

ВВЕДЕНИЕ В ПИРОТЕХНИКУ

Ладагин Ю. О.

Москва 1997г.

Книга «Введение в пиротехнику» является неотъемлемой частью данного сайта. Всякий современный конструктор-оружейник должен изучить предмет пиротехники хотя бы в объеме данного труда. Конструирование боеприпасов для разных видов оружия, а также конструирование специальных оружейных устройств без начального знания пиротехники невозможно. Эта книга предназначена также и для ознакомления интересующихся данным предметом читателей с начальными знаниями о искусстве огня. Стоит отметить, что многие знаменитые химики, (например Д.И. Менделеев, кстати основавший оружейное пороходелие бездымных порохов в России) начинали свой путь в химическую науку как раз с изготовления различных фейерверков, взрывчатых составов и прочих огненных забав, которые, имея большой внешний эффект, постепенно втягивают занимающегося в более глубокое изучение, происходящих при горении процессов и далее в науку химию. При современном откровенно упадочном положении русской науки необходимо заинтересовать большее количество талантливой молодежи, что позволит поднять отечественную науку на должную высоту. Пиротехника прямо или косвенно соприкасается с такими науками как химия, физическая химия, гидравлика, оптика, такими отраслями знания как военная, ракетно-космическая и авиационная техника, металлургия, подводная техника и прочее. Пиротехник должен располагать глубоким комплексом знаний современной науки и техники для успешного решения возникающих задач.

Базой данного труда является книга «Основы пиротехники» Александра Александровича Шидловского, первое издание которой вышло в свет еще в 1943 году. Книга А.А. Шидловского имела 2-е издание (переработанное) 1954 года, и 3-е издание (переработанное и дополненное), выпущенное в 1964 году.

Все эти издания выпускались крайне малыми тиражами и предназначались для изучения студентами ВУЗов и узким кругом специалистов пиротехников. Настоящее издание является переработанным базовым трудом, предназначенным для изучения широким кругом читателей интересующихся наукой пиротехникой. В настоящей книге значительно сокращено количество теоретического материала, перегружающего книгу. Описание устройств и действия пиротехнических изделий дается в общих чертах, поскольку это необходимо для уяснения требований, предъявляемых к пиротехническим составам.

ПРЕДМЕТ ПИРОТЕХНИКИ

Пиротехника — самостоятельная отрасль знания по изготовлению различных устройств, употребляемых для производства фейерверков, сигнальных и зажигательных средств, ракет, и прочего.

Название «пиротехника» происходит от греческих слов «пир» — огонь и «техне» — умение, это наиболее точно отражает сущность предмета пиротехники. В широком смысле к пиротехнике относятся любые химические составы и технические изделия, действующие огнем или теплом, которые выделяются в результате химических реакций.

Военная пиротехника включает в себя знания по приготовлению взрывчатых веществ и составов, специальных веществ, снаряжение и подготовку к приведению в действие боевых и инженерных боеприпасов.

Пиротехническая наука немыслима без основных, а в некоторых случаях, и глубоких знаний общей химии. Для изучения настоящего труда необходимо иметь знания по химии не менее среднешкольного курса.

ОСНОВЫ ПИРОТЕХНИКИ

В пиротехнических составах имеют место несколько основных типов химических реакций, в основном, сопровождающихся выделением энергии(тепла) в различной степени.

1. Окислительно-восстановительные реакции.
2. Реакции разложения.
3. Обменные реакции с разложением неустойчивых продуктов.
4. Смешанные реакции.

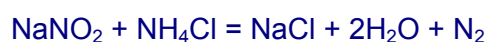
Окислительно-восстановительные реакции между различными веществами, применяемыми в пиротехнике, позволяют получить наибольшее выделение энергии и реализуются в большинстве пиротехнических смесей. Примером может служить следующая реакция с весьма значительным тепловым эффектом:



Реакции разложения применяются в пиротехнике в специальных целях, например, для получения чистых газов:



Тепловой эффект реакции на порядок меньше чем в первом случае, однако, еще сопровождается хорошо видимой зоной горения (раскаленные частицы окиси хрома). Обменные реакции также применяются в специальных целях, например, для того же получения газов:



Тепловой эффект реакции незначителен и не сопровождается отчетливо видимой зоной горения, хотя, распространение фронта горения заметно, однако, в некоторых случаях это является положительным качеством.

В качестве окислителей и горючих в различных отраслях пиротехники в настоящее время применяются неорганические и органические вещества в различных агрегатных состояниях. Классическая же пиротехника была нацелена, в основном, на применение твердых веществ как наиболее удобных для хранения и применения.

В отличие от большинства химических реакций, применяемых в промышленности и проходящих в жидкой или газообразной фазе, пиротехнические реакции проходят, в основном, между твердыми веществами. Однако, чисто твердофазные реакции в пиротехнике достаточно редки и протекают только в некоторых термитах и безгазовых составах.

Большинство пиротехнических реакций протекает в форме *горения или взрыва*, основным отличием которых от иных форм химических реакций является *наличие подвижной зоны реакции, имеющей высокую температуру и отделяющей еще не прореагировавшие вещества или смесь веществ от продуктов реакции*. Температура горения при разных реакциях может колебаться более чем на порядок (от нескольких десятков до нескольких тысяч градусов). Примером низкотемпературной может служить реакция:



Данная реакция не сопровождается видимым выделением пламени и света, однако, присутствие четко наблюдаемой подвижной зоны реакции позволяет классифицировать ее как типичную реакцию низкотемпературного горения.

Горение магниевго термита — пример высокотемпературной реакции:



Несмотря на высокую температуру реакции (более 2000°С), данное горение не сопровождается образованием каких либо газов, поскольку температура испарения продуктов реакции значительно выше температуры реакции горения.

Способность тех или иных веществ к реакции горения определяется принципом французского химика Бертло (1827 — 1907гг.), справедливым для высокоэкзотермических реакций,

протекающих при комнатной температуре: *«Всякая химическая система, в которой может протекать экзотермическая реакция, при подборе соответствующих внешних условий должна оказаться способной к распространению в ней реакции горения.»*

Под экзотермической подразумевается реакция, в которой образование новых связей между атомами характеризуется большим выделением энергии, чем затраты энергии на разрыв прежних разрушаемых связей.

Пиротехник должен уметь правильно оценить возможность протекания реакции горения и взрыва в той или иной химической реакции. Это позволяет не только правильно и рационально подобрать компоненты смеси проектируемого пиротехнического изделия, но, главное, остаться в живых и не утратить в лучший мир не готовых к этому посторонних людей.

Оценка новейших перспективных веществ и смесей на предмет возможности реакций горения и взрыва достаточно сложна и невозможна без комплекса специального приборного оборудования. Такой оценкой занимаются разработчики и исследователи новых веществ, однако, вещества достаточно давно открытые и используемые в технике и промышленности поддаются оценке с большой долей вероятности.

Для оценки индивидуальных веществ, горючих и окислителей достаточно иметь о них сведения общей химии.

ОЦЕНКА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГОМОГЕННЫХ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Наибольшую возможность к горению и взрыву имеют органические вещества, содержащие в своем составе углерод, водород и кислород, разделенные непрочным буфером из азота или хлора. Вещества, у которых системы (C+H) и O₂, разделенные атомами азота или хлора, имеют еще и стехиометрическое соотношение для получения высших окислов, особенно горючи и взрывчаты. Еще более горючи и взрывчаты вещества, содержащие кислорода больше, чем необходимо для полного окисления системы (C+H), например, циклотриметилентринитроамин (гексоген), (CH₂NNO₂)₃, гексанитроэтан C₂(NO₂)₆ (рассматриваются только твердые вещества). Горение в таких веществах происходит как внутримолекулярное окисление, то есть как при смешении отдельно взятого горючего и окислителя при теоретически максимальной степени измельчения (до отдельных молекул). Процесс горения указанных типов веществ легко может перейти во взрыв при нарушении некоторого режима, как-то: увеличение давления, уменьшение теплоотвода и тому подобное. При избытке в веществе комплекса (C+H) над O₂ реакции внутримолекулярного горения все еще возможны, однако, энергетически такие вещества, в связи с недостатком кислорода для образования наиболее прочных связей, а значит недостатком экзотермичности, менее эффективны. Горение таких веществ может перейти во взрыв с малой долей вероятности. Реализовать взрыв в таких веществах, например, динитрофеноле C₆H₄(NO₂)₂OH или нитрогуанидине CN₄H₄O₂, возможно только при больших давлениях, малом теплоотводе, дополнительном подогреве массы вещества. В тематику данной книги не входит чисто военная пиротехника и, в частности, взрывчатые вещества и средства взрывания. Вопросы о взрывном горении будут рассмотрены только в контексте общей пиротехники. Более подробную информацию по этому интереснейшему вопросу заинтересованные читатели смогут почерпнуть из книги автора «Введение в военную пиротехнику».

В общей пиротехнике гомогенные (однородные) вещества органического происхождения, такие как нитросоединения или эфиры азотной и хлорной кислот, содержащие в своем составе достаточное для внутреннего окисления количество кислорода, применяются достаточно редко, причем обычно в виде добавки в 1...5 % от общего количества пиротехнической смеси.

Описываемые вещества используются преимущественно как взрывчатые вещества способные к детонации. При оценке возможности горения органических веществ необходимо знать, что интенсивно горят и взрываются органические нитросоединения, содержащие в своем составе нитрогруппу NO₂, органические перхлораты, содержащие перхлорат ион ClO₄⁻, органические нитрозосоединения, содержащие нитрозогруппу –NO и органические пероксидные соединения, содержащие пероксигруппу –OO–.

При работе с подобными соединениями необходима особая осторожность. Указанные вещества склонны к самовоспламенению при длительном хранении, при смешении их с

активными восстановителями и окислителями, сильными кислотами и щелочами. Начальным импульсом для их воспламенения может служить сравнительно слабое механическое воздействие (удар или трение). Горение этих веществ легко переходит во взрыв в замкнутой или даже полузамкнутой оболочке, а также в значительных массах (более десятков грамм).

ОЦЕНКА СМЕСЕЙ

Смеси веществ, применяющиеся в пиротехнике, являются гетерогенными системами, то есть системами неоднородными, в которых присутствуют частицы индивидуальных органических и (или) неорганических веществ.

Степень измельчения веществ в пиротехнике может быть различна и зависит от назначения изделий. В большинстве случаев выгодно иметь как можно более тонкое измельчение компонентов смеси дающие наибольшую однородность, обеспечивающую стабильность параметров горения будущего пиротехнического изделия.

В смесевых пиротехнических составах, кроме веществ-горючих, то есть способных окисляться с выделением большого количества тепла, и веществ-окислителей, способных отдавать содержащийся в их составе кислород на восстановление, применяются вещества, служащие обычно в смесевых составах окислителями, но содержащие в своем составе некоторое количество способных к внутреннему восстановлению элементов, отделенных от элемента-окислителя буфером. Автор в дальнейшем будет называть такие вещества полувзрывчатыми. Примером таких веществ является широко употребляемый окислитель перхлорат аммония (ПХА), который способен, как и индивидуальные гомогенные вещества, к внутримолекулярному окислению с выделением значительных количеств тепла и газов. Воспламенение ПХА может быть организовано при содержании в нем влаги 0,02...0,5 процента, особенно при загрязнении его окислами и хлоридами меди и некоторых других металлов, которые являются катализаторами термического разложения.

Горение ПХА в замкнутых и полузамкнутых оболочках может перейти во взрыв. Практически все смеси ПХА с индивидуальными горючими воспламеняются и взрываются при достаточной силе механического воздействия, особенно ударе. Все смеси с индивидуальными гомогенными пиротехническими веществами способны к детонации при применении для ее возбуждения достаточного начального импульса.

Термическое разложение ПХА при температуре выше 350 °С (температура его горения и взрыва) описывается уравнением:



После дальнейшего повышения температуры и взаимодействия друг с другом продуктов разложения, уравнение приобретает вид:

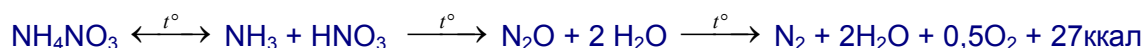


и далее



Тепловыделение при разложении ПХА достаточно значительно и составляет примерно 256 ккал/кг, что позволяет реакции самоподдерживаться вплоть до конечного протекания. Как видно из уравнения реакции, при термическом разложении ПХА высвобождается свободный кислород, который обычно и используется для окисления дополнительного горючего, входящего в перхлоратную пиротехническую смесь. Добавка горючего в этом случае значительно повышает энергетичность реакции, что позволяет увеличить тепловыделение смесей с ПХА до величин около 2600 ккал/кг (смесь ПХА с 17% металлического бериллия). Кроме ПХА в военной пиротехнике, и очень ограниченно в общей, применяется нитрат аммония (НТА), который с некоторыми поправками подчиняется основным положениям, приведенным выше для ПХА. Катализатором термического разложения НТА являются различные соединения

хрома (хроматы и бихроматы металлов) и некоторых других металлов. Термическое разложение НТА описывается реакцией:



Общее тепловыделение при НТА значительно и составляет 283ккал/кг, что позволяет ей самоподдерживаться до конечного протекания. В следствии своей дешевизны НТА, применяется также в народном хозяйстве в качестве взрывчатого вещества в смеси с различными углеводородами (дизтопливо, керосин), металлами (алюминий) и индивидуальными взрывчатыми веществами (тринитротолуол, динитрофенол и другие). Детонация в смесях НТА с указанными веществами возбуждается сравнительно трудно и всегда с применением промежуточного детонатора.

НТА и ПХА, по терминологии автора, являются веществами полувзрывчатыми, то есть способными в определенных условиях к взрывному разложению — горению, проходящему со скоростями от нескольких сотен до нескольких тысяч метров в секунду. Вещества и составы, находящие основное применение в пиротехнике, горят гораздо медленнее, со скоростями от долей миллиметра до десятков сантиметров в секунду.

К полувзрывчатым веществам относятся, в основном, вещества, содержащие в своем составе избыток кислорода, который может быть выделен при нагревании такого вещества от нескольких десятков до сотен градусов, причем разложение вещества должно сопровождаться выделением некоторого количества тепла, то есть реакция разложения должна быть экзотермичной. Полувзрывчатыми веществами являются и вещества, полученные с затратами тепла, в составе которых находятся горючие элементы (углерод, водород) и кислород в количестве достаточном для частичного превращения горючих элементов, обычно, углерода в низшие окислы (СО). Указанные в том и другом случае вещества необходимо считать в большей или меньшей степени полувзрывчатыми, а при оценке их пригодности для приготовления пиротехнических смесей проявлять крайнюю осторожность, так как такие вещества при определенных условиях могут быть взрывоопасными.

Какой же экзотермический эффект реакции при условии выделения избытка кислорода достаточен, чтобы считать вещество полувзрывчатым? Рассмотрим суммарные уравнения реакций разложения некоторых веществ класса окислителей, применяемых в пиротехнике и выделяющих кислород при своем термическом разложении.

1. $2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2 + 2,5\text{O}_2 - 151\text{ккал.}$
2. $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2 + 0,6\text{ккал.}$
3. $\text{LiClO}_4 = \text{LiCl} + 2\text{O}_2 + 5,9\text{ккал.}$
4. $\text{NaClO}_4 = \text{NaCl} + 2\text{O}_2 + 10,8\text{ккал.}$
5. $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 + 15,7\text{ккал.}$
6. $\text{AgClO}_4 = \text{AgCl} + 2\text{O}_2 + 22\text{ккал.}$
7. $2\text{NaClO}_3 = 2\text{NaCl} + 3\text{O}_2 + 25\text{ккал.}$
8. $\text{BaClO}_3 = \text{BaCl}_2 + 3\text{O}_2 + 28\text{ккал.}$

Из опытных данных известны взрывчатые свойства веществ за № 5, 6, 7 и 8, а также нитрата аммония. При термическом разложении веществ, имеющих тепловой эффект реакции более 10ккал, а также при достаточно мощных механических воздействиях на них, можно ожидать взрыва. Однако даже до сих пор, при работе с указанными веществами частенько случаются взрывы, которых можно было бы избежать. Например, чудовищный взрыв расплава хлората калия произошел в Ливерпуле в 1899 году. Известны случаи взрывов перхлората серебра, хотя при работе с соединениями тяжелых металлов таких как серебро, ртуть, медь, свинец требуется крайняя осторожность. Грандиозные взрывы нитрата аммония прогремели в Оппау в 1921году и в Техас-сити в 1947году. Оба взрыва произошли при попытках взрывным способом раздробить слежавшиеся запасы нитрата аммония, используемого в качестве сельскохозяйственного удобрения.

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ПИРОТЕХНИЧЕСКИМ СОСТАВАМ И УСТРОЙСТВАМ

Основным требованием, предъявляемым к пиротехническим средствам является, получение от них максимального специального эффекта при наименьшей массе и объеме, а также способность к длительному хранению без потери их свойств. Кроме того они должны:

1. иметь возможно меньшую чувствительность к несанкционированным механическим и тепловым воздействиям,
2. иметь минимальные взрывчатые свойства, кроме тех случаев, когда это необходимо для достижения максимального специального эффекта,
3. будучи спрессованными иметь большую механическую прочность,
4. быть дешевы в производстве.

Для изготовления пиротехнических составов необходимо тщательно продумать выбор основных компонентов окислителя — горючего и точно рассчитать соотношение между ними. Таковой расчет значительно усложняется тем, что в большинстве пиротехнических составов кроме основных компонентов присутствуют дополнительные, выполняющие то или иное специальное назначение. В случае составления неклассических составов в большинстве случаев приходится действовать не столько расчетным, сколько опытным путем.

НАЗНАЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СОСТАВА

Вещества, входящие в пиротехнический состав (смесь) можно разбить на следующие категории.

1. Окислители.
2. Горючие.
3. Цементаторы (склеиватели), обеспечивающие механическую прочность спрессованных изделий.
4. Вещества, сообщающие окраску пламени.
5. Дымообразователи (в том числе и цветных дымов).
6. Специальные вещества. В эту категорию входят флегматизаторы, уменьшающие чувствительность смеси к различным воздействиям; стабилизаторы, увеличивающие химическую стойкость смеси; вещества, увеличивающие или замедляющие процесс горения и прочее.

ОКИСЛИТЕЛИ

Смесь горючего с окислителем или их соединение составляет основу всякого пиротехнического состава. Казалось бы, что для получения тепла, необходимого для создания специального эффекта, проще всего сжечь горючее, используя кислород воздуха. Однако, горение в воздухе обычно происходит медленнее, чем сгорание горючего в кислороде, содержащемся в окислителе, что не позволяет при горении в воздухе получить значительных плотностей тепловыделения. В связи с этим, сжигание горючих в кислороде воздуха в пиротехнике применяется сравнительно редко, в основном в зажигательных и фотосредствах.

Окислители должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать в себе максимальное количество кислорода и достаточно легко отдавать его при горении, при этом не будучи слишком чувствительными к термическим и механическим воздействиям.

2. Быть твердым при температуре не ниже 60°C и химически устойчивым в интервале от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$.

3. Не разлагаться под действием воды и быть негигроскопичными.

В качестве окислителей в классической пиротехнике употребляются следующие вещества.

Соли: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат бария.

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат стронция.

KNO_3 — нитрат калия.

NaNO_3 — нитрат натрия.

KClO_3 — хлорат калия.

$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — хлорат бария.

KClO_4 — перхлорат калия.

NH_4ClO_4 — перхлорат аммония.

KMnO_4 — перманганат калия (ограниченно).

Перекиси: BaO_2 — перекись бария.

Na_2O_2 — перекись натрия.

K_2O_2 — перекись калия.

Оксиды: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 — оксиды железа.

MnO_2 — диоксид марганца.

Pb_3O_4 — закись-окись свинца.

PbO_2 — диоксид свинца (ограниченно).

Полинитросоединения: тринитротолуол, гексоген, октоген и другие.

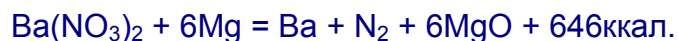
Иные окислители используются в классической пиротехнике достаточно редко и не приводятся в данной книге.

Таблица 1. Свойства окислителей

				Уравнение реакции в условиях горения состава с данным окислителем			Теплота образования в ккал/г-моль			В каких составах используется
							Окислителя	Продуктов распада		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
KClO_3	123	2, 3	370	$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$	39	2, 55	96	106	+0, 08	сигнальных, имитационных, дымовых, специальных
KClO_4	139	2, 5	разл. ~610	$\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2$	46	2, 16	108	106	-0, 01	сигнальных, осветительных, фотосоставах, зажигательных, имитационных
KNO_3	101	2, 1	336	$2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2 + 2,5\text{O}_2$	40	2, 53	119	87	-0, 75	воспламенителей, черного пороха
KMnO_4	157, 9		разл. >240	$2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$	10, 3	9, 88				ограниченно в специальных
				$2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO} + \text{K}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2$	15, 2	6, 58				

NaNO_3	85	2,2	308	$2\text{NaNO}_3=\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	47	2,13	111	101	-0,7	осветительных сигнальных жёлтого огня, фотосостав
NH_4ClO_4	117,5	1,95	не имеет	$2\text{NH}_4\text{ClO}_4=\text{N}_2+2\text{HCl}+3\text{H}_2\text{O}+2,5\text{O}_2$	34	2,93	—	—	-0,01	реактивных, специальных, взрывчатых
NH_4NO_3	80	1,7	69	$\text{NH}_4\text{NO}_3=2\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2+0,5\text{O}_2$	20	5,0	88	57	3,2	реактивных, порохам, взрыв
				$\text{NH}_4\text{NO}_3=2\text{H}_2+\text{N}_2+1,5\text{O}_2$	60	1,67		(пар- H_2O)	-1,1	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261	3,2	592	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2=\text{BaO}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	30	3,27	237	133	-0,4	осветительных трассирующих фотосоставах, зелёного огня
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	322	3,2	414	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2=\text{BaCl}_2+3\text{O}_2$	30	3,35	177	205	0,09	только в составе зелёного огня, опасен в обра
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	212	2,9	645	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=\text{SrO}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	38	2,65	231	142	-0,42	трассирующих красного огня
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	223	2,21 при 18°C	разл. при 251	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2=\text{MgCl}_2+4\text{O}_2$	57,4	1,73	-141	—	—	редко примени связи с гигроскопично
LiClO_4	106,4	2,43	247	$\text{LiClO}_4=\text{LiCl}+2\text{O}_2$	60,1	1,66	-91	—	—	перспективный окислитель
LiNO_3	68,9	2,38	253	$\text{LiNO}_3=\text{Li}_2\text{O}+\text{N}_2+2,5\text{O}_2$	65,6	1,72	-115,3	—	—	перспективный окислитель
BaO_2	169	5,0	разл. при красном калении	$\text{BaO}_2=\text{BaO}+0,5\text{O}_2$	9	10,59	150	BaO	-0,1	воспламенител
				$\text{BaO}_2=\text{Ba}+\text{O}_2$	18	5,3		133	-0,89	трассирующие
MnO_2	87	5,0	отщепляет кислород >530	$\text{MnO}_2=\text{MnO}+0,5\text{O}_2$	18	5,44	125	MnO_{93}	-1,44	термитно-зажигательные
				$\text{MnO}_2=\text{Mn}+\text{O}_2$	37	2,72				
CaSO_4	136	3,0	1450	$\text{CaSO}_4=\text{CaS}+2\text{O}_2$	47	2,13	338	111	-1,67	зажигательные
Fe_3O_4	232	5,2	1527	$\text{Fe}_3\text{O}_4=3\text{Fe}+2\text{O}_2$	28	3,34	266	—	-0,14	термитные, термитно-зажигательные

Следует отметить, что не во всех реакциях с горючими веществами указанные окислители разлагаются по приведенным уравнениям реакций. В случае применения неметаллических горючих (уголь, сера, фосфор и так далее) распад нитратов может заканчиваться образованием окислов металлов, это относится и к перманганатам, но в тех случаях когда температура горения невысока, в продуктах горения могут содержаться значительные количества нитритов (например, при горении нитрата натрия с молочным сахаром), то же верно и для перманганатов, где в продуктах низкотемпературного горения могут содержаться манганаты. В случае применения в качестве горючих энергичных восстановителей магния либо алюминия, может происходить более глубокий распад окислителей:



Восстановленный барий дополнительно реагирует с кислородом воздуха, несколько увеличивая тепло реакции. Установлено, что вода выполняет роль окислителя в составах содержащих магний, алюминий и, по-видимому, цирконий:



Смесь дисперсных порошков указанных металлов с водой, будучи подорвана в прочной оболочке даже капсулом детонатором №8, без дополнительного детонатора развивает взрывную реакцию с выделением значительного количества газов. Однако, такая система, обладая способностью к возникновению взрыва, не обладает способностью к его устойчивому распространению — реакция быстро затухает.

Полинитросоединения могут выполнять роль окислителей в пиротехнических составах, когда в качестве дополнительного горючего используется активные металлы Mg, Al, Be, Zr в дисперсном состоянии. Реакция горения (взрыва) тринитротолуола с алюминием выражается уравнением:



Как видно из уравнения реакции, углерод выделяется в свободном состоянии и может быть дополнительно окислен введением в смесь какого-либо окислителя, например НТА, в этом случае тепловой эффект реакции еще более возрастет.

Высоконитрованные амины, такие как гексоген и октоген, содержащие в своем составе еще больше кислорода, позволяют вводить в смесь большие количества металлических горючих, чем в случае с тринитротолуолом, что повышает энергетичность взрыва таких смесей.

В графе 10 таблицы 1 дана такая важная характеристика, как количество тепла, поглощаемое или выделяемое при распаде 1грамма окислителя. Для получения при горении пиротехнического состава возможно большего количества тепла выгодно применять те окислители, на разложение которых требуется минимальное количество тепла, однако, составы с такими окислителями обычно наиболее чувствительны к механическому и тепловому воздействию, легко воспламеняются и их горение легко может перейти во взрыв. Особо чувствительны составы с окислителями, при разложении которых выделяется тепло, в основном, это хлоратные окислители.

Таблица 2. Температуры плавления и кипения

Вещество	KCl	BaCl ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	BaO	NaCl	Li ₂ O	Ba	Fe	Mn	C
Температура плавления	768	900	—	>300 раз лож.	2430	2020	801	1570	710	1527	1242	>3500
Температура кипения	1415	1440	1275 возгонка	—	>3000	—	1465	1700	1537	2740	1900	3927

В таблице 2 приводятся данные о температуре плавления и кипения некоторых продуктов распада окислителей. По этим данным можно составить представление о наличии или отсутствии газовой фазы и жидких шлаков при горении составов, об интенсивности дымообразования и прочих особенностях. Данные о температуре плавления и кипения окислов различных горючих веществ приведены в таблице.

Гигроскопичность окислителей

Гигроскопичность окислителей — есть их способность притягивать воду, содержащуюся в воздухе, и удерживать ее в своем составе, что ухудшает сроки хранения составов, их воспламеняемость, а, в некоторых, случаях может вызвать несанкционированное воспламенение составов. Окислители могут содержать в себе различные количества воды, то притягивая ее из воздуха, то «выветриваясь», то есть подсыхая, зависит это от относительной влажности воздуха над окислителем или составом, в который он входит, и от окружающей температуры. Вопрос о гигроскопичности тех или иных окислителей достаточно сложен, очень упрощенно можно судить о гигроскопичности по растворимости конкретного вещества в воде, чем больше растворимость тем больше, как правило, и гигроскопичность. В практической пиротехнике есть ряд окислителей пригодных для приготовления практически всех типов пиротехнических смесей. В приведенном ряду окислители расположены в порядке увеличения гигроскопичности, то есть в порядке уменьшения их пригодности для приготовления пиротехнических смесей: KClO_4 ; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; KMnO_4 ; KClO_3 ; NH_4ClO_4 ; $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$; KNO_3 ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; NaNO_3 ; NaClO_3 ; NH_4NO_3 .

Из ряда видно, что применение прекрасного окислителя НТА затруднительно из-за его большой гигроскопичности. При употреблении прессованных смесей с достаточным количеством нерастворимых в воде связующих веществ (цементаторов) и покрытия прессованных форм водонепроницаемым лаком, во многих случаях, можно пренебречь гигроскопичностью при условии смешения и прессования составов в условиях малой влажности воздуха. В технических требованиях на окислители особо отмечается нежелательность присутствия в них примесей хлоридов металлов, так как эти примеси значительно увеличивают гигроскопичность окислителей.

