UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019 Ondřej Zeman

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Použití pilníkových destiček pro zkoušku citlivosti k nárazu u vybraných energetických materiálů

Ondřej Zeman

Bakalářská práce

2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4.7.2019

Ondřej Zeman

Především bych chtěl poděkovat panu Ing. Vojtěchu Pelikánovi Ph.D. za čas, který mi věnoval, ochotu a odbornou pomoc při řešení specifických problémů, týkajících se samotné práce, firmě OZM Research s.r.o. za poskytnutý spotřební materiál, bez něhož by se práce neuskutečnila, následně kolegům doktorandům z ÚEnM, kteří mi ve svém volném čase pomáhali v laboratoři, dále rodině, která mě vždy podpořila ve všem, čemu se věnuji, a v neposlední řadě přátelům a spolužákům, kteří mi po celou dobu studia byli oporou.

ANOTACE

Práce se zabývá citlivostí výbušnin k nárazu na netradičních pilníkových soustavách. Pilníková soustava je zde popsána a výsledky zkoušky některých energetických materiálů jsou zde porovnány s metodou standardních ocelových válečků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Citlivost k nárazu, pilníková soustava, kladivo, iniciační energie, pádová výška

TITLE

Impact sensitivity testing of selected energetic materials, using file plate method

ANNOTATION

Theses is situated in measurement of energetic materials impact sensitivity. File plate method is described and certain energetic materials sensitivity results are compared to results given by common steel cylinders method.

KEYWORDS

Impact sensitivity, file plate, drop hammer, initiation energy, fall height

OBSAH

ÚVOD 1
1 TEORETICKÁ ČÁST 2
1.1 Citlivost výbušnin k nárazu 2
1.1.1 Základní informace 2
1.1.2 Princip testování 2
1.1.3 Postup testování 3
1.1.4 Přehled používaných zkušebních zařízení 4
1.2 Používané zkušební metodiky [2] 8
1.2.1 Pravděpodobnost a rozdělení pravděpodobnosti 8
1.2.2 Metodiky pro odhad citlivosti 9
1.3 Pilníkové destičky [10] 12
1.3.1 Popis metody 12
1.3.2 Výsledky metody (1958) 14
1.3.3 Interpretace výsledků 14
2 PRAKTICKÁ A VÝSLEDKOVÁ ČÁST 16
2.1 PETN 18
2.2 HMX 19
2.3 V-5 20
2.4 B/KNO_3 21
2.5 Černý prach 22
2.6 Pyrotechnická slož – Signální slož pro zelené světlo 23
2.7 Pyrotechnická slož SC-1R 24
3 DISKUSNÍ ČÁST 25
4 ZÁVĚR 29
5 CITOVANÁ LITERATURA 30
6 Přílohy 32

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 – Britský Rotter Test 4
Obrázek 2 – Průřez soustavy s válečky 5
Obrázek 3 – Zkušební zařízení BAM 6
Obrázek 4 – Dopadové kladivo 6
Obrázek 5 – Skid Test 7
Obrázek 6 – Susan Test projektil 7
Obrázek 7 – Citlivostní křivka 8
Obrázek 8 – Celá pilníková soustava 12
Obrázek 9 – Pohled na pilníkovou destičku s válečkem shora 13
Obrázek 10 – Schéma zkušebního zařízení s pilníkovou soustavou 13
Obrázek 11 – Citlivostní křivky PETN 18
Obrázek 12 – Citlivostní křivky HMX 19
Obrázek 13 – Citlivostní křivky složе V-5 20
Obrázek 14 – Citlivostní křivky složе ‚BK‘ 21
Obrázek 15 – Citlivostní křivky černého prachu 22
Obrázek 16 – Citlivostní křivky signální složе pro zelené světlo 23
Obrázek 17 – Citlivostní křivky pyrosložе SC-1R 24

Tabulka 1- Seznam energetických materiálů a jejich vlastností 17
Tabulka 2 – Citlivostní údaje PETN 18
Tabulka 3 – Citlivostní údaje HMX 19
Tabulka 4 – Citlivostní údaje složе V-5 20
Tabulka 5 – Citlivostní údaje složе B/KNO_3 21
Tabulka 6 – Citlivostní údaje Černého prachu 22
Tabulka 7 – Citlivostní údaje signální složе pro zelené světlo 23
Tabulka 8 – Citlivostní údaje složе SC-1R 24
Tabulka 9 – Souhrn výsledků testování citlivosti energetických materiálů k nárazu 26

Příloha 1 – Částicová analýza PETN 32
Příloha 2 – Částicová analýza HMX 33
Příloha 3 – Tabulka s citlivostními údaji pro různé energetické materiály 34

Příloha 4 – Průběh zkoušky PETN na pilníkové soustavě 35
Příloha 5 – Průběh zkoušky PETN na válečkové soustavě 35
Příloha 6 – Průběh zkoušky HMX na pilníkové soustavě 36
Příloha 7 – Průběh zkoušky HMX na válečkové soustavě 36
Příloha 8 – Průběh zkoušky složе V-5 na pilníkové soustavě 37
Příloha 9 – Průběh zkoušky složе V-5 na válečkové soustavě 37
Příloha 10 – Průběh zkoušky složе B/KNO_3 na pilníkové soustavě 38
Příloha 11 – Průběh zkoušky složе B/KNO_3 na válečkové soustavě 38
Příloha 12 – Průběh zkoušky Černého prachu na pilníkové soustavě 39
Příloha 13 – Průběh zkoušky Černého prachu na válečkové soustavě 39
Příloha 14 – Průběh zkoušky složе $Ba(NO_3)_2$/Mg na pilníkové soustavě 40
Příloha 15 – Průběh zkoušky složе $Ba(NO_3)_2$/Mg na válečkové soustavě 40
Příloha 16 – Průběh zkoušky složе SC-1R na pilníkové soustavě 41
Příloha 17 – Průběh zkoušky složе SC-1R na válečkové soustavě 41

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

RDX, Hexogen, Cyklonit - 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazin

TNT, Tritol – 2,4,6-Trinitrotoluen

F. I. – Figure of Insensitivity (Obrázek necitlivosti)

ČBÚ – Český báňský úřad

ČOS – Český obranný standard

HMX, Oktogen - 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazoktan

TCAP – Tricykloacetoperoxid

HMTD – Hexamethylentriperoxodiamin

ESD – Electro-static discharge

BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

ÚVOD

Měření citlivosti k nárazu energetických materiálů je rozšířený standard po celém světě, nicméně každá instituce může používat jinou aparaturu, tedy metodu měření, a také různý způsob vyhodnocení – metodiku. V ČR se používá v Německu vyvinutá aparatura BAM, někdy též označovaná jako kastovo pádové kladivo. Tato metoda je jednoduchá ve svém principu, neboť nechává na vzorek z určité výšky dopadat kladivo o dané hmotnosti, čímž je jasně definovaná teoretická dopadová energie. Čím může dále aparatura disponovat je dopadová plocha, která je dnes standardně zastoupena dvojicí ocelových válečků, mezi nimiž je vzorek, a ocelovou objímkou, která ohraničuje ocelové válečky se vzorkem tak, aby se vzorek nevysypal. V 50. letech minulého století při publikaci tehdy nové metody právě zmíněných válečků se však souběžně se soustavou válečkovou objevila v periodiku i publikace dokumentující použití soustav s pilníkovou destičkou, na které je vzorek volně ložený, a přikrytý ocelovým válečkem. Princip zkoušky tedy zůstává zachován, ale dopadová plocha má jiné rozměrové parametry.

Cílem bakalářské práce je charakterizovat vybrané energetické materiály na pilníkových destičkách a zhodnotit, jak se výsledky liší od standardní soustavy se dvěma válečky, případně blíže určit možnosti záměny a použití místo standardní soustavy. Primární motivací vzniku této práce je ekonomická náročnost současné metody s válečkovou soustavou. V současné době je cena jednoho pokusu na válečkové soustavě přibližně 150 Kč a celé testování o průměrně 50 ranách vyjde na 7,500 Kč. Pilníkové soustavy umožňují provést v přepočtu jeden pokus za 40-50 Kč, celé měření tedy za 2000–2500 Kč. Sekundární motivací je zavést postup, který je časově méně náročný a uživateli přináší možnost jednodušší manipulace se vzorkem, kdy zároveň nedochází k přílišnému setrvávání vzorku uvnitř testovací soupravy.

V teoretické části je uveden přehled zkušebních metod používaných při měření citlivosti k nárazu zároveň s běžně používanými metodikami používanými při vyhodnocování citlivostních údajů. Je zde popsána metoda pilníkových soustav. V experimentální části jsou porovnány údaje o citlivosti a citlivostní křivky jednotlivých energetických materiálů. V diskusní části jsou diskutovány průběhy testování použitých energetických materiálů a jsou zde porovnány klady a zápory použití pilníkové metody.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Citlivost výbušnin k nárazu

1.1.1 Základní informace

Citlivost výbušniny k nárazu je informace o výbušnině, která nám říká, jestli a jak moc je daná výbušina citlivá k mechanickému podnětu, v našem případě k nárazu, který může být způsoben kolizí výbušniny s pevným objektem nebo kompresí výbušné směsi pomocí jiného tělesa. Takový údaj spolu s dalšími údaji od citlivosti ke tření a k ESD určuje manipulační bezpečnost látky. V běžné praxi se jako směrodatná informace o výbušné povaze dané látky používá jednak nejnižší energie, při které došlo k iniciaci, a dále dvojce hodnot, při kterých dochází k aktivaci 50 % vzorků. Jedním údajem je pádová výška H_{50}, která se většinou udává v centimetrech nebo metrech a je nutno specifikovat, jak těžké závaží bylo použito. Druhým používaným údajem je iniciační energie E_{50}, v jejíž hodnotě je započítána výška pádu závaží, tíhové zrychlení a hmotnost kladiva. Tato energie je poté vyjádřena v joulech nebo při nízkých pádových výškách a hmotnostech v milijoule.

Obecně je citlivost k mechanickému podnětu závislá na chemickém složení testovaného materiálu, struktuře, fyzikálním stavu i teplotě. Se zvyšující se teplotou tato citlivost obvykle roste. Přídavkem různých příměsí můžeme rovněž ovlivnit výbušnost látek, jednak ve smyslu snížení citlivosti, ale i ke zvýšení citlivosti. [1]

Pro porovnání citlivosti k nárazu mezi jednotlivými energetickými materiály se používá právě střední hodnota μ, značená jako H_{50}/E_{50}. Směrodatná odchylka nebo rozptyl se poté používají při konstrukci křivek jako sekundární parametry.

1.1.2 Princip testování

Základním významem zkoušek je simulace efektu sevření a drcení vzorku výbušniny mezi dvěma kovovými povrchy. Tato situace je velmi pravděpodobným způsobem iniciace, když uvážíme, že většina mechanických nárazů drtí výbušninu stejně jako její, často kovový, obal. Vlivem hrubého zacházení, se může nálož rozetřít na jemný prášek, který se poté může dostat do závitů šroubů nebo jiného prostoru, ve kterém poté dochází k mechanickému namáhání výbušniny. [2] Testy, které určují citlivost k mechanickému podnětu při nízkých dopadových rychlostech, jsou obvykle prováděny v uspořádání, v němž závaží dopadá na výbušný vzorek z definované výšky. V některých testech může být dopad také kombinován s třením. [1] Nutno dodat, že testování citlivosti je při každém měření jedinečné

a ovlivněné mnoha faktory, tudíž není možno zaručit 100% správnost výsledků. Z tohoto důvodu se zavedly standardizované aparatury a zkušební metodiky, které mají zaručit srovnatelné podmínky při každém měření citlivostí. Jeden z pokusů sjednotit tyto údaje o citlivostech dal vzniknout tzv. míře necitlivosti (F.I.). Míra necitlivosti je relativní údaj, který srovnává výbušniny na základě pádových výšek s etalonem, kterým byl před druhou světovou válkou TNT a po válce RDX. Hodnota necitlivosti pro TNT je 100, pro RDX poté 80. Jedná se o bezrozměrná čísla, neboť ve vztahu pro výpočet F.I. figuruje konstanta standardu (pro RDX 80) násobená podílem pádové výšky měřené výbušniny ku pádové výšce pro standard (RDX). Se zvyšující se hodnotou F.I. je výbušnina méně citlivá, např. F.I. Nitroguanidinu ≈ 250, naopak nízká hodnota F.I. značí vysokou citlivost k mechanickým podnětům, např. F.I. Nitroglycerinu ≈ 10. [3] Tato metoda ale nezaručovala stejné výsledky, hlavně z důvodů použití různých aparatur. Vyjádření F.I. se však ve všech zemích neujalo, a i v ČR ČBÚ zavedl vlastní závazný postup, podle něhož se zkoušky citlivosti k nárazu provádějí. Zároveň byl zaveden druhý postup testování výbušnin k vojenským účelům ministerstvem obrany.

1.1.3 Postup testování

Zkouška citlivosti k nárazu na aparatuře BAM se v ČR provádí dvěma postupy. Zaprvé Závazným postupem č. 10 dle vyhlášky ČBÚ č. 246/1996, [4] a zadruhé postupem dle STANAG 4489 popsaném v ČOS 137601 [5]. V obou testech se užívá stejná aparatura (dále popsána v kapitole 1.1.4) a je možno použít kladiv o hmotnostech 1, 2, 5 a 10 kilogramů. Vzorky sypkých výbušnin jsou dle standardů prosévány na sítě s rozměrem oka 0,5 mm a ke zkoušce je použita podsítná frakce. Pevné vzorky jsou před prosetím drceny a sušeny, jiné jsou zkoušeny ve formě odřezků o objemu 40 mm^3. Při vyhodnocování reakce mohou nastat tři situace:

1) výbuch – třesk/plamen

2) rozklad – zápach, změna barvy, vznik plynných produktů, vznik spalných produktů

3) žádná reakce – vzorek nereaguje.

Byť jsou oba postupy ve své podstatě stejné, existují mezi nimi drobné rozdíly. V případě postupu dle ČBÚ se pro měření pádové výšky užívá normálního měřítka, ale v případě měření dle STANAG se používá dělení logaritmické. Při vyhodnocení reakce se u postupu ČBÚ považuje za pozitivní reakci pouze jasný výbuch, kdežto u postupu STANAG se za pozitivní reakci považuje i rozklad vzorku reprezentovaný vznikem plamene, dýmu nebo zachycením

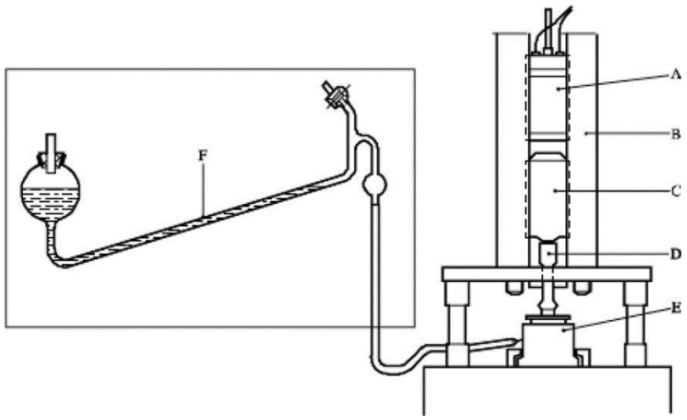
spalných produktů mezi válečky přípravku. Posledním významnějším rozdílem je poté vyhodnocení výsledků, kdy je jak u ČBÚ, tak i u STANAG použita metodika Bruceton Staircase [19], známá také jako Up-and-Down, ale v případě postupu dle ČBÚ je možno ještě stanovit citlivost jako nejnižší dopadovou energii (popřípadě nejnižší aktivační výšku).

1.1.4 Přehled používaných zkušebních zařízení

Na světě existuje velké množství zkušebních zařízení, které se k testování citlivosti výbušnin k nárazu používají. V následujících odstavcích je uvedeno několik z nich, s nimiž je možno se setkat.

Rotter Test [6]

Tento test (Obrázek 1) se používá ve Velké Británii a používá kladiva o hmotnostech 2,5 kg, 5 kg a 10 kg při pádových výškách až 3 metry. Kovadlinka i úderník jsou vyrobeny z tvrzené oceli. 20–25 mg vzorku je umístěno do mosazné misky o průměru 10 mm. Nezvyklé je uspořádání, kdy je miska se vzorkem umístěna dnem vzhůru. Unikátní je rovněž systém detekce pozitivní reakce. Celý nárazový prostor je izolován od okolní atmosféry gumovým těsněním a vznik plynů je při případné rozkladné reakci zaznamenán pomocí manometru. Pokud je objem uvolněných plynů vyšší než 1 ml, je reakce považována za pozitivní. Uspořádání je ovšem problematické pro testování bezplynných složí, kdy musí být rozklad identifikován opticky. Vyhodnocení probíhá metodikou Bruceton Staircase a výsledkem je míra necitlivosti F.I. na základě 400 pokusů.

