1990.
- [6] Burlikowski R., *Badanie wrażliwości wybranych materiałów wybuchowych na działanie fali uderzeniowej propagującej się przez warstwę wody*, Praca dyplomowa, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2006.
- [7] Köhler J., Meyer R., *Explosives. Fourth revised and extended edition*, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1993.
- [8] Maranda A., *Wpływ reaktywności glinu na parametry detonacyjne mieszanin wybuchowych zawierających pył aluminiowy*, Wiadomości Chemiczne, 55, 3-4, 2001.