ГОРЮЧИЕ ВЕЩЕСТВА

Наилучший специальный эффект в пиротехнических составах дают горючие вещества имеющие максимальные температуры горения при сжигании их в атмосфере чистого кислорода, то есть горючие, выделяющие при сгорании наибольшее количество тепла (однако, между температурой горения и общим количеством выделяемого тепла связь не строго пропорциональна). Такие горючие называются высококалорийными. Однако, имеются составы, например, дымовые, в которых высокая температура горения нежелательна, поэтому для их приготовления используют горючие средней и низкой калорийности или осуществляют неполное сгорание горючего (например, сгорание углерода до CO , а не до CO_2). Большое значение при выборе горючего играют физико-химические свойства продуктов его окисления, температура их плавления и испарения, способность к диссоциации, теплоемкость. Например, в осветительных и фотосоставах избыточное количество газообразных (в том числе и испарившихся) продуктов горения будет нежелательным, так как наибольшую светимость пламени придают, в основном, раскаленные твердые частицы, а на испарение окислов затрачивается большое количество тепла, то же верно и для диссоциации образующихся газов, поэтому при испарении и дальнейшей диссоциации части продуктов горения температура понизится, что уменьшит светосилу данных составов. Вообще степень диссоциации газа, образующегося при горении, имеет большое значение при оценке максимальной температуры горения, поскольку чем она меньше, тем до более высокой температуры может быть нагрет газ горения. Горючие, продукты горения которых имеют малую

степень диссоциации, могут быть нагреты до высоких температур теплом реакции даже в случае сравнительно невысоких значений калорийности топлив (тепловых эффектов реакции горения). Прекрасным примером, иллюстрирующим это положение, служит сгорание газа дициана $(\text{CN})_2$, синтез которого из элементов требует затрат большого количества тепла (то есть процесс его образования эндотермичен), которое идет на образование тройных связей атомов азота с углеродом. Когда дициан сгорает полностью:



тепловой эффект реакции равен 2250ккал/кг, но из-за сильной диссоциации CO_2 температура горения в этом случае не превышает 3500°С. При сгорании дициана с недостатком кислорода образуется смесь азота не с двуокисью углерода, как в первом случае, а с окисью углерода, при этом, смесь газов диссоциирует значительно меньше. Несмотря на недостаток кислорода для полного сгорания, а значит соответственного уменьшение теплового эффекта реакции, который составляет всего 1510ккал/кг, причем, теплоемкость газов увеличивается, температура горения все же увеличивается до 4800°С:



Если сжигать дициан в недостатке озона (O_3), то за счет дополнительной теплоты разложения озона температура горения может достигнуть 10000°С. Считается, что это наивысшая температура, которая может быть достигнута в результате химической реакции. Особенно большое значение величины теплоемкостей, образующихся при горении газов, и степень их диссоциации занимают в химии ракетных топлив в военной пиротехнике.

Наоборот, в дымовых составах выгодно иметь возможно большее количество газообразных продуктов горения, которые должны выталкивать из сгорающей формы в атмосферу частицы дымообразующего вещества, и, одновременно, отводить от горячей смеси тепло, не допуская термического разложения дымообразователя. При горении термитных составов различного назначения необходимо иметь либо жидкие достаточно легкоплавкие, но трудноиспаряющиеся продукты горения (шлаки), либо совершенно твердые раскаленные шлаки, не допускающие растекания.

Имеет большое значение также легкость воспламенения (окисления) данного горючего. Например, кремний и графит с большим трудом поддаются окислению чистым кислородом или одним из наиболее энергичных окислителей хлоратом калия.

Алюминий в виде тонкой пудры горит достаточно энергично в смеси практически с любым пиротехническим окислителем, и может полностью сгорать даже за счет кислорода воздуха. Магний окисляется настолько легко, что может сгорать в воздухе даже не будучи измельченным, при применении достаточно мощного воспламенительного воздействия. Способность сгорать в кислороде воздуха является положительным качеством для горючих, а в некоторых случаях, например, в зажигательных или дымовых средствах, безусловно-обязательной.

Некоторые горючие имеют чрезвычайно легкую окисляемость, в следствии чего их смеси со многими окислителями ряда хлоратов, перхлоратов, нитратов, металлов и неметаллов имеют крайне высокую чувствительность к удару, трению, нагреванию. В качестве таких горючих можно привести белый (желтый) фосфор, воспламеняющийся и взрывающийся не только при смешении его с окислителями, но даже от тепла человеческого тела или при хранении его на открытом воздухе. Почти также энергично

воспламеняется и красный фосфор при легком растирании его с указанным выше рядом окислителей, на чем и основано применение его в различных ударных и терочных составах. Большой чувствительностью, особенно с окислителями-хлоратами, отличаются сесквисульфид сурьмы (антимоний) Sb_2S_3 и сульфид мышьяка (реальгар) As_4S_4 .

При приготовлении пиротехнических составов желательно применять горючие полностью сгорающие за счет возможно меньшего количества окислителя, так как при увеличении в единице массы пиротехнического состава количества окислителя в нем остается соответственно меньшее количество горючего, и это ведет к понижению количества тепла, выделяемого при сгорании этой единицы массы состава.

Здесь уместно будет привести конкретные примеры, применяющихся горючих, по группам.

Неорганические горючие

Металлы (высококалорийные): бериллий, алюминий, цирконий, магний, титан.

Металлы (низкокалорийные): цинк, железо, сурьма, мышьяк, кадмий.

Сплавы: алюминий-магний, магний-кремний, алюминий-кремний.

Растворы металлов: металл-аммиак.

Неметаллы: фосфор, углерод (сажа, древесный уголь), бор, сера.

Соединения: сесквисульфид сурьмы, сесквисульфид фосфора (P_4S_3), сульфид мышьяка, пирит (FeS_2), прочие неорганические соединения (гидриды металлов, фосфиды, силициды, карбиды, нитриды, амиды, азиды, борокарбиды, гидриды бора, сложные гидриды, гидразин и другие).

Металлоорганические соединения.

Органические горючие

Углеводы: молочный и свекловичный сахар, клетчатка (древесные опилки).

Углеводороды алифатического и карбоциклического ряда и их смеси: бензин, керосин, нефть, дизтоплива.

Органические вещества других классов: уротропин, метальдегид, стеариновая кислота, дициандиамид, органические гидразины, органические амины, ароматические амины, спирты, органические окиси.

Физико-химические свойства горючих

Мерилом калорийности при сгорании 1грамма простого вещества в окисел, может служить количество тепла Q_1 , выделяющееся при сгорании вещества за счет кислорода воздуха. Вычисление величины Q_1 производится делением грамм-молекулярной теплоты Q образования окисла на величину $m \cdot A$, где A — атомный вес, m — количество атомов элемента, входящее в молекулу окисла.

Количество тепла Q_2 , выделяющееся при образовании 1грамма окисла, может до некоторой степени служить мерилем калорийности смесового состава, в котором то или иное горючее сгорает за счет кислорода окислителя.

Количество тепла Q_3 , получаемое от деления грамм-молекулярной теплоты образования окисла Q на число атомов в молекуле окисла n , позволяет судить, в известной мере, о температуре реакции горения элемента, так как в первом приближении температура реакции горения пропорциональна количеству тепла, которое приходится на 1 грамм-атом, то есть пропорциональна Q_3 .

В таблице 3 приведены данные о количестве тепла, выделяющегося при сгорании наиболее калорийных элементов, применяемых в пиротехнике.

Наряду с калорийностью горючего, отнесенной к единице массы, в пиротехнике большое значение имеет количество тепла, выделяющееся при сгорании единицы объема горючего (Q_4 ккал/см³).

Таблица 3. Количество тепла в ккал, выделяющееся при сгорании 1 грамма (Q_1) и 1 см³ (Q_4) некоторых веществ

Вещество	Q_1	Q_4	Вещество	Q_1	Q_4
Be	16,21	29	P (белый)	5,9	11
Al	7,45	20	Na	4,34	—
Mg	5,9	10	Li	10,25	5,12
Ca	3,8	6	C (графит)	7,86	17,3
Ti	4,6	20	Fe	1,8	14
Zr	2,9	18	Mn	1,7	12
B	14,0	33	Zn	1,3	9
Si	7,4	18			

Из таблицы 3 видно, что тяжелые металлы, например, Zr и W имеют объемную калорийность, сравнимую с алюминием и значительно большую чем у магния. Наибольшее количество тепла, как при сгорании за счет кислорода воздуха, так и при сгорании за счет кислорода окислителя, выделяют бериллий, алюминий, бор, магний, кремний, титан, фосфор, углерод, цирконий. Из них наиболее высокую температуру при горении должны развивать цирконий, алюминий, магний. Основным металлическим горючим в пиротехнике считается алюминий, второе место по употребимости занимает магний. Бериллий применяется в основном в составах ракетного топлива и является эффективным, но слишком дорогим горючим. Перспективными горючими являются цирконий, титан, однако, мелкодисперсный цирконий является опасным веществом, воспламеняющимся иногда даже при комнатной температуре и обычно применяется в быстрогорящих составах, например, имитационных, а также в безгазовых и воспламенительных составах. Большим достоинством циркония является малое количество кислорода, расходуемое на его горение (смотри таблицу 4), и в связи с большой плотностью циркония объемная калорийность его смеси с окислителем значительна, что позволяет применять его в таких малогабаритных изделиях, в которых применение других горючих было бы менее эффективно. Титан при температуре горения легко реагирует не только с кислородом, но и азотом воздуха, образуя нитрид титана, что может несколько улучшить сгораемость пиротехнических смесей на основе титана при недостатке в смеси окислителя и затрудненности подвода свежего воздуха, необходимого для дожигания.

Таблица 4. Физико-химические свойства горючих простых веществ и их окислов

Горючее	Удельный вес	Температура воспламенения порошка на воздухе [°C]	Температура [°C]		Кол-во горючего, сгорающего за счет 1 г кислорода	Формула окисла	Температура плавления окисла
			плавления	кипения			
Бериллий	1,8	>800	1284	2970	0,56	BeO	2520
Алюминий	2,7	>800	660	~2400	1,12	Al ₂ O ₃	2050
Литий	0,5	180	179	1380	0,87	Li ₂ O	>1570
Магний	1,7	550	651	1100	1,52	MgO	288

Титан	4,5	610	1800	~3000	1,5	TiO ₂	1800
Бор (кристалл)	2,3	>900	2300	2550	0,45	B ₂ O ₃	размягчается при 800-1000
Кальций	1,5	~600	849	1487	2,5	CaO	2572
Кремний	2,3	>900	1490	~2400	0,88	SiO ₂	1710
Углерод (графит) до CO ₂	2,2	—	>3000	—	0,38	CO ₂	газ
Углерод до CO	2,2	—	>3000	—	0,75	CO	газ
Фосфор (красный)	2,2	260	~660	—	0,78	P ₂ O ₅	563
Цирконий	6,5	~400	1860	>2900	2,85	ZrO ₂	2700
Цинк	7,1	~500	419	906	4,09	ZnO	1975
Железо	7,9	>500	1539	~2740	2,33	Fe ₂ O ₃	1565
Сурьма	0,7	>600	630	1640	5,07	Sb ₂ O ₃	635
Сер	2,1	230	118	441	1,00	SO ₂	газ

Температура воспламенения порошков металлов в большой степени зависит от размеров и формы (сферическая, чешуйчатая и другие) частиц порошка, а также плотности и толщины покрывающей частицы окисной пленки. Например, цирконий при размере частиц 2...5 мкм может самовоспламеняться при незначительных воздействиях, поэтому он перевозится и насколько возможно обрабатывается под водой.

В пиротехнике в качестве горючего применяются сплавы металлов. Перспективен и употребляется сплав магний-алюминий с 54% магния. Сплав представляет собой интерметаллическое соединение, достаточно коррозионно стоек и обладает большой хрупкостью, что дает возможность легко его измельчать. Сплавы магния с алюминием, содержащие 85...90% магния, получили название «электрон» и применяются для изготовления оболочек зажигательных бомб.

В тех случаях когда не требуется большого выделения тепла, в качестве горючих металлов применяются железо, цинк, сурьма, кадмий, хотя окислы последних трех металлов либо канцерогенны либо ядовиты. Применение бора в пиротехнических составах достаточно проблематично из-за некоторых его физико-химических параметров и, главным образом, большого объема, образующегося при его сгорании окисла (B₂O₃). При горении частицы бора покрываются толстым слоем окиси, которая препятствует дальнейшему доступу кислорода к еще не полностью сгоревшим частицам и горение прекращается. Интересно отметить, что в виде тонкой проволоки бор сгорает хорошо. Несмотря на недостатки горения бор применяется в некоторых составах, например, воспламенительных. В ракетных составах часто применяются гидриды бора.

Среди горючих наибольшее количество кислорода для своего окисления требуют водород и углерод. Из этого следует, что составы, горючим в которых являются органические вещества, будут содержать много окислителя и, соответственно, очень мало горючего, и тепловыделение таких составов с единицы массы будет значительно меньше, чем при употреблении высококалорийных металлов. Однако, газовыделение составов с органическими горючими неизмеримо больше, чем с металлическими горючими, а для получения некоторых специальных эффектов преимущественное

значение имеет именно газовыделение. Кроме того большое выделение тепла ухудшает некоторые специальные эффекты, в таких случаях употребляют органические горючие, например, углеводы. Количество окислителя в подобных смесях должно обеспечить сгорание углерода углеводов только до окиси углерода, в случае сгорания их до двуокиси углерода тепловой эффект реакции увеличивается, а специальный уменьшается.

Основные особенности металлических горючих

Алюминий химически активен, но в обычных условиях, в том числе в порошке, его окислению препятствует тонкая и прочная оксидная пленка, при достаточном накаливании порошкообразный алюминий может быть воспламенен на воздухе в массе или распыленном состоянии. Порошкообразный алюминий энергично (со вспышкой) взаимодействует с серой при нагревании. В расплаве и кусках не воспламеняется. Взаимодействует в оболочке со взрывом практически со всеми основными пиротехническими окислителями.

Магний химически весьма активен. До температуры около 350 °С окисная пленка защищает его от окисления, при большей температуре окисление ускоряется вплоть до воспламенения. Энергично сгорает на воздухе будучи подожженным в виде порошка, проволоки, ленты, листа. При расплавлении воспламеняется на воздухе. Энергично (со вспышкой) взаимодействует с серой. В оболочке взаимодействует со взрывом с пиротехническими окислителями.

Бериллий воспламеняется труднее алюминия.

Цирконий чрезвычайно легко воспламеняется в виде порошка.

Титан в порошкообразном состоянии достаточно легко воспламеняется, имеет пирофорные свойства, реагируют с большинством окислителей как алюминий и магний.

Цинк в виде порошка чрезвычайно легко (со вспышкой и значительным газовыделением) реагирует с серой, на чем основано его применение в реактивных двигателях микро моделирования (цинковое горючее). Может воспламеняться в расплавленном и перегретом состоянии на воздухе. Реагирует с большинством окислителей, в том числе и с хлорорганическими (четырёххлористый углерод, гексахлорэтан)

Сплавы алюминий-магний имеют свойства как у алюминия и магния в зависимости от содержания того или другого металла.

Сурьма воспламеняется на воздухе, реагирует со многими окислителями. Применяется редко. Имеется взрывчатая аллотропическая модификация сурьмы, получаемая электролизом, крайне опасная в обращении.

Основные особенности неметаллических горючих элементов

Бор в виде порошка воспламеняется на воздухе при достаточном накаливании. Реагирует со многими окислителями.

Углерод в виде древесного угля или сажи воспламеняется на воздухе, реагирует со многими окислителями в оболочке со взрывом. Смеси с хлоратными окислителями крайне взрывоопасны. В виде графита с трудом реагирует даже с мощными окислителями.

Сера легко воспламеняется на воздухе, реагирует с хлоратными окислителями со взрывом в оболочке, такие смеси крайне взрывоопасны, с нитратными окислителями реагируют слабо. Энергично реагирует с порошками многих металлов, являясь в этих случаях окислителем, а не горючим.

Фосфор белый (желтый) является наиболее легко воспламеняемым неметаллом, воспламеняется часто без видимых причин, хранится исключительно под слоем воды. Ожоги, причиненные фосфором, крайне опасны, при попадании в организм человека крайне ядовит. Применяется исключительно в зажигательных гранатах, снарядах, бомбах и огнесмесах.

Красный фосфор очень легко воспламеняется на воздухе, смеси практически с любыми окислителями крайне легко воспламенимы и взрывоопасны, крайнюю чувствительность имеют смеси с хлоратами. Все работы с красным фосфором, в том числе составление смесей, проводятся во влажном (мокроем) состоянии с крайней осторожностью, смешение на резиновом листе деревянным инструментом. Применяется в основном в терочных, напольных, ударных воспламенителях и спичечных составах.

Неорганические горючие средней калорийности

В состав не требующих значительного тепловыделения и высокой температуры горения применяют элементарные горючие средней калорийности. К элементарным горючим средней калорийности относят натрий, углерод, железо, марганец, серу и прочие. Теплота горения, указанных веществ приведена в таблице 3.

Очевидно, теплота горения соединения при прочих равных условиях будет тем больше, чем меньше теплота его образования из элементов. Из этого определяется принцип отбора горючих: в качестве горючих в пиротехнике могут быть использованы соединения элементов, имеющие небольшую теплоту образования (Q_2 ккал/г).

Органические горючие

Жидкие углеводороды (бензин, керосин, нефть и другие) применяются в зажигательных смесях, сгорающих за счет кислорода воздуха, а также в жидкостных реактивных двигателях. Количество тепла Q_1 , выделяющееся при сгорании 1г продукта для бензина составляет 11,2ккал, для нефти 10,8ккал.

Таблица 5. Физико-химические свойства органических горючих веществ

Название и формула вещества	Удельный вес	Молекулярный вес	Количество вещества в гр., сгорающее за счет 1 гр. кислорода		Элементарный состав В %		
			до CO и H_2O	до CO_2 и H_2O	С	Н	О
1	2	3	4	5	6	7	8
Идитол $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$	1,3 200		0,74	0,42	79	6	15
Бакелит $(\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{O}_7)_n$	1,3	666	0,75	0,42	78	5	17
Шеллак $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$	1,1	269	0,80	0,47	65	8	27
Канифоль $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	1,1	302	0,57	0,36	79	10	11
Резинат кальция $(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2\text{Ca}$	1,2	643	0,61	0,38	75	9	10

Олифа $C_{16}H_{26}O_2$	0,98	250	0,58	0,36	77	10	13
Касторовое масло $C_{57}H_{104}O_6$	0,96	933	0,58	0,37	79	11	10
Крахмал ($C_6H_{10}O_5$) $_n$	1,6	162	1,69	0,85	45	6	49
Молочный са-хар $C_{12}H_{24}O_{12}$	1,5	360	1,88	0,94	40	7	53
Метальдегид (C_2H_4O) $_4$	—	176	0,92	0,55	55	9	36
Парафин $C_{26}H_{54}$	0,91	366	0,43	0,29	86	14	0
Стеарин $C_{18}H_{36}O_2$	0,94	284	0,52	0,34	76	13	И
Уротропин $C_6H_{12}N_4$	—	140	0,73	0,48	51	9	0
Уголь древес- ный $C_6 \cdot H_2O$	—	90	0,94	0,48	81	2	17
Углерод (графит)	—	12	0,75	0,38	100	—	—
СОЛИ, ОКРАШИВАЮЩИЕ ПЛАМЯ							
Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$	—	134	—	8,37	—	—	—
Оксалат стронция SrC_2O_4	—	176	—	10,98	—	—	—

Скипидар, основной частью которого является непредельный углеводород пинен, чрезвычайно легко окисляется кислородом воздуха, он может самовоспламеняться будучи нанесенным на пористые материалы, которые увеличивают площадь его контакта с воздухом, и плохо отводят выделяющееся при окислении тепло. Еще одной особенностью скипидара является его энергичная воспламеняемость при контакте с концентрированной азотной кислотой, что иногда используется для создания эффекта самовоспламенения компонентов ракетного топлива ЖРД.

Если выделение большого количества тепла резко ухудшает специальный эффект, то в качестве горючих используют различные углеводы: крахмал, молочный и свекловичный сахар, древесину, целлюлозу.

Из других органических горючих используют стеариновую кислоту (стеарин), особенно в отвержденных горючих (напалмах), нафталин в пламенных и дымовых составах, парафин, гексаметиленetetрамин (уротропин) в качестве твердого горючего «сухой спирт» и в импульсных составах, а также для приготовления мощных ВВ гексогена и октогена, дициандиамид (ДЦДА) используется как горючее и одновременно пламегаситель в дымовых составах, оружейных порохах, предохранительных ВВ.

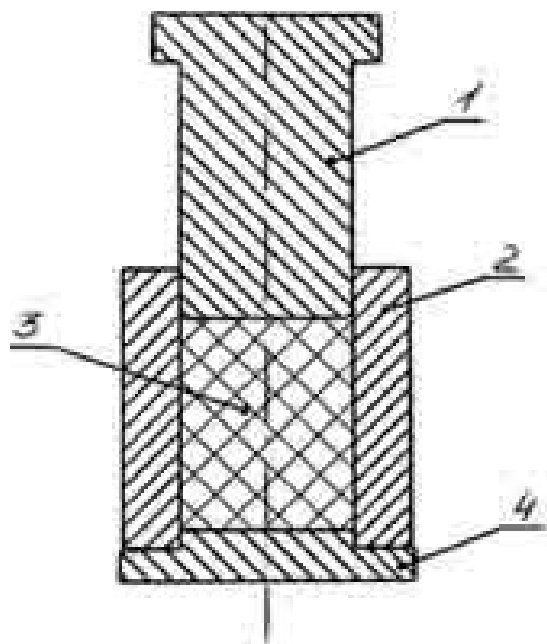
ЦЕМЕНТАТОРЫ, МЕТОДЫ УПЛОТНЕНИЯ СОСТАВОВ

Основной вид применения пиротехнических составов — это прессованная или иная уплотненная форма. В большинстве пиротехнических изделий выгодно иметь наибольшую плотность упаковки энергии, а это достигается помещением в наименьший объем максимального количества пиротехнической смеси, то есть каким-либо уплотнением смеси.

Уплотнение и формование пиротехнических составов производится различными способами: прессованием, заливкой, шнекованием, а в некоторых случаях и набивкой вручную. Наиболее часто применяющимся способом снаряжения пиротехнических составов является способ холодного прессования на механических или гидравлических прессах. Иногда применяется способ горячего прессования при температуре 60...100 °С, этот способ может несколько повысить плотность изделий, однако опасен из-за резкого увеличения чувствительности большинства составов к механическим воздействиям. Метод горячей заливки (расплавленного состава) применяется при достаточной легкоплавкости компонентов смеси и используется в основном в военной пиротехнике при снаряжении боеприпасов (снарядов, бомб и пр.). В этом случае легкоплавкие ВВ, например, тринитротолуол и его сплавы с другими ВВ заливается в корпуса боеприпасов в расплавленном состоянии, по своим химическим характеристикам не будучи при температуре плавления чувствительными к механическим воздействиям. В общей пиротехнике практически не существует составов нечувствительных к воздействиям при температуре их плавления, большинство составов просто воспламеняются при этом. Поэтому применяется метод холодной заливки, при этом составляется смесь обычно твердого окислителя (или окислителя с калорийными металлическим горючим) и жидкого полимерного горючего (в виде мономера). Достаточно густая обезгаженная (предварительно вакуумированная) взмученная смесь заливается в корпуса пиротехнических изделий, а затем отверждается в корпусах при помощи заранее введенного в смесь отвердителя (катализатора полимеризации). Таким же способом заливки под вакуумом или в среде инертных газов с незначительным подогревом снаряжают фосфорные боеприпасы. Напалмовые боеприпасы заряжают обычно холодной заливкой, их загущение не препятствует этому. Метод шнекования в сухом виде практически неприменим, а шнекование в виде пластических смесей мало отличается от методов заливки, однако этот метод отличается наибольшей производительностью, так как является непрерывным. Вообще уплотнение составов кроме увеличения показателей плотности упаковки энергии, делает горение состава более медленным и равномерным, в большинстве случаев, не давая горению сделаться неуправляемым (перейти во взрыв). Уплотненный состав должен обладать большой механической прочностью, особенно это свойство необходимо в тех случаях, когда пиротехнические изделия (факела, звездки, сегменты, трассеры) в момент их использования испытывают значительные разрушающие механические усилия. Уплотненные изделия должны обладать настолько большой механической прочностью, чтобы ни при стрельбе, ни при горении не наблюдалось растрескивания и отколов отдельных кусков состава. Прочность изделий повышается с увеличением давления прессования, но предел прочности при сжатии спрессованного изделия обычно не превышает 20...25% от удельного давления прессования. Высота одновременно прессуемого столба состава при одностороннем прессовании не должна превышать диаметр прессуемого изделия более чем в 1,5...2 раза. В противном случае передача давления от слоя к слою смеси уже не осуществляется в должной мере, и нижняя часть спрессованного столба состава остается недостаточно уплотненной. При

двустороннем прессовании это соотношение может быть значительно увеличено, то есть прессованная форма может быть значительно длиннее.

рисунок 1. Матрица и пуансон.



1. пуансон
2. матрица
3. прессуемая смесь
4. поддон

Существуют расчетные формулы позволяющие определить примерную прочность спрессованного изделия, однако в оригинальных изделиях необходимое давление прессования большей частью подбирается опытным путем, исходя из необходимой скорости горения и оптимальных показателей достижения специального эффекта горения. Достигнуть высокой прочности спрессованных составов только применением высоких давлений прессования не всегда представляется возможным и целесообразным.

В целях увеличения прочности пиротехнических изделий в составы часто вводят связующие (склеивающие) вещества, получившие название цементаторов. Чаще всего в качестве цементаторов используются искусственные смолы, каучук и некоторые другие вещества такие как сера, гипс и прочее. В зерненных составах также могут применяться цементаторы для придания прочности отдельным зернам состава. При прессовании составов достаточную прочность в некоторых случаях удастся получить и без цементаторов, но обычно при прессовании введение цементатора необходимо поскольку позволяет снизить давление прессования, при сохранении достаточной прочности.

Наиболее часто употребляемые цементаторы

Идитол — хорошо растворим в этиловом спирте и в виде спиртового раствора вводится в пиротехническую смесь перед уплотнением. Идитол может вводиться в смесь также в виде порошка, а во время или после прессования форма нагревается до 100...200°С, при этом идитол расплавляясь связывает частицы смеси в единое целое.

Бакелит имеет 3 основные формы А, В и С, применяемые в зависимости от необходимых характеристик прочности и времени горения изделия. Бакелит формы А вводится в смеси в виде спиртового раствора или порошка, для придания изделиям максимальной прочности применяют так называемую «бакелизацию», то есть нагревают готовое изделие до температуры около 150 °С, при этом бакелит формы А переходит в бакелит формы С, имеющий максимальную прочность, нерастворимость, стойкость к химическим воздействиям.

Шеллак — естественная смола, растворима в этиловом спирте, прекрасный цементатор, при горении выделяющий незначительное количество дыма. В настоящее время применяется редко из-за дороговизны.

Канифоль — естественная смола, растворимая в алкоголе, при нагревании растворяется в олифе.

Резинаты — продукты взаимодействия канифоли с гидроокисями и солями металлов, растворяются в бензине или спирто-бензиновой смеси.

Олифа натуральная — продукт частичной полимеризации и оксидации льняного масла, растворяется в бензине и уайт-спирите.

Декстрин — растительный клей, растворяется в горячей и холодной воде.

Кроме упомянутых классических цементаторов в настоящее время применяют различные полимерные вещества в неполимеризованном состоянии (мономеры), как в чистом виде, так и в виде растворов в различных растворителях. Такие полимеры вводят в пиротехнические смеси с добавлением соответствующих катализаторов полимеризации, либо полимеризуют при нагревании или облучении их УФ излучением. В числе таких мономеров полиуретаны, метилметакрилат, эпоксидные смолы.

Количество вводимого в состав цементатора

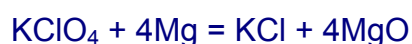
Цементаторы вводят в состав пиротехнических смесей в количестве от 1 до 12%, в зависимости от назначения и желаемой прочности изделий. Введение цементатора в количестве более 12% повышает прочность изделия уже незначительно, поэтому для повышения механических характеристик изделия большее количество цементатора вводить нецелесообразно. При введении цементаторов особенно канифоли и резината кальция сильно замедляется процесс горения составов. Поэтому для получения составов с необходимой скоростью горения в основную смесь горючее-окислитель при необходимости вводят цементатор в количестве превышающем 12%.

ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ И РАСЧЕТА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

После выбора основных компонентов смеси возникает задача подбора массовых соотношений компонентов состава, причем количество окислителя должно быть достаточным для сгорания всего горючего без участия кислорода воздуха.

Расчет двойных смесей

Для получения рецепта двойной смеси необходимо записать уравнение реакции горения и на его основании произвести расчет массовых соотношений между окислителем и горючим. Рассмотрим конкретный пример.



Атомный вес калия 39, 1у.е.; хлора 35,45у.е.; кислорода 16у.е. Общий вес перхлората калия составляет $39,1 + 35,45 + 16 \cdot 4 = 138,55$ у.е., округленно - 139у.е. Атомный вес магния $24,31 \cdot 4 = 97,24$ у.е., округленно - 97у.е. Таким образом на 139г перхлората калия приходится 97г магния. Сложив количество окислителя и горючего, получаем: $139\text{г} + 97\text{г} = 236\text{г}$ смеси.

Составляем пропорции:

$$236\text{г} : 100\% = 139\text{г} : x\% \text{ откуда } x = 59,9\% \text{ KClO}_4$$

$$236\text{г} : 100\% = 97\text{г} : x\% \text{ откуда } x = 41,1\% \text{ Mg}$$

Округляем полученные цифры и получаем рецепт состава: 59% KClO_4 и 41% Mg.