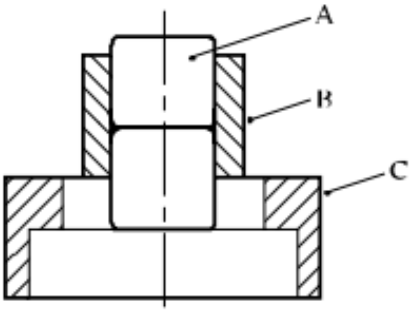


Obrázek 1 – Britský Rotter Test

BAM Fallhammer Test [4]

Zařízení vyvinuté v BAM používané v Německu a dalších evropských zemích včetně ČR. Základem zkušebního zařízení (Obrázek 3) je ocelolitinový blok (J) na základové desce (K),

na němž je poté umístěna kovadlina (H) o specifickém průměru. Kovadlina je dále opatřena vyměnitelnou kovadlinou, která je do podkladové kovadliny pevně zašroubována nebo je v otvoru středící objímky volně ložena. Na zadní straně ocelolitinového bloku je sloup (D) z ocelové trubky. Vodící lišty (A) jsou připevněny na sloup a jsou opatřeny měřítkem (G) a ozubenou tyčí (F) sloužící k záchytu odraženého kladiva (E). Záchytné a spouštěcí zařízení (B) je přestavitelné mezi vodícími lištami a zajišťuje se pomocí páky. Celý mechanismus je umístěn na betonovém základu tak, aby byla základová deska v dokonalém styku s betonovou plochou. Přístroj je opatřen uzavíratelným krytem s organickým sklem, který chrání pracovníky před explozemi a umožňuje jim opticky indikovat reakce. Kladivo (Obrázek 4) je opatřeno vodícími drážkami, čepem na uchycení, úderníkem a aretačním zařízením. Takovéto kladivo může mít hmotnost 1, 2, 5 a 10 kilogramů. Výška pádu bývá omezena na 1 m. Soustava (Obrázek 2), do které se vnáší vzorek, je tvořena ocelovým vodícím pouzdrem a dvěma totožnými ocelovými válečky umístěnými nad sebou. Tato soustava se umisťuje na vyměnitelnou kovadlinu pomocí středícího kroužku s výfukovými otvory tak, aby úderník dopadal vždy na střed horního válečku. Soustavy se mohou znovu používat, pokud je při reakci zaznamenána negativní reakce, ale při pozitivní reakci nesmí být znovu použit váleček ani vodící pouzdro.

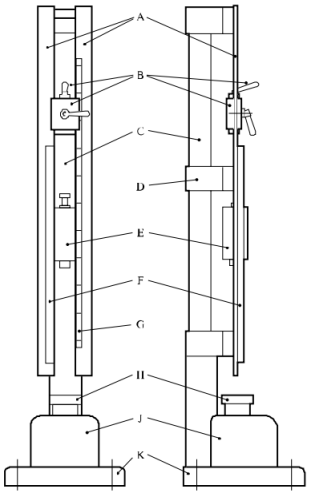


Obrázek 2 – Průřez soustavy s válečky

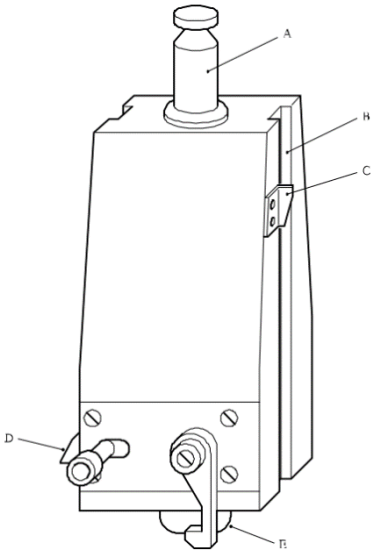
A – Horní váleček, na který dopadá úderník

B – Centrovací kroužek (objímka)

C – Pouzdro kovadliny



Obrázek 3 – Zkušební zařízení BAM



Obrázek 4 – Dopadové kladivo

A – Uchycovací čep

B – Vodicí lišta

C – Měřicí ukazatel

D – Blokátor zpětného dopadu

E – Úderník

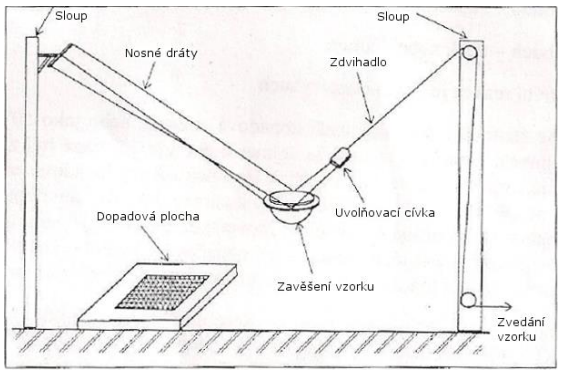
Drop Ball Impact Sensitivity Test [6]

V USA vyvinuté zkušební zařízení používané mj. v Japonsku, které se používá pro citlivější pyrotechnické složе. Závaží zde tvoří ocelové koule o hmotnostech 1–5 kg. Vzorek je umístěn na ocelovém válečku o rozměrech 12 x 12 mm. U této metody lze vzorek testovat přímo nebo nepřímo. Přímé testování spočívá v přímém kontaktu ocelové koule se vzorkem a nepřímé testování je obdobné k metodě BAM, tedy je zde vzorek umístěn mezi dvěma ocelovými

válečky. Pozitivní reakce je posuzována podle audiovizuálních projevů – kouř, záblesk, zvuk. Vyhodnocení probíhá metodikou Bruceton Staircase s logaritmickým krokem a výsledky přímé a nepřímé metody zpravidla bývají rozdílné.

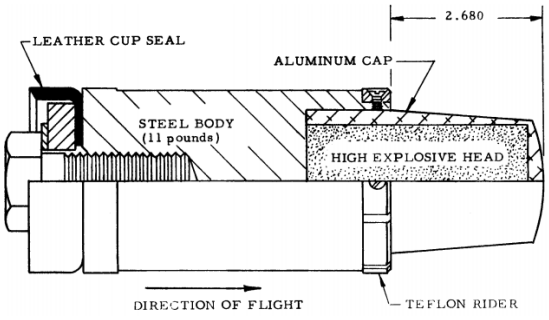
Speciální zkoušky citlivosti výbušnin k nárazu

Z vybraných citlivostních zkoušek se jedná především o britský Oblique Impact (Skid) Test, který funguje na principu kombinace dopadu a tření poté, co polokoule z testované výbušniny o daných rozměrech padá ze závěsu v určité výšce na podložku, po které je výbušnina vlečena. Záznam zkoušky bývá audiovizuální a je vyhodnoceno až pět typů reakcí: detonace, deflagrace/exploze, velká částečná exploze, menší částečná exploze, bez reakce. Schéma Skid Testu je vyobrazeno na Obrázek 5. [7]



Obrázek 5 – Skid Test

Druhou speciální citlivostní zkouškou je vysokorychlostní Susan Test. Test pomáhá posoudit citlivost výbušnin k nárazu, nachází-li se v relativně slabém obalu. Projektil je vystřelen z nedrážkované zbraně na kovový cíl. Při výstřelu se zaznamenává úsťová a dopadová rychlost a zároveň se měří generovaný přetlak při pozitivní reakci. Výsledky bývají zaznamenány graficky jako závislost ekvivalentu detonujícího tritolu na rychlosti projektilu. Schéma projektilu je zobrazeno na Obrázek 6. [8]



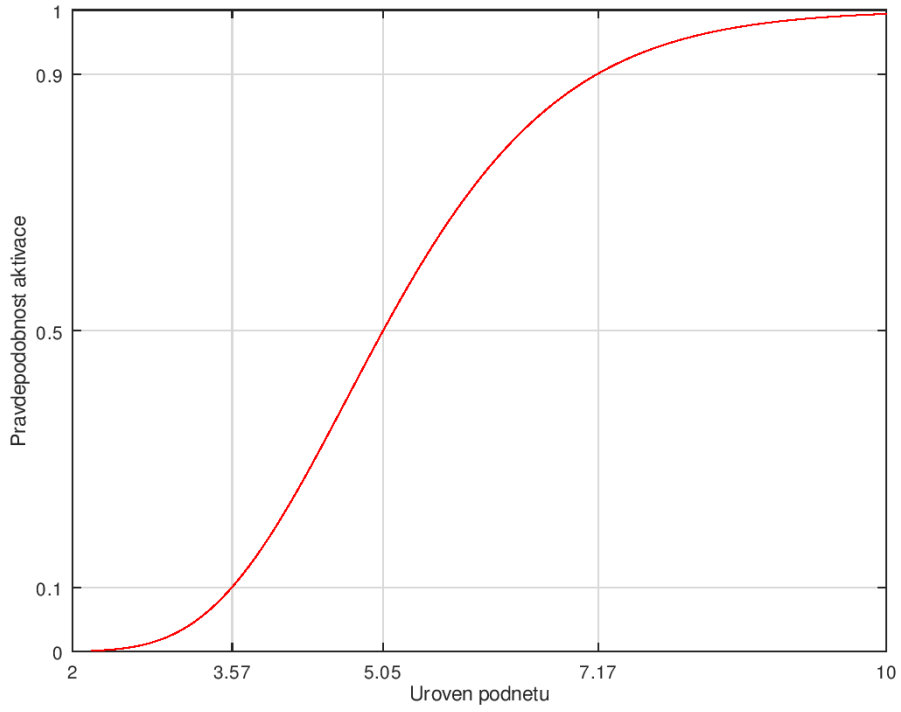
Obrázek 6 – Susan Test projektil

1.2 Používané zkušební metodiky [2]

Vzhledem k tomu, že při měření citlivosti výbušnin k nárazu máme pouze dva možné výsledky (za předpokladu, že rozklad je buď pozitivní nebo negativní reakce), a to výbuch, nebo bez reakce, můžeme data získaná z měření poměrně mnoha způsoby vyhodnotit do ucelené formy, kterou je citlivostní křivka. Ta znázorňuje závislost pravděpodobnosti na úrovni podnětu například výšce pádu kladiva nebo energii dopadu. Z této citlivostní křivky je poté možno vyčíst některé informace jako například hodnotu energie E_{50} nebo výšky H_{50}. Dále je možno určit meze spolehlivosti a bezpečnosti. Mez spolehlivosti je nejnižší hodnota energie, kterou je nutno dodat, aby byla zaručena iniciace výbušné látky, naopak mez bezpečnosti je nejvyšší hodnota energie, při které ještě nedojde k iniciaci. Nutno dodat, že i tyto mezní hodnoty jsou pouze teoreticky určené hodnoty definované určitou spolehlivostí a s určitou pravděpodobností je vždy možné, že při vysoké energii může dojít k selhání a na druhé straně při nízké může dojít k nečekané iniciaci.

1.2.1 Pravděpodobnost a rozdělení pravděpodobnosti

Při úvaze o pravděpodobnosti je jasné, že není možno přiřadit dané hodnotě energie informaci, zda způsobí výbuch nebo ne. Místo toho lze říci, s jakou pravděpodobností k výbuchu dojde. Tuto skutečnost lze vyjádřit pomocí citlivostní křivky (Obrázek 7).



Obrázek 7 – Citlivostní křivka

Na Obrázku 7 můžeme vidět sigmoidální křivku distribuční funkce log-normálního rozložení pravděpodobnosti (derivací funkce bychom dostali kumulativní hustotu rozložení). Limity funkce jsou zřejmé z pravidla, že pravděpodobnost může být maximálně 100 % (k ději dojde vždy) nebo minimálně 0 % (k ději nedojde nikdy). Z obrázku je patrné, že při hodnotě okolo 5,05 je pravděpodobnost iniciace právě 50 %. Této hodnotě říkáme medián nebo střední hodnota. Druhým parametrem křivky rozložení pravděpodobnosti je směrodatná odchylka. Pomocí mediánu a směrodatné odchylky lze vykreslit celou citlivostní křivku, z níž jsme schopni vyčíst zmíněné meze spolehlivosti a bezpečnosti. V případě log-normálního se výsledná citlivostní křivka vyznačuje asymetričností. Toto log-normální rozdělení se více blíží reálnému rozdělení pravděpodobnosti díky svému zešikmení. Druhým znakem tohoto rozdělení je definiční obor, který začíná, na rozdíl od normálního rozdělení, na hodnotě 0.

U citlivostních křivek se také setkáváme s pojmem věrohodnostní pás. Jedná se o dvojici křivek, které doprovázejí základní citlivostní křivku a udávají interval, v němž se daná pravděpodobnost může nacházet (většinou se udává 95% věrohodnost). Tyto věrohodnostní pásy bývají různě široké, především v závislosti na použité metodice. Jedná-li se například o vyhodnocení metodikou Bruceton Staircase, bude věrohodnostní pás nejužší okolo střední hodnoty, ale velmi široký v okrajových oblastech křivky, neboť se metodika nezabývá celým průběhem křivky, ale jen určením parametru μ a σ. Naopak u probitové analýzy [9] nebo u Neyerova postupu [20] můžeme věrohodnostní pás velmi přiblížit k vypočítané citlivostní křivce díky způsobu, jakým se u těchto metodik data zpracovávají.

1.2.2 Metodiky pro odhad citlivosti

Odhad citlivosti se dá určit buďto bez předpokladu rozložení pravděpodobnosti nebo s předpokládaným rozložením pravděpodobnosti. Mluvíme-li o odhadu bez předpokladu rozložení pravděpodobnosti, můžeme provést odhad velmi hrubý nebo velmi přesný. Pokud mluvíme o velmi hrubém odhadu, mluvíme o stanovení horní nebo dolní meze citlivosti, které se stanovují metodou 0/6 popř. 6/6. Je patrné, že stanovení těchto mezí je velmi neobjektivní a zdaleka nás neinformuje o celkovém rozložení pravděpodobností, nýbrž jen o určité oblasti energií. Mluvíme-li o velmi přesném odhadu, pak se jedná o přibližně 1000 samostatných pokusů na různých hladinách, které poté vykreslí citlivostní křivku. Je ale zřejmé, že tato metodika je velmi ekonomicky a časově náročná, jednak z hlediska přípravy a rovněž z hlediska samotného testování.

Robbins-Monro [18]

Tato metodika se ještě řadí do kategorie bez předpokladu rozdělení pravděpodobnosti a její princip spočívá v určování následující hladiny na základě hladiny předchozí. Vychází se z námi určené počáteční hodnoty a poté se metoda snaží najít námi hledanou hodnotu pravděpodobnosti (většinou H_{50}). Metodika je velmi závislá na prvotním odhadu, protože při špatném nástřelu je poté k přesnému výsledku potřeba velké množství pokusů.

Bruceton Staircase, Up-and-Down [19]

Jedná se o metodiku, která již předpokládá normální rozdělení pravděpodobností. V běžné praxi se potom používá i log-normální rozdělení pravděpodobnosti (především u zkoušek dle STANAG). V této metodice se stanovuje hladina, při které dojde k iniciaci s pravděpodobností 50 %. Výsledkem potom může být výška pádu H_{50} nebo energie dopadu E_{50}. Principem metodiky je pohyb po předem definovaných hladinách, na nichž se poté provede pokus a podle výsledku se sestoupí nebo postoupí o jednu hladinu. Při aktivaci se hladina sníží o jeden krok, naopak při selhání se hladina o krok zvýší. Pomocí směrodatné odchylky se na konci určí, jestli bylo stanovení platné. Podstatným faktorem v metodice up-and-down je volba velikosti kroku. Zvolí-li se krok příliš velký, může dojít k případu, kdy se měření bude pohybovat pouze na dvou hladinách a pravděpodobnost 50 % aktivace bude ležet někde mezi těmito hladinami, naopak při volbě příliš nízkého kroku může dojít k nepřesnému určení směrodatné odchylky. Pro posouzení správnosti měření se používá parametr S/D, kde S je směrodatná odchylka a D je velikost kroku. Tento parametr se musí pohybovat v rozmezí <0,5;2> aby bylo možno měření považovat za správné. Při normálním rozdělení mohou jsou jednotlivé hladiny racionální čísla různě velká od 0. Při použití log-normálního rozdělení je pak určování kroků jasně dané vztahem:

$$H_i = 10 \cdot 10^{0,05k}$$

kde k dosahuje hodnot přirozených čísel.

Vyhodnocení této metodiky se poté provede pomocí matematických vzorců, které používají číslo hladiny a počet pozitivních reakcích na dané hladině. Díky těmto vzorcům je poté možno určit střední hodnotu μ a směrodatnou odchylku σ.

Probitová analýza [9]

Probitová analýza je metodika, která využívá přepočet pravděpodobnosti na probit (probit = probability unit). Při výpočtech využívá závislosti probitu na logaritmu energie podnětu, což v grafickém vyjádření reprezentuje přibližně přímka. Toto vyjádření poté umožní velmi přesné vyhodnocení celé citlivostní křivky pouze na základě několika provedených pokusů. Ve srovnání s metodikou up-and-down je tato metodika výrazně lepší v tom, že při vyhodnocení nemusí uvažovat interval S/D a tím pádem není tak náchylná na špatnou volbu kroku, resp. hladin. Výhodou je rovněž fakt, že po přídavku série pokusů na přidaných hladinách dojde ke zúžení věrohodnostního pásu, a tak i ke zpřesnění celé citlivostní křivky.

x ze 6

Jedná se o postup, kdy se za x dosazuje zpravidla 0, 1 nebo 6 (popřípadě jedná-li se o více pokusů, je to vždy plný počet z daného rozmezí). Principem zkoušky je určení horní nebo dolní meze citlivosti tak, že se na určité hladině provede 6 pokusů a hledá se hladina, na níž dojde k aktivaci právě jednoho, šesti nebo žádného vzorku. Tato hladina se pak označí za horní (v případě 6 z 6 aktivací) mez citlivosti nebo za dolní (je-li aktivováno 0 nebo 1 ze 6 vzorků) mez citlivosti. Nutno podotknout, že takto získaná hodnota je velmi neobjektivní, neboť je provedeno pouze daných 6 pokusů na určitých hladinách, což při tak malém počtu pokusů vůbec nemůže postihnout pravděpodobnost iniciace nebo věrohodnost takto určené hladiny.

Tato metodika byla použita k původnímu testování značného množství vzorků německými inženýry při popisu této metody (viz Přílohy), nicméně ze zdrojové literatury není zcela zřejmé, jaká procenta byla při vyhodnocování uvažována.

Neyerův postup, D-optimalita [20]

Metodika D-optimality je založena na vyhodnocování dat z předchozích pokusů a parametry hledaného rozdělení jsou ze všech pokusů odhadnuty metodou maximální věrohodnosti. Principem tohoto odhadu je práce s determinantem Fisherovy matice při zpřesňování parametrů μ a σ. Postup se dělí na tři fáze. V první je třeba nalézt oba typy výsledků, tj. selhávku i aktivaci. V druhé fázi se postup snaží nalézt překryv, kdy na hladině X, která je výše než hladina Y, dojde k selhávce a zároveň na hladině Y dojde k aktivaci vzorku. Po získání překryvu dochází ke zpřesňování parametrů střední hodnoty μ a směrodatné odchylky σ.

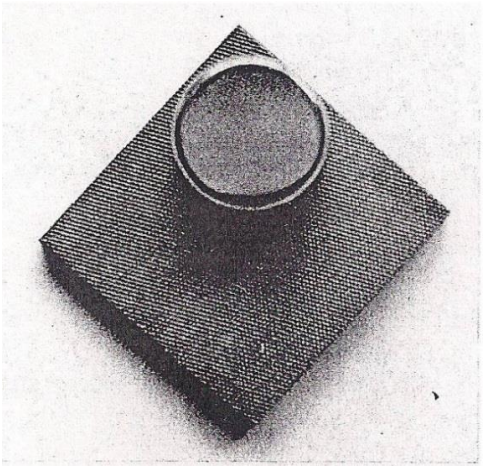
1.3 Pilníkové destičky [10]

1.3.1 Popis metody

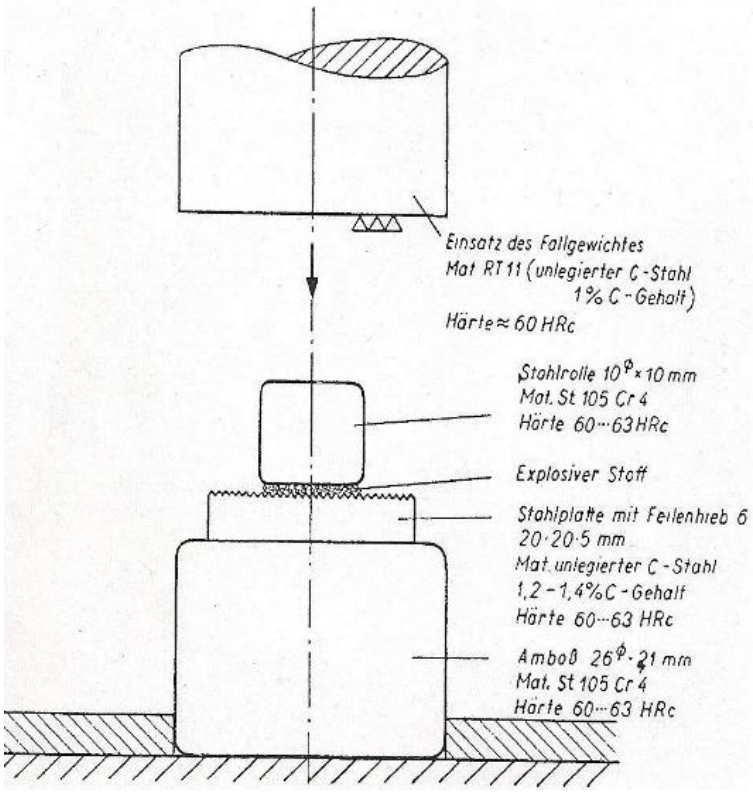
Pilníkové destičky byly poprvé představeny v říjnu roku 1958 v německém časopise Explosivstoffe společně s dnes standardně využívanými válečkovými soustavami. Stejně jako válečky jsou určeny pro pevné, plastické nebo částečně tekuté vzorky. Zařízení, na kterém se zkouška provádí, je identické se zařízením pro testování citlivosti metodou dvou válečků – tedy zkušební zařízení BAM, nicméně hlavice, na kterou dopadá kladivo, je částečně odlišná (Obrázek 8).

Obrázek 8 – Celá pilníková soustava

Pilníková destička je z ocelového plátku o rozměrech 20x20 mm a o tloušťce 5 mm (Obrázek 9). Spodní plocha destičky je hladká, naopak horní destička je v obou směrech pokryta vrypy ve vzdálenosti 0,25 mm a stěny mezi vrypy jsou vůči sobě nakloněny pod úhlem 68°. Na jeden čtvereční centimetr pak vychází 1500 jehlanovitých útvarů. Na tuto destičku se poté umisťuje váleček o průměru a výšce 10 mm (Obrázek 10), jedná se tedy o stejný váleček používaný při metodě dvou válečků a objímky. Jelikož má destička rozměry 20x20 mm, je možné na ní provést čtyři samostatné pokusy, tedy v každém kvadrantu jednu.



Obrázek 9 – Pohled na pilníkovou destičku s válečkem shora



Obrázek 10 – Schéma zkušebního zařízení s pilníkovou soustavou

Kvůli skutečnosti, že jsou váleček i destička z oceli o stejné tvrdosti, dochází při nárazu kladiva k deformaci jak destičky, tak válečku. Po dopadu je na válečcích možno pozorovat důlky po hrotech destičky, kdy tyto důlky mohou při použití kladiva o vyšší hmotnosti a pádové výšce zabrat až jednu čtvrtinu dopadové plochy. Na druhé straně na destičkách je

zřejmé zploštění hrotů. Při použití hmotnějšího kladiva a vyšších dopadových výšek může, obzvláště při silném výbuchu, dojít k rozlomení destičky.

Při testování se vzorek, pomocí odměrné lžičky, umístí na destičku a rovnoměrně se rozetře po ploše cca 9 mm (dopadová plocha ocelového válečku) a lehce se přitiskne ocelovým válečkem. Pro různé hmotnosti kladiv je v dokumentu [10] i na plakátu firmy OZM Research s.r.o. [21] uveden také doporučený objem, nicméně při porovnávání dvou metod je třeba zachovat co možná nejstálejší podmínky, což reprezentuje i objem nabíraného vzorku.

1.3.2 Výsledky metody (1958)

Souhrn výsledků testování metody pilníkových destiček je uveden v přílohách (Příloha 3). Metoda je z výsledků měření citlivější než metoda válečková, tudíž je možno použít i lehčí závaží, například 100g nebo dokonce 25g. Je taktéž pozorován rozdíl v citlivosti při použití rozdílných metod, jmenovitě při měření citlivosti k nárazu kyseliny pikrové byl zaznamenán rozdíl v citlivosti 40 J. Změna citlivosti byla také zaznamenána u jiných sloučenin, např. Tetrylu, PETN nebo dinitroaromatických látek. Všechny výsledky v tabulkách se uvádějí jako nejnižší pádová výška, při které ještě dochází k výbuchu a jsou porovnány s metodou dvou válečků a objímky. Jako zásadní poznatek je třeba zdůraznit, že pilníková metoda je vhodná k měření citlivosti výbušnin k nárazu. Při použití 10kg závaží je pak pozorována iniciace jinak méně citlivých až necitlivých látek.

U látek (např. kyselina pikrová, tetryl, tetrazen, PETN, nitropentan), které se při použití válečkových soustav jevily jako necitlivé, je pilníková metoda užitečnější, nicméně v žádném případě není válečková metoda nadřazena pilníkové nebo naopak.

1.3.3 Interpretace výsledků

Ve srovnání s metodou dvou válečků se pilníková metoda liší především ve své drsné členité dopadové ploše, která brání radiálnímu pohybu vzorku. Avšak i zde můžeme pozorovat, závislost na množství vzorku, úlet vzorku do okolí. V případě výbuchu může být tento rozpoznán výskytem a uspořádáním uhlíkatých zbytků látky, popřípadě přítomností znečištění. Je zřejmé, že místo, kde se stýkají hroty jehlanů s plochou válečku, je i místem vzniku výbuchu, neboť při dopadu zde vzniká tzv. „hot spot“ deformace špiček jehlanů, která se projeví lokálním zvýšením teploty a je tedy možno tvrdit, že zde dochází k iniciaci rozkladu .

Při zkoumání metody bylo zkoumáno rovněž deformační teplo pomocí termochromní barvy. Po dopadu byla změna barvy zaznamenána pouze u pilníkových soustav, u válečkových nikoli. Díky těmto pokusům je možné předpokládat vliv drsnosti povrchu na vznik a velikost deformačního tepla.

Vyšší citlivost pilníkové metody ve srovnání s metodou válečkovou je důsledkem toho, že energie po dopadu nemůže být rovnoměrně rozložena po ploše válečku, ale je koncentrována ve více totožných kontaktních místech, čímž se v těchto místech vytvářejí podmínky příznivější pro iniciaci zkoušené látky. Kromě toho je zde díky drážkám více výbušného materiálu, který může být přiveden k explozivnímu rozkladu a zároveň je zde díky hrotům udržována určitá vzdálenost mezi dopadovým válečkem a pilníkem, tudíž nemůže dojít ke kompletnímu stlačení, resp. slisování vzorku.

Dle firmy OZM Research s.r.o. [21], která se distribucí pilníkových soustav zabývá, jsou výsledky metody více než srovnatelné s metodou válečkovou, i když sama metoda pilníková není v žádném zdejším nebo zahraničním postupu standardně využívána. Výbušniny, které se na válečkové soustavě mohou jevit jako necitlivé, můžou poskytnout nižší citlivosti na soustavě pilníkové. U pilníkových destiček je taktéž výhodou relativně jednoduchá detekce i slabších výbuchu díky otevřenému postřehu a možnosti využití fotosenzitivního zařízení snímající změny svítivosti. Poslední nespornou výhodou je ekonomická náročnost, která je v porovnání se soustavami válečkovými, přibližně 3-5x levnější.

2 PRAKTICKÁ A VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Předmětem praktické části bylo testování vybraných energetických materiálů k citlivosti na náraz pomocí standardní metody dle předpisu ČBÚ/STANAG paralelně s metodou pilníkových destiček, vyhodnocování výsledků zkoušek a jejich porovnávání.

Testování probíhalo na aparatuře BAM metodou s objímkami a metodou s pilníkovými destičkami. Byla použita kladiva o hmotnostech 0,25-10 kg. Statistické vyhodnocení bylo provedeno v programu Octave pomocí statistické vyhodnocovací metodiky FEST, která částečně vychází z metodiky Neyerova postupu a umožňuje tak pomocí nižšího počtu pokusů vyhodnotit poměrně přesně citlivostní křivku včetně věrohodnostních pásů. [11] Grafy byly taktéž vypracovány v programu Octave. Průběhy zkoušek jsou graficky zaznamenány a uvedeny v přílohách.

Důležité při testování bylo zachovat co možná nejvíce shodné podmínky pro každý vzorek. V rámci jedné látky se tedy testovalo ideálně pomocí kladiva o jedné hmotnosti, odměřovalo se stejné množství vzorku a celá série ran se měřila vkuse, kvůli laboratorní teplotě a vlhkosti. Měření bylo provedeno na nových nerecyklovaných a řádně vyčištěných soustavách jak pilníkových, tak válečkových. Při testování na pilníkových soustavách byl váleček, na který dopadá kladivo, po jednom pokusu otočen a použit znovu, neboť při takovém použití nezáleží na možných výškových či průměrových deformacích válečku.

Souhrn testovaných materiálů a jejich vlastností je uveden v následující tabulce:

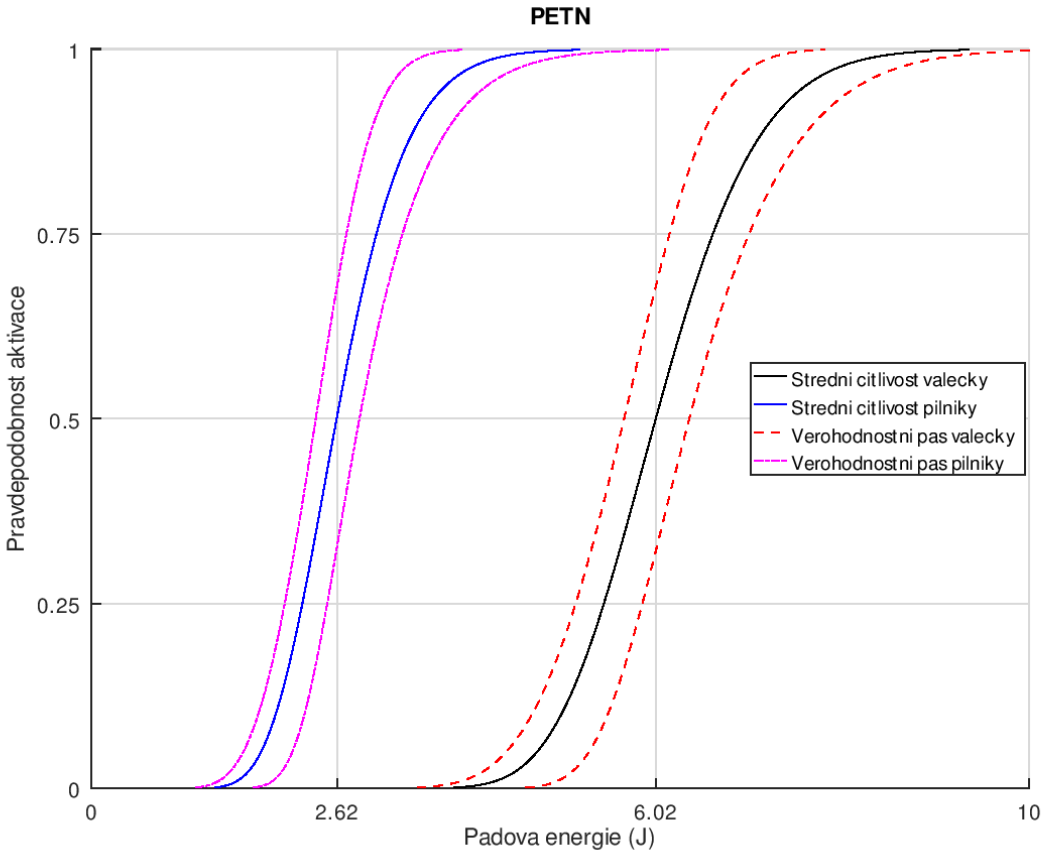
Tabulka 1- Seznam energetických materiálů a jejich vlastností

Název materiálu	Složení	Teplota tání (°C) [22]	Teplota vzbuchu (°C)	Částicová analýza (D10; D50; D90) (µm)	Zrnitost	Citlivost k nárazu (J)
PETN	100 % PETN D	138	210 [12]	57.8; 305; 558	-	3-4 [13]
HMX	100 % HMX	281	280 [14]	76.6; 254; 514	-	7.5 [15]
V-5	60±5 % Mg (MPF4) 40±4 % $KClO_3$	Mg: 649 $KClO_3$: 368	-	-	Podsítná frakce síta 0,28 mm	22.5 [16]
B/KNO3	38±2 % B 62±2 % KNO_3 ≤0.32 % Mg	B: 2075 KNO_3: 337	≥ 270	-	Zbytek na sítu 1.5 mm: 1 % Propad sítem 0.2 mm: 5 %	8
Černý prach	75±5 % KNO_3 10±1 % S 15±1 % Dřevěné uhlí	KNO_3: 334 S: 120	-	-	Zbytek na sítu 0.71 mm: 0.3 % Propad sítem 0.28 mm: 0.3 %	7.5 [17]
Ba/Sr	$Ba(NO_3)_2$; Mg; PVC; bakelit; vosk	$Ba(NO_3)_2$: 590 Mg: 649 PVC: 100-260	-	-	Zbytek na sítu 0.8 mm: 22 % Propad sítem 0.15 mm: 12.4 %	-
SC-1R	76 % Pb_3O_4 24 % Zr	Pb_3O_4: 500[1] [23] Zr: 1854	-	-	-	-

[1] Teplota rozkladu

2.1 PETN

K měření bylo odměřováno 5 mm^3 PETN D. Částicová analýza je uvedena v Příloze 1. Byla použita kladiva o hmotnostech 2 a 5 kg.



Obrázek 11 – Citlivostní křivky PETN

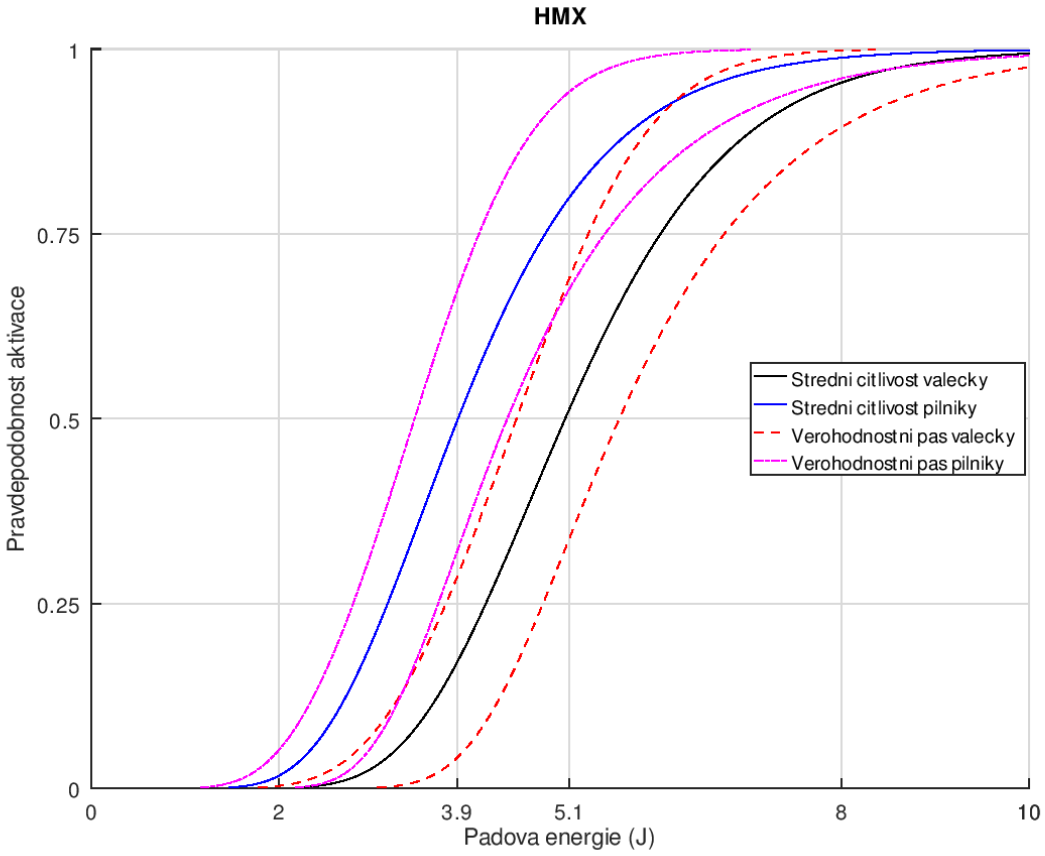
Na Obrázek 11 jsou znázorněny citlivostní křivky PETN. Hodnota E_{50} naměřená metodou standardní, tedy pomocí soustavy dvou válečků, dosahuje hodnoty 6,05 J a hodnota výsledku metody pilníkových soustav činí 2,62 J. Rozdíl 3,5 J je vyšší než v případě testování HMX, nicméně jsou si výsledky podobné a obě křivky PETN řadí mezi látky velmi citlivé na náraz.