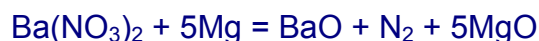
При составлении уравнений далеко не всегда можно предугадать состав конечных продуктов реакции с полной уверенностью, особенно это касается тех случаев когда реакция разложения окислителя проходит в несколько стадий, окислитель недостаточно энергичен, температура реакции недостаточно высока, горючее недостаточно калорийно, имеет органическое происхождение, или является солями кислот, например, желтая кровяная соль. Знание состава конечных продуктов реакции, а, значит, и составление точного уравнения возможно только в том случае, когда имеются данные химического анализа продуктов реакции. Не имея их можно говорить только о вероятном уравнении реакции горения.

В связи с вышесказанным, следует говорить о наиболее вероятном в данном конкретном случае уравнении распада окислителя (смотри таблицу 1) и наиболее вероятных продуктах окисления горючего (смотри таблицы 4 и 9).

Например: найти рецепт двойной смеси из нитрата бария и магния. В таблице 1 находим уравнение распада окислителя:



В таблице 4 указано, что продукт окисления магния есть MgO . Записываем вероятное уравнения реакции:



Из уравнения определяем рецепт состава - 68% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 32% Mg. Полученный состав используется в качестве фотосмеси. При недостатке окислителя в смеси, магний сгорит за счет кислорода воздуха, поэтому количество окислителя может быть уменьшено ниже 68%, однако, интенсивность горения такой смеси будет ниже чем составленной по уравнению. Мощность светового излучения в импульсе окажется также несколько ниже. При составлении уравнений горения составов, содержащих уголь или органическое горючее, можно вести расчет либо на полное окисление горючего с образованием углекислого газа и воды, либо, при уменьшенном содержании окислителя, рассчитывать на образование воды и окиси углерода. Для примера составим уравнения реакции горения нитрата калия и идитола для обоих случаев.



реакция протекает до образования двуокиси углерода, рецепт смеси - 86% KNO_3 на 14% идитола.



реакция протекает до образования окиси углерода, рецепт смеси - 77% KNO_3 на 23% идитола.

Уравнения только в известной мере соответствуют действительности, поскольку при горении смесей нитратов с органическими горючими образуются и некоторые количества нитрита и окиси калия, а при соединении окиси калия с углекислым газом образуется и карбонат калия.

Подбор коэффициентов при расчете смесей с органическими горючими требует много времени, в связи с этим А.Н. Демидовым было предложено пользоваться таблицами, в которых указано сколько граммов окислителя потребуется для выделения 1 грамма активного кислорода и какое количество горючего может быть окислено 1 граммом этого кислорода до высших окислов. Эти таблицы составлялись следующим образом. Известно, что в условиях горения составов, например, перхлорат аммония разлагается по уравнению:



Из уравнения, масса ПХА составляет 235г, масса выделившегося кислорода 80г. Составляя пропорцию $235\text{г} : 80\text{г} = x\text{г} : 1\text{г}$, находим $x = 2,93\text{г}$. Такого количества ПХА, выделяющего при разложении 1г кислорода.

Окисление алюминия протекает по уравнению:



Масса алюминия 54г, масса кислорода для его окисления 48г. Из пропорции $54\text{г} : 48\text{г} = x\text{г} : 1\text{г}$ находим $x = 1,12\text{г}$, то есть количество алюминия, который может быть окислен 1г кислорода.

Пример работы с таблицами: Найти рецепт реактивного горючего (без цементатора) состоящего из ПХА и алюминия.

В графе 7 таблицы 1 находим для ПХА число 2,93, а в графе 6 таблицы 4 число 1,12 для алюминия, эти числа в сущности выражают массовые количества компонентов, входящих в смесь, выраженные в граммах.

ПХА 2,93г, алюминий 1,12г, всего смеси: $2,93\text{г} + 1,12\text{г} = 4,05\text{г}$. Составляем пропорцию: $4,05\text{г} / 100\% = 2,93\text{г} / x\%$, где x равен 72%, то есть количеству ПХА в смеси. Рецепт смеси - 72% NH_4ClO_4 , 28% Al .

Рассмотренная смесь имеет характер примера, так как металлическое горючее в полученном количестве вводить в реактивные топлива нецелесообразно по причинам, рассмотренным в разделе "Реактивные топлива". А для получения достаточной механической прочности заряда необходимо введение значительного количества горючего, служащего одновременно цементатором. Таким образом, реально необходимо рассчитать не двойную, а тройную смесь веществ.

Расчет тройных и многокомпонентных смесей

В некоторых случаях тройные смеси можно рассматривать как состоящие из двух двойных смесей содержащих в себе один и тот же окислитель. Однако, это сравнение весьма приблизительно, так как наличие в составе двух разных горючих может резко изменить направление реакции и тогда этот подход становится неприемлемым. Так, например, в случае состава нитрат бария + алюминий + сера в результате его горения происходит взаимодействие между алюминием и серой с образованием Al_2O_3 и

SO_2 . В состав продуктов горения такого состава могут входить также: BaO , Al_2O_3 , $\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2$, BaS , BaSO_4 , Al_2S_3 , SO_2 , N_2 и другие.

Состав продуктов горения зависит не только от соотношения компонентов в составе, но и от условий горения: давления, начальной температуры, условий теплоотвода и теплопередачи, плотности состава и так далее. При весьма приближенных расчетах тройных смесей, содержащих в себе окислитель, металлическое горючее и органическое горючее, например, какой-либо цементатор может использоваться следующий прием.

Пример: найти рецепт тройной смеси нитрат бария + магний + идитол. Составляя уравнение реакции или используя таблицы Демидова, находим рецептуры двойных смесей:

1. 68% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на 32% Mg .

2. 88% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на 12% идитола.

Считая, что содержание 4% идитола в составе обеспечивает достаточную механическую прочность осветительной звездки, выбираем соотношение двойных смесей равным 2:1, осуществляем расчет, (число 3, стоящее в знаменателе приводимых дробей, получается при сложении массовых частей обеих смесей).

Нитрат бария $(68 \cdot 2) / 3 + (88 \cdot 1) / 3 = 75\%$

Магний $(32 \cdot 2) / 3 = 21\%$

Идитол $(12 \cdot 1) / 3 = 4\%$

Очевидно, что выбранное наудачу соотношение между двумя двойными смесями не является оптимальным и требует экспериментального уточнения с учетом достижения максимального специального эффекта, ожидаемого от осветительных составов. Можно привести еще несколько примеров составления рецептур тройных составов, однако, в любом случае окончательную точку ставит эксперимент.

Для практической работы проще составить рецепт основной смеси, а затем экспериментально подобрать количество вспомогательного вещества, являющегося горючим, одновременно корректируя введение окислителя в большую сторону. Достаточно сказать, что рецептура типичного тройного состава черного пороха была подобрана задолго до возникновения химической науки, причем эта рецептура практически не изменилась по сию пору.

Расчет составов с отрицательным кислородным балансом

Во многих случаях специальный эффект пиротехнических составов повышается, если в процессе горения горючее окисляется не только кислородом окислителя, но также и кислородом воздуха. В этом случае повышается теплота горения состава, которая при прочих равных условиях тем больше, чем больше в нем будет содержаться полностью сгорающего горючего и меньше окислителя. Это возможно тогда, когда в окислении принимает участие кислород воздуха, который должен легко окислять применяемое в составе горючее.

Наиболее распространенным горючим, сгорание которого в составе может происходить также и за счет кислорода воздуха, является магний. Во многих случаях могут применяться составы, где лишь половина магния окисляется за счет кислорода окислителя, другая же половина сгорает за счет кислорода воздуха.

Трудноокисляемые горючие (грубодисперсные частицы алюминия, кремния) должны полностью окисляться кислородом окислителя, так как они не могут полностью сгореть за счет кислорода воздуха.

Количество горючего, которое может сгореть за счет кислорода воздуха определяется опытным путем, сжиганием исследуемого горючего с различным количеством

окислителя и последующим анализом продуктов горения. Пиротехнические составы, содержащие в себе избыток окислителя сверх того, что необходимо для полного окисления горючего, называют составами с положительным кислородным балансом, однако, избыток окислителя, не участвующий в процессе горения, является безусловно вредным и в пиротехнике практически не применяется кроме специальных случаев, например, в хлоратных кислородных свечах (смотри раздел "Пиротехнические источники газов").

Составы, содержащие в себе количество окислителя, необходимое для полного сгорания горючего до высших окислов, называют составами с нулевым кислородным балансом.

Составы, содержащие в себе окислитель в количестве недостаточном для полного окисления горючего называют составами с отрицательным кислородным балансом. Большинство применяемых в настоящее время пиротехнических составов являются составами с отрицательным кислородным балансом.

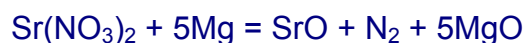
Под термином "кислородный баланс (n) состава" понимают то количество кислорода в граммах, добавление которого необходимо для полного окисления всего горючего в 100 г состава.

Отношение количества окислителя, которое содержится в составе, к количеству окислителя, необходимому для полного сгорания всего содержащегося в составе горючего, называют коэффициентом обеспеченности состава окислителем (k).

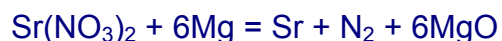
Кислородный баланс, при наличии которого в составе получается наилучший специальный эффект, называют оптимальным кислородным балансом.

При расчетах двойных смесей магния или алюминия с нитратами щелочных или щелочноземельных металлов используются понятия "активный" и "полный" кислородный баланс.

"Активный" баланс - это отдача окислителем только непрочного связанного, так называемого "активного" кислорода.



"Полный" баланс - в расчет принимается весь кислород, содержащийся в окислителе, а уравнение составляется так, как будто металл, содержащийся в окислителе восстанавливается до свободного состояния.



Составы с "полным" кислородным балансом фактически являются составами с отрицательным кислородным балансом, поскольку только в редких случаях окислитель может отдать весь содержащийся в его составе кислород на окисление горючего.

При расчете составов с отрицательным балансом задается необходимый кислородный баланс в граммах кислорода.

Пример: рассчитать двойную смесь хлората калия с магнием, при условии что ее кислородный баланс $n = - 20\text{г O}_2$, то есть недостаток кислорода для сгорания состава с указанным n составит 20г, каковое количество будет подчерпнуто из воздуха.

В таблицах 1 и 4 находим для хлората калия и магния числа 2,55 и 1,52, соответственно. Вычисляем, что 20г кислорода окисляют $20 \cdot 1,52 = 30,4\text{г}$ магния.

Остающиеся 69,6г состава должны быть рассчитаны обычным путем на нулевой кислородный баланс.

Содержание хлората калия в составе $(2,55 \cdot 69,6) / (2,55 + 1,52) = 43,6\%$. Магния в составе будет $100 - 43,6 = 56,4\%$. За счет кислорода окислителя будет сгорать $56,4 - 30,4 = 26,0\%$ магния.

Коэффициент обеспеченности горючего окислителем будет в данном случае равен $k = 26,0 / 56,4 = 0,46$.

Аналогичный расчет может быть осуществлен и для многокомпонентных смесей. Вычисление кислородного баланса n и коэффициента k в готовых составах дает возможность судить о степени необходимости горящего состава в контакте с кислородом воздуха, выяснить причины искрения состава, возможность его затухания и тому подобное.

Порядок вычисления n и k для имеющихся готовых составов показан в примере.

Пример: рассчитать n и k для состава желтого огня, имеющего рецепт:

хлорат калия 60%
оксалат натрия 25%
шеллак 15%

Из таблицы 1 и 5 находим, что для сгорания в углекислый газ и воду 0,47г шеллака или 8,37г оксалата натрия необходимо 2,55г хлората калия, следовательно, для сгорания 15г шеллака требуется $(2,55 \cdot 15) / 0,47 = 81,5$ г хлората калия, а для сгорания 25г оксалата натрия требуется $(2,55 \cdot 25) / 8,37 = 7,6$ г хлората калия.

Коэффициент обеспеченности состава окислителем:

$$k = \frac{60}{81,5 + 7,6} = 0,67$$

Значение кислородного баланса:

$$n = \frac{60 - (81,5 + 7,6)}{2,55} = -11,42 \text{ O}_2$$

Расчет металлогалогенных составов

В металлогалогенных составах роль окислителя выполняет хлор или фторорганическое соединение, а роль горючего - активный металл.

Окислитель берется в таком количестве, чтобы содержащегося в нем хлора или фтора хватило на полное окисление металла до высшего хлористого или фтористого соединения.

Например:



Для расчетов используется таблица 6, в которой указывается количество окислителя отдающего при распаде 1г хлора или фтора и количество металла, соединяющегося с 1г галогена.

Таблица 6.

Хлорорганическое соединение (окислитель)	Молекулярный вес	Кол-во вещества, отдающее 1гр. Cl	Металл-горючее	Атомный вес	Кол-во металла, соединяющееся с 1р. Cl

Четыреххлористый углерод CCl_4	154	1,08	Цинк	65,4	0,92
Гексахлорэтан C_2Cl_6	237	1,11	Алюминий	27,0	0,27
Гексахлорбензол C_6Cl_6	285	1,34	Магний	24,3	0,34
Гексахлорциклогексан (гексахлоран) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	291	1,37	Цирконий	91,2	0,64
Поливинилхлорид $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	60,5	1,76	Железо	55,8	0,53 образуется FeCl_3
					0,79 образуется FeCl_2

Пример: Рассчитать содержание компонентов в двойной смеси гексохлорэтан-алюминий, используя данные таблицы 6

Гексахлорэтан 1,11г
Алюминий 0,27г
Всего смеси 1,38г

Или в процентах: гексахлорэтан $(1,11 \cdot 100) / 1,38 = 80,5\%$, алюминий $100 - 80,5 = 19,5\%$

Пример: рассчитать состав зеленого огня повышенной цветности, содержащий нитрат бария-гексахлорэтан-магний. Известно, что для получения пламени хорошей цветности с окислителями нитратами содержание хлорорганических соединений в составе должно быть не менее 15%

Решение: на соединение с 15% C_2Cl_6 потребуется (смотри таблицу 6) $(15 \cdot 0,34) / 1,11 = 4,6\%$ магния.

Разлагаясь, гексахлорэтан образует $(15 \cdot 24) / 234 = 1,5\%$ углерода, который должен быть окислен как минимум CO. Пользуясь таблицами 1 и 5 находим в них цифры 3,27 и 0,75 и из пропорции $0,75 / 3,27 = 1,5 / x$ вычисляем необходимое для окисления углерода количество нитрата бария, $x = 6,5\%$.

Теперь известно, что в 100г состава должно содержаться 15г $\text{C}_2\text{Cl}_6 + 4,6\text{г Mg} + 6,5\text{г Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Узнаем сколько граммов состава приходится на двойную смесь $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$: $100 - 15 - 4,6 - 6,5 = 73,9\text{г}$.

Пользуясь таблицами 1 и 4, находим, что в 73,9г смеси содержится $(3,27 \cdot 73,9) / (3,27 + 1,52) = 48,7\text{г Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 25,2г Mg.

Подведя итог, получаем рецепт:

Нитрат бария $48,7 + 6,5 = 55,2\%$
Гексахлорэтан 15%
Магний $25,2 + 4,6 = 29,8\%$

Образующийся при обменной реакции в пламени BaCl_2 , придает пламени зеленую окраску.

При добавлении в полученный состав цементатора шеллака, на основании данных из таблиц 1 и 5 находим, что 5% шеллака требуют для сгорания $(3,27 \cdot 5) / 0,80 = 20,4\%$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

В 100г состава смеси нитрат бария + шеллак будет $20,4 + 5 = 25,4\text{г}$.

Уменьшим в предыдущем составе количество двойной смеси нитрат бария + магний на полученную величину $73,9 - 25,4 = 48,5\text{г}$ и находим, что в 48,5г смеси нитрат бария + магний содержится 32,0г нитрата бария и 16,5г магния, суммируя данные - получаем новый рецепт:

Нитрат бария $6,5 + 20,4 + 32 = 58,9\%$
 Магний $4,6 + 16,5 = 21,1\%$
 Гексахлорэтан 15%
 Шеллак 5%

Во фторметаллических составах роль окислителя выполняют фториды малоактивных металлов или фторорганические соединения (тефлоны, фторопласты, фторлоны). Рассмотрим пример составления рецептов фторметаллических составов, пользуясь данными таблицы 7.

Таблица 7

Фтористое соединение (окислитель)	Молекулярный вес	Количество вещества, отдающее 1 г фтора	Металл-горючее	Атомный вес	Количество металла, соединяющееся с 1 г фтора
Дифторид меди CuF_2	104	2,74	Бериллий	9,0	0,24
Фторид серебра AgF	127	6,68	Магний	24,3	0,64
Дифторид свинца PbF_2	245	6,45	Алюминий	27,0	0,47
Фторопласт - 4 (тефлон) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	100 мономер	1,32	Цирконий	91,2	1,2
Тетрафторид ксенона XeF_4	207	2,72			

Рассчитать двойную смесь тефлона с магнием.

Решение: на соединение с 1,32г тефлона потребуется 0,64г магния. Всего смеси $1,32 + 0,64 = 1,96\text{г}$.

Содержание тефлона в смеси будет равно: $(1,32 \cdot 100) / 1,96 = 67,3\%$

Содержание магния: $100 - 67,3 = 32,7\%$

ТЕПЛОТА ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Вычисление теплоты горения составов производят на основании закона Гесса, который может быть сформулирован так: количество тепла, выделяющееся при химической реакции, зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути протекания реакции.

Из закона Гесса следует, что теплота образования из элементов продуктов горения пиротехнического состава, равна сумме теплот образования компонентов состава, к которой следует добавить количество тепла, выделяющегося при горении состава. Следовательно, теплота реакции горения определяется как разность между теплотой образования продуктов горения и теплотой образования компонентов состава.

$$Q_{\text{г.с.}} = Q_{\text{п.г.}} - Q_{\text{к.с.}}$$

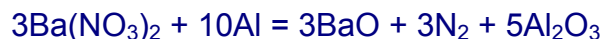
где $Q_{\text{г.с.}}$ — теплота горения состава

$Q_{\text{п.г.}}$ — теплота образования продуктов горения состава

$Q_{\text{к.с.}}$ — теплота образования компонентов состава

Величины теплот образования продуктов реакции находят в термохимических таблицах справочников Брицке Э.В., Капустинского А.Ф. Карапетьянц М.Х. и Карапетьянц М.Л. и других.

Пример: рассчитать теплоту горения смеси:



Теплота образования продуктов горения:

$$5\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 400 \text{ ккал} \cdot 5 = 2000 \text{ ккал}$$

$$3\text{BaO} \quad 133 \text{ ккал} \cdot 3 = 399 \text{ ккал}$$

$$\text{Всего } (Q_{\text{пг}}) \quad 2399 \text{ ккал}$$

Теплота образования компонентов $Q_{\text{к.с.}} = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 237 \text{ ккал}$:

$$Q_{\text{к.с. ОБЩЕЕ}} = 237 \text{ ккал} \cdot 3 = 711 \text{ ккал}$$

Теплота горения состава:

$$Q_{\text{г.с.}} = 2399 \text{ ккал} - 711 \text{ ккал} = 1688 \text{ ккал}$$

Сумма по массе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия, вычисленная по молекулярному весу:

$$M = 261,4 \cdot 3 + 27 \cdot 10 = 1054 \text{ г}$$

Теплота горения состава:

$$q = 1688 / 1054 = 1,601 \text{ ккал/г}$$

Приведенный метод расчета не дает представления о расходе части тепла на разложение окислителя внутри горящего состава.

Существует иной метод расчета теплоты горения, дающий представление о расходе тепла внутри горящего состава. Рассмотрим этот метод на примере смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$. Стехиометрический расчет дает соотношение компонентов смеси 68% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 32% Mg . Пользуясь таблицей 3, находим, что 0,32г. магния выделяют при горении $0,32 \cdot 5,9 = 1,88 \text{ ккал}$ тепла. Из таблицы теплоты образования окислов находим, что на разложение 261г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ требуется 104ккал. Вычисляем, что на разложение 0,68 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ необходимо затратить 0,27ккал. Сопоставляя данные, получаем теплоту горения смеси $q = 1,88 - 0,27 = 1,61 \text{ ккал/г}$

В приведенном случае на разложение окислителя затрачивается $0,27 \cdot 100 / 1,88 = 14\%$ от теплоты горения магния. Используя такой метод расчета теплоты горения железоалюминиевого термита состава 75% Fe_2O_3 и 25% Al , находим, что тепловой баланс его $q = 1,82 - 0,86 = 0,96 \text{ ккал/г}$, то есть в данном случае на разложение окислителя расходуется уже 47% теплоты горения алюминия. Отсюда можно сделать вывод, подтверждающийся опытными данными, что теплота горения такого состава сравнительно мала, так как около половины тепла горения горючего расходуется на разложение окислителя.

В ниже приведенной таблице 8 приведены данные о теплоте горения некоторых пиротехнических составов составленных в стехиометрических отношениях.

Таблица 8

Рецепт		Теплота горения [ккал/г]	Назначение состава
Компонент	%		
1	2	3	4
KClO_4	83	3,19	Перспективный

Be	17		
KClO ₄	66	2,45	Зажигательный Фотосмесь
Al	34		
KClO ₃	63	2,29	Фотосмесь
Mg	37		
KClO ₄	60	2,24	Фотосмесь
Mg	40		
NaNO ₃	60	2,00	Осветительный (без цементатора)
Al	40		
Ba(NO ₃) ₂	68	1,65	Фотосмесь
Mg	32		
Pb(NO ₃) ₂	75	1,48	На практике не применяется
Al	25		
Sr(NO ₃) ₂	69	1,48	Трассирующий
Mg	25		
Резинат кальция	6		
KMnO ₄	72	1,42	На практике не применяется
Mg	28		
Ba(NO ₃) ₂	63	1,4	Осветительный
Al	27		
Сера	10		
CaSO ₄	65,5	1,36	Зажигательный
Al	34,5		
BaSO ₄	76,5	1,31	Зажигательный
Al	23,5		
NH ₄ ClO ₄	90	1,26	Ракетное топливо
Эпоксидная смола	10		
Нитроглицериновый коллоидный порошок		1,23	Ракетное топливо Метательный
KClO ₃	87	1,11	Взрывчатый
Уголь	13,0		
MnO ₂	71	1,05	Термит
Al	29		
Fe ₂ O ₃	75	0,96	Термит
Al	25		
KNO ₃	75	0,66	Порох дымный Метательный
Уголь	15		
Сера	10		
BaO ₂	82	0,61	Трассирующий
Al	18		
C ₂ Cl ₆	17	0,52	Дымовой
KClO ₃	22		
Zn	61		
KClO ₃	35	0,38	Дымовой красного дыма
Молочный сахар	25		

Краситель родамин	40		
БЕСКИСЛОРОДНЫЕ СОСТАВЫ			
CCl ₄	7	1,38	Дымовой
Mg	24		
CuF ₂	81	0,98	Термитный
Mg	19		
C ₂ Cl ₆	81	0,96	Дымовой
Al	19		
Mg	90	6,1	Сплав
Al	10		«Электрон», горение за счет кислорода воздуха

Составы с отрицательным кислородным балансом, в процессе горения которых участвует кислород воздуха, дают значительно большие количества тепла, чем составы из тех же компонентов, но взятых в стехиометрических соотношениях. В качестве примера можно привести состав, состоящий из 44% KClO₃ и 56% Mg с кислородным балансом $n = -20\text{г O}_2$, уравнение реакции горения которого:



$$q = \frac{144 \cdot 6,5 + 106 - 96}{123 + 24,3 \cdot 6,5} = 3,37 \text{ ккал}$$

Теплота горения состава

По сравнению с приведенными в таблице теплотами горения состава из тех же компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях получается увеличение теплоты горения на 47%.

Таблица 9. Теплоты образования ($-\Delta H_{298}$) некоторых компонентов пиротехнических составов и некоторых продуктов их горения

Соединение	Теплота образования [ккал/г-моль]	Соединение	Теплота образования [ккал/г-моль]
LiO ₂	143	ZnO	83
BeO	142	ZnS	48
MgO	144	K ₂ CO ₃	282
MgF ₂	264		
Al ₂ O ₃	393	Нафталин	
AlF ₃	329	C ₁₀ H ₈	- 16
Al ₂ S ₃	140	Антрацен	
CaO	152	C ₁₄ H ₁₀	- 32
TiO ₂	224	Крахмал	
TiF ₄	392	C ₆ H ₁₀ O ₅	227
ZrO ₂	260	Молочный сахар	
ZrF ₄	445	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	651
H ₂ O*	68,4	Шеллак	227

CO ₂	94	C ₁₆ H ₂₄ O ₅	
B ₂ O ₃	302	Идитол	149
SiO ₂	208	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	
P ₂ O ₅	367	Уротропин	- 30
Na ₂ O	99	C ₆ H ₁₂ N ₄	
NaCl	98	Гексахлорэтан	54
Na ₂ CO ₃	271	C ₂ Cl ₆	

Теплоты образования основных пиротехнических окислителей даны в таблице 1.
ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Реакция горения пиротехнических составов почти всех видов сопровождается выделением определенного количества газообразных продуктов, которые могут быть как газами (CO, CO₂, N₂), так и парами воды, а также и парами веществ, находящихся при температуре горения в парообразном состоянии.

Примером может служить смесь хлората калия и алюминия, горение которой протекает по реакции:



Температура реакции горения такой смеси составляет около 3000 °С, а так как хлористый калий кипит уже при 1415 °С, то при температуре реакции он будет находиться в парообразном состоянии. Этим и объясняется тот факт, что горение подобных смесей, не выделяющих нормальных газов, может протекать взрывным образом с проявлением некоторого фугасного эффекта.

Соотношение между количеством газообразных и твердых продуктов реакции определяется назначением состава и требованиями, предъявляемыми к специальному эффекту, например, в термитных составах газообразные продукты реакции практически отсутствуют, в дымовых и имитационных звуковых составах составляют 40...50% от массы состава и, наконец, в реактивных составах практически 100%.

Количество газообразных продуктов, получающихся в результате сгорания 1г пиротехнического состава, принято выражать не по массе, а по объему, занимаемому ими при нормальных условиях. Этот объем газообразных продуктов называется удельным объемом и обозначается через V₀. Обычно, при вычислениях к объему занимаемому образующимися при реакции газами, добавляется также объем, занимаемый при нормальных условиях образующимися в процессе реакции парами воды (если она выделяется при реакции или содержится в исходных веществах в виде кристаллогидратов).

Объем V_t газообразных продуктов при температуре реакции горения вычисляют по формуле $V_t = V_0(1 + 0,00366t)$, где t — температура реакции горения состава, V₀ — удельный объем.

В таблице 10 указан объем, занимаемый при нормальных условиях 1граммом газов преимущественно выделяющихся при реакциях горения.

Таблица 10. Удельный объем некоторых газов при нормальных условиях

Газ	Объем [см ³ /г]	Газ	Объем [см ³ /г]
H ₂	11200	N ₂	800
H ₂ O	1247	SO ₂	350

CO	800	HCl	614
CO ₂	509	Cl ₂	315

Как видно из таблицы 10, при равной массе наибольший объем в газообразном состоянии занимает водород, а затем пары воды, азот и окись углерода.

Из этого можно сделать вывод, что для получения большего объема газов следует в качестве горючих компонентов пользоваться органическими веществами, содержащими много связанного водорода, а количество окислителя рассчитывать таким образом, чтобы сгорание горючего происходило только до H₂O и CO или, если это диктуется желанием получить больше тепла, до H₂O и CO₂.

Удельный объем газообразных продуктов реакции определяют по формуле:

$$V_0 = \frac{22,4 \cdot n \cdot 1000}{m}$$

где n — число молей газообразных продуктов реакции (сумма коэффициентов при газообразных веществах в правой части уравнения реакции),

m — масса реагирующего состава в граммах,

22,4 — число Авогадро.

Пример: рассчитать V₀ для имитационного состава состоящего из хлората калия, алюминия и углерода, задавшись целью получить состав с возможно большим газовыделением и значительной теплотой горения.

Конструирование состава: зная, что наибольший объем газа в заданной смеси может дать окись углерода, запишем формулу так, чтобы входящий в состав углерод окислился только до окиси углерода:



Откуда:
$$V_0 = \frac{22,4 \cdot (3 + 2) \cdot 1000}{2 \cdot 123 + 2 \cdot 27 + 3 \cdot 12} = 333 \text{ см}^3/\text{г}$$

Вычислив рецепт состава согласно заданной формуле получим:

73% -KClO₃; 16% -Al; 11%-C.

Естественно, что при охлаждении газов до нормальной температуры реальное значение вычисленного удельного объема будет ниже чем расчетное, так как произойдет конденсация паров хлорида калия.

Задавшись эмпирическим значением температуры горения данного состава равным 2500 °C, можно осуществить прикидочный расчет объема газов при температуре горения. V_t = 333(1 + 0,00366 • 2500) = 3380 см³/г. Можно предположить наличие взрывчатых свойств у приведенного состава, учитывая значительный объем газов, выделяющихся в результате горения при данной температуре.

В таблице 11 приведены значения V₀.

Таблица 11. Удельный объем газообразных продуктов реакции горения или взрыва некоторых составов.

Назначение состава	Рецепт состава [%]	Газообразные продукты реакции	V ₀ см ³ /г	Масса газов в % от массы состава

Фотосмесь	Ba(NO ₃) ₂	68	N ₂	58	7
	Mg	32			
Фотосмесь	Ba(NO ₃) ₂	74	N ₂	61	8
	Al	26			
Термит	Fe ₃ O ₄	75	нет	0	0
	Al	25			
Осветительный	Ba(NO ₃) ₂	75	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	144	21
	Mg	21			
	Идитол	12			
Зеленый сигнальный	Ba(ClO ₃) ₂	88	CO ₂ , H ₂ O	330	43
	H ₂ O				
	Идитол	12			
Красный сигнальный	KClO ₃	57	CO, H ₂ O	375	40
	SrCO ₃	25			
	Шеллак	18			
Красный дымовой	KClO ₃	35	CO, H ₂ O	365	39
	Молочный сахар	25			
	Родамин	40			
Дымный порох	KNO ₃	75	CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂ O	280	43
	C	15			
	S	10			
ВВ	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇ K		K ₂ CO ₃ , CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂ O,	550	61
ВВ	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇ NH ₄	24	N ₂ , H ₂ O, CO ₂	880	93
	NH ₄ NO ₃	76			
ВВ	Пироксилин (15% влажности)		N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , CO	910	98

Следует отметить, что удельный объем газообразных продуктов для применяемых пиротехнических составов (кроме твердых коллоидных и смесевых ракетных топлив) значительно меньше, чем для основных взрывчатых веществ. Так V_0 для гексогена и октогена составляет 908 см³/г, для тетрила 750 см³/г, для тротила 690 см³/г, для смеси НТА (94%) с дизельным топливом (6%) примерно 890 см³/г.

ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Температуру горения пиротехнических составов определяют по формуле:

$$t = \frac{Q - \sum (Q_s + Q_k)}{\sum C_p}$$

где Q — количество теплоты, выделяющееся при горении состава,

$\sum C_p$ — сумма теплоемкостей продуктов реакции [кал/град],

— сумма скрытых теплот плавления и кипения продуктов горения [ккал], Искомая температура горения является верхним пределом, так как формула не учитывает потери тепла на излучение и термическую диссоциацию продуктов горения. Удовлетворительно формула работает только, если искомая температура не превышает 2000...2500 °C, что недостаточно для большинства пиротехнических составов.

Определение реальной температуры горения расчетным путем достаточно сложная задача, так как приходится принимать множество допущений. Ричардс и Комтон установили, что для большинства простых веществ справедливо соотношение:

$$Q_S/T_S = 0,002...0,003$$

где Q_S — теплота плавления [ккал/г-атом],

T_S — температура плавления [°K].

Однако, эта зависимость достаточно точна не для всех простых веществ.

Скрытая теплота плавления также может быть вычислена по эмпирической формуле А.А. Шидловского:

$$Q_S/T_S = 0,002n$$

где n — число атомов в молекуле соединения.

Скрытая теплота испарения вещества не является неизменной, а, как правило, уменьшается с повышением температуры, при которой происходит испарение.

Зависимость между теплотой кипения Q_R [ккал/моль] и температурой кипения жидкости при 760 мм.рт.ст. T_R [°K] выражается формулой Трутона:

$$Q_R/T_R = 0,02n$$

или по эмпирической формуле Шидловского:

$$Q_R/T_R = 0,011n$$

где n — число атомов в соединении

Относительно теплоемкости жидких веществ при температурах выше 1000 °C указать определенные закономерности затруднительно, известно, что теплоемкость жидкого вещества больше его теплоемкости в твердом состоянии.

Для простых твердых веществ при температурах выше 1000 °C можно считать, согласно Дюлонгу и Пти, что их грамм-атомная теплоемкость есть величина постоянная и равна приблизительно 6,4 кал/°C.

Для соединений в жидком состоянии при высокой температуре, в известной мере, справедливо экспериментальное правило Неймана-Коппа, согласно которому теплоемкость такого соединения равняется сумме атомных теплоемкостей составляющих его элементов.

Из сказанного ясно, что точное определение температуры горения расчетным путем достаточно проблематично и, в большинстве случаев, не имеет смысла, так как, во-первых, более надежно эта температура определяется экспериментально, а, во-вторых, может быть прикинута пиротехником на основании уже известной температуры горения исследованных составов.

Для ракетных топлив, естественно, требуется высокая точность расчета температуры горения и других характеристик продуктов горения, в этом случае выполняются

компьютерные расчеты, при которых учитываются процессы диссоциации и испарения продуктов горения. Однако, поскольку основной характеристикой ракетных топлив является величина удельной тяги, точно измеряемой экспериментально, такие расчеты интересны только как метод теоретического анализа новых топлив.

В таблице 12 приведены температуры горения составов основных специальных эффектов горения.

Таблица 12. Назначение составов и максимальная температура в пламени

Составы	Максимальная температура в пламени [°C]
Фотоосветительные	2500... 3500
Осветительные и трассирующие	2000... 2500
Зажигательные (с окислителем)	2000... 3500
Ракетные (ТРТ)	2000... 2900
Составы сигнальных огней	1200... 2000
Дымовые	400... 1200
ВВ (температура поддутов взрыва)	1200... 4300

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ К ТЕПЛОВЫМ, МЕХАНИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Под начальным импульсом подразумевается то минимальное количество энергии, которое необходимо для возбуждения реакции в пиротехническом составе. Чем меньше начальный импульс возбуждения реакции, тем чувствительнее состав к внешним воздействиям.

Для надежного воспламенения пиротехнического состава, в большинстве случаев, пользуются тепловым начальным импульсом. При работе с фотосмесями, некоторыми зажигательными составами (например, термобарическими) и при запуске пиротехнических самоликвидаторов различных систем в качестве начального импульса используют воздействие взрыва ВВ и этим сознательно вызывают взрыв в пиротехническом составе.

Испытание на чувствительность пиротехнических составов имеет целью предотвратить их несанкционированное воспламенение или взрыв либо найти правильные приемы воспламенения или взрыва, гарантирующие получение от состава необходимого специального эффекта.

Испытания включают определение:

1. Температуры самовоспламенения — проводится в бане из сплава Вуда, время индукции (выдержки состава) 5 минут.
2. Чувствительность к лучу огня — расстояние от воспламеняемого состава до открытого среза бикфордова шнура.
3. Чувствительность к удару — высота падения груза 10 кг на площадь испытуемого состава в $0,5 \text{ см}^2$ с навеской 0,05 г. Либо работа удара в $\text{кг} \cdot \text{м} / \text{см}^2$, вычисляемого по формуле $A = p \cdot h/s$, где: p — масса груза в килограммах, h — высота падения в метрах, s — площадь поперечного сечения действия удара в см^2 .
4. Чувствительность к трению — трение между вращающимися плоскостями или трение между подвижными роликами под определенной нагрузкой.

Реже проводятся испытания на определение следующих параметров:

1. Воспламеняемость от специальных воспламенительных составов (для пиротехнических составов, не воспламеняющихся непосредственно от форса пламени бикфордова шнура).

2. Чувствительность к прострелу обычной или зажигательной пулей.

3. Температура вспышки, значение которой есть температура, при которой время индукции до самовоспламенения равно нулю.

В общем случае чувствительность химической системы к воздействию на нее начальных импульсов определяется прежде всего величиной энергии активации и величиной теплового эффекта реакции, при реальном рассмотрении чувствительности пиротехнических составов необходимо прежде всего обращать внимание на легкость осуществления процесса распада окислителя и процесса окисления горючего. Именно поэтому особой чувствительностью отличаются составы с окислителем хлоратом калия, бария, натрия, поскольку разложение таких хлоратов легко осуществимо и сопровождается некоторым выделением энергии при распаде. Что касается окисляемости горючего, то определение этого значения затруднительно, поскольку «окисляемость» далеко не всегда соответствует малой температуре воспламенения и вспышки. Под окисляемостью скорее подразумевается некоторая способность взаимодействия горючего с конкретным окислителем.

Весьма чувствительным являются смеси хлоратов и, отчасти, перхлоратов металлов с такими горючими как фосфор, роданид калия, железистосинеродистый калий (желтая кровяная соль), реальгар, соединения сурьмы и мышьяка, смеси с некоторыми органическими веществами также очень чувствительны, как и смеси с порошками активных металлов.

Двойные смеси нитратов металлов с фосфором, сесквисульфидом, порошками магния, алюминия, циркония, также имеют значительную чувствительность, однако, значительно меньшую чем, хлоратных смесей.

Чувствительность смесей нитратов с органическими горючими к удару и трению в большинстве случаев невелика.

Чувствительность к лучу огня велика у всех вышеописанных типов смесей.

В уплотненном и спрессованном виде чувствительность составов к лучу огня значительно уменьшается, тем более, чем больше полученная плотность состава.

Особой чувствительностью отличаются составы, имеющие малые размеры отдельных частиц, то есть составленные из микродисперсных компонентов (в пылевидном состоянии), однако, известно что чувствительность к трению отдельных составов повышается наличием в них крупных зерен твердого окислителя.

Наименьшей чувствительностью обладают составы с окислителями окислами металлов или закисями-окисями металлов, например, железо-алюминиевый и железо-магниевый термит, не воспламеняемые от удара и трения, от форса пламени бикфордова шнура, однако, железо-магниевый термит, в отличие от железо-алюминиевого, уже может воспламениться от пламени газовой горелки.

Составы с окислителями перекисями, например, перекисью свинца, перекисью калия и натрия, перекисью бария или экзотические составы с трехокисью хрома (CrO_3) обладают значительной чувствительностью со многими горючими, а с особо энергичными, как, например, фосфор обладают крайней чувствительностью.

В общем случае малой чувствительностью обладают смеси с трудноокисляемыми горючими с высокой температурой воспламенения, например, графитом, кремнием, бором, железом и трудноразлагаемыми окислителями нитратами, сульфатами, хроматами.

К промежуточным от указанных свойств горючего и окислителя составам необходимо относиться как к умеренно чувствительным. Чувствительность составов к удару и

трению возрастает от введения в них твердых веществ (песка, стекла, твердых металлов или твердых частиц окислителя). Эти твердые частицы являются концентраторами энергии удара или трения, вызывающими местное повышение температуры и, как следствие, воспламенение или взрыв состава.

С увеличением начальной температуры любых составов их чувствительность к любым видам начального импульса возрастает, поэтому особую осторожность в обращении с пиротехническими составами необходимо соблюдать при сушке составов или прессовании их при повышенной температуре.

Введение различных примесей иногда самых неожиданных, в пиротехнические составы, оказывает во многих случаях большое влияние на их чувствительность к различным видам начальных импульсов.

Чувствительность пиросоставов к различным видам начальных импульсов приведены в таблицах 13, 14, 15, 16, 17.

Таблица 13. Температура самовоспламенения двойных смесей в [°С]

Горючее	Окислитель		
	Хлорат калия	Перхлорат калия	Нитрат калия
Сера	220	560	440
Молочный сахар	195	315	390
Древесный уголь	335	460	415
Магний порошок	540	460	565
Алюминиевая пудра	785	765	>890
Шеллак	250	—	—
Идитол	345	—	—
Канифоль	335	—	—
Антимоний	295	—	—
Графит	890	—	—

Таблица 14. Температура самовоспламенения и температура вспышки двойных смесей и некоторых ВВ

Рецепт смеси [%]		Температура самовоспламенения (на бане из сплава Вуда) [°C]	Температура вспышки [°C]
Хлорат калия	86	345	510
Идитол	14		
Нитрат калия	86	460	570
Идитол	14		
Хлорат калия	6	540	670
Магний	37		
Нитрат калия	63	565	670
Магний	37		
Нитрат натрия	65	—	610
Магний	35		
Нитрат бария	68		

Магний	32	510	660
Дымный порошок		310	480
Воспламенительный состав:			
Нитрат калия	75		
Магний	10		
Идитол	15	445	555
Бездымный порошок		—	180...200
Гремучая ртуть		—	175...180

Таблица 15. Чувствительность составов к лучу огня

Состав	Верхний предел [см]	Нижний предел [см]	Фактор безотказности
Дымный порошок марки №1	2	15	0,7
Воспламенительный	3	13	0,8
Красного огня	0	2	3,0
Осветительный	0	3	1,0

Таблица 16. Чувствительность к удару двойных пиротехнических смесей и некоторых ВВ

Горючее	Работа удара [кгм/см ²]		
	Окислитель		
	Хлорат калия	Перхлорат калия	Нитрат калия
Сера	1,1	1,2	3,6
Молочный сахар	1,8	2,9	5
Древесный уголь	3,2	4,2	5
Магниевый порошок	4,2	4,4	4,6
Алюминиевая пудра	4,5	5	5
Роданит калия (KCNS)	0,5	—	—
Реальгар (As ₂ S ₃)	0,6	—	—
Парафин	1,1	—	—
Нафталин	1,3	—	—
Желтая кровяная соль	2,2	2,4	—
Антимоний (Sb ₂ S ₂)	3,5	—	—
Графит	10	—	—
Гремучая ртуть	0,08		
Гексоген	1,12		
Тротил	2,4		

Таблица 17. Чувствительность к трению двойных смесей горючих с хлоратом калия

Горючее	Чувствительность к трению [кг/см ²]
Красная кровяная соль $K_3Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	8
KCNS	22
Молочный сахар	60
Сера	65
Желтая кровяная соль $K_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	85
Антимоний	90

ФЛЕГМАТИЗАТОРЫ

Флегматизаторами называют вещества, снижающие восприимчивость пиротехнических смесей к различным видам начального импульса.

Обычно введение в составы мягких пластических или инертных маслянистых веществ уменьшает их чувствительность. Чувствительность к трению уменьшается из-за уменьшения трения между частицами составов и телами передающими на них механические усилия, таким образом снижается количество мест концентрации энергии, кроме того при трении происходит плавление и испарение веществ флегматизаторов, на что затрачивается дополнительное количество подводимой механической энергии.

Чувствительность к форсу пламени понижается, по-видимому, из-за образования на поверхности частиц горючего и окислителя пленки разделяющей границы фаз, между которыми образуются начальные очаги химической реакции, кроме того на плавление и испарение таких пленок расходуется значительное количество подводимой тепловой энергии.

Флегматизаторами уменьшающими концентрацию напряжений служат обычно такие вещества как парафин, стеарин, церезин, вазелин, различные масла.

На чувствительность к удару введение органических флегматизаторов не оказывает значительного влияния. В хлоратно-металлических составах введение таких веществ как парафин и стеарин несколько увеличивает чувствительность, поскольку, указанные вещества являются хорошо окисляемыми горючими для данного класса окислителей. Введение же в хлоратные составы трудноокисляемых пластических веществ, таких как мягко-пластичные фторопластовые полимеры должно понижать их чувствительность.

При передаче ударных нагрузок на частицы окислителя и горючего происходит ударное взаимодействие их фаз, в следствии чего пленка флегматизатора претерпевает так называемое взрывное выдавливание, позволяя частицам окислителя и горючего соударяться, концентрируя на соударяемых поверхностях тепловую энергию. Для предотвращения такого соударения необходимо в качестве флегматизаторов подбирать мягко-пластичные вещества, обладающие значительной адгезией к употребляемым в данной смеси окислителям и горючим, незначительной текучестью и сравнительно низкой температурой плавления и испарения при большой теплоте парообразования.

Безусловными флегматизаторами снижающими чувствительность составов ко всем видам начального импульса являются вещества не принимающие активного участия в процессах горения. К таким веществам относятся окись магния, окись алюминия, при отсутствии в составах свободных металлов, карбонаты, оксалаты. Однако, такие вещества понижают чувствительность только если они введены в значительных количествах, а значит они не являются типичными флегматизаторами, а являются только инертными разбавителями, ухудшающими свойства состава по получению максимального специального эффекта и уменьшающими чувствительность.

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Процесс горения пиротехнических составов чрезвычайно сложен, однако, во многом аналогичен широко исследованному горению ВВ и порохов, поэтому в дальнейшем изложении приводятся аналогии между горением пиротехнических составов и горением ВВ и порохов.

Процесс сгорания разделяется на три стадии:

1. *Зажжение состава* осуществляется тепловым импульсом — нагреванием, ударом, трением, световым излучением, электрическим разрядом или воздействием какого либо химического реагента, имеющего сродство к зажигаемому составу. Указанные типы воздействий сообщаются только ограниченному участку поверхности состава.
2. *Воспламенение состава* — распространение горения по всей поверхности состава.
3. *Собственно горение* — распространение процесса в глубину состава.

Скорость индукции зажжения состава зависит от следующих фактов:

1. Чувствительность состава к начальному импульсу.
2. Физическое состояния состава (плотность, дисперсность.)
3. Начальная температура состава.
4. Мощность начального импульса (подводимая мощность в единицу времени).
5. Сродство состава к химическому реагенту воспламенителю.

Скорость воспламенения зависит:

1. От степени измельчения — чем больше дисперсность, тем легче и быстрее идет воспламенение.
2. От плотности состава — чем больше плотность, тем труднее и медленнее идет воспламенение.
3. От начальной температуры состава — чем она выше, тем легче и быстрее идет воспламенение.
4. От внешнего давления — чем оно больше, тем больше скорость воспламенения.

Наибольшая скорость воспламенения и горения наблюдается у слабоуплотненных составов с хлоратом калия и железистосинеродистым свинцом (скорость составляет десятки метров в секунду без оболочки), составов с хлоратом калия и железистосинеродистым калием, фотосоставов, дымного пороха (3,5 м/с).

Процессы зажжения и воспламенения во многом сходны, и все закономерности этих стадий верны как для одной так и для другой стадии.

Процесс собственного горения пиротехнических составов происходит в две основные стадии— начинается в конденсированной фазе и заканчивается в газовой фазе (пламени).

В конденсированной фазе протекают преимущественно эндотермические процессы, а в газовой фазе экзотермические. Во многих, если не в большинстве случаев, процессы, протекающие в конденсированной фазе, могут осуществляться только за счет тепла, поступающего туда из газовой фазы.

Это положение подтверждается наблюдением, что все исследованные до сего времени в этом отношении пиросоставы, а также ВВ и пороха, являющиеся в большинстве случаев гомогенными системами, теряют способность к горению при низких или сверхнизких давлениях. Даже инициирующие ВВ, например, гремучая ртуть, при низких давлениях горят с незначительными скоростями, частично сублимируясь. Быстрое взаимодействие между двумя компонентами может начаться только при тесном молекулярном соприкосновении, что не возможно для твердых частиц смеси. Поэтому для быстрого протекания реакции хотя бы один из компонентов должен находиться в жидком состоянии. В конденсированной фазе по этому условию возможно протекание двух видов процессов: жидкость — твердое вещество, либо жидкость — жидкость.

Компоненты составов часто резко отличаются друг от друга температурой плавления, кипения, термического разложения, поэтому основные (экзотермические) реакции между компонентами или продуктами их разложения протекают на поверхности раздела конденсированной и газовой фаз. В этом случае возможны варианты межфазных реакций типа газ — твердое вещество и газ — жидкость.

Скорость этих процессов определяется скоростью газовой и жидкостной диффузии и возможностью удаления из сферы реакции прореагировавших продуктов реакции. Наконец, в зоне наиболее высокой температуры все прореагировавшие вещества будут находиться в газообразном (парообразном) состоянии, и здесь реакция будет протекать в системе газ — газ,

то есть в гомогенной системе. Механизм горения пиросоставов может быть иллюстрирован схемой предложенной Я. Б. Зельдовичем для горения порохов.

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Повышение температуры в зоне реакции в конденсированной фазе происходит как за счет тепла передающегося из зоны реакции в газовой фазе, так и за счет реакции проходящей в самой конденсированной фазе.

Решению вопроса о доминировании реакции в конденсированной или газовой фазе при горении конкретного состава, способствует изучение зависимости скорости горения от давления окружающей среды. Чем больше скорость горения зависит от указанного давления, тем больше удельный вес реакции, протекающих в газовой фазе или на поверхности раздела газовой и конденсированной фаз.

Однако, при горении пиротехнических составов кроме указанных явлений, происходит выброс с диспергированием частиц, не прореагировавших компонентов состава из конденсированной фазы в газовую. Таким образом и в газовой фазе сохраняется гетерогенность системы, а близкую к конденсированной фазе область следует называть газовой-аэрозольной зоной реакции. При дальнейшем движении частиц аэрозоля в пламени они реагируют с окружающей их газовой фазой и исчезают. Механизм горения пиротехнических составов наглядно просматривается на схеме Я.Б.Зельдовича, представленной ниже на рисунке 2. Процесс образования аэрозоля заключается в образовании на поверхности горящего состава жидкой пленки расплавленных веществ, имеющей пенообразную структуру вследствие образования в расплаве газообразных продуктов реакции, и диспергирования жидкости с газовыми включениями при расширении образующихся газов. В некоторых случаях жидкая фаза на поверхности горящего состава не образуется, в результате газификации и диспергирования твердого топлива получают непосредственно газообразные продукты. Иногда жидкая фаза уплотняет поры горящего состава, препятствуя проникновению горения в глубь по порам.

Пример процесса взаимодействия хлората калия и магния описан ниже. Температура плавления KClO_3 с началом разложения равна 360°C (без каталитических добавок), температура плавления Mg составляет 650°C , а кипения при атмосферном давлении 1100°C .

1. В конденсированной фазе:

а) KClO_3 жидк. + Mg тв. \rightarrow

б) KClO_3 жидк. $\rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ газ

2. На поверхности раздела конденсированной и газовой фазы, и газовой-аэрозольной зоне реакции

а) Mg тверд. + O_2 газ \rightarrow

б) Mg жидк. + O_2 газ \rightarrow

3. В газовой фазе (пламени)

а) Mg пар + O_2 газ \rightarrow

б) Mg пар + O_2 газ (воздуха) \rightarrow

Факторы, влияющие на скорость горения

Количественно скорость горения выражается линейно в мм/сек или массово в г/см^2 сек. Зная линейную скорость U , можно вычислить массовую U_M по формуле: $U_M = 0,1Ud$, где d — плотность состава в г/см^3 .

Процесс горения протекает равномерно лишь при достаточном уплотнении состава. Это уплотнение вычисляется как коэффициент уплотнения K , представляющий собой частное от деления величины практически достигнутой плотности d на величину предельной плотности состава d_{\max} , находимую вычислением исходя из удельных весов компонентов состава:

$$K = \frac{d}{d_{\max}}, \quad d_{\max} = 100 / \left(\frac{a}{d_a} + \frac{b}{d_b} + \dots + \frac{n}{d_n} \right), \text{ где}$$

где: $d_a, d_b \dots d_n$ — удельные веса компонентов состава,

$a, b, \dots n$ — содержание компонентов в составе в [%]

Для большинства спрессованных составов коэффициент уплотнения колеблется в пределах 0,7...0,9. Для порошкообразных составов, так называемая, насыпная плотность составляет 40...60% от d_{\max} .

(Примечание: пористость составов характеризуется значением $(1-k)$, следовательно пористость прессованных составов лежит в пределах 0,3...0,1)

Для пиротехнических составов различного назначения (в том числе и для смесевых твердых ракетных топлив) скорость горения колеблется весьма значительно от десятых долей мм/сек до 200мм/сек и более.

От каких же факторов зависит скорость горения составов?

Скорость сложнейшего и не изученного до конца физико–химического процесса горения определяется скоростью отдельных (элементарных) химических реакций, зависящей от множества отдельных условий и множественных условий теплопередачи из одной зоны реакции в другую.

По первому условию определяющие скорость горения отдельные химические реакции, в свою очередь, определяются той минимальной скоростью, с которой протекают наиболее трудно и медленно идущая стадия процесса. Наиболее трудно и медленно протекают эндотермические химические процессы. Поэтому во многих случаях скорость горения составов определяется именно скоростью процесса разложения окислителя. Показателем, характеризующим легкость распада окислителя, может служить парциальное давление над ним кислорода или иного потенциального окислителя при различных температурах.

Как известно, скорость химической реакции чрезвычайно сильно растет с температурой по закону:

$$K = Be^{-\frac{E}{RT}}$$

где K — константа скорости химической реакции.

E — энергия активации [ккал/г•моль].

B — коэффициент пропорциональности.

R — газовая постоянная.

Но даже знание максимальной температуры и энергии активации не дает полной возможности предварительного вычисления скорости, так как явление реакции горения привязано к скорости химической реакции, идущей в неизотермических условиях.

Опытным путем установлено, что, как правило, составы, имеющие наиболее высокую температуру пламени, являются одновременно и наиболее быстро горящими. Но значительное количество отклонений и исключений из этого правила показывают, что высокая температура в пламени является только одним из факторов определяющих скорость горения состава.

Зависимость скорости горения от температуры пламени и от величины теплового эффекта реакции для твердых реактивных топлив выражается эмпирическими формулами Хуггета:

$$\lg \omega = 1,36 + 0,27 T / 1000$$

$$\lg \omega = 1,47 + 0,846 h_a / 1000$$

где ω — скорость уменьшения горящего свода, равная удвоенной скорости горения, T — температура горения [°K],

h_a — тепловой эффект реакции [ккал/кг].

Формулы имеют ограниченное применение, так как скорость горения может увеличиваться и без повышения температуры пламени и даже при некотором ее снижении.

Это происходит при введении в пиротехнические составы присадок-катализаторов горения. В качестве присадок-катализаторов горения для различных типов составов применяют перхлораты свинца, сернокислый калий и барий, окислы свинца, титана и меди, азотнокислый калий, хроматы и бихроматы металлов, сажа и прочее. Механизм каталитического действия таких присадок не изучен, известно, что они не вступают в химическое взаимодействие с компонентами топлива и ускоряют реакции окисления при температурах, которые ниже температуры разложения самих присадок. Действие катализаторов горения зависит от состава пиротехнической смеси и от концентрации присадок. Добавление одной и той же присадки к одним составам увеличивает скорость горения, к другим не изменяет ее, а к третьим — даже уменьшает. Направление действия присадок иногда изменяется и в зависимости от их содержания в одном и том же составе. Автором была предложена теория по которой молекулы веществ катализаторов играют роль задатчиков резонансии молекул термически разлагаемых компонентов топлива. Вступая в резонанс молекулы компонентов состава снижают энергию активации, в следствии чего скорость реакции возрастает. Первичный резонанс молекул задатчиков вызывается теплом протекающей реакции горения. Не исключено, что широкий спектр катализаторов химических реакций имеет тот же механизм, причем для возбуждения молекул задатчиков резонанса достаточно температуры окружающей среды.

Очень интересным с теоретической точки зрения является горение при $p = 1 \text{ кгс/см}^2$ и $t = 20^\circ \text{C}$, нитрата аммония с катализирующей добавкой 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Уменьшение линейной скорости горения достигается применением специальных присадок — антипиренов. Антипиренное действие заключается в ускорении газификации (разложения) какого-либо компонента состава и в увеличении, таким образом, ширины предпламенной зоны.

Уменьшение скорости горения может быть достигнуто также при помощи присадок-антикатализаторов горения, механизм действия которых сводится к обрыву цепей реакции и расширению реакционной зоны. Действие катализаторов горения и антипиренов настолько специфично, что трудно сказать заранее как будет действовать на горение пиросоставов то или иное вещество, не опробованное ранее. В конечном счете все присадки, применяемые для изменения скорости горения пиросоставов, были найдены эмпирическим путем.

По второму условию скорость горения определяют условия теплопередачи в горящем составе, которые в значительной мере определяются разностью температур в различных зонах реакции и видами физических состояний компонентов состава. Скорость горения сильно зависит от наличия или отсутствия в составе низкоплавящихся и легколетучих компонентов. Тепло, которое при других

обстоятельствах вызвало бы резкое повышение температуры в зоне реакции и, следовательно, резкое ускорение ряда химических процессов, при наличии в составе низкоплавящихся и легколетучих веществ расходуется на перевод этих веществ из одного агрегатного состояния в другое. Этим обстоятельством, по-видимому, объясняется тот факт, что низкоплавящиеся органические вещества, как смолы, парафин, стеарин и другие, при введении их в двойные смеси (окислитель–металл) резко уменьшают скорость их горения.

Наличие жидкой фазы на поверхности горящего состава определяет температуру прогреваемого твердого состава, эта температура не может быть больше, чем температура кипения или разложения компонентов состава. В следствии малой теплопроводности пиросоставов, заряды в процессе горения не прогреваются на сколько-нибудь значительную глубину от горячей поверхности. Разложение же компонентов и образование газообразных продуктов в глубине заряда нежелательно, так как это может повлечь за собой вспучивание и растрескивание состава, увеличение горячей поверхности и ускорение горения, могущее изменить специальный эффект или даже повлечь взрыв (при горении в полужамкнутых и замкнутых оболочках).