Tabulka 2 – Citlivostní údaje PETN

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	5,01	6,02	7,23	0,1429
Pilníky	1,97	2,62	3,48	0,2229

2.2 HMX

Pro měření bylo použito kladiva o hmotnosti 2 kg a bylo odměřováno přibližně 5 mm^3 vzorku. Částicová analýza HMX je uvedena v Příloze 2.



Obrázek 12 – Citlivostní křivky HMX

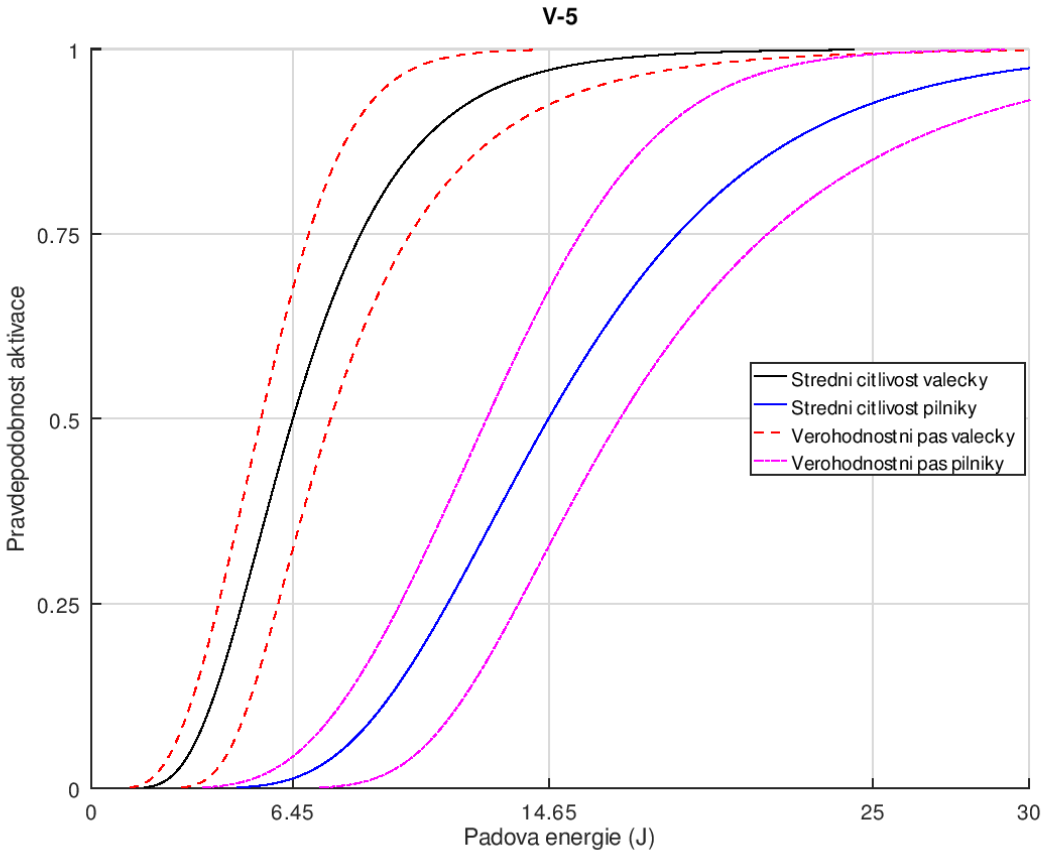
Jak je z Obrázku 12 patrné, při energiích 3.9 J pro pilníkovou soustavu a 5.1 J pro válečkovou soustavu je rozdíl energií E_{50} pro HMX 1 J. V porovnání s ostatními zkoušenými látkami je tento rozdíl nejnižší.

Tabulka 3 – Citlivostní údaje HMX

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	3,57	5,1	7,16	0,2717
Pilníky	2,61	3,9	5,86	0,3159

2.3 V-5

Při měření citlivosti bylo odměřováno přibližně 5 mm^3 vzorku. Bylo použito kladivo o hmotnosti 5 kg.



Obrázek 13 – Citlivostní křivky složе V-5

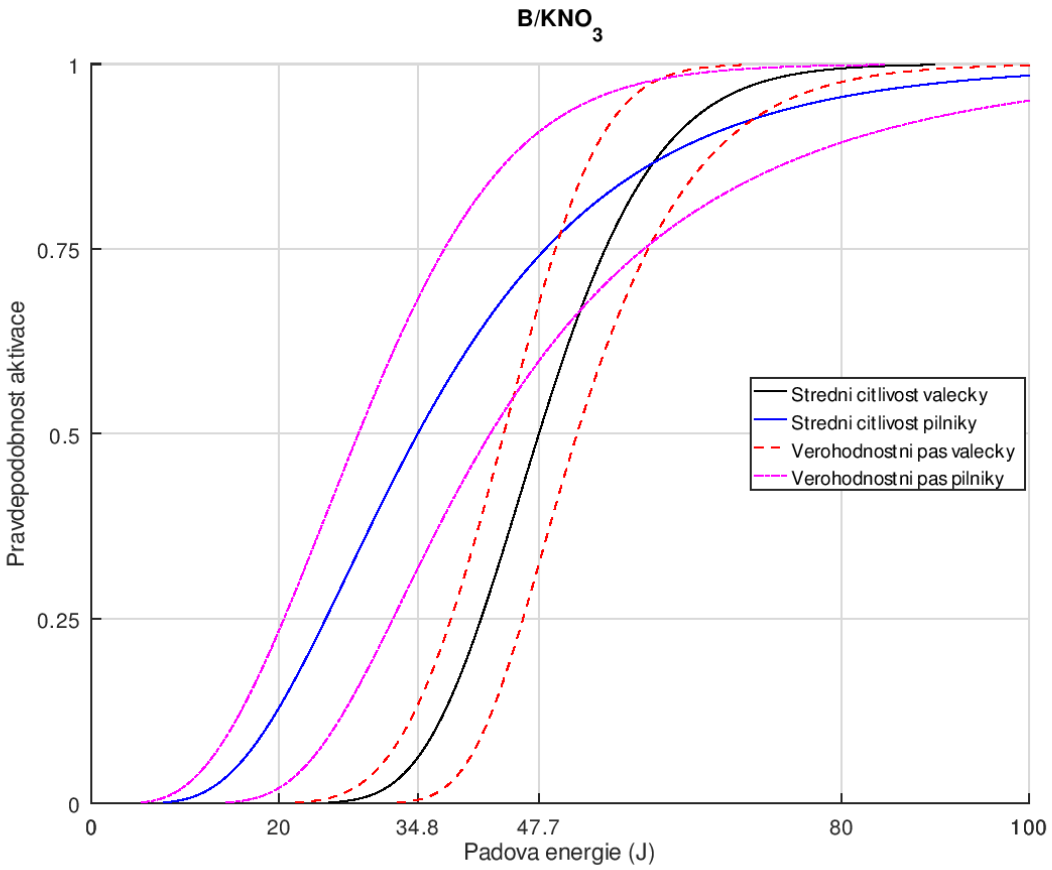
Z Obrázku 13 je energie E_{50} pro válečkovou soustavu – 6.45 J, a pro pilníkovou soustavu – 14.65 J. Rozdíl energií je 8.25 J.

Tabulka 4 – Citlivostní údaje složе V-5

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	3,71	6,45	11,20	0,4307
Pilníky	9,11	14,65	23,47	0,3691

2.4 B/KNO_3

Pro měření bylo použito 10kg kladivo a byl odměřován objem přibližně 5 mm^3 vzorku.



Obrázek 14 – Citlivostní křivky složе ‚BK‘

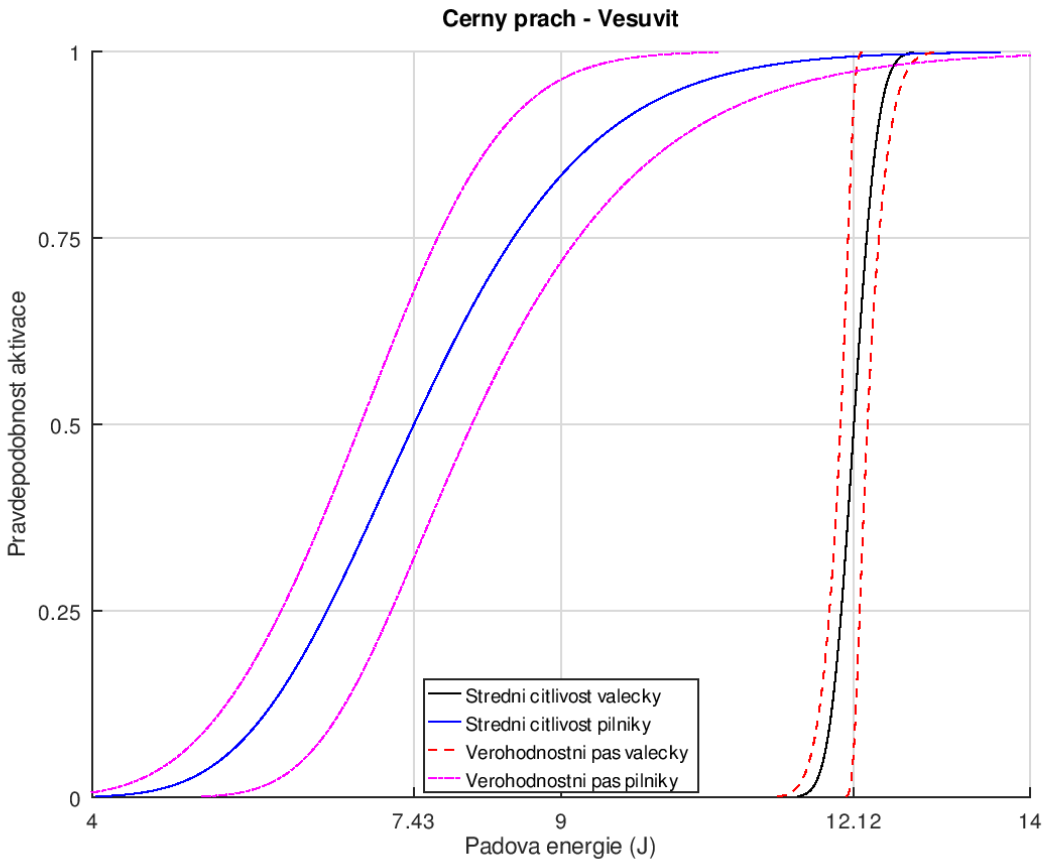
Při měření pomocí válečkových soustav byla naměřena střední dopadová energie E_{50} 47,7 J a při měření pomocí pilníkových soustav bylo dosaženo energie 34,8 J. Aktivace se projevovaly slabším žlutozeleným zábleskem, ale velmi silným třeskem. Rozdíl energií zde činí 12,9 J, což je druhý nejvyšší rozdíl energií.

Tabulka 5 – Citlivostní údaje složе B/KNO_3

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	36,70	47,7	62,09	0,2050
Pilníky	18,59	34,8	65,21	0,4897

2.5 Černý prach

Testování proběhlo pouze na pilníkových destičkách pomocí kladiva o hmotnosti 2 kg a k porovnání byla použita již dříve získaná data měřená na stejném vzorku pomocí válečků.



Obrázek 15 – Citlivostní křivky černého prachu

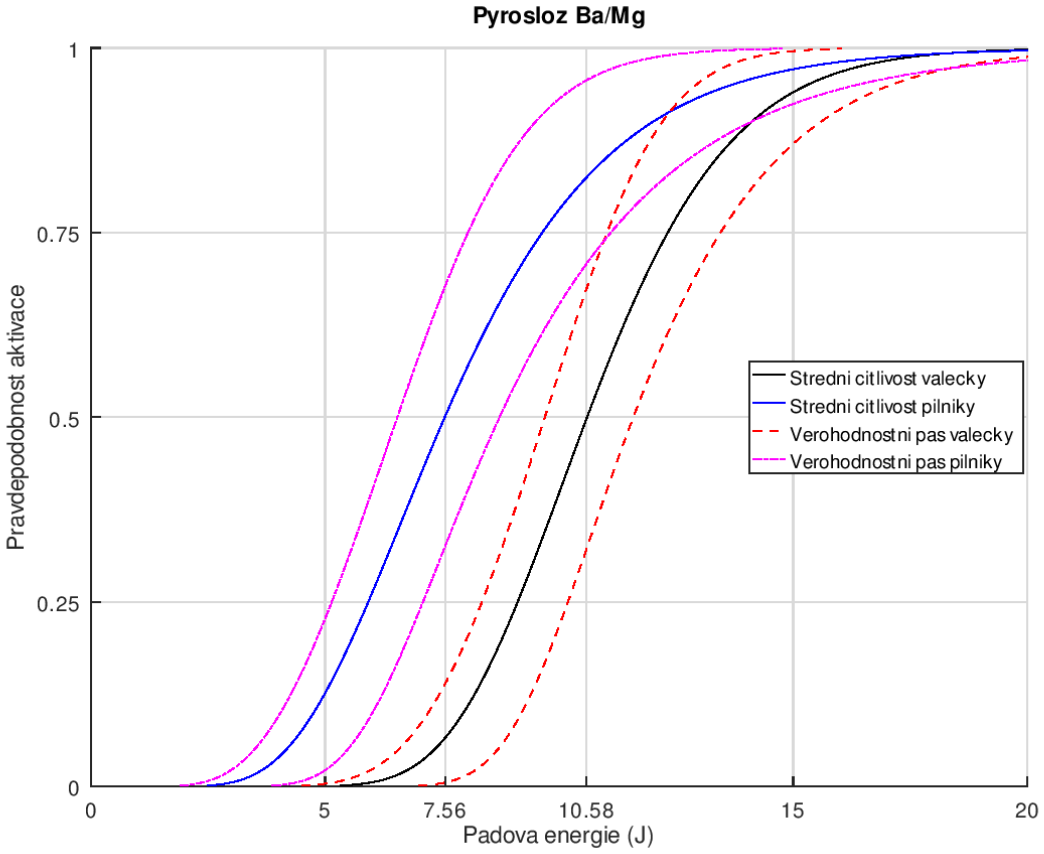
Výsledná střední hodnota energie při použití pilníkových destiček je 7,43 J a při použití válečků 12,12 J. Je nutno zmínit skutečnost, že testování válečků bylo provedeno pomocí nižšího počtu pokusů, nicméně i přes nižší počet pokusů je rozdíl mezi soustavami 4,69 J.

Tabulka 6 – Citlivostní údaje Černého prachu

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	11,87	12,12	12,38	0,0166
Pilníky	5,77	7,43	9,57	0,1976

2.6 Pyrotechnická slož – Signální slož pro zelené světlo

Použito bylo 2kg kladivo a odměřováno bylo 5 mm^3 vzorku.



Obrázek 16 – Citlivostní křivky signální slože pro zelené světlo

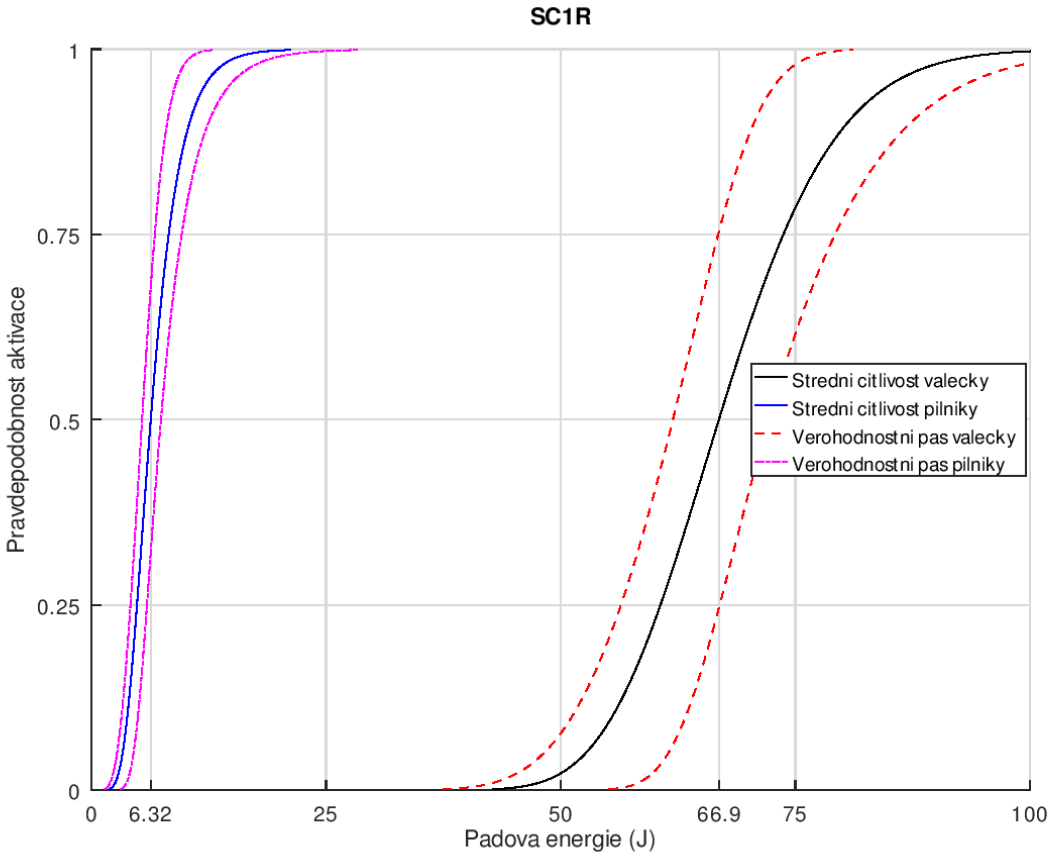
Po vyhodnocení záznamu byla stanovena hodnota E_{50} pro pilníkovou soustavu 7,56 J a pro válečkovou soustavu 10,58 J. Rozdíl 3 J je nejnižší mezi srovnávanými pyrotechnickými složemi.

Tabulka 7 – Citlivostní údaje signální slože pro zelené světlo

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	7,96	10,58	14,11	0,2234
Pilníky	4,76	7,56	12,00	0,3610

2.7 Pyrotechnická slož SC-1R

K testování byla použita kladiva o hmotnostech 1 kg pro pilníky a 10 kg pro válečky. Odměřováno bylo 5 mm^3 vzorku.



Obrázek 17 – Citlivostní křivky pyrosložе SC-1R

U této metody byly naměřeny velmi rozdílné výsledky. Střední energie E_{50} při použití pilníků je zde 6,32 J a při testování pomocí sestavy válečků tato energie dosahuje necelých 67 J, což je rozdíl přibližně 60 J.

Tabulka 8 – Citlivostní údaje složе SC-1R

Soustava	E_{10} (J)	E_{50} (J)	E_{90} (J)	σ
Válečky	55,52	66,9	80,51	0,1449
Pilníky	3,83	6,32	10,44	0,3915

3 DISKUSNÍ ČÁST

Průběh zkoušky PETN na pilníkových soustavách probíhal bez obtíží, aktivace byla jasně zřetelná především akusticky velmi hlasitým výbuchem. Testování na válečkových soustavách bylo obtížnější z toho důvodu, že se vzorek mezi válečky několikrát spíše lisoval, a tak nemusel na 100 % poskytnout vypovídající data o citlivosti dané látky. Aktivace byla stejně zřetelná jako v případě pilníkových soustav a několikrát se stalo, že byla ocelová objímka roztržena.

Při měření HMX se trhavina projevovala na obou sestavách přibližně stejně – hlasitým výbuchem a zřetelným zábleskem, tudíž nebylo sporné rozhodování o aktivaci nebo neaktivaci. Zároveň se HMX neprojevovalo nechtěnými vlastnostmi jako například: lisování uvnitř válečkových soustav, nehomogenní granulace nebo jinými vlastnostmi, které by mohly mít zkreslující dopad na vyhodnocení výsledků.

Aktivace slože V-5 v objímkách byly zvukově relativně nevýrazné a opticky viditelné za vzniku odlétajících ‚jisker'. Při měření na pilníkové soustavě docházelo při aktivaci k velmi výrazným projevům – silnému záblesku a velmi hlasitému zvukovému doprovodu. Zde nastala situace, kdy je daná látka citlivější při použití válečkové metody. Rozdíl energií zde činí 8,18 J. Jedním faktorem může být lisování vzorku na destičce, druhým nehomogenita látky. Vzhledem k tomu že se jedná o pyrotechnickou složku, není možné na pilníkové destičce zajistit se 100% pravděpodobností současnou přítomnost paliva a oxidovadla na styku hrotu pilníku a ocelového válečku a složka se pak může jevit jako méně citlivá při použití pilníkové sestavy.

Aktivace černého prachu byly nepatrné jak vizuálně, kdy byl zášleh jen slabě znatelný, tak akusticky, kdy mnohdy nebyla aktivace dostatečně hlasitá a často docházelo jen k částečnému vyhoření vzorku, zejména při nižších aktivačních energiích. Aktivace na vyšších hladinách na druhou stranu probíhaly úplně a s jasným akusticko-vizuálním efektem.

Signální složka pro zelené světlo obsahovala poměrně velké množství větších aglomerátů, nicméně i přes tento fakt její testování probíhalo snadněji, než u jiných složí. V případě testování na pilníkových soustavách byly aktivace vzorku jasně detekovatelné zahořením. V případě válečkových soustav byla aktivace buď pozorovatelná v podobě zeleného záblesku

nebo vzorek pouze doutnal, lze tedy uvažovat, jestli v meziprostoru válečků nedocházelo spíše k lisování vzorku než k předání energie k jeho aktivaci.

Při testování složе SC-1R na pilníkových sestavách docházelo k velmi výrazným zášlehům vzorku, pouze při několika aktivacích došlo jen k nepatrnému vzniku jiskry. V případě válečkových soustav docházelo s největší pravděpodobností k lisování vzorků, což je pravděpodobně důvod velmi znatelného posunu od pilníkových soustav. Další možností je absence kapalné fáze, ve které by mohla probíhat iniciace podle teorie horkých jader, a vzorek se aktivuje až při absorpci velmi vysokých energií.

V následující tabulce jsou shrnuty výsledky testování citlivosti k nárazu:

Tabulka 9 – Souhrn výsledků testování citlivosti energetických materiálů k nárazu

Název materiálu	Válečky		Pilníky		
	E_{50} (J)	σ	E_{50} (J)	σ	Rozdíl (J)
PETN	6.02	0.1429	2.62	0.2229	-3.4
HMX	5.1	0.2717	3.9	0.3159	-1.2
V-5	6.45	0.4307	14.65	0.3691	8.2
B/KNO3	47.7	0.205	34.8	0.4897	-12.9
Černý prach	12.12	0.0166	7.43	0.1976	-4.69
Ba/Sr	10.58	0.2234	7.56	0.361	-3.02
SC-1R	66.9	0.1449	6.32	0.3915	-60.58

Při testování trhavin (PETN, HMX) je možno tvrdit, že metoda pilníkových soustav poskytuje přibližně shodné výsledky jako metoda válečkových soustav. Rozdíly 1 a 3,5 J jsou nižší, než rozdíly většiny složí. Rovněž průběhy křivek jsou si velmi podobné a průběh aktivace (hot spots) bude pravděpodobně stejný. U většiny křivek je možné sledovat rozdíl v šířce pravděpodobnostních pásů – u pilníkových soustav jsou tyto pásy širší než u soustav válečkových. To by bylo možné ověřit větším počtem pokusů nebo opakovaným testováním. Při testování složí je definovaní přesného trendu zatíženo jednak výsledkem složе V-5, kdy pilníková metoda poskytla vyšší střední energii než metoda s válečky, a jednak v případě složе SC-1, kde došlo k významnému posunu energií při použití válečkových soustav. Případ složе SC-1 se však od ostatních složí liší, protože zde pracujeme se směsí látek, z nichž má jedna teplotu tání necelých 1 900 °C a druhá se rozkládá při teplotě nad 500°C. Bylo by tedy vhodné provést testování dalších vícesložkových složí a vyhodnotit, jestli a jakým způsobem

závisí aktivační energie na teplotě tání jednotlivých složek, popřípadě na jejich procentuálním zastoupení ve směsi.

Na tomto místě je nutno podotknout, že se jedná o pravděpodobnostní testy a je zcela nemožné dostat shodné výsledky obou metod, nicméně dosažené výsledky mohou potvrdit, že v obou případech dochází s velkou pravděpodobností k aktivaci právě dopadovou energií a nikoli druhotnými aktivacemi jako například třením, byť jsou pilníkové sestavy koncipovány tak, že z malé části kombinují citlivost k nárazu a ke tření. Otázkou rovněž zůstává, do jaké míry jsou válečkové sestavy napodobením skutečných pracovních podmínek, neboť je spíše pravděpodobnější, že při pádech materiálů dochází právě ke kombinaci dopadu a tření, k přesýpání materiálu na drsné povrchu nebo k pádu cizího tělesa na výbušný materiál, než ke nárazu dvou rovinných ploch s velmi nízkou drsností. V 6 ze 7 zkoušek se jeví zkoušené látky jako citlivější v srovnání s výsledky získanými na válečkové sestavě. Z praktického hlediska jde o konzervativní přístup k hodnocení manipulační bezpečnosti.

Nevýhodou pilníkových soustav je nemožnost přibližně stejné distribuce materiálu v rámci jednoho kvadrantu, což může nepříznivě ovlivnit daný experiment. Dále může být problém v měření citlivostí vícesložkových složí, kdy má každá složka jiný bod tání a nedochází k aktivaci podle teorie ‚Hot spots'. Z provedených experimentů vyplývá relativně malý rozdíl mezi citlivostí získanou oběma metodami, vyjma slože SC-1. Jednou ze skutečností, v níž je válečková soustava nepatrně výhodnější, je možnost recyklace soustav. Při recyklaci válečkových soustav je tato recyklace ovlivněna pouze rozměry válečků, které se pod tíhou kladiva mohou deformovat, a případnými defekty, které by mohly způsobit nevěrohodnost samotného pokusu. Při případné recyklaci pilníků je tento proces velmi závislý na hmotnosti použitého kladiva, protože při dopadu dochází na jedné straně ke snižování účinné plochy válečku vlivem obtisknutí hrotů pilníku do plochy válečku a na straně druhé dochází ke zplošťování hrotů destičky, čímž se narušují místa, na kterých má primárně docházet k aktivaci vzorku. Na druhou stranu je nutné dodat, že recyklace válečkových soustav se provádí za účelem snížení nákladů na spotřební materiál a při použití pilníkových soustav význam recyklace ustupuje do pozadí. Naopak jednou z nesporných výhod pilníkových soustav je jednoduchá manipulace se soustavou a výrazně snazší manipulace se vzorkem. Časová náročnost přípravy je další z výhod oproti válečkovým soustavám, neboť se může pracovat přímo na soustavě a za stejný časový interval je potom možno otestovat větší množství vzorků. Při testování na pilnících je velmi dobře zřetelná aktivace nebo neaktivace vzorku a v případě rozkladu nebo částečné aktivace se dá jednoduše posoudit rozsah aktivace.

V neposlední řadě je jedním z důležitých faktorů použití této metody finanční náročnost. V případě válečkových soustav je dle normy jedna objímka se dvěma válečky po provedeném pokusu dále nepoužitelná. Při použití pilníkových destiček je však spotřeba nižší, a to proto, že na jedné destičce je možno provést až 4 zkoušky a vzhledem k absenci objímek je možno použít jeden váleček na dva pokusy. Nutno dodat, že je třeba pro druhý pokus použít druhou plochu válečku, protože při dopadu kladiva na soustavu destičky s válečkem poté tento váleček ztrácí svou účinnou plochu vlivem deformace o hroty destičky. Při konečném porovnání připadá u válečkových soustav na dva válečky jeden pokus, kdežto u pilníkových soustav na dva válečky připadají pokusy 4. To poté může udělat významnou změnu v nákladech na spotřební materiál. Metoda je rovněž vhodná pro testování citlivosti materiálů, k nimž nejsou žádné citlivostní údaje jednak kvůli finanční nenáročnosti a jednak kvůli prvotním výsledkům citlivosti poskytujícím dostatečně přesné výsledky, které se případně dají zpřesnit metodou válečkovou.

4 ZÁVĚR

Cílem práce bylo otestovat vybrané energetické materiály na citlivost k nárazu dvěma metodami – standardně používanou metodou dvou válečků a netradiční metodou pilníkových destiček. Výsledky získané měřením jsou shrnuty v Tabulce 9. Obecně lze tvrdit, že výsledky získané na obou zkušebních přípravcích jsou srovnatelné. Při posouzení časové náročnosti je možno říci, že metoda pilníkových soustav je rychlejší, obzvláště poté příprava samotného pokusu není tak lehce zatížitelná chybou, protože lze distribuci materiálu na destičce do jisté míry řídit a nemůže tak dojít k lokálnímu nahromadění materiálu. Samotná likvidace soustav je rovněž rychlejší a bezpečnější, neboť vzorek nikdy nezůstane uvnitř zaklíněné soustavy. Celkově působí pilníkové soustavy jako uživatelsky příznivější metoda testování citlivosti k nárazu a práce s nimi je v porovnání s objímkami znatelně jednodušší.

Je možné konstatovat, že metoda pilníkových soustav je vhodnou alternativou k soustavám válečkovým, především při testování trhavin. Pro vícesložkové složе je tato metoda také vhodná, nicméně by bylo vhodné otestovat více typů pyrotechnických složí, aby bylo s jistotou možno říci, jestli je metoda i pro pyrotechnické složе plnohodnotnou alternativou. Důležitými otázkami, které z práce vyvstávají, jsou negativní faktory působící jak na pilníkové soustavy, tak na válečkové soustavy. Pravděpodobně se ukazuje, že výsledek zkoušky je závislý na bodu tání jednotlivých složek. Jedním z dalších možných faktorů, které mohou působit na vzorek, je dopadová rychlost, která při konstantní energii může být za použití různě těžkých závaží rozdílná a po dopadu tak dojde k jiné změně hybnosti.

Závěrem je možné konstatovat, že cíle práce se podařilo splnit. Pro plnohodnotné použití této zkušební metody je nutné provést další testy s více druhy pyrotechnických složí a porozumět mechanismům a faktorům ovlivňujícím iniciaci zkoušených látek.

5 CITOVANÁ LITERATURA

[1] KRUPKA, Miloslav. *Testing of Energetic Materials*. Pardubice: University of Pardubice, 2006, s. 7-12. ISBN 80-7194-755-5.

[2] ŠELEŠOVSKÝ, Jakub. *Nepublikovaný report KTTV UPa*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018.

[3] VÁVRA, Pavel. *Teorie výbušin*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002, ISBN 80-7194-444-0.

[4] ČESKO. Vyhláška č. 246/1996 Sb. ze dne 20.9.1996. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 1996. Dostupný také z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1996-246.

[5] ČOS 137601. *Ministerstvo obrany ČR*. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti, 2010. s. 78-84.

[6] UNITED NATIONS PUBLICATION. *Recommendations on the transport of dangerous goods: Manual of Tests and Criteria*. Vyd. 6. New York and Geneva: United Nations, 2015, ISBN 978-92-1-139155-8.

[7] LEE, P. R. Hazard Assessment of Explosives and Propellants. In*: ZUKAS, J.A., WALTERS, W.P. Explosive Effects and Applications.* New York*:* Springer*, 1998, 302 s.* ISBN 978-0-387-95558-2.

[8] BROBECK, W.M. et al. *Data Analysis of the Reaction Behavior of Explosive Materials Subjected to Susan Test Impacts*. Livermore: University of California, 1970, 13 s. Report Number 4500-95-11-R1.

[9] ŠELEŠOVSKÝ, Jakub a PACHMAN, Jiří. Probit Analysis – a Promissing Tool for Evaluation of Explosive's Sensitivity. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2010, s. 269-278.

[10] KOENEN, H., IDE, K., HAUPT, W. Über die Prüfung explosiver Stoffe. *Explosivstoffe*. 1958, sv. 10, s. 223-235.

[11] ŠELEŠOVSKÝ, Jakub, PELIKÁN, Vojtěch a SCHUSTER, Jaroslav. The new promising test procedure suitable for the energetic materials sensitivity testing. *Proceedings of the 22nd Seminar on New Trend in Research of Energetic Materials part II*. 2019, s. 636-642.

[12] NATIONAL INSTITUTES OF HELATH. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Database* [online]. [cit. 2019-03-03]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6518.

[13] EURONECO. *http://www.eurenco.com/* [online]. [cit. 2019-03-03]. Dostupné z: http://www.eurenco.com/wp-content/uploads/2013/07/PETN.pdf.

[14] NATIONAL INSTITUTES OF HELATH. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Database* [online]. [cit. 2019-03-03]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/17596.

[15] EURONECO. *http://www.eurenco.com/* [online]. [cit. 2019-03-12]. Dostupné z: http://www.eurenco.com/wp-content/uploads/2013/07/HMX.pdf.

[16] ŠIDLOVSKIJ, A.A. *Základy pyrotechniky*. Praha: Naše Vojsko, 1957, 102 s.

[17] ORICA. Orica Mining Services. *www.oricaminingservices.com/* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: http://www.oricaminingservices.com/download.ashx?file=/1/td+black+powder-en+june+2007__2.pdf.

[18] ROBBINS, H a MONRO, S. A Stochastic Approximation Method. *The Annals of Mathematical Statistics*. 1951, 400 s.

[19] DIXON, W. J. a MOOD, A. M. A Method for Obtaining and Analzying Sensitivity Data. *Journal of the American Statistical Association*. 1948, 109 s.

[20] NEYER, B. T. A D-Optimality-Based Sensitivity Test. *Technometrics*. 1994, 61 s.

[21] HORKEL, J., VEJS, L. a CHLAN, P. *File plates: Perspective Consumables for BAM Impact Testers*. [plakát]: IPOEX2014, 2-4 červen 2014, Ustroń, Polsko.

[22] *PubChem* [online]. [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/.