Прогреванию заряда в глубину посредством излучений и возникновению нестабильного горения, способствует прозрачность некоторых пиросоставов, например, коллоидных ракетных топлив. Для устранения прогрева заряда излучением в некоторые ТРТ вводят присадки красители, окрашивающие их в черный (поглощающий тепло) цвет. Это устраняет глубокое прогревание зарядов во время горения и усиливает нагревание их поверхности. В качестве присадок красителей обычно применяют сажу или графит. Линейная скорость горения может изменяться также при изменении теплопроводности газовой или конденсированной фазы. Например, увеличение линейной скорости горения наблюдается при введении в некоторые составы ТРТ мельчайших частиц вольфрама. Увеличение теплопередачи происходило в следствии повышения теплопроводности конденсированной фазы, в которой накапливалось большое количество тяжелых частиц тугоплавкого металла. Увеличение теплопроводности при этом было настолько велико, что заряд мог воспламеняться и гореть при содержании в топливе 97% вольфрама. Скорость горения достигала 200 мм/сек. Увеличение скорости горения из-за повышения теплопроводности как конденсированной, так и газовой фазы наблюдается и при введении в пирозаряды большого количества тонких металлических проволок, ориентированных по вектору скорости горения. То же наблюдается когда заряд состоит из металлической сотовой формы, заполненной топливом. Такие приемы повышения скорости горения применяются в реактивных двигателях твердого топлива.

Влияние температуры

С повышением начальной температуры пиросоставов, скорость их горения увеличивается, это естественно, поскольку состав, имеющий более высокую начальную температуру, требует для начала реакции в конденсированной фазе подачи меньшего количества теплоты из зоны пламени. Температурный коэффициент, то есть отношение скорости горения при 100 °С к скорости горения при 0 °С, у пиротехнических составов значительно меньше, чем у ВВ или коллоидных порохов и для всех исследованных в этом отношении составов не превышает 1,3. У дымного пороха значение $U_{100} / U_0 = 1,15$, у целого ряда ВВ и порохов, в том числе нитроглицеринового — 2,9. Из сказанного видно, что увеличение скорости горения у ВВ и коллоидных порохов при увеличении начальной температуры значительно, по сравнению с пиросоставами.

Влияние давления

С увеличением внешнего давления скорость горения пиросоставов возрастает. Наоборот, в разреженном пространстве пиросоставы горят медленнее, а при значительных разрежениях — вообще теряют способность к распространению горения. При увеличении давления в связи с повышением концентрации взаимодействующих веществ скорость реакции увеличивается, зона высокой температуры приближается к поверхности конденсированной фазы. Соответственно возрастает и количество тепла, передаваемое в единицу времени из газовой в конденсированную фазу.

Существование же минимального давления, ниже которого горение не распространяется, следует объяснить тем, что при уменьшении давления уменьшается скорость реакции в газовой фазе и, соответственно, количество подводимого к конденсированной фазе тепла. Так как скорость теплоотвода по конденсированной фазе не зависит от давления, то при уменьшении последнего она становится больше скорости теплоприхода, и горение затухает. При повышении давления, кроме того, уменьшается диссоциация продуктов сгорания, в связи с чем повышается температура пламени и, соответственно, теплоприход к горячей поверхности. Для каждого конкретного выделяющего при горении газы пиросостава, ВВ, коллоидных порохов существует минимальное давление, при котором горение прекращается. Это давление зависит от температуры заряда. Заряд, подогретый до необходимой температуры, может гореть и в вакууме.

Знание процессов, происходящих при изменении значений давления, особенно существенно в военной пиротехнике ракетных топлив, твердого топлива и боевых зарядов метательных веществ в артиллерии и стрелковом оружии. Например, при комнатной температуре предельное минимальное давление, при котором происходит надежное горение коллоидных ракетных топлив составляет $20 \dots 35 \text{ кгс/см}^2$, для смесевых ТРТ оно лежит в более широком диапазоне от 7 до 70 кгс/см^2 . Нижний предел для некоторых артиллерийских порохов превышает 350 кгс/см^2 . Очевидно, такие пороха не пригодны для применения в качестве ТРТ, а при инициировании их в канале ствола необходимо применение мощных воспламенителей и методов форсирования давления. В пиротехнике ракетных топлив известно явление, называемое «чиханием» РДТТ, происходящее из-за того, что при некотором минимальном давлении реакции в пламенной зоне протекают настолько вяло, что зона пламени исчезает и горение ТРТ становится тлеющим. Максимальная температура уже не поднимается выше температуры темной предпламенной зоны. В то же время химические реакции в этой зоне продолжают, и температура поверхности заряда остается достаточно высокой для газификации топлива. В результате этого, вскоре после прекращения горения и падения давления до атмосферного, может последовать несколько новых вспышек топлива, причем интервалы между вспышками могут длиться от нескольких секунд до полчаса и быть очень правильными.

Если характеризовать зависимость скорости горения пиротехнических составов от давления функцией (закон Вьея) $U = A + Br^n$ (где A , B и n — постоянные величины), то для всех пиросоставов показатель степени n , в отличие от ВВ, будет значительно меньше единицы. При прочих равных условиях зависимость U от p должна быть тем меньше, чем меньше газообразных продуктов образуется при горении состава. Показатель степени для коллоидных ТРТ — $n = 0,6 \dots 0,7$, для смесевых ТРТ $0,4 \dots 0,75$. Показатель B , барический коэффициент скорости горения, для коллоидных ТРТ $0,04 \dots 0,09$, для смесевых $0,09 \dots 0,95$. Показатель A , теплопередача излучением, сравнительно невелика и иногда не учитывается. Казалось бы, что для безгазовых составов скорость горения не должна вообще зависеть от внешнего давления. Однако,

при опытах установлено, что скорость горения многих алюминиевых и магниевых термитов, хотя и не сильно, но все же возрастает с повышением давления. Так для термитов $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, $\text{MnO}_2 + \text{Al}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$ при увеличении давления с 1 до 150 кгс/см^2 скорость горения увеличивается в 3...4 раза. Из этого следует, что при горении этих составов осуществляются реакции в газовой фазе или на поверхности раздела фаз. Существуют и составы, для которых скорость горения не зависит от давления. Термит $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ горит с одинаковой скоростью, равной 2,4мм/сек, как при 1 кгс/см^2 так и при 100 кгс/см^2 . Из этого следует вывод, что в данном составе реакция от начала до конца протекает в конденсированной фазе. По-видимому, такие составы обладают способностью гореть и в абсолютном вакууме при комнатных температурах. При горении составов, дающих при сгорании большое количество газов, в замкнутом или полузамкнутом объеме создается большое давление, скорость горения из-за увеличения теплопередачи значительно возрастает, горение становится весьма бурным и может перейти во взрыв. Наиболее часто такое прогрессивное ускорение горения в оболочке, заканчивающееся взрывом, наблюдается в пиротехнических хлоратных и перхлоратных составах. В большинстве ТРТ предельное максимальное давление для устойчивого горения до перехода во взрыв составляет более 350 кгс/см^2 , и это обстоятельство не создает трудностей при конструировании РДТТ, где среднее рабочее давление не более 70 кгс/см^2 .

К сожалению, из-за недостатка места в данном упрощенном труде нет возможности более или менее подробно описать теорию горения и, в частности, зависимости скорости горения от множества не описанных здесь факторов. Теория горения разработана далеко не полностью, пример — теория которую предложил З.И. Фур. Согласно этой теории, прогрев конденсированной фазы происходит не за счет теплопередачи от пламени, а за счет тепла химических реакций, протекающих в поверхностных слоях горящего заряда и теплопроводности пиросоставов. Увеличение скорости горения от повышения давления объясняется так. Температура на поверхности горящего заряда, от которой зависит скорость реакции в поверхностных слоях, определяется степенью расширения газов, образующихся при горении. При повышении давления степень расширения газов уменьшается, температура их повышается и скорость горения увеличивается. Величина показателя степени n в законе Вьеля, согласно теории Фура, оказывается связанной не с порядком химической реакции, как это рассматривается в теории Я.Б. Зельдовича, а с показателем адиабаты расширения продуктов сгорания. Эта теория объясняет, например, механизм горения некоторых ТРТ и ВВ в вакууме и другие стороны этого процесса.

В заключение необходимо отметить, что скорость горения прессованных зарядов увеличивается при наличии в них трещин и пор, это связано с увеличением площади горения в связи с проникновением пламени по трещинам и порам к глубоким слоям заряда, воспламенением их, отрывом кусков топлива, дальнейшему росту трещин и так далее, вплоть до увеличения давления до критического и переходу его во взрыв.

Влияние теплообмена

Интенсивность теплообмена с окружающей средой также отражается на скорости горения пиросоставов. В связи с этим скорость горения в узких каналах (трубках) должна быть несколько меньше, но в узких каналах в большей мере затрудняется отток газов, создается избыточное давление, особенно, в случае быстрогорящих составов, и поэтому уменьшение скорости горения наблюдается не всегда. При очень малых диаметрах теплотери становятся настолько велики, что состав вообще теряет способность к распространению горения. Величина предельного диаметра горения,

зависит от целого ряда факторов: материала и толщины стенки трубки или канала, рецепта и плотности состава, начальной температуры и давления. Как правило, чем больше тепла выделяется при горении состава в единицу времени, то есть чем быстрее горит состав, тем меньше для него значение минимального диаметра. В связи с теплотериями в окружающее пространство следует разобрать вопрос о минимально возможной скорости горения. Осуществить при нормальных условиях температуры и давления процесс горения имеющий очень малую скорость (примерно 0,001мм/сек), по-видимому, невозможно по той причине, что в следствии малого теплоприхода в единицу времени и относительно больших теплотер в окружающее пространство не удастся создать той значительной разности между температурой в газовой и конденсированной фазах, которая является одной из самых характерных черт процесса горения.

Одной из самых медленно горящих смесей является смесь из 96% NH_4NO_3 и 4% древесного угля, горящая при давлении 1кгс/см² и температуре 20°С ($\rho = 0,94\text{г/см}^3$) со скоростью $V = 0,08\text{мм/сек}$.

Принимаем приближенно объем газов, образующихся при горении смеси $v = 700\text{см}^3 / \text{г}$ и температуру горения 900°К, получаем скорость течения газов в пламени, а следовательно, и скорость их горения равной: $U' = 0,008 \cdot 700 \cdot / 293 \approx 17\text{см/сек}$. Эта цифра близка к скорости горения самых медленно горящих газовых смесей. Я.Б. Зельдович указывает, что минимально возможная при нормальных условиях скорость горения газовой смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ должна составлять около 2см/сек. Из этого следует, что минимально достигнутая скорость горения может быть еще более снижена, возможно в смесях карбониллов металлов и легкоразлагаемых окислителей.

Влияние плотности

Увеличение плотности состава сильно уменьшает скорость горения большинства составов. Особенно сильно сказывается влияние плотности на характер горения фотосмесей — 1кг фотосмесей в порошкообразном состоянии сгорает в течении десятых долей секунды, а время сгорания такого же количества смеси, спрессованного под давлением около 1000кгс/см², выражается уже несколькими десятками секунд. Зависимость скорости горения одного из осветительных составов от давления прессования выражается цифрами:

Давление прессования [кг/см ²]	1000	2000	3000	4000
Скорость горения состава [мм/сек]	5,0	4,2	3,8	3,6

Увеличение давления прессования выше 3000кгс/см² уже сравнительно мало отражается на плотности состава, а следовательно, и на скорости его горения.

Влияние плотности состава на скорость горения объясняется тем, что с увеличением плотности состава уменьшается возможность проникновения горячих газов внутрь состава по порам, и, тем самым, замедляется процесс прогрева и воспламенения более глубоких слоев. Следует заметить, что существуют малогазовые составы, увеличение плотности которых способствует передаче тепла в конденсированной фазе, и скорость горения их даже немного увеличивается с увеличением плотности.

Установление зависимости скорости горения от плотности составов в значительной мере способствует выяснению в каждом отдельном случае вопроса о том, насколько большую роль при горении состава играют процессы, протекающие в конденсированной фазе.

Влияние измельчения компонентов

Измельчение компонентов в значительной мере способствует увеличению скорости горения пиросоставов. Особенно сильно влияет на скорость горения, степень измельчения и форма частиц входящего в составы алюминия. Составы на алюминиевом порошке горят в несколько раз медленнее, чем составы, изготовленные на алюминиевой пудре.

Фактические материалы

Наиболее быстрогорящими составами при сильном уплотнении ($K \geq 0,85$) в условиях атмосферного давления и обычной температуры 20 С являются двойные смеси нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов с магнием, содержащие 50...60% магния, а также смеси с цирконием и титаном.

Скорость горения двойных смесей окислитель–металл быстро возрастает с увеличением, до известного предела, содержания в составе металлического горючего. Это увеличение скорости горения в известной мере связано с повышением теплопроводности состава при увеличении в нем содержания металла, хорошо проводящего тепло.

При одинаковом содержании металла двойные смеси нитратов щелочных металлов с магнием горят быстрее, чем смеси хлоратов щелочных металлов с магнием. Причиной этому, по-видимому, является взаимодействие расплава нитрата с магнием в конденсированной фазе.

Из смесей, не содержащих в себе металлических горючих, быстро горят хлоратные смеси, дымный порох, «карамельное» горючее, безсерный и тиопорох, разработанные автором.

Среднюю скорость горения имеют смеси нитрата калия с углем и идитолом.

Составы с нитратами, не содержащими металлических горючих, горят в большинстве случаев медленно и малоинтенсивно.

Сравнительные данные о скорости горения некоторых хлоратных и нитратных двойных смесей, не содержащих металлических горючих, приведены в таблице 18.

Таблица 18. Линейная скорость горения двойных смесей в мм/сек (окислитель и горючее взяты в стехиометрических соотношениях; $k=0,5...0,6$; составы сжигались в картонных трубках диаметром 16 мм)

Горючее	Окислитель			
	KClO ₃	KNO ₃	NaNO ₃	Ba(NO ₃) ₂
Сера	2	Не горит	Не горит	—
Древесный уголь	6	2	1	0,3
Сахар	2,5	1	0,5	0,1
Шеллак	1	1	1	0,8
Олифа	0,5	—	—	—

Как видно из таблицы 18, смеси хлората с серой горят довольно энергично, смеси же нитратов натрия и калия с серой при обычной температуре зажигаются с большим трудом и горение их малоустойчиво.

Наибольшую скорость горения из пиросоставов, не содержащих металлы имеет смесь хлората калия и красного фосфора, однако, коэффициент уплотнения такой смеси

незначителен, поскольку эта смесь является крайне чувствительной и не поддается значительному уплотнению. С точки зрения экспериментальной науки представит интерес попытка спрессовать такую смесь под значительным давлением при сверхнизких температурах. В этом случае возможно получить медленногорящие прессованные заряды указанной смеси, причем фосфор в такой смеси может представлять собой модификацию Бриджмена.

Очень большую скорость горения в неуплотненном состоянии дают также смеси хлората и перхлората калия с желтой кровяной солью или роданидом калия.

Составы хлорат–желтая соль, будучи подожженными на голой руке воспламеняются со вспышкой и сильным хлопком, не причиняя ни малейших неприятных ощущений. Такой эксперимент можно повторить только с неуплотненным пироксилином (гомогенное ВВ), из чего понятно, что в данной достаточно устойчивой и поддающейся уплотнению смеси присутствует чрезвычайное средство компонентов. Смеси желтой соли с нитратами горят медленно.

ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Большинство пиротехнических составов предназначено для спокойного равномерного горения и потому желательно, чтобы такие составы обладали минимальными взрывчатыми свойствами или не имели их вовсе. Однако знать взрывчатые свойства пиросоставов необходимо, так как именно от этого знания зависят условия производства (типы зданий и сооружений, толщина стен и взрывозащитных окон и потолка, выбор аппаратуры и все прочее, касающееся производства и хранения готовой продукции).

Необходимо иметь ясное представление об условиях, при которых возможно возбуждение взрыва в пиросоставах, и условиях, при которых начавшийся табельный режим горения может перейти во взрыв. Для этого необходимо проводить испытания на способность к возникновению взрыва в пиросоставе.

При проведении испытаний должны соблюдаться ряд жестких требований:

1. Употребление для испытаний возможно больших по массе зарядов испытываемых составов.
2. Употребление мощного взрывного импульса (капсюль детонатор №8 и дополнительный тетриловый детонатор массой не менее 8г).
3. Помещение испытываемого заряда в прочную оболочку (железная труба, свинцовый блок). Практические испытания можно вести в блоке Трауцля, увеличив диаметр его канала до 40мм. Признаком наличия у состава (навеска 50г в порошке) способности к возникновению взрыва будет служить значительное, не менее 100см³, расширение канала свинцового блока после испытания.

Испытание способности состава к устойчивому распространению взрыва (детонации) должно заключаться в подрыве удлиненных зарядов пиросоставов диаметром не менее 40мм и длиной не менее 10...15см. Для создания жестких условий необходимо и здесь применять дополнительный детонатор и заключать состав в прочную оболочку. Подходящим «свидетелем» того, дойдет ли взрыв до другого конца заряда или затухнет по пути, может служить свинцовый столбик (диаметром 40мм), используемый при пробе Гесса, или пластина из жести толщиной 2мм. Скорость распространения детонации может быть определена по методу Дотриша.

При проведении этих испытаний надо иметь в виду, что способность к возникновению и устойчивому распространению взрыва у большинства составов резко уменьшается с увеличением плотности состава. В прессованных составах взрывное разложение возбуждается весьма трудно, и, будучи вызвано, легко и быстро затухает. Учитывая это, следует признать наиболее опасным при изготовлении пиротехнических изделий те операции, при которых состав находится в не спрессованном виде.

Из многих видов пиросоставов взрывчатое разложение легко возбуждается и надежно распространяется только в пиросоставах, содержащих в себе хлораты (не менее 60%) либо

перманганаты (не менее 70%) и металлические или органические горючие, а так же в пиросоствах с перхлоратом аммония, в составах с добавками индивидуальных ВВ. Смеси хлоратов с магнием и алюминием развивают при взрыве очень высокую температуру, но вместе с тем дают сравнительно небольшое количество газов (пар KCl). Этим можно объяснить, что смеси хлоратов с металлами обладают меньшими взрывчатыми свойствами, чем смеси тех же окислителей с органическими веществами.

Смеси перманганатов с металлами также не выделяют при взрыве значительных количеств газа, однако взрыв в таких смесях легко возбуждается что, по-видимому, объясняется легкостью разложения перманганатов.

Легкость возбуждения детонации в смеси 85% перманганата калия с 15% алюминиевой пудры и хлоратите-3, проверялась при помещении обоих составов в количестве 30г в легкую жестяную оболочку, в качестве начального импульса использовался капсюль-детонатор в 1г гремучей ртути. В составах перманганат–алюминий детонация безотказно возбуждалась, оболочка разрывалась на множество осколков. В хлоратит-3 детонация не возбуждалась, оболочка разрывалась по шву от импульса детонатора, после чего происходило горение остатков не выброшенной смеси.

Взрывчатые свойства смеси хлората калия с различными горючими

Таблица 19. Взрывчатые свойства смеси хлората калия с различными горючими (начальный импульс – дымный порох)

Горючее	Содержание горючего в составе [%]	Испытания в блоку Трауцля (высота и диаметр патрона 25 мм)		Бризантность - сжатие медного цилиндрика 7x 10,5 мм		Скорость детонации [м/сек]
		Количество смеси	Расширение [см ³]	Плотность состава	Сжатие [мм]	
Древесная мука	25	10	220	0,9	3,8	2600
Сахарная пудра	10	13	105	1,0	Отказ	—
Сажа	10	13	160	1,1	3,5	—
Алюминиевая пудра	25	10	160	0,9	3,2	1500*

Скорость детонации смесей хлората калия с различными горючими

Таблица 20 . Скорость детонации хлората калия с различными горючими

Горючее	Содержание горючего в составе	Плотность состава [г/см ³]	Скорость детонации [м/сек]
Древесный уголь	13	1,27	1620
Графит	13	1,44	500
Сера	28	1,36	1600

Взрывчатые свойства состава зеленого огня и ВВ (хлоратита-3 и тротила)

Таблица 21. Взрывчатые свойства составов зеленого огня и ВВ хлоратита-3 и тротила

Состав[%]		Расширение в блоке Трауцля; Навеска состава 10г	Бризантность- сжатие медного цилиндрика 7х 10,5мм	Скорость детонации [м/сек]
Хлорат бария	81	155	2,9	1560
Акароидная смола	19			
Хлорат бария	87	200	3,5	2000..2500
Шеллак	13			
Хлоратит-3		255	5,5	3600
Хлорат бария	91			
Керосин	9			
Тротил		285	—	6700

Для смеси из 69% хлората и 31% алюминия при испытании ее на бризантность по пробе Гесса величина обжатия свинцовых столбиков получается равной 7мм (для тротила 16мм). Введение в хлоратные смеси инертных примесей (например, для дымовых составов NH_4Cl , органических красителей) и сравнительно малое количество остающегося хлората (не более 40...45%) почти прекращают возможность развития взрывного превращения. Как инертные примеси действуют также оксалаты и карбонаты соответствующих металлов, введенные в хлоратные составы сигнальных огней в количестве 20...30%.

Необходимым, но недостаточным условием для возникновения взрыва является образование в результате реакции значительного количества газов. Поэтому безгазовые и малогазовые составы не будут обладать взрывчатыми свойствами (термиты и замедлительные составы). Вторым неперменным, но в отдельности недостаточным условием для того чтобы система имела взрывчатые свойства, следует считать высокую экзотермичность реакции.

Так как скорость реакции в большой степени зависит от температуры, то реакция взрывчатого разложения может осуществляться только в том случае, если развиваемая при этом температура будет не менее 500...600°С.

Третьим условием является гомогенность системы, свойство которым пиросоставы обладают в весьма относительной степени.

Пиротехнические составы — это твердые смеси, и сильно выраженными взрывчатыми свойствами они могут обладать только при молекулярной степени дисперсности. Смеси жидкого кислорода с порошками горючих веществ (оксиликвиты) обладают ярко выраженными взрывчатыми свойствами, поскольку окислитель (жидкость) в значительной мере достигает молекулярного контакта с частицами горючего. В твердых пиросоставах один из компонентов должен обладать или свойствами индивидуального ВВ или по меньшей мере быть полувзрывчатым, то есть веществом при разложении которого выделяется достаточно тепла для его дальнейшего разложения. Такими веществами являются хлорат калия, хлорат бария, перхлорат и нитрат аммония, и, в незначительной мере, перхлорат калия. В составах на основе этих веществ может быть возбуждена детонация с большей или меньшей скоростью, при применении достаточно мощного начального импульса. Для возбуждения детонации в составах на основе нитрат–алюминий требуется крайне мощный начальный импульс и наличие прочной оболочки. Несколько легче детонация возникает в составах нитрат–магний. Однако скорость детонации нитратных осветительных составов не превышает в большинстве случаев 1000м/сек, а скорость разложения дымного пороха (также нитратная пиросмесь) не превышает 400м/сек. Взрывчатое разложение неуплотненных двойных смесей нитратов с магнием или сплавами алюминий–магний, если смеси эти взяты в количествах более 50...100г, возбуждаются легко не только от капсюля-детонатора, но и от действия огневого импульса (бикфордов шнур, стопин). Однако, такой взрыв некорректно называть детонацией, поскольку бризантный эффект практически полностью отсутствует, скорость распространения взрыва во

много раз меньше, чем скорость звука во взрывчатой смеси. Тем не менее такие составы следует считать одними из наиболее опасных пиросоставов, требующих обращения с крайней осторожностью.

Взрывчатые свойства смесей перхлората калия и нитрата бария с алюминием

Скорость детонации определялась в железных трубах диаметром 30мм, длиной 250мм, начальный импульс капсуль детонатор №8+10г тетриловая шашка.

Таблица 22. Взрывчатые свойства смесей перхлората калия и нитрата бария с алюминием

Окислитель	Содержание окислителя в составе [%]	Расширение в блоке Трауцля; Навеска состава 10г [см ³]	Плотность состава [г/см ³]	Скорость детонации [м/см]
Перхлорат калия	66	172	1,2	760
Нитрат бария	73	34	1,4	Отказ

Перейдем к рассмотрению возможности взрывного разложения в пиросоставах при действии на них иных начальных импульсов нежели капсуль-детонатор с дополнительным детонатором. Удар или трение, приходящиеся на отдельный участок поверхности пиротехнического состава при отсутствии условий, способствующих повышению давления при горении, вызывают обычно только частичный взрыв состава в том месте, которое подвергалось соответствующему механическому воздействию, остальная масса состава сгорает нормально как при воздействии обычного теплового импульса.

Попадание в пиросоставы винтовочной пули может вызвать во многих случаях воспламенение, а в том случае, если пиросостав находится в прочной оболочке, и взрыв пиросостава.

Такое же нарастание давления, вызывающее переход горения во взрыв, возникает в некоторых случаях при одновременном сжигании большого количества (10кг и более) порошкообразных быстро горящих составов.

Очень простое приспособление для выяснения возможности перехода горения пиросоставов и ВВ в замкнутом объеме во взрыв было предложено К.К. Андреевым. Приспособление представляет собой прочную замкнутую со всех сторон железную трубку (длиной 200мм и внутренним диаметром 40мм), которая частично заполняется пиросоставом или ВВ (50г). Затем содержимое поджигают шашечкой воспламенительного состава, воспламеняемой при помощи электровоспламенителя. Дробление трубки на большое число осколков (пять – шесть и более) указывает на то, что горение переходит во взрыв.

Кенен и Иде применили похожее устройство, отличающееся от устройства Андреева наличием отверстия в диске, перекрывающем один из торцов трубки и устройством принудительного нагрева. По размеру отверстия, при котором происходит взрыв, можно судить о склонности ВВ к взрывчатому разложению при нагревании (внутренний диаметр трубы 24мм, длина 75мм, масса, исследуемого ВВ 30г).

Таблица 23. Результаты испытаний ВВ по методу Кенена и Иде

ВВ	Температура воспламенения [°C]	Диаметр отверстия при взрыве [мм]
Пироксилин (N 13,4%)	180	20
Черный порох	300	20

ПХА	>360	8
НТА	>360	1
Тротил	295	5
ТЭН	200	6
Пикриновая кислота	300	4
Азиды (Ca, Ba, Sr)	178. ..200	16. ..24

Из таблицы 23 видно, что при диаметре отверстия 20мм могут взрываться пироксилин, порох и азиды. В этих веществах взрывное разложение легче всего развивается при нагревании, однако, его скорость конечно уступает, например, скорости взрыва в пикриновой кислоте. Ту же цель выяснения поведения пиросоства при горении в полужамкнутом объеме преследует и испытание в блоке Трауцля, с применением в качестве начального импульса не капсюля детонатора, а небольшого заряда дымного пороха.

Таблица 24. Зависимость расширения в блоке Трауцля от характера начального импульса

Состав (непрессованный) [%]		Расширение [см] навеска 20 г	
		Начальный импульс	
		Бикфордов шнур	Капсюль- детонатор №8
Перхлорат калия	85	198	318
Древесный уголь	15		
Перхлорат калия	59	49	88
Магний	41		
Нитрат бария	89	0	120
Идитол	11		
Тротил прессованный	—	—	718

Взрывчатыми свойствами обладают также смеси магниевых порошков и алюминиевой пудры с водой. Реакция этих металлов с водой происходит с большим выделением тепла и значительного количества газов.



В пересчете на 1г смеси это дает 1,86ккал тепла и 530см³ водорода.

Таким образом, имеются все условия для возникновения взрыва, который и может быть осуществлен при помощи капсюля-детонатора № 8 в прочной оболочке. Однако в связи с недостаточной гомогенностью системы, она обладает способностью к возникновению взрыва, но не обладает способностью к его устойчивому распространению. Вполне вероятно, что применяя ультрадисперсные порошки металлов и предварительный нагрев системы (под давлением) можно добиться и распространения взрыва в указанных системах. Вообще, виды инициирования взрывного разложения еще недостаточно изучены, поэтому необходима крайняя осторожность при любых видах воздействия на пиромеси и ВВ. Известны, например, случаи взрывчатого разложения при прессовании тщательно промытой нитроклетчатки. Интересно, что такие взрывы происходили при медленном наращивании давления на мокрый пироксилин, находящийся в прессформе, а в момент взрыва киносъемка фиксировала ручьем льющуюся из прессформы воду.

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

В пиротехнических составах при хранении происходят изменения, связанные с их увлажнением и изменением наружной температуры окружающей среды. В результате увлажнения составов и прессованных изделий происходит частичное растворение компонентов состава, изменение плотности и формы изделия, его растрескивание, подсыхание и кристаллизация солей на поверхности состава. В результате изменения температуры окружающей среды может произойти изменение в рецепте и структуре состава, обуславливаемые возгонкой (реже испарением) летучих компонентов состава.

Для предохранения состава от поглощения влаги, в тех случаях когда почему-либо невозможна полная герметизация изделия, частицы состава покрывают защитной пленкой какого-либо, не пропускающего влагу, органического вещества. Наиболее часто употребимы олифа, минеральные масла, стеарин, парафин, а также лаки на основе искусственных и естественных смол. Часто эти вещества служат одновременно и цементаторами составов.

Химические изменения, происходящие в составах весьма разнообразны, но есть и общие положения основных длительных взаимодействий в составах.

Во многие пиросоставы входят алюминиевые и магниевые порошки, которые, взаимодействуя с влагой, гидратируются, выделяя тепло и вытесняя водород из воды влаги. Эта реакция быстрее проходит в том случае если порошки металлов смешаны с окислителями — нитратами, хлоратами, перхлоратами. Разогрев таких смесей в результате выделения тепла гидратации может привести к их воспламенению.

Стойкость составов увеличивается с уменьшением гигроскопичности окислителя, а значит в нитратных составах наиболее стойкими будут составы с нитратом бария, в хлоратных с хлоратом калия, в перхлоратных с перхлоратом калия.

Смеси, в которых присутствуют магний и сера, будут химически нестойкими. Смеси, в которых присутствуют одновременно порошки магния и алюминия, так же будут нестойкими.

Смеси хлората калия с магниевым порошком показывают значительные химические изменения и не рекомендуются для длительного хранения.

Смеси металлических порошков с перманганатом калия обладают меньшей химической стойкостью, чем хлоратные и перхлоратные смеси с теми же металлами.

Смеси перекиси бария с порошком металлов при увлажнении могут разогреваться до 60...100 °С, теряя в следствии протекающей реакции свои свойства.

Железо–алюминиевый термит и термитные составы являются весьма химически стойкими.

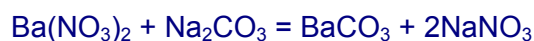
Составы, содержащие порошок металлического железа, в большинстве случаев, являются химически нестойкими. В фейерверочных составах железные опилки перед введением в состав подвергают воронению — обработке горячим льняным маслом.

В общем случае составы с металлами требуют специальных испытаний на предмет совместности с остальными компонентами составов при увлажнении.

Составы, не содержащие порошков металлов

При увлажнении таких составов в большинстве случаев не происходит значительных химических изменений. Исключение составляют смеси, в которых присутствуют две растворимые соли, способные вступать в обменную реакцию.

Примером такой нежелательной комбинации может служить состав желтого огня, в который входит смесь нитрата бария с сернокислым, углекислым или щавелекислым натрием. При увлажнении таких смесей образуется гигроскопичный нитрат натрия, который обуславливает дальнейшее увлажнение состава, в следствии чего в образующемся растворе обменная реакция в некоторых случаях может пройти почти полностью.

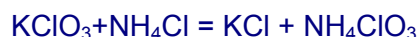


Составы не содержащие порошков металлов и гигроскопичных солей, а также комбинации солей, способных к обменной реакции, не претерпевают обычно при хранении существенных химических и физических изменений. Примером весьма стойкого состава может служить состав

красного огня: хлорат калия – карбонат стронция – смола. Составы сигнальных дымов, содержащих хлорат калия, сахар или крахмал и какой-либо органический краситель, являются довольно гигроскопичными, но не претерпевают в процессе хранения заметных химических изменений. То же наблюдается во многих случаях и для составов маскирующих дымов, не содержащих порошков металлов.

Образование нестойкой соли хлората аммония

При увлажнении составов маскирующих дымов, содержащих наряду с хлоратом калия дымообразователь–хлористый аммоний, теоретически возможно протекание обменной реакции:



с образованием хлората аммония, способного к саморазложению и даже к самовзрыву при небольшом повышении температуры до 30...60 °С. Однако, практика показывает, что составы маскирующих дымов, содержащие наряду с хлоратом калия и хлористым аммонием большое количество нафталина или антрацена (смесь Ершова), являются довольно устойчивыми при хранении, самовозгорания таких смесей на практике не наблюдалось.

Ввиду опасности протекания обменной реакции с образованием хлората аммония недопустимо введение в хлоратные составы аммиачной селитры. Согласно литературным указаниям, смесь хлората калия со стехиометрическим количеством нитрата аммония взрывается уже при 120 °С.

Нестойкие смеси хлоратов с серой

Такие смеси совершенно не употребимы для снаряжения изделий, предназначенных к долговременному хранению. Особенно велика возможность самовоспламенения смесей $\text{KClO}_3 + \text{S}$ в тех случаях, когда сера содержит следы серной кислоты. В этом случае хлорат калия разлагается с выделением двуокиси хлора по реакции:



Выделяющаяся при реакции двуокись хлора, разлагается со взрывом уже при 65 °С, для чего хватает тепла, выделяющегося при реакции, кроме того двуокись хлора является сильнейшим окислителем соединяющимся со взрывом с фосфором, мышьяком и серой при комнатной температуре. Введение в такие смеси добавки карбонатов (например, мела — CaCO_3), нейтрализует следы кислоты и несколько снижает вероятность самовоспламенения, однако, не исключает ее вовсе.

Смесь хлората калия с красным фосфором, будучи крайне чувствительна, также может самовоспламеняться со взрывом при наличии в смеси кислот. Красный фосфор, по-видимому, может содержать в себе следы желтого фосфора, который при медленном окислении на воздухе образует фосфорный ангидрид, который, присоединяя влагу воздуха, превращается в фосфорные кислоты, по-видимому, могущие служить причиной разложения хлората калия и выделения двуокиси хлора.

Снижение эффективности составов при хранении, допустимые сроки хранения

Увлажнение составов при хранении обычно приводит к снижению специального эффекта. Влажные составы горят медленнее, при горении развивают более низкую температуру, излучают меньшее количество световой энергии. В некоторых случаях увлажненный (или разложившийся) состав вообще не воспламеняется при попытке привести в действие пиротехническое изделие.

Поэтому для пиросоставов и изделий устанавливают допустимые сроки хранения до использования. В зависимости от рецепта состава и степени герметичности изделий сроки хранения изменяются от одного-двух лет до нескольких десятков лет.

Нормальным сроком хранения состава в изделиях считается 10 лет и более. К наиболее стойким составам с максимальными сроками хранения следует отнести составы сигнальных огней не содержащие порошки металла. Из осветительных, а также зажигательных составов наиболее химически стойкими являются составы, содержащие в качестве основного горючего только алюминий, а в качестве окислителя — нитрат бария.

Добавление магния в такие составы сильно снижает их химическую стойкость и уменьшает срок хранения.

Так как составы в порошкообразном состоянии при прочих равных условиях более подвержены действию влаги, чем спрессованные, то возможные сроки хранения для фотосмесей приходится принимать несколько меньшими, чем для других видов пиротехнических составов. При полной герметичности сроки хранения составов могут исчисляться десятками лет.

ПОРОХА, РАКЕТНЫЕ СОСТАВЫ

Черный (дымный) порох

Первым и наиболее старым пиротехническим составом, используемым человечеством был так называемый дымный (черный) порох, являющийся тройным пиросоставом с рецептом:

KNO_3	75 %
C	15 %
S	10 %

Уравнение реакции разложения черного пороха возможно достаточно приблизительно выразить формулой:



В настоящее время черный порох используется в основном в воспламенительных, вышибных, имитационных устройствах, в огнепроводных (бикфордовых) шнурах и пиротехнических изделиях развлекательного характера. Кроме пороха, приведенного состава, который называется ружейным порохом, применялся для производства взрывных работ минный порох рецепта:

KNO_3	66,6 %
S	16,7 %
C	16,7 %

В артиллерии до введения бездымных порохов применялся медленногорящий шоколадный порох, название которого образовалось из его цвета, напоминающего шоколад. Обычный березовый уголь в шоколадном порохе не до конца обуглен, то есть содержит значительное количество органических веществ, замедляющих его окисление при реакции горения. Шоколадный призматический порох (отпрессованный в виде небольших призм) имел рецепт:

KNO_3	78 %
C (сера недообожженная)	19 %
S	3 %

Существовали сорта пороха почти не содержащие серы.

При сгорании ружейного черного пороха на 1г его приходится около 0,57г твердых продуктов горения и около 0,43г. газообразных продуктов горения. Газообразные продукты горения 1г пороха при температуре 0°C и давлении 760мм.вод.ст. занимают 280см³ объема, что более чем в 400 раз превышает объем взятого вещества перед началом горения. Давление газов при горении черного пороха достигает 6400 кгс/см², температура горения 2200°C. Приготовление черного пороха заключается в тщательном смешении всех компонентов в бегунах, затем увлажнения водой или водно-спиртовой

смесью, последующего прессования до удельного веса $1,6...1,75\text{г/см}^3$. После увлажнения смеси водой по высыханию массы ее прочность достаточно велика для последующего зернения и без прессования. Прессованные лепешки затем дробятся на зерна различной величины, которые просеиваются на различные фракции, затем полируются, графитизируются, окончательно просеиваются. Размер зерен может колебаться от 0,25мм (для ручного оружия) до 50мм (для артиллерийских орудий).

В пиротехнике достаточно часто применяется, так называемая, пороховая мякоть, представляющая из себя растертый в пыль зерненный черный порох или непрессованная смесь веществ рецептуры ружейного пороха.

Хлоратные пороха

В начале XIX века были попытки увеличить силу дымного пороха путем замены нитрата калия на хлорат калия (бертолетова соль). Из известных составов приведем два рецепта.

Порох Бертолле:

KClO_3	75 %
C	15 %
S	10 %

Порох Д'Ожанда:

KClO_3	49 %
Желтая кровяная соль	28 %
Сахар	23 %

Хлоратные пороха в 1,5...2 раза сильнее черного пороха, но отличаются повышенной чувствительностью к механическим и тепловым воздействиям.

Зеленые пороха

В середине XIX века были разработаны, так называемые, зеленые пороха цвет которых определялся, содержащимися в составе пороха, солями пикриновой кислоты. Зеленые пороха относятся к классу малодымных смесевых порохов и до изобретения бездымных порохов некоторое время употреблялись как более мощные нежели черный порох. В настоящее время они не используются. Ниже приводятся рецепты некоторых зеленых порохов.

Порох Дезиньоля:

	Пушечный	Ружейный
Пикрат калия $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{KO}$	16,4 %	28,6 %
Нитрат калия	74,4 %	65,0 %
Уголь C	9,2 %	6,4 %

Порох Брюжера:

Пикрат аммония $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NH}_4\text{O}$	54 %
Нитрат калия	46 %

Порох Фонтеня для разрывных бомб:

Пикрат калия	50 %
Хлорат калия	50 %

Русский порох для подводных мин и разрывных снарядов:

Пикрат аммония	27,8 %
Нитрат аммония	72,2 %

Пороха с окислителем хлоратом калия, а также пороха, содержащие в своем составе соли пикриновой кислоты, являются пиротехническими составами значительной чувствительности к механическим и тепловым воздействиям. Иницирование таких составов огнем импульсом в замкнутой оболочке в достаточных количествах приводит к переходу горения во взрыв значительно легче, чем в каких бы то ни было иных пиротехнических составах. Иницирование таких смесей капсюлем-детонатором приводит

к возбуждению взрыва со 100% вероятностью. Составы содержащие в себе как пикраты так и нитрат аммония могут детонировать как взрывчатые вещества пониженной и даже нормальной мощности.

Белые пороха

К белым порохам, цвет которых определяет, название могут быть отнесены порох Д'Ожанда, а также американский крезол-сульфонатный порох:

Нитрат натрия 65 %

Крезол-сульфонат 35 %

Порох готовится сушкой водного раствора смеси обоих веществ, чем отличается от способа приготовления иных пиротехнических смесей механическим смешением.

Адсорбционные пороха

Автором книги в 1970г. были разработаны пороха, названные им адсорбционными, по названию основного процесса получения таких порохов. Процесс получения включает в себя приготовление перенасыщенного раствора какого-либо окислителя в соответствующем растворителе и воздействие этим раствором на способное к адсорбции горючее.

Наибольшей способности к адсорбции среди распространенных горючих является уголь в активированной форме, поэтому наиболее просто получающиеся адсорбционные пороха включают в состав указанное горючее. Окислитель, используемый в адсорбционном порохе на активированном угле, должен обладать значительной растворимостью в воде, используемой в качестве растворителя. Значительной растворимостью в воде при повышенной температуре, необходимой для приготовления перенасыщенного раствора, обладают нитрат калия и нитрат аммония. Составы на основе нитрата аммония, однако, очень гигроскопичны и без специальных мер, не допускающих их увлажнения, не применимы.

Раствор нитрата калия готовится при нагревании до кипения, пока вводимый нитрат калия не перестанет растворяться в кипящем растворе, затем кипящим раствором воздействуют на подогретый до 100°С молотый активированный уголь. Смесь перемешивается при добавлении горячего перенасыщенного раствора, пока не достигнет сметанообразного состояния. После этого смесь выливается в формы для затвердевания или в корпуса реактивных двигателей. Сушка производится естественным способом, причем, в процессе сушки происходит частичное высаливание окислителя на поверхность состава, не влияющее на его свойства. После сушки форм производится их дробление и зернение обычным способом.

Количество могущего адсорбироваться нитрата калия недостаточно для полного окисления угля в составе, поэтому адсорбционный порох имеет отрицательный кислородный баланс, однако, в связи с простотой производства и возможностью снаряжения им реактивных двигателей методом заливки, не исключается возможность практического использования. Целесообразно вводить в указанный тип пороха перхлорат аммония при приготовлении раствора окислителя, его введение увеличивает скорость горения пороха, его силу и удельную тягу при использовании в ракетных двигателях. Адсорбционные пороха на активированном угле приобретают нулевой кислородный баланс при употреблении в качестве окислителей нитрата или перхлората лития или смеси нитрата калия с указанными веществами, возможно применение хлората и перхлората бария, однако, пороха на их основе будут значительно гигроскопичны.

Иные дымные пороха

Существует значительное количество составов порохов, не описанных в данной книге, применяемых в различных специальных целях, например, замедлительных устройствах. Такие пороха редко обеспечивают стабильность характеристик в широком интервале температур при использовании в небольших устройствах. Имеется рецептура пороха, удовлетворяющего указанные требования:

Азид свинца	27,2 %
Бор (чистота 90...92 %)	8,8 %
Нитрат бария	64 %

Имеется рецептура пороха, созданного автором и не уступающего по характеристикам черному пороху, однако, не содержащем элементарную серу:

Нитрат калия	75 %
Уголь	12,5 %
Тиомочевина ($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$)	12,5 %

Способ его изготовления несколько отличается от изготовления черного пороха. Смесь нитрата калия и угля увлажняется раствором в воде необходимого количества тиомочевины, после высыхания массы производится дробление и зернение в обычном порядке.

Реактивные составы (смесевые пороха)

Смесевые ракетные пороха состоят из дискретных частиц твердых окислителей и горючих или из частиц окислителя, помещенных в массу горючего.

Энергетические свойства ТРТ наиболее полно оцениваются величиной удельной тяги (удельного или единичного импульса) РДТТ, то есть величиной тяги двигателя Р, отнесенной к расходу G топлива в единицу времени.

$$P_{\text{уд}} = P / G \text{ [сек]}$$

Удельная тяга РДТТ зависит от состава и свойств топлива, от полноты его сгорания и степени расширения газов в сопле.

Величину удельной тяги можно определить либо при помощи достаточно сложного термодинамического расчета, либо опытным путем испытаний опытного двигателя или модельного микродвигателя и сравнением его тяги с тягой стандартных ракетных топлив. Для использования в ракетных двигателях реактивные составы должны обладать следующими свойствами.

1. Иметь строго определенную скорость горения.
2. В результате их горения должно выделяться максимальное количество газообразных продуктов реакции.
3. При горении должно оставаться минимальное количество твердых шлаков, легко выбрасываемых из сопла образующимися газами.
4. Тепловой эффект реакции должен быть максимален.
5. Температура горения должна быть максимальна.
6. Теплоемкость и степень диссоциации продуктов горения должны быть минимальны.
7. Молекулярный вес продуктов реакции должен быть минимален.
8. Температура конденсации твердых продуктов реакции, находящихся в испаренном состоянии должна быть минимальна.

К сожалению, ни одно из современных ТРТ не удовлетворяет всем приведенным выше требованиям, так как многие из этих требований взаимно противоречивы. Однако, в настоящее время известны многие ТРТ удовлетворяющие значительному количеству требований из приведенных, эти ТРТ были получены как чисто опытным путем, так и в результате значительных теоретических исследований. Во многих современных ТРТ, применяемых как в больших баллистических ракетах и ракетах для вывода полезных грузов в открытый космос, так и в сравнительно небольших и малых боевых ракетах, в

качестве одного из компонентов горючего применяются порошки металлов, обеспечивающие большие тепловые эффекты реакции окисления, а также значительные температуры реакции вследствие большой молекулярной массы продуктов реакции. Однако, вследствие того, что эти продукты являются высокоплавкими и высококипящими веществами, то есть даже при температуре реакции могут находиться в конденсированном виде и не расширяться в сопле двигателя, их количество в ТРТ, обеспечивающее положительный эффект, строго ограничено и не превышает 10...20%. Существуют ТРТ и совсем не содержащие порошков металлов.

В качестве окислителей ТРТ употребляются в основном нитраты и перхлораты, все они представляют собой кристаллические вещества. Горючие ТРТ (кроме металлов) представляют собой, в основном, эластичные вещества с высокими адгезионными свойствами, обеспечивающими невозможность растрескивания готового заряда ТРТ и прочное прилипание к кристаллам окислителя. Удовлетворительными механическими и адгезионными свойствами обладают синтетические полимерные органические соединения типа каучуков, смол, пластмасс, а также тяжелые нефтепродукты асфальт и битум.

Каучуки	Смолы	Пластмассы
Натуральные	Феноло-формальдегидные	Полиизобутиленовые
Бутадиен-стирольные	Карбамидные	Полиметилметакрилатные
Полисульфидные	Полиэфирные	Поливинилхлоридные
Полиуретановые	Эпоксидные	Полиамидные
		Нитроцеллюлозные

Асфальт и битум сохраняют необходимые механические свойства в достаточно узком диапазоне температур, поэтому на практике применяют в основном синтетические продукты, перечисленные выше.

Наибольший тепловой эффект реакции в указанных синтетических веществах при окислении их наиболее распространенным окислителем ПХА дают:

каучук натуральный — 960 ккал/кг и смола феноло-формальдегидная — 950 ккал/кг.

Остальные вещества имеют тепловой эффект реакции от 935 до 810 ккал/кг.

Заряды твердого ракетного топлива получают смешением порошка окислителя с указанными веществами, проводят деаэрацию смеси, заливают смесь в корпус ракетного двигателя, где она и затвердевает либо под действием введенного в смолу отвердителя или введенного в каучук вулканизатора (с последующей вулканизацией). Пластмассовые горючие обычно пластифицируют, смешивают с окислителем, затем прессуют в готовые формы и высушивают. Применяется и термопластическое прессование смеси веществ. Вообще изготовление РДТТ очень сложный и трудоемкий процесс, сопряженный с большим риском допущения какой-либо неточности, которая в дальнейшем может привести к взрыву РДТТ в полете ракеты. Для примера укажем, что заливка ТРТ в камеру укороченного варианта американского РДТТ «Эроджет» диаметром 6,6м с зарядом весом 720т продолжается более недели, а его полимеризация в залитой камере продолжается не менее 1,5 месяцев.

Приведем рецепты некоторых видов зарубежных ракетных топлив:

1.

Перхлорат калия	75 %
Асфальт	25 %

Снаряжение РДТТ заливкой при повышенной температуре.

2.«Basucka»

Перхлорат калия	76.28 %
Бутадиеновый каучук	2,19 %
Касторовое масло	0,9 %
Диэтилфталат	0,08 %
Технические добавки	0,4 %

3. ALT–161 (удельная тяга 186 сек)

Перхлорат калия	76 %
Битум	16,8 %
Минеральное масло	7,2 %

Заливка при повышенной температуре

4. М–7 (удельная тяга 200 сек)

Перхлорат калия	7,8 %
Нитроцеллюлоза	90 %
Этилцентралит	1 %
Сажа	1,2 %

Сажа — катализатор горения, этилцентралит — стабилизатор. Прессование.

5. NDRC–480

Нитрат натрия	46,6 %
Феноло-формальдегидная смола	5,2 %
Пикрат аммония	46,6 %
Минеральное масло	1,6 %

Прессование.

6. «Filipps petroleum»

НТА	83 %
Полиуретановый каучук	10 %
Минеральное масло	2,3 %
Диэтилфталат	1 %

Диэтилфталат — стабилизатор

7. «Rocret» (удельная тяга 150 сек)

Нитрат натрия	80 %
Тринитротолуол	18 %
Диэтилфталат	2 %

Литье.

8. GCRC – 201 – 6 (удельная тяга 200 сек)

ПХА	80 %
Полисульфидный каучук	20 %

9. «Aisit»

ПХА	80,1 %
Поливинилхлорид	8,6 %
Синтетическое масло	10,5 %
Бариевые мыла	0,5 %
Сажа	0,05 %
Технологические добавки	0,25 %

10.

Перхлорат лития	84 %
Бутадиен-стирольный каучук	16 %

В ракетном моделировании применяется достаточно интересное реактивное топливо, называемое «карамельным». Название происходит от процесса приготовления топлива, заключающегося в осторожном расплавлении свекловичного сахара и аккуратном внесении в расплав соответствующего количества калиевой селитры. Способ приготовления такого топлива радикально отличается от способов смешения других пиросоставов, так как температура плавления сахара близка к температуре самовоспламенения готовой смеси, такой способ смешения никогда не применяется при изготовлении пиросмесей в промышленных масштабах. При крайней опасности приготовления карамельного топлива, оно отличается значительной гомогенностью и, соответственно, большой скоростью горения. Такое топливо удобно для снаряжения небольших двигателей методом заливки расплава в камеру сгорания.

Рецепт топлива:

Нитрат калия	60 %
Свекловичный сахар	40 %

Температура горения топлива 1427°С.

ИМИТАЦИОННЫЕ СОСТАВЫ (ЗВУКОВЫЕ)

Имитационные составы предназначены для снаряжения ими различных учебных пиротехнических изделий, при действии которых должен создаваться внешний эффект, близкий к эффекту настоящих боевых боеприпасов. Назначение некоторых изделий — имитация эффекта, получающегося при разрыве фугасных снарядов, мин.

Для получения сильного звукового эффекта имитационные изделия снаряжаются зерненым черным порохом или смесью перхлората калия с алюминиевой пудрой. Используется состав из 70% перхлората калия и 30% алюминия, близкий по свойствам к составам фотосмесей. Такой состав взятый в порошкообразном состоянии, при воздействии на него обычным тепловым импульсом сгорает почти мгновенно с сильным звуковым эффектом и световой вспышкой, выделяя при этом значительное количество белого дыма.

Имитационный состав, пригодный для снаряжения малогабаритных изделий состоит из 57% хлората калия и 43% желтой кровяной соли, этот состав является достаточно чувствительным поэтому может быть изготовлен только в небольших количествах. Действие его чрезвычайно сильное, скорость горения настолько высока, что даже подожженный без какой бы то ни было оболочки дает значительный звук. Все имитационные составы должны применяться только в легких оболочках из непрочных и легких материалов не допускающих образование осколков (картон, пластмасса). Применение прочных оболочек недопустимо, так как горение в них имитационных составов легко может перейти во взрыв.

Для окраски дыма, выделяющегося при сгорании имитационных составов в цвет присущий взрыву боевых ВВ, применяются различные добавки, вводимые в состав при изготовлении (нафталин, антрацен, органические красители).

ФОТООСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ (ФОТОСМЕСИ)

Фотосмеси предназначены для получения световых импульсов (вспышек) очень малой продолжительности, обычно нескольких десятых долей секунды. В военном деле фотосмеси помещенные в фотобомбы (ФОТАБ) применяются для ночного воздушного фотографирования, однако все меньше, так как в настоящее время имеются различные оптоэлектронные приборы, позволяющие производить фотосъемку практически в абсолютной темноте.

Анализ развернутых во времени спектрограмм вспышки фотосмеси показал, что спектральный состав излучения на протяжении всего времени вспышки непрерывно изменяется. При этом наиболее продолжительным является излучение в красной области спектра, а наиболее кратковременным — излучение в фиолетовой области.

Интенсивность излучения в первую очередь определяется температурой пламени. Чаще всего фотосмеси готовят путем смешивания порошка магния или других высококалорийных металлов (циркония, титана, магниевых сплавов) с различными солями — окислителями.

Фотосмеси должны обеспечивать:

1. Минимальную продолжительность вспышки.
2. Максимальную силу света.
3. Соответствие спектрального состава излучения необходимым требованиям.

Скорость сгорания фотосмеси в свою очередь зависит от:

1. Природы применяемых компонентов (рецепта состава).
2. Степени измельчения компонентов.
3. Плотности фотосмеси.
4. Природы и интенсивности начального импульса.
5. Количества одновременно сжигаемой фотосмеси и формы ее размещения.
6. Прочности оболочки.

Фотосмеси с алюминиевым порошком горят медленнее, чем смеси с магниевым порошком при одинаковом размере частиц. Смеси с перманганатом калия, с перхлоратом калия и хлоратом калия сгорают быстрее, чем смеси с нитратами, однако, значительно чувствительнее последних к механическим и тепловым воздействиям.

Как правило, самые короткие по времени вспышки дают смеси, в которых компоненты взяты в стехиометрических соотношениях. Смеси, в которых имеется избыток горючего или окислителя, дают вспышки более продолжительные.

Чем тоньше измельчены компоненты фотосмеси, тем быстрее она сгорает. При этом большее значение имеет степень измельчения металлического горючего.

Фотосмеси применяют в порошкообразном состоянии. При этом они сгорают со скоростями в сотни и даже тысячи метров в секунду приближаясь к скоростям взрыва. До тех пор, пока сохраняется порошкообразное состояние фотосмеси, плотность набивки порошка существенно не сказывается на скорости горения. Однако, будучи запрессованы под значительными давлениями в компактные формы, фотосмеси сгорают как быстрогорящие осветительные составы с постоянной скоростью 10...15 мм/сек.

Скорость сгорания фотосмеси заметно зависит от характера и интенсивности начального импульса, а также от расположения инициирующего устройства в заряде смеси. Для уменьшения общего времени сгорания фотосмеси применяют не тепловой (электрозапал, бикфордов шнур, пировоспламенитель и т. п.), а взрывной импульс (капсюль-детонатор, шашка ВВ и тому подобное).

Имеет большое значение количество одновременно сжигаемой фотосмеси. С увеличением количества сжигаемой смеси скорость ее горения возрастает. При сжигании фотосмеси в количествах превышающих несколько десятков граммов, горения может перейти во взрыв даже при наличии не очень прочной оболочки. Заряд, размещенный в виде компактной массы, сгорает быстрее чем тот же заряд, рассыпанный в виде длинной дорожки. Однако, хотя при увеличении количества одновременно сжигаемого заряда фотосмеси скорость горения увеличивается, продолжительность фотовспышки не уменьшается, а возрастает. Это объясняется увеличением общего времени горения при увеличении количества смеси, а также увеличением времени остывания продуктов сгорания смеси. В таблице 25 приведены данные продолжительности вспышки для зарядов различного веса.

Продолжительность вспышки для зарядов различной массы

Количество состава [г]	Общая продолжительность вспышки [сек]	Время от начала вспышки до максимума излучения [сек]
50	0,028	0,011
100	0,04	0,013
200	0,053	0,009
300	0,06	0,018
500	0,074	0,017
700	0,078	0,02
1000	0,08	0,026
1400	0,120	0,03

Сила вспышки определяется следующими факторами.

1. Теплота сгорания смеси и соответственно температурой пламени.
2. Наличие в пламени частиц продуктов горения с высокой излучающей способностью (твердых и жидких).
3. Химическим составом фотосмеси от которого зависит тепловой эффект реакции горения, а также состав продуктов горения и спектральный состав излучения вспышки.
4. Величина заряда фотосмеси.

5. Величина пламени вспышки.

6. Прочность оболочки.

Для получения интенсивных вспышек фотосмеси должны обладать максимальным тепловым эффектом (более 2 ккал/г.). Поэтому выбираются высококалорийные металлические горючие.

В некоторых случаях в фотосмеси для получения необходимого времени горения, цвета пламени и тому подобное прибавляют специальные вещества, окрашивающие пламя, и другие добавки.

Наиболее эффективными и доступными для широкого практического использования оказались смеси нитратов бария или нитрата стронция с порошками магния и других металлов, для примера приведены рецепты некоторых смесей:

1. Панхроматическая смесь

Нитрат стронция 60 %

Магний 40 %

2.

Перхлорат калия 83 %

Бериллий 17 %

3.

Перхлорат калия 60 %

Магний 40 %

4.

Хлорат калия 63 %

Магний 37 %

5.

Нитрат бария 68 %

Магний 32 %

6.

Алюминий «пудверизованный» 40 %

Нитрат бария 30 %

Перхлорат калия 30 %

Фотосмеси с нитратом натрия практически не применяются вследствие значительной гигроскопичности натриевой селитры.

Известно, что вспышки с наибольшей силой света дают фотосмеси с некоторой перегрузкой металлом, то есть с отрицательным кислородным балансом. Суммарный тепловой эффект за счет сгорания части металла в кислороде воздуха возрастает, размеры пламени и площадь излучающей поверхности также увеличиваются. С увеличением количества фотосмеси, сжигаемой одновременно, интенсивность вспышки возрастает. Однако это увеличение силы света вспышки непропорционально увеличению количества смеси. Из таблицы 26 видно, что удельная сила света на 1 г состава, характеризующая собой светоотдачу вспышки, резко падает с увеличением количества сжигаемого состава.