[23] Oxid olovnato-olovičitý. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, last modified on 28. 5. 2018 [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_olovnato-olovičitý

6 Přílohy

Analysis

Malvern Instruments

Malvern

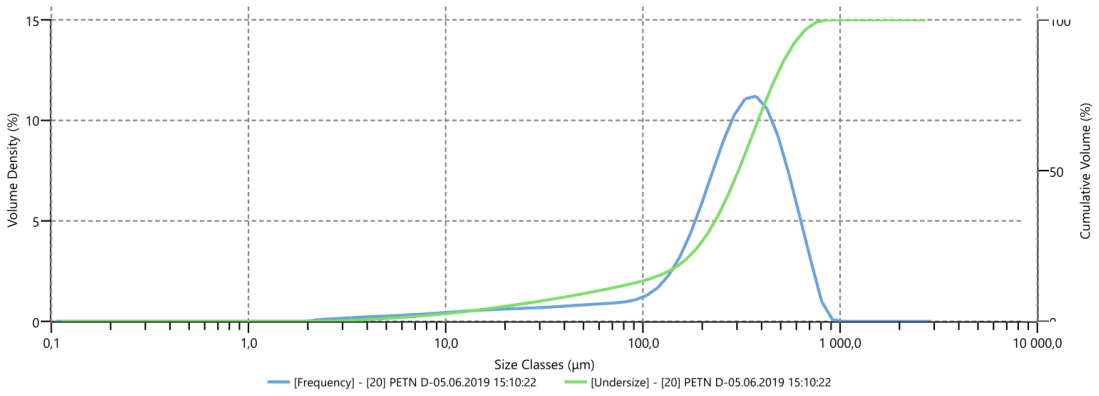
Measurement Details	
Operator Name	Malvern MS-3000
Sample Name	PETN D
SOP File Name	HydroEV.cfg

Measurement Details	
Analysis Date Time	05.06.2019 15:10:22
Measurement Date Time	05.06.2019 15:10:22
Result Source	Measurement

Analysis	
Particle Name	Sodium Chloride NaCl
Particle Refractive Index	1,544
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	water
Dispersant Refractive Index	1,390
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,45 %
Laser Obscuration	21,86 %

Result	
Concentration	0,2486 %
Span	1,639
Uniformity	0,471
Specific Surface Area	70,12 m²/kg
D [3;2]	85,6 µm
D [4;3]	314 µm
Dv (10)	57,8 µm
Dv (50)	305 µm
Dv (90)	558 µm

Frequency (compatible) and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0,0100	0,00	0,0597	0,00	0,357	0,00	2,13	0,08	12,7	0,44	76,0	0,80	454	7,73	2710	0,00
0,0114	0,00	0,0679	0,00	0,405	0,00	2,42	0,10	14,5	0,47	86,4	0,89	516	6,14	3080	0,00
0,0129	0,00	0,0771	0,00	0,460	0,00	2,75	0,13	16,4	0,49	98,1	1,06	586	4,34	3500	
0,0147	0,00	0,0876	0,00	0,523	0,00	3,12	0,15	18,7	0,51	111	1,38	666	2,53		
0,0167	0,00	0,0995	0,00	0,594	0,00	3,55	0,18	21,2	0,53	127	1,89	756	0,74		
0,0189	0,00	0,113	0,00	0,675	0,00	4,03	0,20	24,1	0,55	144	2,63	859	0,00		
0,0215	0,00	0,128	0,00	0,767	0,00	4,58	0,22	27,4	0,57	163	3,63	976	0,00		
0,0244	0,00	0,146	0,00	0,872	0,00	5,21	0,24	31,1	0,59	186	4,84	1110	0,00		
0,0278	0,00	0,166	0,00	0,991	0,00	5,92	0,26	35,3	0,62	211	6,18	1260	0,00		
0,0315	0,00	0,188	0,00	1,13	0,00	6,72	0,29	40,1	0,65	240	7,50	1430	0,00		
0,0358	0,00	0,214	0,00	1,28	0,00	7,64	0,32	45,6	0,68	272	8,59	1630	0,00		
0,0407	0,00	0,243	0,00	1,45	0,00	8,68	0,35	51,8	0,71	310	9,28	1850	0,00		
0,0463	0,00	0,276	0,00	1,65	0,00	9,86	0,38	58,9	0,73	352	9,39	2100	0,00		
0,0526	0,00	0,314	0,00	1,88	0,00	11,2	0,41	66,9	0,76	400	8,86	2390	0,00		

Příloha 1 – Částicová analýza PETN

Analysis

Malvern Instruments

Malvern

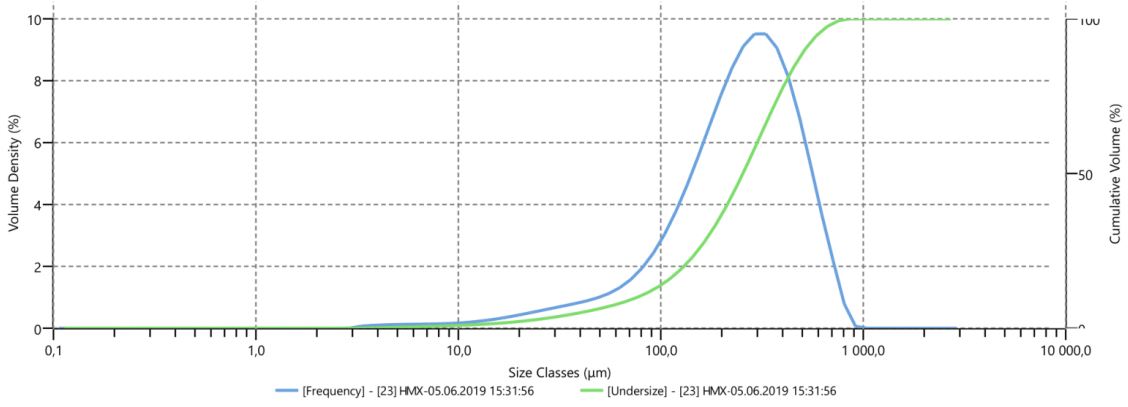
Measurement Details	
Operator Name	Malvern MS-3000
Sample Name	HMX
SOP File Name	HydroEV.cfg

Measurement Details	
Analysis Date Time	05.06.2019 15:31:56
Measurement Date Time	05.06.2019 15:31:56
Result Source	Measurement

Analysis	
Particle Name	Sodium Chloride NaCl
Particle Refractive Index	1,544
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	water
Dispersant Refractive Index	1,390
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,33 %
Laser Obscuration	10,69 %

Result	
Concentration	0,1721 %
Span	1,721
Uniformity	0,525
Specific Surface Area	49,48 m^2/kg
D [3;2]	121 µm
D [4;3]	278 µm
Dv (10)	76,6 µm
Dv (50)	254 µm
Dv (90)	514 µm

Frequency (compatible) and Undersize



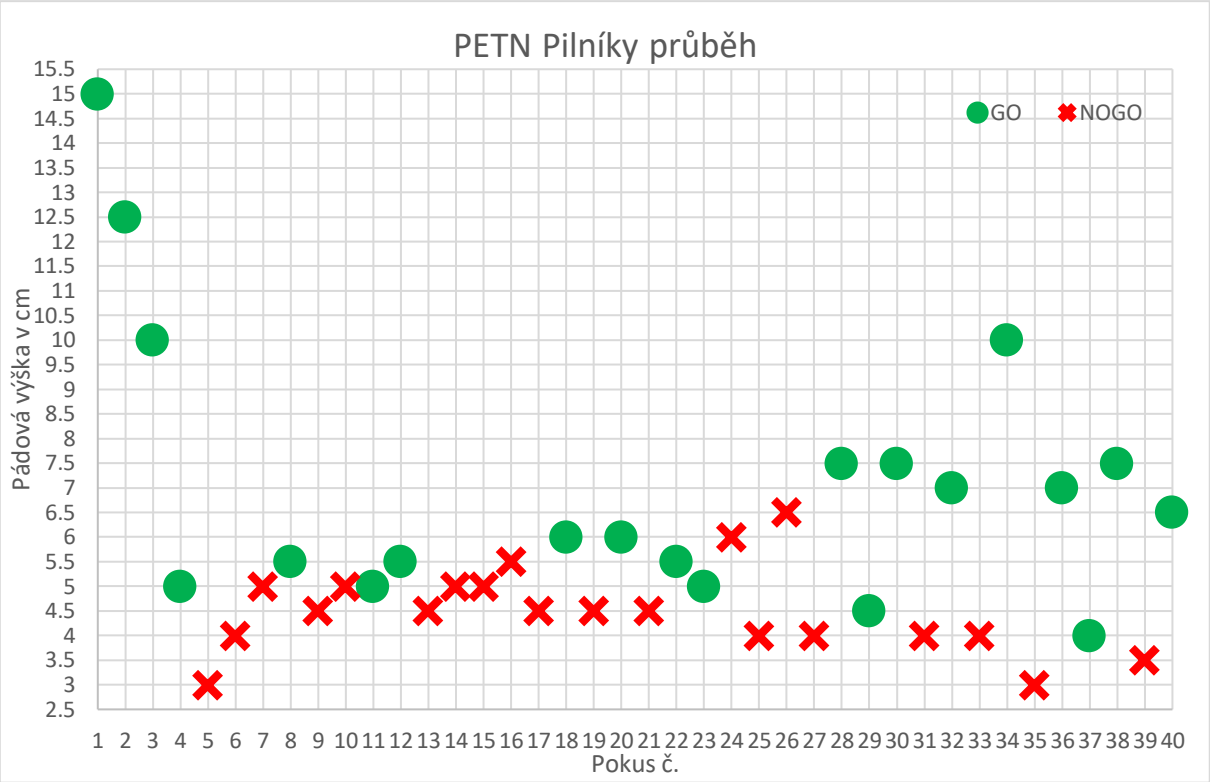
Result

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0,0100	0,00	0,0597	0,00	0,357	0,00	2,13	0,00	12,7	0,21	76,0	1,62	454	5,71	2710	0,00
0,0114	0,00	0,0679	0,00	0,405	0,00	2,42	0,00	14,5	0,25	86,4	2,02	516	4,40	3080	0,00
0,0129	0,00	0,0771	0,00	0,460	0,00	2,75	0,00	16,4	0,30	98,1	2,53	586	3,05	3500	
0,0147	0,00	0,0876	0,00	0,523	0,00	3,12	0,06	18,7	0,36	111	3,14	666	1,82		
0,0167	0,00	0,0995	0,00	0,594	0,00	3,55	0,08	21,2	0,42	127	3,85	756	0,60		
0,0189	0,00	0,113	0,00	0,675	0,00	4,03	0,09	24,1	0,48	144	4,64	859	0,00		
0,0215	0,00	0,128	0,00	0,767	0,00	4,58	0,10	27,4	0,54	163	5,46	976	0,00		
0,0244	0,00	0,146	0,00	0,872	0,00	5,21	0,10	31,1	0,60	186	6,28	1110	0,00		
0,0278	0,00	0,166	0,00	0,991	0,00	5,92	0,11	35,3	0,66	211	7,03	1260	0,00		
0,0315	0,00	0,188	0,00	1,13	0,00	6,72	0,11	40,1	0,73	240	7,62	1430	0,00		
0,0358	0,00	0,214	0,00	1,28	0,00	7,64	0,12	45,6	0,82	272	7,96	1630	0,00		
0,0407	0,00	0,243	0,00	1,45	0,00	8,68	0,13	51,8	0,93	310	7,96	1850	0,00		
0,0463	0,00	0,276	0,00	1,65	0,00	9,86	0,15	58,9	1,09	352	7,58	2100	0,00		
0,0526	0,00	0,314	0,00	1,88	0,00	11,2	0,17	66,9	1,31	400	6,81	2390	0,00		

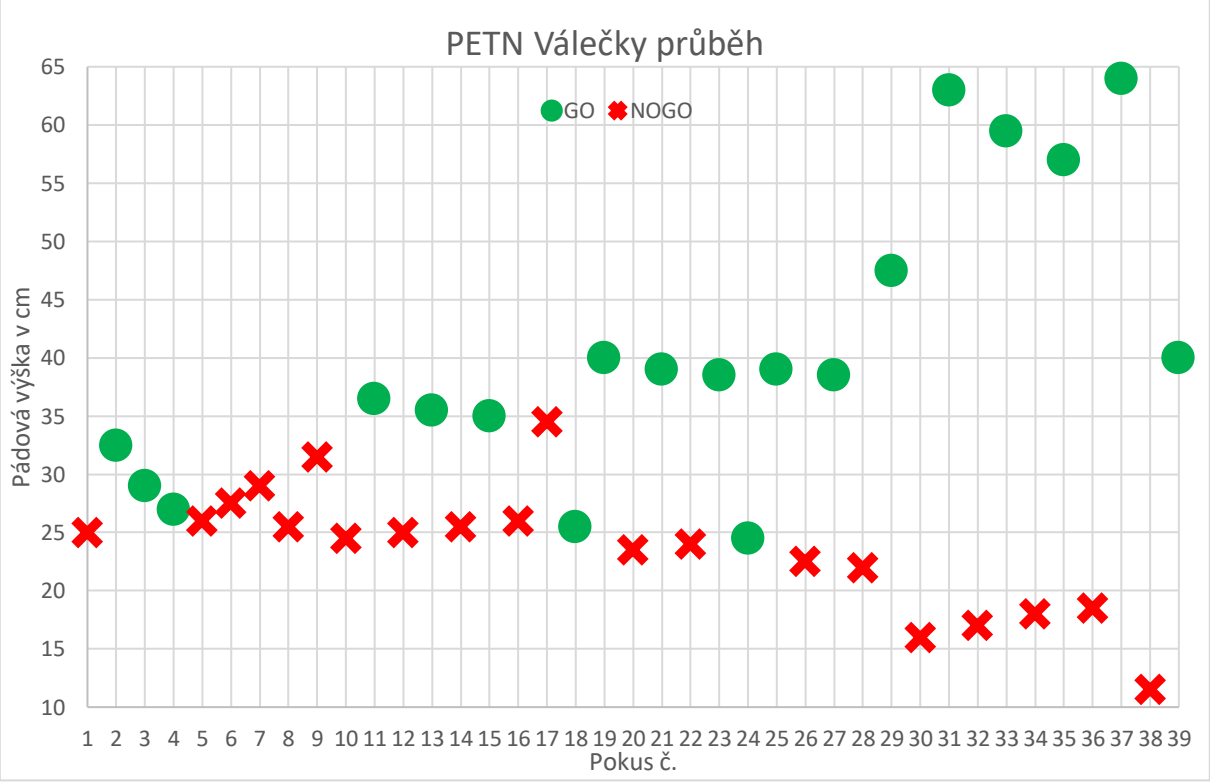
Příloha 2 – Částicová analýza HMX

Nejnižší dopadová energie v **J**, při které došlo v 6 pokusech k větším výbuchům. Měřeno na pilníkových destičkách 20x20x5 mm (metodika 1 z 6)

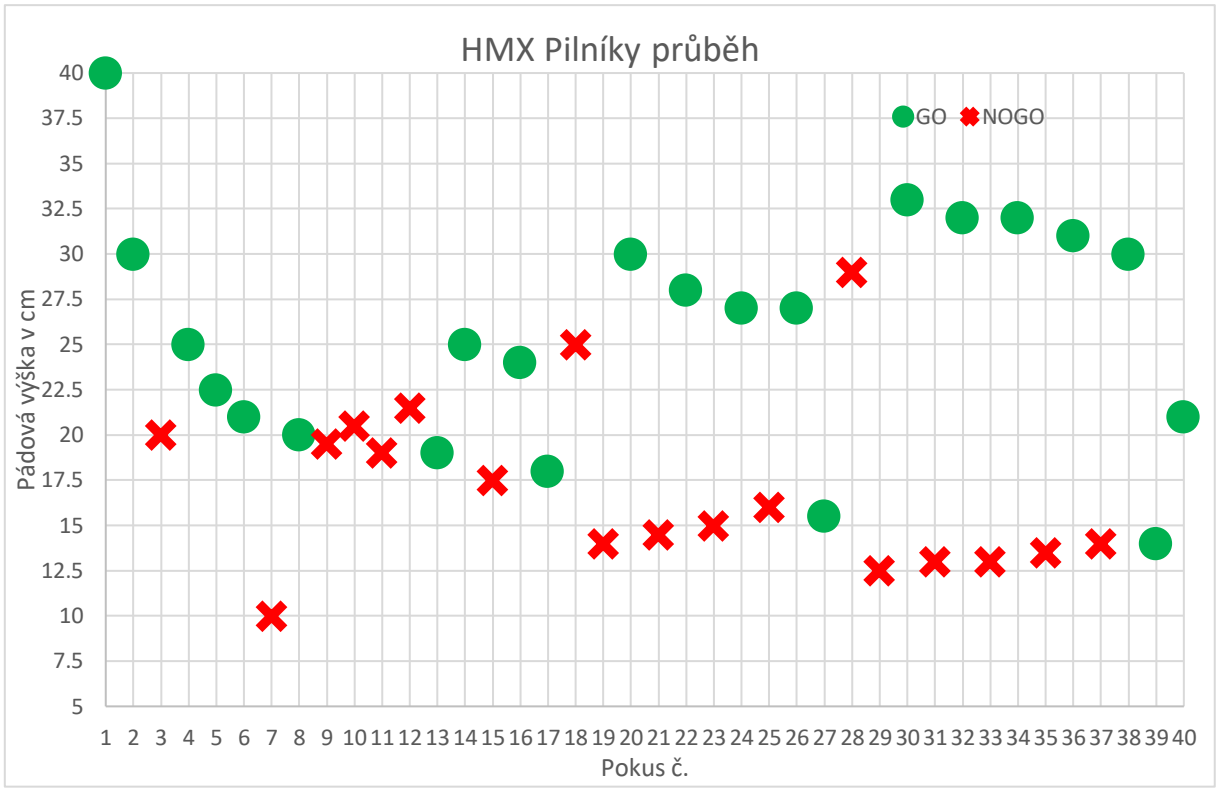
Název energetického materiálu	5 kg	1 kg	0.1 kg	0.025 kg	Název energetického materiálu	5 kg	1 kg	0.1 kg	0.025 kg
	Dopadová energie (J)					Dopadová energie (J)			
$KClO_3$/P (75/25)	0	0	0	0.03	RDX	0	4	1	0
$Ag_2C_2/AgNO_3$ (v kyselém prostř.)	0	0	0	0.03	Trinitrobenzoová kyselina	10	4	0	0
HgC2	0	0	0	0.03	Donarit 1	15	4	0	0
Triazidotriazin	0	0	0	0.03	Dinitro-o-kresolát sodný	5	4	0	0
Ag_2C_2 (v neutrálním prostř.)	0	0	0	0.03	Nitroglycerin	5	5	0	0
Ag_2C_2 (v zásaditém prostř.)	0	0	0	0.03	Trinitroresorcinol	5	5	0	0
$Pb(N_3)_2$	0	0	0	0.03	Hexanitrodifenylamin	5	5	0	0
CuC2	0	0	0	0.03	Nitroglykol	10	5	0	0
TCAP	0	0	0	0.03	Kyselina pikrová	10	5	0	0
HgN_3	0	0	0	0.03	$Ca(N_3)_2$	20	6	0	0
HMTD	0	0	0	0.03	$Sr(N_3)_2$	20	6	0	0
Trinitroresorcinát olovnatý	0	0	0	0.05	$Ba(N_3)_2$	15	8	0	0
Bílý fulminát rtuťnatý	0	0	0	0.05	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	10	8	0	0
Tetrazen	0	0	0	0.05	**Černý prach (75 % KNO_3)**	**10**	**10**	**0**	**0**
Šedý fulminát rtuťnatý	0	0	0	0.05	Dinitrosopentamethylentetramin	10	0	0	0
Oxalát rtuti	0	0	0.2	0.008	NH_4ClO_4	10	0	0	0
PETN	**0**	**0**	**0.3**	**0.2**	Tetranitrokarbazol	10	0	0	0
Nitropentan	0	0	0.5	0.2	Ethylendiamindinitrát	10	0	0	0
Azoizobutyrylnitril	5	2	0	0	Trinitronaftalen	15	0	0	0
Chloratit 1	5	2	0	0	Dinitro-o-kresolát amonný	15	0	0	0
Tetryl	5	2	0	0	Prskavková slož	15	0	0	0
Nitrocelulóza 13,4 % N	0	2	0	0	Oxykyanid rtuťnatý	15	0	0	0
Kolodium	10	2	0	0	p-nitrofenolát sodný	20	0	0	0
Hexanitrodifenylamin-Draselný	5	3	0	0	Trinitroanilín	25	0	0	0
Amongelit 1	5	4	0	0	Oxalát stříbrný	40	0	0	0



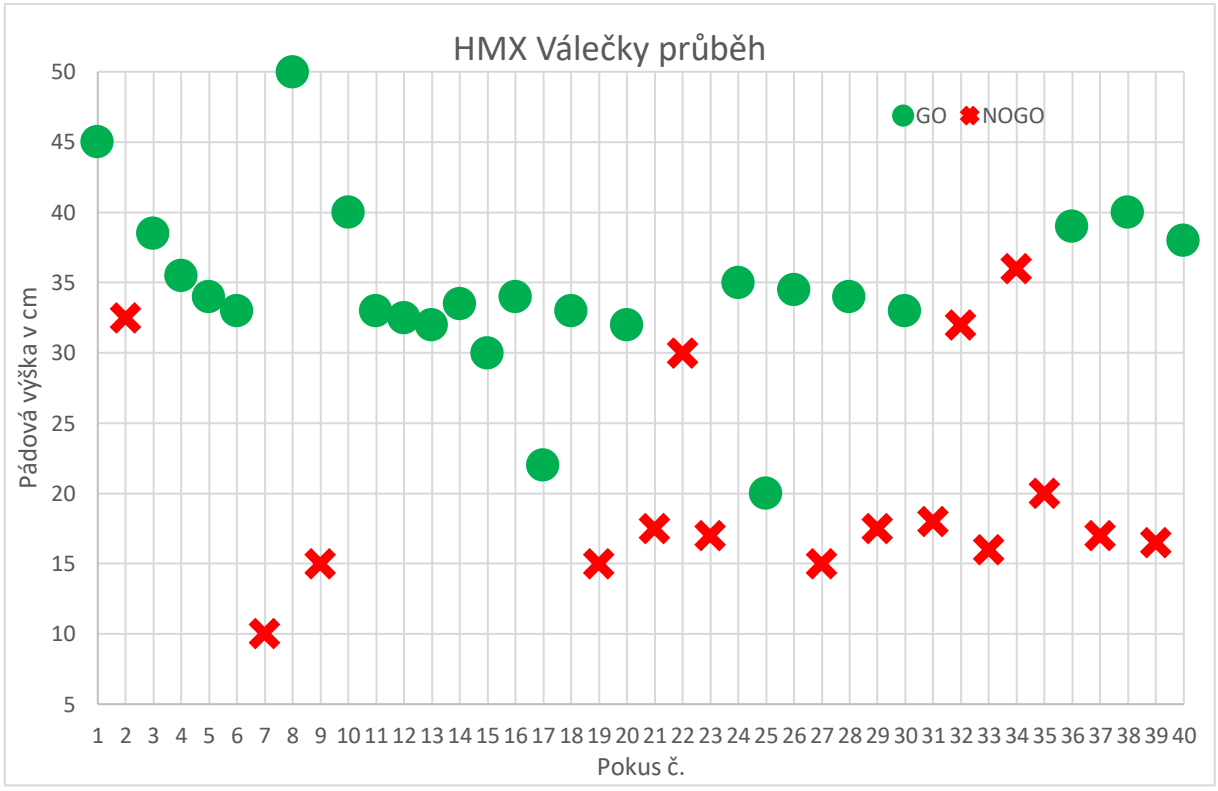
Příloha 4 – Průběh zkoušky PETN na pilníkové soustavě



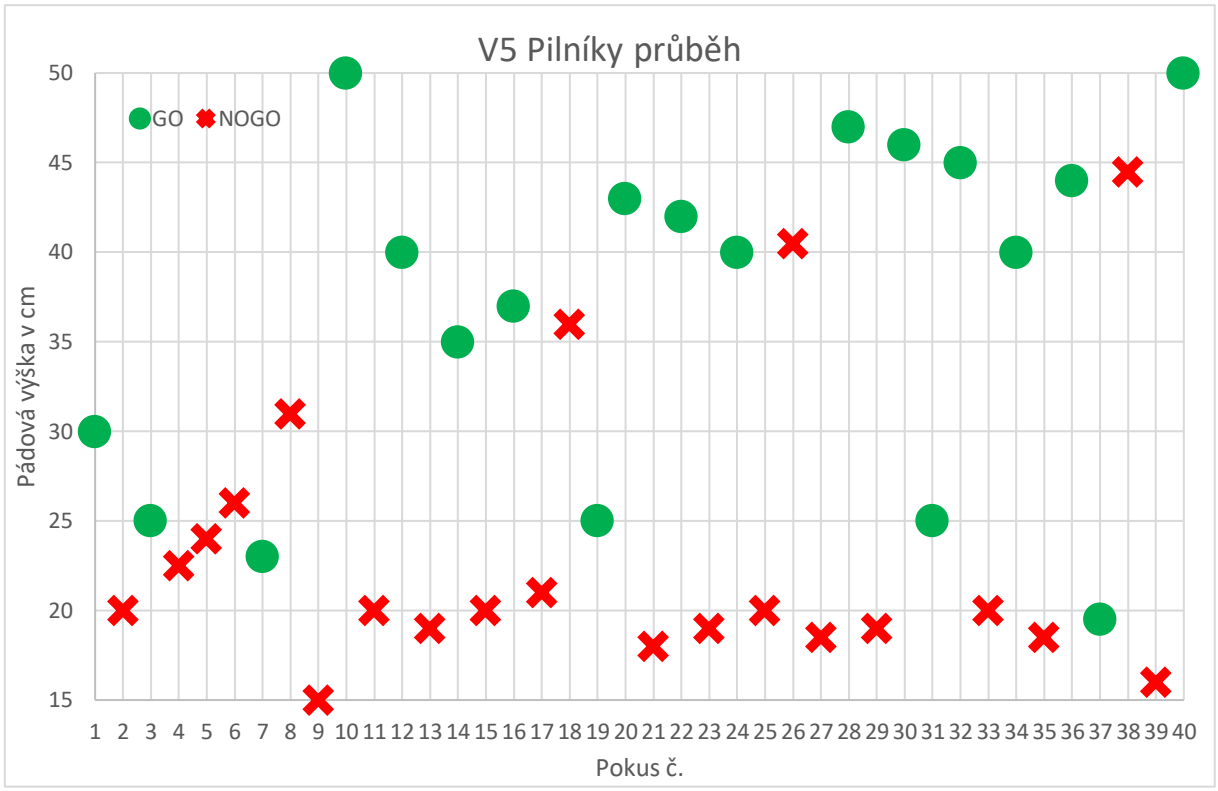
Příloha 5 – Průběh zkoušky PETN na válečkové soustavě



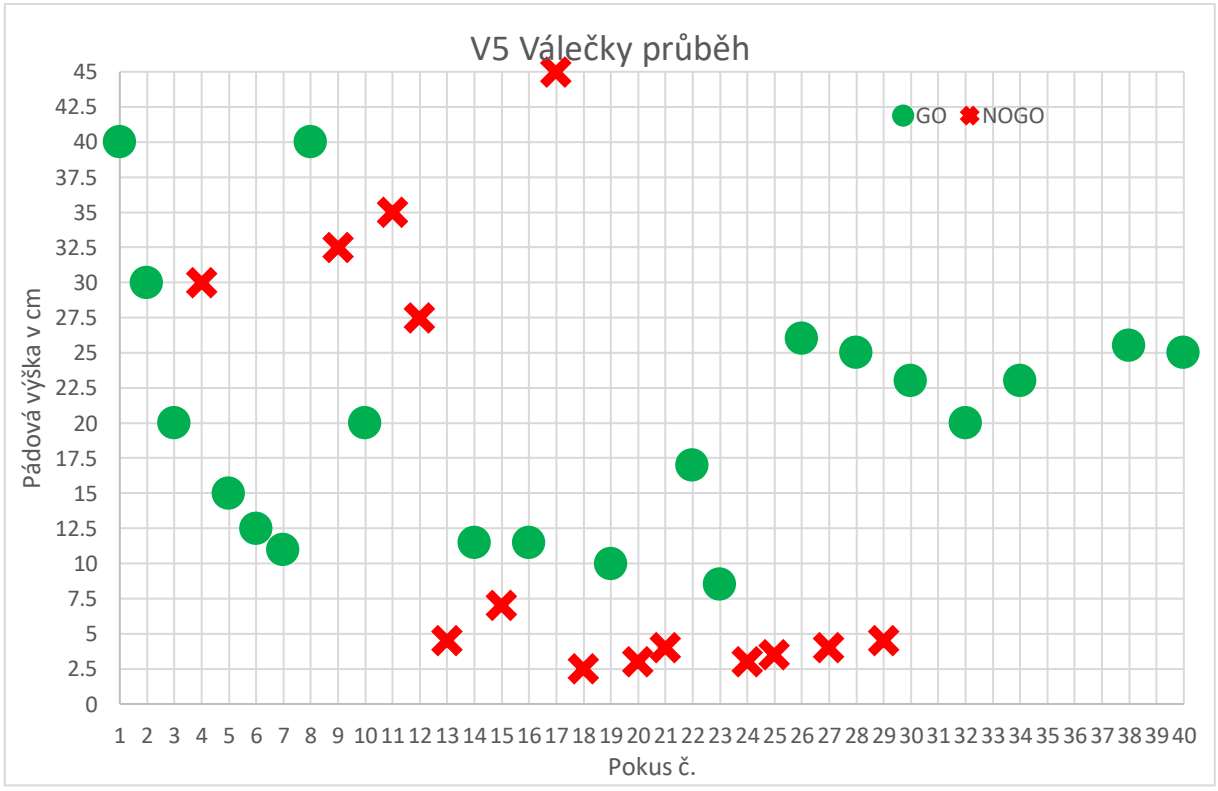
Příloha 6 – Průběh zkoušky HMX na pilníkové soustavě



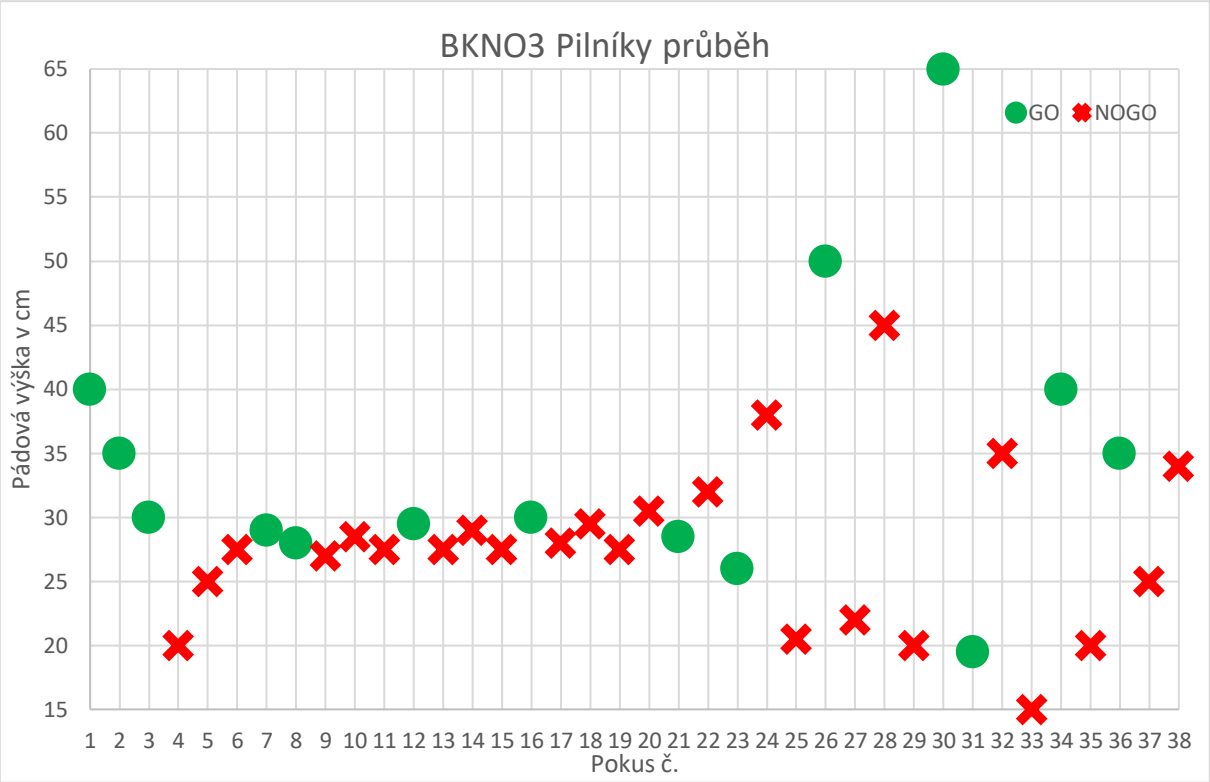
Příloha 7 – Průběh zkoušky HMX na válečkové soustavě



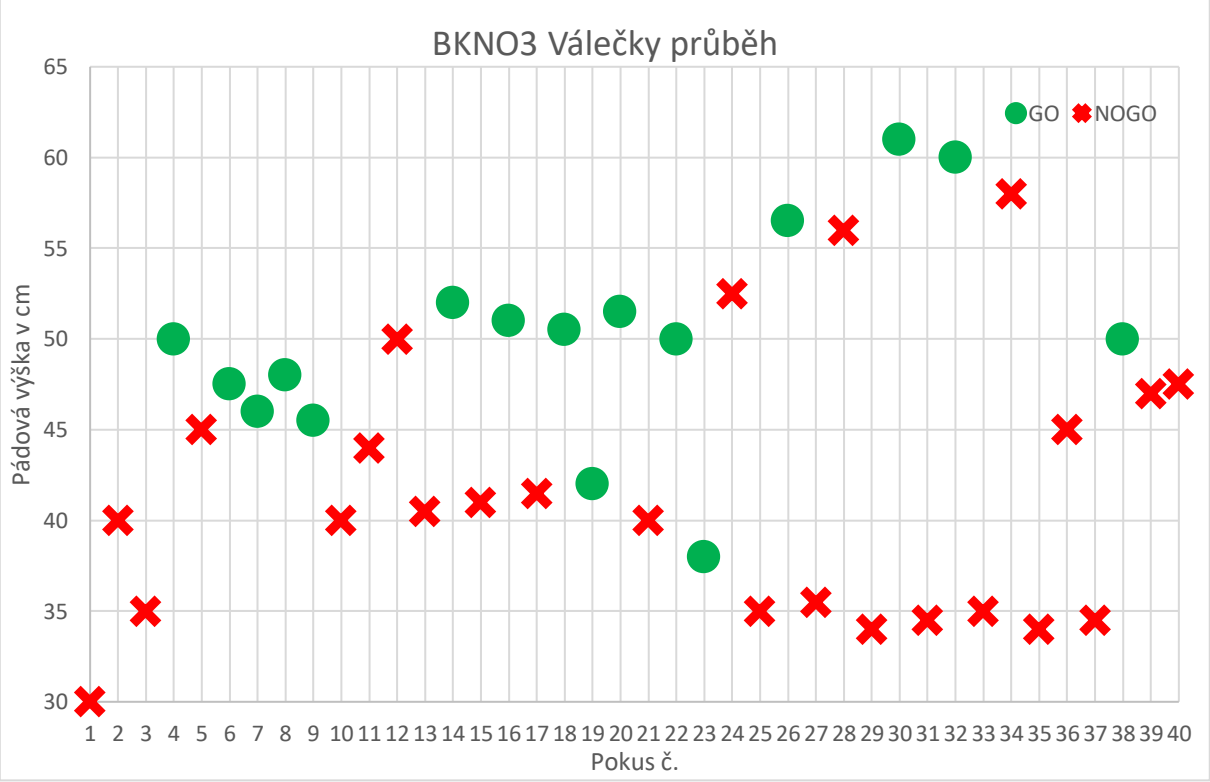
Příloha 8 – Průběh zkoušky složе V-5 na pilníkové soustavě