Зависимость удельной силы света от количества сжигаемого состава

Количество фотосмеси [г]	Максимальная сила света [млн. св]	Удельная сила света [тыс. св/1 г]	Площадь проекции пламени [м ²]
50	8,5	170	0,36
100	15,3	153	0,75
200	22,6	113	1,35
500	43,7	88	3,6
1000	50,2	50	6,5
1400	52,9	38	7,3

Как видно из таблицы 26 величина пламени возрастает до некоторых пределов почти пропорционально количеству фотосмеси, а при дальнейшем увеличении заряда возрастание величины пламени, так же как и увеличение силы света, постепенно замедляется и все больше отстает от возрастания количества сжигаемой фотосмеси. Определенное влияние на продолжительность вспышки и некоторое влияние на светоотдачу вспышки оказывает прочность оболочки заряда.

В прочных металлических оболочках фотосмесь сгорает быстрее, чем в картонных или пластмассовых, однако, в таких оболочках применение фотосмеси возможно только в авиабомбах ФОТАБ. При подрыве таких зарядов на земле (например, для имитации взрыва атомного боеприпаса) возникает опасность поражения людей и предметов разлетающимися осколками металлической оболочки.

Практически все фотосмеси, особенно, с окислителями хлоратами и перхлоратами, чувствительны к удару и трению. Еще более чувствительными к удару фотосмеси становятся, если в них имеются даже незначительные примеси органических веществ. В таблице 27 приводятся световые характеристики ФОТАБ, снаряженных смесью №6, из таблицы видно, что с увеличением веса заряда фотосмеси сила света увеличивается, но светосумма (сек • св) уменьшается (сравни с данными из таблицы 26). Из сравнения силы света двух бомб с весом заряда 32...36кг и 104кг видно, что создание крупногабаритных ФОТАБ нерационально. В немецких «дуст-бомбах» окислителя нет, а только алюминиевая пудра, окружающая центральный разрывной заряд ВВ. Однако, в настоящее время вместо алюминиевой пудры используется сплав АМ, который обеспечивает большую светоотдачу.

Световые характеристики ФОТАБ

Тип снаряжения	Рецепт состава	Масса состава [кг.]	Максимальная сила света [млн. св.]	Светосумма [млн. сек св.]	Светосила металла [сек. св./ 1 г.]
Фотопатрон	№ 6	0,2... 0,23	120	1,5	16700
Фотопатрон	№ 6	0,7	400	5,0	15700
ФОТАБ	№ 6	32... 36	3200	76... 90	5500
ФОТАБ	№ 6	104	4500	111	1100
Немецкая дуст- бомба	Только алюминиевая пудра	15	450	63	4200
Немецкая дуст- бомба	Только пульверизованный алюминий	30	800	—	—

Фотопатроны и ФОТАБ, кроме их основного назначения — ночной аэрофотосъемки, могут использоваться в качестве имитаторов взрывов бомб и снарядов, вспышек при стрельбе из орудий, атомных взрывов.

В настоящее время фотосоставы применяются в антитеррористических боеприпасах шумовых и ослепляющих ручных гранатах, гранатах подствольных и ружейных гранатометов, специальных патронах для средств индивидуальной защиты «Удар», «Оса» и других.

В определенной степени фотосоставами можно считать фотоизделия пиротехнического типа, состоящих из стеклянного баллона, наполненного кислородом под некоторым давлением и сгораемую магниевую или циркониевую ленту, инициирование горения которой возбуждается пропусканием сквозь нее импульса электрического тока. Подобные устройства применяются в одноразовых фотовспышках, ослепляющих устройствах

самообороны, также имеются попытки их использования в малогабаритных лазерных пистолетах и револьверах.

ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Из-за недостатка места в данной книге теория светоизлучения, описание светотехнических характеристик кроме основных рассмотрены не будут, так как основной целью книги является подача практического материала. Основные требования, предъявляемые к осветительным составам:

1. Излучение осветительных составов должно быть близким по спектру к солнечному излучению, к которому приспособлен человеческий глаз.
2. Линейная скорость горения спрессованных осветительных составов должна составлять 1...2мм/сек для крупных изделий (бомбы и снаряды), 5...10мм/сек для осветительной звездки пистолетных патронов и винтовочных гранат.
3. При сгорании весовой единицы осветительного состава должно выделяться максимальное количество световой энергии.

Для получения наибольших значений светового КПД следует путем подбора соответствующего рецепта состава и конструкции изделия стремиться к тому, чтобы образующееся при горении состава пламя имело максимальную температуру, содержало в себе достаточное количество твердых и жидких частиц, хорошо излучающих свет в накаливаемом состоянии, имело наибольшую поверхность излучения. Практикой доказано, что достаточно большое количество световой энергии получается только при сгорании составов, выделяющих не менее 1,5ккал/г, а это возможно только при применении высококалорийных металлических горючих, развивающих высокую температуру горения не менее 2000°С. Наличие твердых и жидких частиц в пламени при температуре выше 2000°С обеспечивают окислы и другие соединения металлов, применяемых в качестве горючего. В то же время при разложении окислителей, используемых с металлическими горючими, выделяется достаточное количество газов (обычно азота) или сравнительно легко кипящих солей (обычно KCl), которые распыляя раскаленные твердые и жидкие частицы создают достаточный объем и соответствующую поверхность пламени.

При выборе горючего следует принимать во внимание, что основная или, во всяком случае, значительная часть продуктов горения осветительного состава должна плавиться при весьма высокой температуре и не испаряться при температуре горения, чтобы в пламени находилось значительное количество твердых и жидких частиц, поскольку накаливаемые пары и газы сами по себе излучают сравнительно малое количество световой энергии. Водород, углерод, фосфор и сера не удовлетворяют этому требованию и не могут быть применены в качестве основных горючих осветительных составов. Все источники света, основанные на использовании реакции горения органических веществ, имеют очень малую световую отдачу (не более 1лм/вт). Углерод при сгорании в атмосфере кислорода дает всего 1,9лм/вт. Данные о количествах тепла и светоотдаче некоторых составов приведены в таблице 28.

Тепловой эффект и светоотдача некоторых составов с окислителем нитратом бария.

№	Рецепт состава [%]		Тепловой эффект [ккал/г]	Светоотдача при сжигании элемента в
	горючее	Нитрат бария		

					кислороде [лм/вт]
1	Алюминий	26	74	1,57	26
2	Бериллий	15	85	1,94	нет данных
3	Ванадий	28	72	0,94	нет
4	Бор	12	88	1,37	нет
5	Кальций	43	57	1,44	нет
6	Магний	32	68	1,65	28
7	Кремний	21	79	1,28	нет
8	Титан	31	69	1,18	25
9	Цирконий	46	54	1,12	нет

Как видно из таблицы, наибольшее количество тепла получается при сгорании двойных смесей нитрата бария с магнием и алюминием. Окислы этих металлов, обладают также хорошей излучательной способностью. Световая отдача титана несколько меньше чем у магния и алюминия.

Из окислителей в осветительных составах чаще всего применяют нитрат бария, большим преимуществом которого перед другими нитратами является его не гигроскопичность, и нитрат натрия — соль гигроскопичную, но дающую интенсивное излучение желтого цвета. Нитрат калия в осветительных составах не применяется из-за невысоких световых показателей

Световые показатели составов на бариевых и стронциевых солях-окислителях близки друг к другу и признаются достаточно высокими. Соли бария придают пламени слегка зеленоватый оттенок, соли стронция сообщают пламени бледно-розовую окраску. Однако, нитрат стронция более гигроскопичен, чем нитрат бария. Хлораты в осветительных составах не применяются хотя и обеспечивают высокие световые характеристики, являются при этом слишком чувствительными к механическим воздействиям. Высокие характеристики могли бы обеспечивать перхлораты бария и натрия, однако оба вещества являются сильно гигроскопичными и практически не применяются.

Окислитель и горючее в осветительных составах берут или в стехиометрическом соотношении или же дают некоторый избыток горючего с таким расчетом, чтобы оно могло сгореть за счет кислорода воздуха. Содержание магния или сплава АМ в двойных смесях для осветительных составов может достигать 50...60%.

Световые характеристики некоторых двойных смесей приведены в таблице 29 (сжигание производилось в картонных оболочках диаметром 24мм).

Световые показатели двойных смесей с различными окислителями (d звездок 24 мм)

№	Состав двойной смеси [%]		Плотность смеси [г/см ³]	Коэффициент уплотнения	Линейная скорость горения [мм/сек]	Удельная светосумма [св-с/г]
1	Ba(NO ₃) ₂	60	1,94	0,80	8,0	13000
	Mg	40				
2	NaNO ₃	60	1,71	0,85	11,0	15200
	Mg	40				
3	KNO ₃	60	1,69	0,87	8,7	10600
	Mg	40				

4	NH ₄ NO ₃	60	1,72	0,99	1,8	5600
	Mg	40				
5	Ba(NO ₃) ₂	60	2,70	0,90	4,9	15600
	Al	40				
6	NaNO ₃	60	2,17	0,89	2,6	15300
	Al	40				
7	KNO ₃	60	2,18	0,94	0,8	1300
	Al	40				
8	NH ₄ NO ₃	60	2,02	1,00	1,6	800
	Al	40				
9	NaNO ₃	50	1.7	Не прес-сованная смесь	14.3	20000
	Mg	50				

Составы 5 — 9 содержат избыток горючего. Как видно из таблицы, скорость горения увеличивается с увеличением содержания горючего в составе, но только до определенного предела (45%). Лучшими световыми показателями обладают составы с умеренной перегрузкой состава горючим.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

К описанным выше двойным смесям окислитель — порошок металла с целью замедления процесса горения добавляют различные органические вещества: смолы, минеральные масла, олифу и прочее. Построенные таким образом многокомпонентные составы имеют меньшую скорость горения, но и значительно меньшую силу света. Удельная светосумма составов с магниевым порошком от введения органических веществ снижается гораздо меньше, чем это наблюдается для составов, содержащих в качестве горючего алюминиевую пудру или порошок. Примеры трехкомпонентных осветительных составов:

1.

Нитрат бария	66 %
Магний	30 %
Лак НЦ-218	4 %

2.

Нитрат натрия	48 %
Магний	45 %
Лак НЦ-218	7 %

Звездки массой 36...38г из такого состава горят в течении 10сек. и дают силу света около 120 тысяч свечей.

3. Составы для порошкообразных факелов:

	I	II
Нитрат натрия	39 %	42 %
Магний	52 %	48 %
Полиэфирная смола	9 %	8 %
Поливинилхлорид	—	2 %

4.

	I	II
Нитрат бария	38 %	55 %
Нитрат стронция	7 %	5 %
Магний	52 %	17 %
Алюминий	—	15 %
Льняное масло	3 %	3 %
Асфальтит	—	5 %

Кислородный баланс осветительных составов при введении в них значительного количества органических веществ обычно становится резко отрицательным.

Таким образом, введение в осветительные составы органических связующих в количестве более 5...6% мало целесообразно. Для уменьшения скорости горения составов, кроме введения связующих веществ, может применяться также изменение степени дисперсности металлических порошков или добавление в алюминиевые составы серы.

При горении составов содержащих алюминий и серу, алюминий, по видимому, легко вступает в реакцию с серой, образуя сернистый алюминий, который затем вступает в реакцию с кислородом (в том числе и воздуха). Окисление проходит более мягко, чем исключается искрение составов с алюминием, обычно наблюдающиеся при употреблении сравнительно грубых порошков. Введение более 10% серы в алюминиевые составы снижает их световые показатели.

Состав первой мировой войны:

Нитрат бария	76 %
Алюминиевая пудра	10 %
Алюминиевый порошок	8 %
Сера	4 %
Касторовое масло	2 %

Для повышения световых показателей осветительных составов в них часто вводят несколько процентов, так называемых «пламенных добавок», например, фтористого натрия, криолита. Световые показатели составов при введении «пламенных добавок» могут увеличиваться на 15...20%. На скорость горения эти добавки, как правило, не влияют.

В качестве добавочного окислителя в осветительные составы иногда вводят различные нитросоединения в том числе и ВВ.

Рецепт осветительного состава с нитросоединениями:

Нитраты щелочных металлов (кроме нитрата калия)	50...60 %
Динитротолуол	13...15 %
Магний	20...28 %
Нитроцеллюлоза	4...8 %

Во время второй мировой войны в германской армии использовались, так называемые, гипсовые осветительные составы:

	I	II
Сплав Mg-Al	41 %	—
Магний	—	40 %
Нитрат натрия	11 %	13 %
Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)	32 %	40 %
Вода	1 %	7 %
CaCO_3	15 %	—

Гипс входящей в него водой использовался и как связующие, и как окислитель, частично заменяющий нитрат натрия.

Эффективным осветительным составом, горящим под водой является состав рецепта:

Сульфат бария	40 %
Нитрат бария	32 %
Магний	16 %
Алюминий	12 %

В качестве связующего в состав вводится льняное масло с сиккативом перекисью марганца. Возможно применение олифы. До начала применения металлических магния и алюминия в пиротехнике, использовались старинные рецепты осветительных огней:

Нитрат калия	73 %
Сера	21 %
Металлический мышьяк	6 %

При горении состав выделяет токсичные окислы мышьяка и поэтому не может применяться в замкнутых помещениях.

Нитрат калия	67 %
Сера	16,5 %
Антимоний	16,5 %

Дым, выделяющийся при горении состава, также ядовит.

ТРАССИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ

Для прослеживания траектории полета пуль, артиллерийских снарядов, ракетных снарядов, как ночью так и днем используются специальные устройства, называемые трассерами. Трассер представляет собой металлическую оболочку, в которую под большим давлением (необходимым для того, чтобы спрессованный состав выдержал не разрушаясь удар пороховых газов) запрессован трассирующий состав. Давление прессования трассирующих составов составляет от 3 до 8 т/см².

Применение в условиях дневных стрельб в трассирующих средствах дымовых составов целесообразно при протяжении трассы не более 1...2 км. В литературе имеются указания о применении трассирующих пуль, наполненных в качестве дымообразующего вещества желтым фосфором. Были попытки снаряжения дымовых трассеров составами близкими по рецепту к составам сигнальных дымов.

В настоящее время трассеры снаряжаются преимущественно огневыми составами. Путем увеличения силы света пламени добиваются видимости огневой трассы и в дневных условиях.

Трассирующие огневые составы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Выделять при горении максимальное количество световой энергии.
2. Гореть с определенной скоростью.
3. В спрессованном состоянии выдерживать динамический удар пороховых газов (для ствольных трассеров), соответственно иметь большую прочность.
4. Находясь в сильно уплотненном состоянии безотказно воспламеняться.
5. Оставлять в оболочке трассера после сгорания максимальное количество шлаков.

Невыполнение 3-го условия приводит к частичному или полному выгоранию состава в канале ствола, следствием чего является «короткая трасса» или ее отсутствие, а также преждевременный износ ствола оружия.

Выполнение 4-го условия делает необходимым введение в состав легко воспламеняющихся горючих (например, магния).

Выполнение 5-го условия необходимо для сохранения баллистики снаряда в полете, особенно это важно для трассирующих пуль в которых масса

трассирующего состава равна примерно 10% от общей массы пули. Вместе с тем, следует отметить, что на практике это последнее требование не всегда выполняется в достаточной степени. Хотя, как правило, масса твердых продуктов реакции составляет не менее 60...80% от массы состава, но часть их потоком газов (продуктов реакции) выбрасывается из зоны реакции в атмосферу. Фактически масса шлака, остающегося в трассере составляет 35...45% от первоначальной массы состава. Принципы построения и рецепты трассирующих составов близки к осветительным составам. Однако в трассирующих составах в качестве окислителей не используются перхлораты и тем более хлораты, так как инициирование смесей на их основе может привести к взрыву в стволе оружия и его повреждению. Наиболее употребимыми окислителями для трассирующих составов являются нитрат бария (для белой трассы), нитрат стронция (для красной трассы), в составы желтой трассы добавляется оксалат натрия. Основным горючим в трассирующих составах является магний. Применение алюминия затруднено из-за трудности его воспламенения. Замедление горения трассирующих составов осуществляется введением в них некоторого количества цементаторов, например резината кальция, шеллака, асфальтита, этилцеллюлозы и других. Некоторые рецепты составов белой, красной и желтой трассы и их светотехнические характеристики приведены в таблице 30.

Рецепты и характеристики трассирующих составов

Компоненты	Номера составов и содержание компонентов [%]							
	Белая трасса					Красная трасса		Желтая трасса
	1	2	3	4	5	6	7	
Магний	35	25	36	35	44	30	—	33
Сплав АМ	—	—	—	—	—	—	37	—
Нитрат бария	55	65	49	—	39	—	—	—
Нитрат стронция	—	—	—	32	—	60	56	40
Перекись бария	—	—	—	31	3	—	—	—
Оксалат натрия	—	—	—	—	8	—	—	17
Поливинилхлорид	—	—	—	—	—	—	7	—
Цементатор смола	10	10	15	2	6	10	—	10
Скорость горения [мм/сек]	4,7	3,1	4,0	—	—	3,1	—	—
Удельная светосумма [св-с/г]	5300	4400	6500	—	—	4400	—	—

Кроме компонентов указанных в данной таблице, в трассирующих составах применяется перекись стронция, карбонат и фторид стронция, графит, силицид кальция.

Для воспламенения сильно уплотненных трассирующих составов необходим очень мощный термический импульс, поэтому практически все трассеры кроме основного трассирующего состава содержат также и подпрессованный к нему воспламенительный состав, который воспламеняется от пороховых газов или электровоспламенителя и уже затем воспламеняет основной состав. Воспламенительные составы будут рассмотрены в соответствующей главе.

СОСТАВЫ СИГНАЛЬНЫХ (ЦВЕТНЫХ) ОГНЕЙ

Составы сигнальных огней предназначены для подачи сигналов днем или ночью. Наиболее употребительной сигнализацией при помощи огневых пиротехнических средств является трехцветная сигнализация с применением красного, желтого и зеленого огней. Желтый при необходимости заменяется белым огнем.

Применение синих огней в большинстве случаев нецелесообразно, так как на большом расстоянии его цвет трудно отличим от белого цвета.

Составы сигнальных огней должны удовлетворять требованиям общим для всех видов пиротехнических составов и, кроме того, следующим специальным требованиям:

1. Пламя, получающееся при сгорании составов сигнальных огней, должно иметь достаточно характерную окраску, дающую возможность четко различать цвета сигналов. При количественной оценке цвета пламени указывается, что «чистота» цвета (отношение интенсивности монохроматического излучения пламени к интенсивности всего видимого излучения, выраженное в %) должна быть не менее 70...75%.
2. Количество световой энергии, выделяющейся при сгорании составов, должно быть максимальным, а удельная светосумма составов должна выражаться величиной, не меньшей чем несколько тысяч св-с/г. Сила света сигнальных звездок, для обеспечения их четкого наблюдения в ночных условиях, должна быть не меньшей, чем несколько тысяч свечей. Например, для наблюдения сигнала зеленого огня в ночных условиях на расстоянии 10км, сила его света по расчетам должна составлять 1120 свечей.
3. Горение составов должно протекать с определенной скоростью, составляющей единицы миллиметров в секунду. Обычно сигнальные звездки горят со скоростью 3...6мм/сек.

Характер излучения пламени

Пламя, имеющее малую чистоту цвета, не может при наблюдении на глаз иметь резко выраженный оттенок, так как обычный белый цвет может быть получен смешением $\frac{1}{3}$ красного, $\frac{1}{3}$ зеленого и $\frac{1}{3}$ синего.

Для получения цветного пламени на основе атомарного излучения используют элементы, имеющие яркие спектральные линии только в какой-либо одной части спектра. В первую очередь к таким элементам относятся натрий, литий, таллий и индий. Они имеют характерные яркие линии: натрий — желтые 589 и 589,6ммк, литий — красную 671ммк и оранжевую 610ммк, таллий — зеленую 535ммк, индий — синюю 451ммк. Соли этих металлов при температурах 1000°С и выше легко диссоциируют, в результате чего в пламени появляется линейчатый спектр паров металлов.

Атомарное излучение паров натрия широко используется в составах желтого огня. Литий, таллий и индий в сигнальных огнях не используют вследствие дороговизны соединений этих металлов. Для получения цветного пламени также используются излучение монохлоридов металлов, которые образуются в результате термической диссоциации соответствующих хлоридов. Для получения зеленого огня используют хлористые соединения бария, красного огня — хлористые соединения стронция, синего огня — хлористые соединения меди. Во многих случаях в составы цветных огней нецелесообразно вводить хлориды соответствующих окрашивающих металлов, так как хлориды являются инертными веществами не участвующими в процессе горения. Для сохранения

энергетических характеристик составов окрашивающие металлы выгодно вводить в них либо в виде нитратов, либо в виде хлоратов и перхлоратов. Однако, при введении в составы окрашивающих металлов в виде нитратов необходимо вводить также вещества, образующие при температуре реакции горения хлористые соединения с металлом. Такими соединениями чаще всего случают либо хлораты или перхлораты калия, содержащие в своем составе хлор, либо хлорорганические соединения, например, поливинилхлорид, гексахлорбензол и другие. Как хлораты и перхлораты, так и хлорорганические вещества, содержащие не менее 50% хлора, являются активными окислителями, реагирующими с содержащимся в составе цветных огней магнием, что улучшает энергетические показатели составов. Для получения лучшей чистоты цвета выгодно использовать окрашивающие металлы сразу в виде хлорных соединений-окислителей, например, хлората бария или хлората стронция. Однако, зеленые составы на основе хлората бария высокочувствительны и взрывчаты, красные составы на хлорате стронция также взрывчаты и сильно гигроскопичны. Применение перхлоратов указанных металлов также не представляется возможным из-за ряда их отрицательных свойств. Монохлорид стронция показывает характерные дублетные линии, относительная интенсивность E этих полос в зависимости от длины волны линии приведена ниже.

λ [ммк]	686	674	661	648	636
E	3	10	10	10	10

Спектр испускания монохлорида бария состоит из многочисленных полос в зеленой части спектра. Свечение атомарного стронция и бария не могут быть использованы, так как атомы этих элементов дают излучение в частях спектра, не совпадающих ни с красной ни с зеленой областями спектра.

Принципы построения составов сигнальных огней

1. Теплота горения составов сигнальных огней должна быть не меньше 0,8 ккал/г, для того чтобы количество выделяющейся тепловой энергии было достаточно для возбуждения или ионизации находящихся в пламени в парообразном состоянии атомов или молекул.
2. При использовании молекулярного излучения температура пламени составов не должна превышать пределов значительной степени диссоциации молекул излучателей. Так, например, температура пламени составов зеленого огня не должна превышать 2000 °C.
3. В пламени должно быть небольшое количество твердых продуктов реакции. Введение в составы сигнальных огней большого количества (больше 15...20%) порошков магния или алюминия, дающих при сгорании труднолетучие окислы, сильно увеличивает яркость пламени, но вместе с тем понижает чистоту его цвета.
4. Компоненты состава должны быть подобраны так, чтобы излучение в других частях спектра (кроме необходимых) было минимальным.
5. Получающиеся при горении составов элементы или соединения, окрашивающие пламя, должны быть легколетучими и уже при температуре 1000...1200 °C полностью переходить в парообразное состояние. Обычно в качестве окрашивающих соединений применяют легколетучие хлориды щелочноземельных металлов.

Составы сигнальных огней содержат следующие компоненты:

1 Окислители.

2 Органические горючие-цементаторы.

3 Соли, окрашивающие пламя. Часто применяют так же вещества улучшающие окраску пламени — хлорорганические соединения

4. Порошки магния или алюминия, придающие пламени яркость.

Окислители, используемые в сигнальных огнях, должны быть солями того металла, соединение которого обеспечивают требуемую окраску пламени. В составах желтых огней — соли натрия, в красных — соли стронция и так далее. Если по причине гигроскопичности или взрывчатых свойств таких солей невозможно их использование, применяют соли калия (обычно хлорат), которые создают минимальное излучение в пламени не слишком сильно ухудшающее его цвет.

Органические вещества, используемые в качестве горючего-цементатора, не должны при горении портить окраску пламени. Идеальным связующим в составах сигнальных огней являлись бы вещества, дающие бесцветное пламя. Таким свойством обладают органические вещества, содержащие в своем составе не менее 50% кислорода, а также сера. Существуют вещества горящие на воздухе бесцветным пламенем, но не содержащие кислород, например, гексаметилентетрамин (уротропин), однако он не обладает цементирующими свойствами. В качестве горючего может применяться и металдегид, горящий бесцветным пламенем.

Поливинилхлорид и гексахлорбензол часто применялись в сигнальных составах красного и зеленого огня во второй мировой войне.

Составы желтого огня

Рецепты составов желтого огня:

1.

Хлорат калия	60 %
Оксалат натрия (или криолит)	25 %
Идитол (или шеллак)	15 %

2. Состав с большой яркостью пламени.

Нитрат калия	37 %
Магний	30 %
Оксалат натрия	30 %
Смола органическая	3 %

3. Германский состав времен II Мировой войны. Звезда диаметром 22мм, дает силу света 11000 св.

Нитрат натрия	56 %
Магний	17 %
Поливинилхлорид	27 %

4. Американский состав.

Перхлорат калия	50 %
Магний	19 %
Оксалат натрия	15 %
Гексахлорбензол	7 %
Резинат натрия	9 %

5. Румынский состав.

Нитрат натрия	70 %
Сера	23,6 %
Сернистая сурьма	4,7 %
Уголь	1,7 %

6. Старинный рецепт.

Хлорат калия	30,8 %
Нитрат бария	19,2 %
Сера	15,4 %
Щавелевокислый натрий	34,6 %

Составы красного огня

Таблица 31. Рецепты составов красного огня

Компоненты	Содержание компонентов [%]							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Хлорат калия	60	57	60	—	25	—	—	—
Нитрат стронция	—	—	—	30	66	57	52	55
Карбонат стронция	25	25	—	—	—	—	—	—
Оксалат стронция	—	—	25	—	—	—	—	—
Магний	—	—	—	40	—	23	20	30
Идитол	15	—	15	5	—	—	—	—
Шеллак	—	18	—	—	9	—	—	—
Поливинилхлорид	—	—	—	—	—	20	15	15
Гексахлорбензол	—	—	—	5	—	—	—	—
Моностирол	—	—	—	—	—	—	13	—
Перхлорат калия	—	—	—	20	—	—	—	—

Чистота цвета пламени состав №1-3 находится в пределах 80...90%. Чистота цвета состава №5 весьма невелика.

Звезды диаметром 22мм, изготовленные из состава №6, дают силу света около 10000 св.

Катализатором твердения моностирола в составе №7 является четыреххлористое олово.

В составы красного огня можно вводить поливинилхлорид и другие хлороорганические соединения с содержанием хлора не менее 50%, в этом случае хлораты могут быть полностью заменены на другие окислители, что снизит чувствительность составов.

Рецепт бездымного красного огня:

Нитрат стронция	83 %
Камедь	17 %

Старинные рецепты:

Хлорат калия	71 %
Сера	6,5 %
Стеарин	9,6 %
Щавелевокислый стронций	12,9 %

Хлорат калия	40 %
Нитрат стронция	39 %
Сера	19 %
Уголь	2 %

В старину в качестве окрашивающего пламя вещества применяли мел (CaCO_3), однако, в этом случае получался не красный, а розовый цвет:

Хлорат калия	60 %
Сера	20 %
Мел	20 %

Составы зеленого огня

Рецепты составов зеленого огня:

	I	II	III	IV
Хлорат бария	85 %	89 %	63 %	81 %
Нитрат бария	—	—	25 %	—
Шеллак	15 %	—	—	—
Идитол	—	11 %	12 %	—
Акароидная смола	—	—	—	19 %

Чистота цвета пламени составов I и II составляет 70...80%.

Эти составы из-за содержания в них хлората бария высоко чувствительны и взрывчаты. При стрельбе из сигнального пистолета звездками зеленого огня с хлоратом бария, иногда происходит детонация звездок в стволе пистолета. При введении в состав III нитрата бария чувствительность состава снижается, но также ухудшается чистота цвета пламени.

Меньшую чувствительность имеют составы с хлоратом калия:

	I	II
Хлорат калия	27 %	12 %
Нитрат бария	53 %	73 %
Шеллак	20 %	—
Акароидная смола	—	15 %

Замена в составах зеленого огня с хлоратом калия смол на серу заметно улучшает цвет пламени, но увеличивает чувствительность составов. Введение в состав зеленого огня в качестве хлорсодержащих веществ хлоридов металлов малорационально. Введение в составы зеленого огня хлорорганических веществ создает в пламени высокую концентрацию хлора и тем самым способствует значительному улучшению окраски пламени.