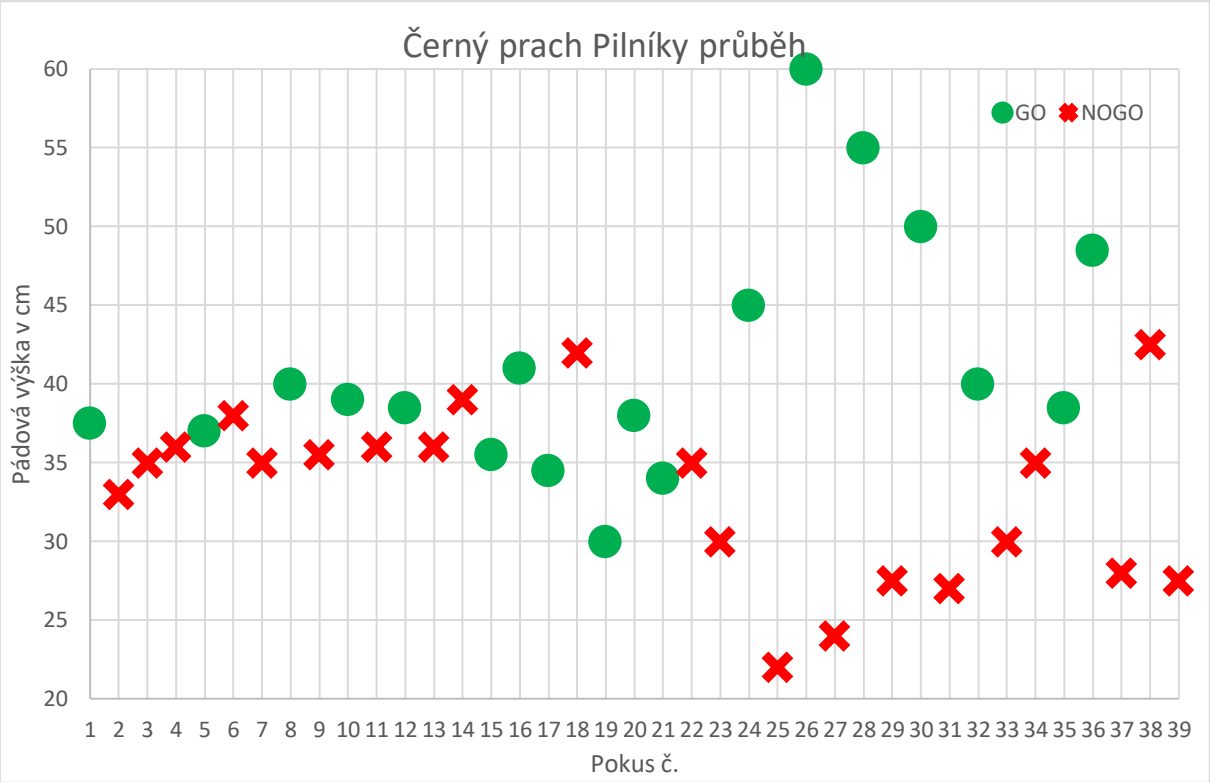
Příloha 9 – Průběh zkoušky složе V-5 na válečkové soustavě



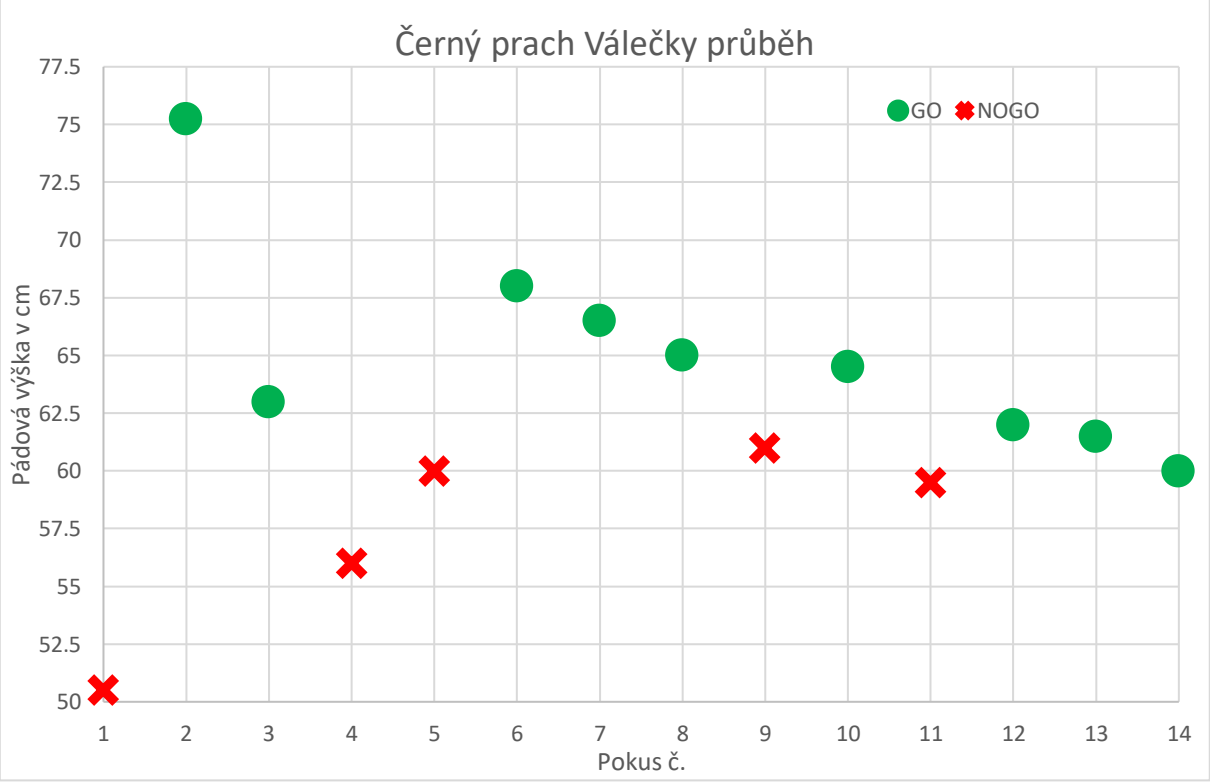
Příloha 10 – Průběh zkoušky složе B/KNO_3 na pilníkové soustavě



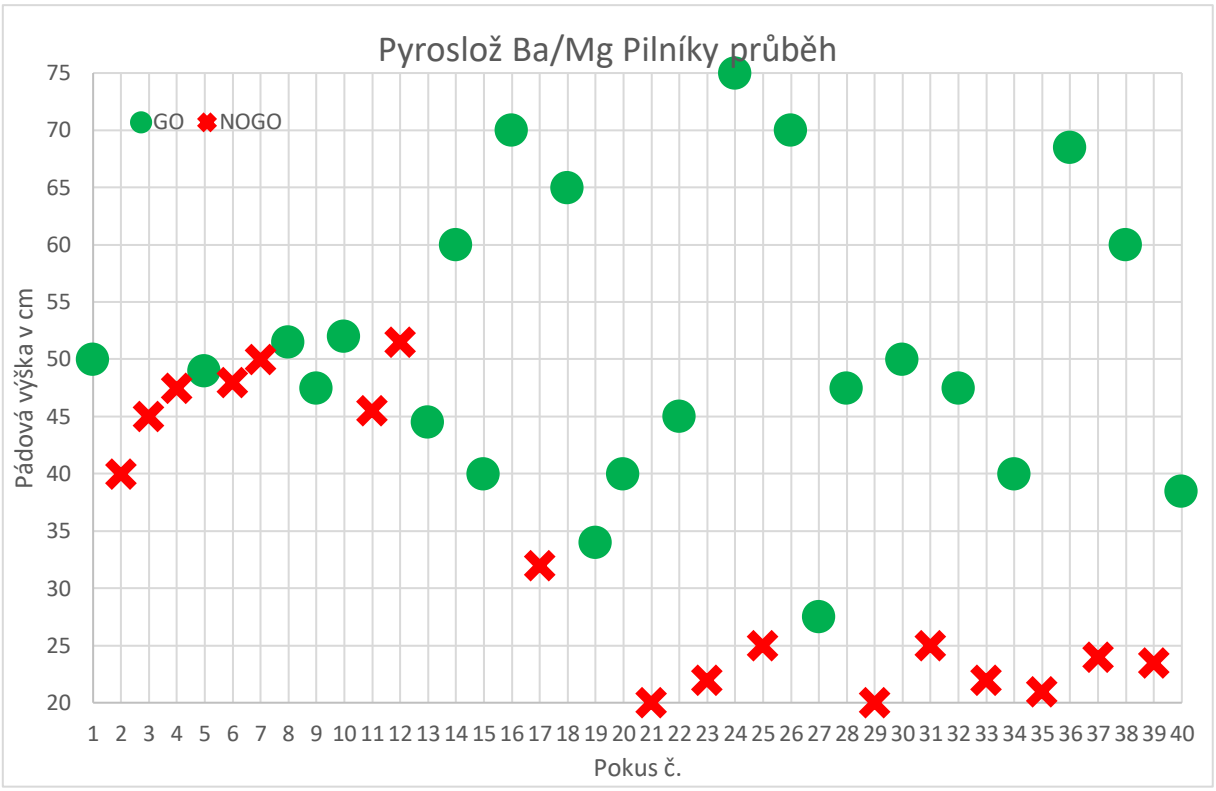
Příloha 11 – Průběh zkoušky složе B/KNO_3 na válečkové soustavě



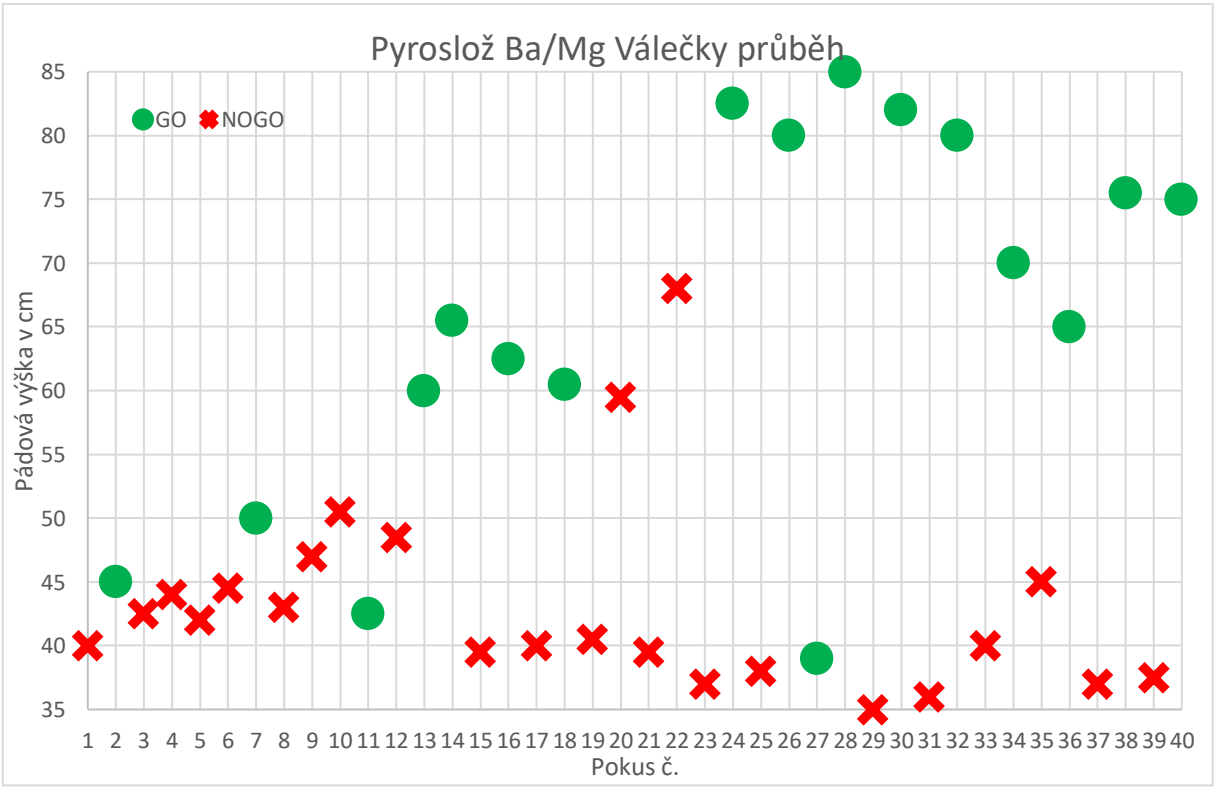
Příloha 12 – Průběh zkoušky Černého prachu na pilníkové soustavě



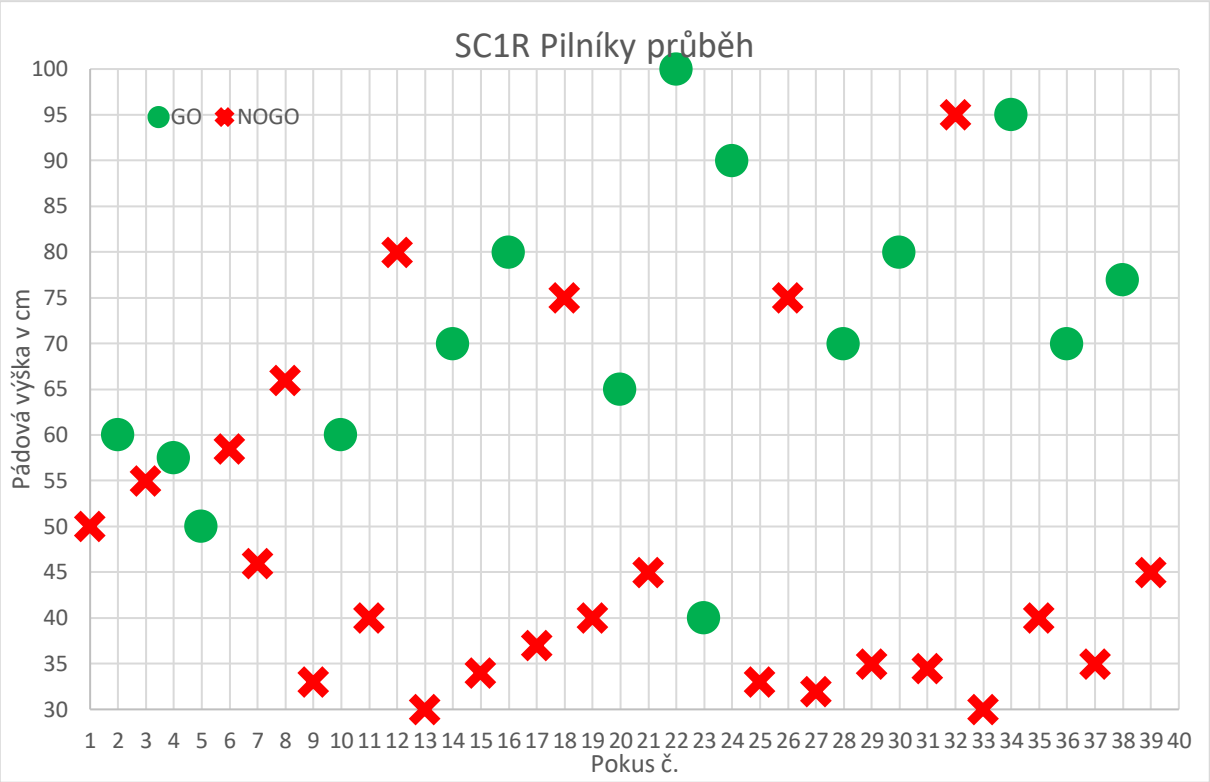
Příloha 13 – Průběh zkoušky Černého prachu na válečkové soustavě



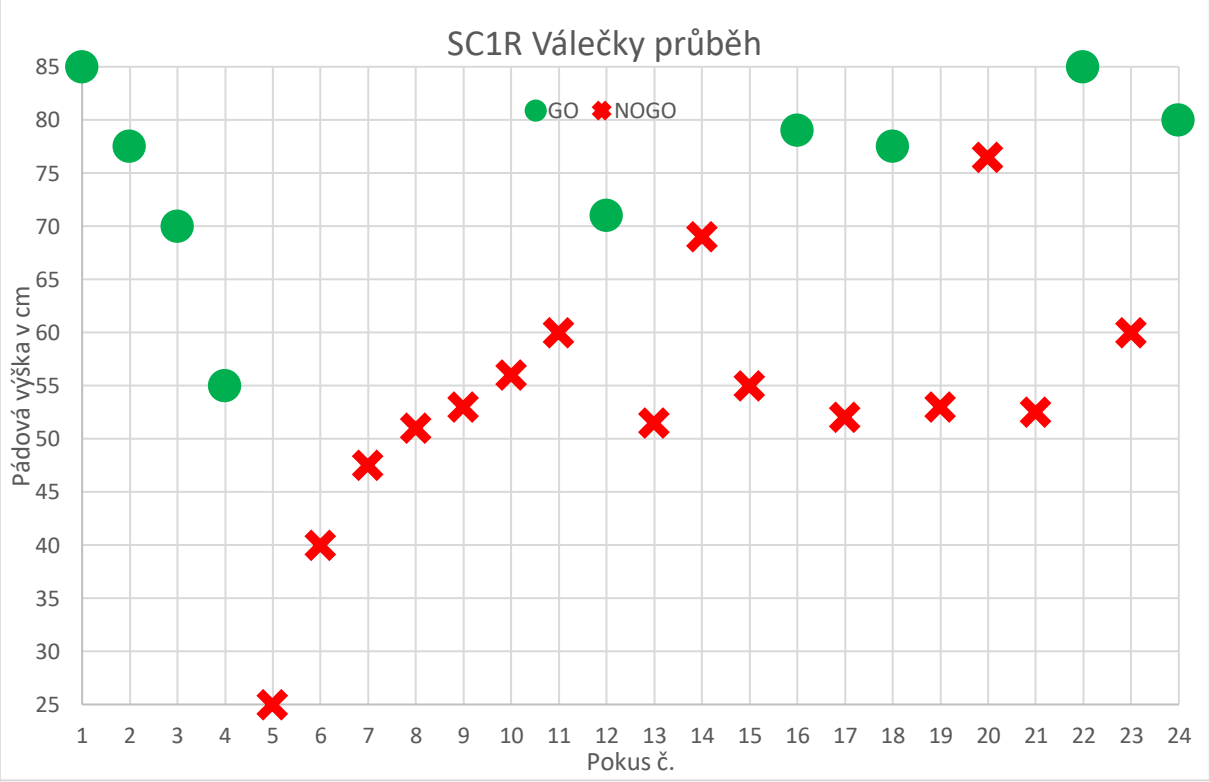
Příloha 14 – Průběh zkoušky složе $Ba(NO_3)_2$/Mg na pilníkové soustavě



Příloha 15 – Průběh zkoušky složе $Ba(NO_3)_2$/Mg na válečkové soustavě



Příloha 16 – Průběh zkoušky složе SC-1R na pilníkové soustavě



Příloha 17 – Průběh zkoušky složе SC-1R na válečkové soustavě