Рецепты малочувствительных составов зеленого огня с хлорорганическими веществами:

	I	II
Нитрат бария	40 %	59 %
Магний	28 %	19 %
Гексахлорэтан (или гексахлорбензол)	30 %	—
Льняное масло	2 %	—
Поливинилхлорид	—	22 %

Сила света при горении звезды диаметром 22мм из состава II — около 3500 свечей.

Приведем рецепты малодымных составов зеленого огня:

1. Румынский состав.

Нитрат бария	83 %
Камедь	17 %

2. Американский состав.

Нитрат бария	45 %
Перхлорат калия	16 %
Магний	26 %
Гексахлорбензол	7 %
Масло растительное	2 %
Сильсонит	2 %

Вызывают интерес и старинные рецепты:

1.

Хлорат бария	63,2 %
Каломель	23,5 %
Гуммилак	10,6 %
Сера	2,7 %

2.

Хлорат калия	41 %
Нитрат бария	40 %
Сера	16 %
Уголь	3 %

Составы синего (голубого) огня

Составы синего огня, дающие при сгорании пламя достаточной яркости и значительной чистоты цвета, до сего времени неизвестны. Обычно синее пламя получают на основе излучения монохлорида меди CuCl .

Наличие в пламени соединений меди сообщает ему зеленую или синюю окраску, которые зависят от вида соединений, температуры пламени и его восстановительной способности. Синее излучение монохлорида меди может быть получено лишь в восстановительной зоне пламени и при температурах, не превышающих $1000-1200^\circ\text{C}$. В составах синего огня обязательно должны присутствовать хлорсодержащие соединения. Один из типичных составов синего огня имеет рецепт:

Хлорат калия	61 %
Горная синь $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	19 %
Сера	20 %

При отсутствии серы монохлорид меди в пламени не образуется. Сера же взаимодействует с хлоратом калия с выделением свободного хлора, образующего с медью хлорид меди, разлагающийся на монохлорид. Составы с хлоратом калия и серой, как и в других цветных огнях чувствительны и нестойки.

Кроме горной сини, в составах синего огня могут применяться и другие соли меди: малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, сернистая медь Cu_2S , роданистая медь CuCNS , а также металлическая медь.

В составах синего огня возможно применение и хлорорганических соединений. Наличие серы в таких составах уже не является обязательным. Чистота цвета пламени лучших составов синего огня не превышает 25...30%.

Старинные рецепты:

1.

Хлорат калия	57 %
Каломель	5 %
Сахар	19 %
Малахит или горная синь	19 %

2.

Хлорат калия	38 %
Каломель	30 %
Сернистая медь	21 %
Сахар	9 %
Сало свиное	2 %

В старину для голубых составов применялись также металлический цинк, горение которого на воздухе сопровождается голубым огнем. Применялся голубой состав искристого действия, дающий крупные голубые искры, которые в свою очередь рассыпаются на мелкие с небольшим треском.

Нитрат калия	39 %
Уголь	16 %
Цинковые опилки	45 %

СОСТАВЫ МАСКИРУЮЩИХ ДЫМОВ (ДЫМОВЫЕ СОСТАВЫ)

В военной пиротехнике дымы и туманы применяются для создания нейтральных маскирующих завес. Дымом называется тончайшая взвесь твердого вещества в воздухе. Размер частиц различных дымов и туманов находится в пределах от 10мк до 1ммк (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ см). Радиус частиц аэрозоля (дыма или тумана в воздухе) для маскирующего дымообразования колеблется в более узких пределах от $8 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ см. Пылью называют взвесь в воздухе более крупных частиц размером от $1 \cdot 10^{-2}$ см. Концентрация дымов и туманов выражается двумя способами: либо по массе в граммах на м³ (или в миллиграммах на литр), либо по количеству частиц дыма или тумана, приходящихся на единицу объема. Последняя величина называется частичной концентрацией.

Весовая концентрация дымов маскирующих завес выражается обычно в десятых долях миллиграмма на литр, что соответствует содержанию в 1мл воздуха нескольких миллионов дымовых частиц.

Коагуляцией аэрозоля называется укрупнение (слипание) частиц дыма или тумана.

Скорость коагуляции аэрозолей прямо пропорциональна квадрату их частичной концентрации. Для дымов процесс коагуляции часто называют флокуляцией. Способность дымов к флокуляции уменьшается при наличии на частицах одноименного электрического заряда или пленки адсорбированного газа, отсутствие же заряда или, в особенности, наличие разноименных зарядов на частицах облегчает флокуляцию дымов.

Для характеристики сравнительной ценности дымообразующих веществ иногда пользуются, так называемой величиной, полного затемнения $W = v \cdot D$, где v — объем дыма или тумана, получаемого из единицы массы дымообразователя, а D — кроющая способность дыма. Величина W выражает собой площадь завесы в м², получаемой из 1кг дымообразователя и дающей полное затемнение.

Значение величины полного затемнения для некоторых дымообразующих веществ и горючих смесей приведены в таблице 32.

Дымообразующее вещество или смесь	Величина полного затемнения W [м ² /кг]
Белый фосфор	1042
NH ₃ + HCl	567
Американская смесь HC на основе гексахлорэтана	466
TiCl ₄	430
SiCl ₄	340
SO ₃ • HCl	317

Способы получения аэрозолей

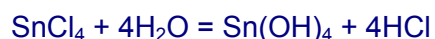
Для получения аэрозолей применяются способы диспергирования или конденсации. Получение аэрозолей методом диспергирования сводится к измельчению твердого или жидкого вещества путем его размалывания (разбрызгивания) или распыления при помощи взрыва.

Получение аэрозолей методом конденсации сводится к получению перенасыщенного пара, который охлаждаясь конденсируется и образует коллоидные частички конденсированного вещества.

Обычно методом диспергирования получают аэрозоли с более крупными (быстро оседающими) частицами, чем методом конденсирования. Это обстоятельство, а также применение при диспергировании довольно сложной и громоздкой аппаратуры приводят к тому, что на практике для получения аэрозолей чаще пользуются методом конденсации. В некоторых случаях оба метода совмещаются, что можно назвать комбинированным методом.

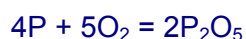
На практике создание маскирующих дымовых завес осуществляется следующими способами:

1. Диспергированием в воздухе легколетучих жидкостей (например SnCl_4), которые образуют дым при реакции с содержащейся в воздухе влагой:



Для получения дымов по этому методу используются кроме указанного тетрахлорида олова также тетрахлорид титана, тетрахлорид кремния, хлорсульфоновая кислота, трехокись серы.

2. Сжиганием на воздухе различных веществ, продукты горения которых при охлаждении конденсируются в воздухе. Чаще всего для этой цели употребляют белый фосфор:



Пары фосфорного ангидрида реагируют с влагой воздуха, образуя полифосфорные кислоты, имеющие при комнатной температуре весьма малую упругость пара.

3. Испарением или неполным сжиганием масел. В первом случае испарившееся масло конденсируется в воздухе в виде мелких капель, образующих туман, во втором — при неполном сгорании масла часть углерода выделяется в свободном состоянии в виде сажи, образуя черные облака, которые однако быстро флокулируют.

4. Сжиганием пиротехнических составов маскирующих дымов, которые содержат или образуют в процессе реакции горения различные дымообразующие вещества.

Составы маскирующих дымов и предъявляемые к ним требования

К составам предъявляются следующие требования:

1. Полученный в результате горения состав должен иметь максимальную кроющую способность (не ниже $500 \text{ м}^2/\text{кг}$) и быть достаточно устойчивым в воздухе.

2. При сгорании в дымовых шашках составы не должны давать пламени.

3. Образующийся при горении составов шлак должен быть рыхлым (пористым) и не должен препятствовать прохождению через него дыма. Продукты горения составов, предназначенных для установления дымовой завесы в расположении своих войск, не должны быть ядовиты.

Существуют два основных типа составов маскирующих дымов. Один тип содержит в себе дымообразующие вещества в готовом виде, другой тип содержит в себе вещества образующие при горении дымообразующие вещества (металлохлоридные смеси).

Составы первого типа содержат в себе неорганический окислитель, горючее и дымообразующее вещество.

В качестве дымообразующих веществ применяют легковозгоняющиеся вещества — хлористый аммоний (нашатырь) и ароматические углеводороды: нафталин, антрацен, фенатрен.

Процесс дымообразования при горении дымовых составов указанного типа сводится к возгонке содержащихся в составе дымообразующих веществ за счет тепла реакции окисления горючего и образованию дыма при переходе возгоняемого вещества из парообразного состояния в твердое при охлаждении паров на воздухе.

Из органических веществ в качестве дымообразователя могут быть использованы углеводороды жирного ряда. Так например, без разложения могут испаряться веретенное, машинное, цилиндрическое масла.

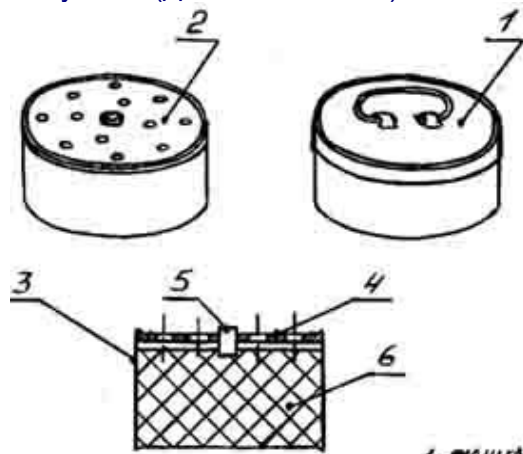
В качестве горючего в составах маскирующих дымов иногда применяют древесный уголь. Нафталин и антрацен выполняют в некоторых составах наряду с дымообразовательной функцией также и функцию горючего, частично возгоняясь, а частично сгорая. В качестве окислителя в составах маскирующих дымов обычно применяют хлорат калия. Типичные дымовые составы, подобные смеси Ершова, содержат:

	I	II
Хлорат калия	20...30 %	60 %
Хлористый аммоний	50 %	20 %
Нафталин (антрацен)	20 %	—
Уголь древесный	0...10 %	—
Молочный сахар	—	20 %

Небольшое содержание в составе хлората и большое содержание инертного вещества — хлористого аммония обеспечивает сравнительно малую чувствительность таких составов к механическим воздействиям.

Кислородный баланс смеси типа Ершова, является резко отрицательным, а газовая фаза, образующаяся при горении, содержит значительное количество СО и легко воспламеняющихся паров нафталина или антрацена. Такие составы при использовании заключают в металлическую оболочку, снабженную отдельными выходными (выхлопными) отверстиями, эти меры предохраняют горящую поверхность состава от проникновения к нему кислорода воздуха и, соответственно, возможного возгорания горючих паров.

Рисунок 3 (Дымовая шашка).



1. 1. шашка с крышкой
2. 2. шашка без крышки
3. 3. корпус
4. 4. крышка с газоотводными отверстиями
5. 5. воспламенитель
6. 6. дымовой состав

Несмотря на принимаемые меры предосторожности, дымовые составы дают иногда вспышки при сгорании. Равномерность горения при этом нарушается, у отверстий шашки появляется пламя, количество выделяющегося дыма резко уменьшается, и дым приобретает сероватый оттенок. В слишком активные дымовые составы добавляют специальные вещества — пламегасители, к которым относятся сода, мел, углекислый

магний. Все эти вещества при своем термическом разложении выделяют углекислый газ, который в некоторой степени разбавляет способные к горению на воздухе газообразные продукты реакции, а также понижают температуру горения состава. В зависимости от свойства дымового состава содержание в нем пламегасителей может достигать до 10...15%.

Составы второго типа — металлохлоридные дымовые смеси, содержащие в своем составе окислитель (хлорорганическое соединение), металлическое горючее и вспомогательные вещества.

Процесс дымообразования при горении дымовых составов этого типа сводится к окислению металлического горючего хлорорганическим соединением, образованием в результате реакции легко испаряемого хлорида металла, который конденсируясь и гидролизуясь образует дым. В качестве окислителя применяют четыреххлористый углерод, гексахлорэтан, гексахлорбензол, пентахлоранилин, пентахлорбензол, октохлорпропан, октохлорнафталин. В качестве металлического горючего применяются цинк, алюминий, железо, магний, силицид кальция. Вспомогательные вещества являются поглотителями жидких хлорорганических окислителей (CCl_4) либо дополнительными окислителями (хлоратами или перхлоратами металлов), либо дополнительными дымообразователями (хлорид аммония, окись цинка).

Рецепт дымовой смеси с жидким хлорорганическим окислителем:

Четыреххлористый углерод (CCl_4)	40 %
Цинк	34 %
Хлорат натрия	14 %
Хлорид аммония	9 %
Кизельгур	3 %

Рецепты металлохлоридных смесей с твердыми окислителями:

	I	II
Гексахлорэтан	30 %	54,7 %
Цинк	38 %	45,3 %
Хлорат калия	29 %	—
Уголь	3 %	—

Немецкий состав:

Гексахлорэтан	53 %
Цинк	44 %
Окись магния	3 %

Кроме цинковой пыли, в металлохлоридных составах применяют порошки алюминия, железа, силицида кальция, магния:

	I	II	III	IV
Гексахлорэтан	81 %	45 %	67,9 %	76,5 %
Алюминий	18,6 %	—	—	—
Окись цинка	—	45 %	—	—
Силицид кальция	—	10 %	—	—
Железо	—	—	32,1 %	—
Магний	—	—	—	23,5 %

Смесь гексахлорэтана с алюминием горит интенсивно, чтобы замедлить процесс ее горения, к ней добавляют значительное количество инертных дымообразователей, так американский состав НС имеет рецепт:

Гексахлорэтан	45...47 %
Окись цинка	47...48 %
Алюминий	5...8 %
Карбонат цинка	0...1 %
Борат цинка	0...1 %

При горении смеси, содержащей немного алюминия, протекает реакция:



Дым, образующийся при такой реакции, содержит некоторое количество сажи и по цвету скорее серый чем белый.

Дымовые шашки снаряжаются дымовыми составами обычно в спрессованном виде, не исключается и формование методом легкой набивки с применением цементаторов.

Чувствительность металлохлоридных составов к взрывному импульсу невелика, взрыв может развиваться только в очень прочной оболочке и при применении мощного промежуточного детонатора. Сила взрыва таких смесей невелика.

СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ДЫМОВ

Составы цветных дымов используются в военной пиротехнике в дневное время для сигнализации, корректировки стрельбы и слежения за целью, таким же образом, как осветительные составы в ночное время.

Для дневных сигнализаций употребляют дымовые облака в основном четырех цветов: красного, желтого, зеленого и синего. Иногда применяют черный дым, заменяя им либо зеленый, либо синий цвет. Хуже других, особенно при больших дистанциях наблюдения, различаются между собой синий и зеленый цвета.

Наилучшую видимость и различимость цвета дымовые облака имеют в летнюю ясную тихую погоду при скорости ветра не более 2...3 м/сек. Хуже всего цвет дыма наблюдается, если дымовое облако расположено между солнцем и глазом наблюдателя, при таком наблюдении многие цветные облака кажутся почти белыми. В том случае, когда солнце находится за спиной наблюдателя цветное облако кажется темным.

Наилучшими условиями наблюдения за цветом облака являются такие, когда угол, образованный солнцем, дымовым облаком и глазом наблюдателя, находится в пределах 45...135°.

На стабильность сигнального облака в воздухе большое влияние оказывают его форма и величина.

Способы получения цветных дымов

Цветные дымы, также как и маскирующие, могут быть получены методом диспергирования и конденсации. Получение цветных дымов методом диспергирования осуществляется распылением тонко измельченных минеральных красок при помощи взрывчатых веществ, однако, для получения удовлетворительного по качеству и времени наблюдения цветного облака приходится расходовать большое количество красящих веществ (1...2 кг). Дым, полученный таким способом, скоро рассеивается, так как частицы его имеют слишком большие размеры (10^{-2} ... 10^{-3} см) и быстро оседают. Получение цветных дымов методом конденсации при помощи химических реакций, протекающих между неорганическими веществами, также не имели успеха. Относительно неплохие результаты были получены только для составов черного дыма, который было предложено получать при горении металлохлоридных смесей, содержащих в качестве третьего компонента богатые углеродом ароматические соединения.

Пример составов черного дыма:

	I	II
Гексахлорэтан	60 %	59 %
Магний	19 %	18 %
Нафталин	21 %	—
Антрацен	—	23 %

Из-за низкой температуры плавления смеси с нафталином (температура плавления нафталина составляет 53 °C), выгодно нафталин заменять антраценом. Реакция горения

таких смесей должна протекать при свободном доступе воздуха, иначе нафталин или антрацен будут не сгорать, а возгоняться. Дым получится не черный, а серый. Черный цвет дыму придает, содержащийся в нем свободный углерод (сажа).

Примеры составов черного дыма, не содержащих металлохлоридных смесей:

	I	II
Хлорат калия	45 %	55 %
Нафталин	40 %	—
Антрацен	—	45 %
Уголь	15 %	—

Отличием таких смесей от составов маскирующих дымов является отсутствие в них хлористого аммония и большое содержание хлората калия, таким путем значительно повышают температуру горения смеси и в процессе ее горения происходит уже не возгонка нафталина, а его неполное сгорание, сопровождающееся выделением большого количества сажи.

Из цветных дымов, получающихся при химической реакции неорганических соединений, заслуживает внимания только желтый дым, образующийся при реакции сгорания состава:

Нитрат калия	30 %
Сера	15 %
Реальгар (As_2S_3)	55 %

При горении смеси выделяется желтый дым трехсернистого мышьяка — As_2S_3 , дым бледнеет на воздухе из-за окисления с образованием окиси мышьяка As_2O_3 . Дым сильно ядовит, чтобы избежать сгорания трехсернистого мышьяка необходимо организовать горение указанной смеси без доступа кислорода воздуха. Наилучшие по качеству сигнальные дымы всех цветов (красного, желтого, зеленого, синего) были получены при возгонке органических красителей. В составах, содержащих окислитель, горючее и органический краситель, последний за счет тепла, выделяющегося при горении, переходит в парообразное состояние и выбрасывается в атмосферу, где конденсируется, образуя окрашенный дым.

Другой состав цветного дыма:

Гексахлорэтан	48 %
Магний	16 %
Fe_2O_3	36 %

Состав дает желто-оранжевый дым, образующегося при возгонке хлорного железа, которое выделяется в результате химической реакции гексахлорэтана и окиси железа.

Красители, применяющиеся в составах сигнальных дымов

Ниже перечислены красители, чаще всего применяемые для получения цветных дымов. Красные дымы: родамин Б; паратонер, розиндулин, судан IV, 1-метиламиноантрахинон, ортометоксифенилазо β -нафтол.

Желтые дымы: аурамин+хризоидин, аминоазобензол, ализариновый желтый, р-нитроанилин.

Зеленые дымы: аурамин+индиго, аурамин+малахитовая зелень.

Синие дымы: метиленовая голубая, индиго, 1,4-диметиламиноантрахинон, тионин голубой, новометиленовая голубая, судан синий G.

Красно-оранжевые дымы: бензолазобетанафтол, жироранж.

Коричневые дымы: хризоидин.

Составы цветных дымов

В качестве окислителя в составах цветных дымов применяется почти исключительно хлорат калия и гораздо реже перхлорат калия, нитраты калия и натрия. Для того чтобы температура горения не превышала предела термической (без разложения) стойкости, необходимо применение окислителей термически разлагающихся с выделением кислорода при относительно низких температурах. Для той же цели недопущения высокой температуры реакции применяют относительно мягкие восстановители-горючие: молочный сахар, свекловичный сахар, крахмал, древесные опилки. Применение порошков металлов в составах цветных дымов недопустимо, во-первых, из-за высоких температур горения металлосодержащих составов и вследствие этого возможность разложения органических красителей при горении, во-вторых, из-за того что при горении металлов газовыделение незначительно, а оно необходимо для удаления паров возгоняющегося красителя из зоны реакции.

Наилучшие показатели имеет смесь молочного сахара с хлоратом калия, в которой сгорание сахара осуществляется только до окиси углерода, то есть смесь имеет отрицательный кислородный баланс. Термическая смесь хлората калия с углеводами может быть заменена нитроцеллюлозой, например, в виде американского бездымного пороха ЕС состава:

Нитроцеллюлоза	80,4 %
Нитрат калия	8 %
Нитрат бария	8 %
Крахмал	3 %
Дифениламин	0,6 %

Порох ЕС используется не только для получения цветных дымов, но также для получения раздражающих, слезоточивых и ядовитых дымов, рассматриваемых в соответствующей главе.

Для получения цветных дымов используется основной рецепт на порохе ЕС:

Порох ЕС	50 %
Органический краситель	50 %

В общем случае содержание органического красителя в составах сигнальных дымов достигает 40...60% в зависимости от химической природы красителя и требуемой скорости сгорания состава.

В отдельных случаях в составы вводится некоторое количество пламегасителей, например, бикарбоната натрия, препятствующих воспламенению паров красителя, роль пламегасителей рассмотрена в описании составов маскирующих дымов.

В качестве окислителя в составах цветных дымов иногда употребляют перхлорат калия. В качестве примера приведем рецепт красного дыма:

Перхлорат калия	25 %
Антимоний	20 %
Родамин	50 %
Гуммиарабик	5 %

Из составов содержащих нитраты можно указать следующий состав красного дыма:

Нитрат натрия	25 %
Опилки древесные	35 %
Родамин	40 %

Недостаток такого состава — его большая гигроскопичность.

Приведем рецепты цветных дымов с указанием некоторых особенностей конкретного состава.

Красные дымы:

1. Медленное горение. Чистота цвета — 120%

Хлорат калия	34,6 %
Молочный сахар	25,4 %
Паратонер	60 %

2. Чистота цвета — 54 %.

Хлорат калия	40 %
Свекловичный сахар	20 %
Жироранж	20 %
Родамин	20 %

3.

Хлорат калия	30 %
Свекловичный сахар	28 %
Паратонер	31 %
Родамин Б	11 %

Желтые дымы:

1. Состав быстрого горения.

Хлорат калия	34,6 %
Молочный сахар	25,4 %
Аминоазобензол	40 %

2. Чистота цвета — 75%.

Хлорат калия	40 %
Свекловичный сахар	20 %
Аурамин	26 %
Хризоидин	14 %

3.

Хлорат калия	34 %
Молочный сахар	25 %
Аурамин	41 %

Зеленые дымы:

	I	II
Хлорат калия	35 %	34 %
Молочный сахар	25 %	25 %
Аурамин	12 %	27 %
Индиго	28 %	14 %

Синие дымы.

	I	II	III
Хлорат калия	25 %	35 %	30 %
Молочный сахар	25 %	5 %	20 %
1,4-диметиламиноантрахинон	50 %	—	—
Митиленовая голубая	—	60 %	—
Судан синий G	—	—	50 %

Для артиллерийской пристрелки в условиях боя при стрельбе из многих орудий, бывает необходимо отметить падение осколочно-фугасных снарядов или их воздушных разрывов. Дымы разрывов снарядов окрашиваются введением во взрывчатые вещества, для снаряжения снарядов, значительного количества органических красителей. При взрыве снаряда происходит возгонка и распыление органического красителя с образованием цветного дыма.

Немецкие целеуказательные снаряды в 1941-1945 гг. снаряжались смесями ВВ повышенной мощности (ТЭН, гексоген) с азокрасителями. Содержание красителей в таких смесях составляло 55...60%.

Красители, составляющие по массе не менее 10% от массы разрывного заряда ВВ, не должны смешиваться с ВВ, но должны размещаться между стенками корпуса и центральным разрывным зарядом. Однако, возникают сомнения в возможности сублимации красителей размещенных отдельно (не в смеси) от ВВ в короткий промежуток времени детонации заряда. Скорее речь может идти только о механическом диспергировании красителей.

В качестве ВВ особенно пригодны, так как почти не дают при взрыве темного облака сажи: нитрогуанидин, смесь пикрата аммония с нитратом аммония (NH_4NO_3 от 40 до 75%), тип русского пороха для подводных мин и снарядов.

В качестве красителей, показавших хорошие результаты для целеуказательных разрывных снарядов, указываются:

1. Красный или оранжевый дым: жироранж и диэтил-*m*-аминофенолфталейн гидрохлорид;
2. Желтый дым: аминоксезолуол и бензолазодиметиланилин;
3. Синий дым: хинизарин синий, антрахинон фиолет.

СЛЕЗОТОЧИВЫЕ, РАЗДРАЖАЮЩИЕ И ОТРАВЛЯЮЩИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ ДЫМЫ

Слезоточивые газы (лакриматоры), раздражающие вещества (стерниты) и отравляющие газовые смеси для военных целей часто применяют пиротехническими способами.

Обычно, используется метод испарения указанных веществ, которые могут быть введены в пиротехнические составы как в твердом, так и в жидком виде. Испаренные теплом химической реакции указанные вещества могут конденсироваться, образуя видимый дым сходный по виду с маскирующими дымами, но могут испаряться и распространяться не конденсируясь. В этом случае горящее пиротехническое изделие может выделять небольшое количество дыма, который быстро рассеивается, такие изделия особенно опасны на поле боя, так как очертания отравленного облака визуально не определяются. Первые пиротехнические отравляющие изделия использовались в первую мировую войну.

Приведем состав дымовых свечей марки D.M. (США-1918г):

Порох бездымный неколлодированный	50 %
Дифенилхлорарсин	40 %
Инфузорная земля	10 %

Для употребления в пиротехнических отравляющих составах пригодны только такие отравляющие вещества, термическая стабильность которых достаточна велика. При огромной номенклатуре современных отравляющих веществ, термически стабильных ОВ сравнительно немного:

1. Слезоточивые вещества: хлорацетофенон, хлорпикрин; CS.
2. Раздражающие вещества: дифенилхлорарсин, дифениламинхлорарсин, адасит, соли триакилсвинца.
3. Удушающие вещества: трифосген, хлорпикрин.
4. Фосфоорганические (нервно-паралитические): диизопропилфторфосфонат (ДФФ), фосфорилтиохинолины с четвертичным атомом азота (V-газы).

Часть этих веществ являются жидкостями, использование которых возможно только в смеси с поглотителями инфузорной земли, диатомитом, окисью магния, углекислым магнием. Другие вещества являются твердыми, их применение не вызывает затруднений.

В американской армии применяются следующие рецепты:

1. Слезоточивый газ CN

Хлорацетофенон	40 %
Гидрокарбонат магния (белая магнезия)	2,7 %
Порох марки ЕС	57,4 %

2. Раздражающая смесь CN-DM

Хлорацетофенон	21 %
Белая магнезия	2,6 %
Дифениламинхлорарсин	21 %
Порох ЕС	55,4 %

3. Слезоточивый газ тип III

Хлорацетофенон	25 %
Бикарбонат калия	30 %
Инфузорная земля	5 %
Сахар	20 %
Хлорат калия	20 %

Пиротехнические отравляющие составы снаряжаются в металлические корпуса аналогичные корпусам для составов маскирующих дымов. Вследствие значительной летучести отравляющих веществ в отравляющих пиротехнических шашках необходимо применение герметичной укупорки пиротехнической смеси с введенным в нее ОВ.

Наиболее просто это осуществляется введением в конструкцию разрывной мембраны, которая герметизирует состав до момента воспламенения, после начала горения при незначительном повышении внутреннего давления мембрана разрывается, обеспечивая свободный выход газов горения и испаренного ОВ.

Кроме применения ОВ в дымовых шашках, возможно его применение в снарядах, минах, гранатах и прочих боеприпасах. В этом случае боеприпас содержит разрывной заряд ВВ, окруженный ОВ в жидком или твердом состоянии, либо смесь ВВ с ОВ (сплавление, смешение). Воздействие на ОВ детонации при взрыве таких боеприпасов, как вида термического воздействия, менее продолжительно, чем при термическом испарении в дымовых составах, поэтому количество видов ОВ применяемых в разрывных снарядах гораздо больше, чем в приведенном выше перечне.

ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОГНЕТУШЕНИЯ

Пиротехнические составы могут употребляться для целей пожаротушения, в этом случае при горении пиросоставов необходимо выделение веществ препятствующих горению горючих материалов очага пожара.

Огнетушение пиротехническими смесями производится по трем механизмам:

1. Разбавление горючей среды, с целью снижения содержания O_2 .
2. Ингибирование горения (введение в пламя веществ тормозящих химические реакции).
3. Совместное действие разбавителей и ингибиторов горения.

Для разбавления горячей среды используют CO_2 и N_2 , выделяющиеся при горении пиротехнических составов.

Ингибиторами горения являются гидрокарбонаты калия и натрия, орто и полифосфаты аммония, хлориды калия и натрия. Наиболее просто получить огнетушащую пиротехническую смесь действующую по совместному механизму огнетушения. Для этого необходимо составить рецептуру смеси включающей горючее, выделяющее при сгорании двуокись углерода, и окислитель, выделяющий в результате окисления горючего хлорид калия или натрия. Наиболее простая смесь:

Хлорат калия	87 %
Уголь	13 %

В результате горения такой смеси выделяются только CO_2 и KCl , однако, тепловой эффект реакции такой смеси достаточно велик, а смесь сильно чувствительна, ее горение, в сколь-нибудь значительных количествах, легко переходит во взрыв даже в непрочной оболочке. Меньшей чувствительностью обладают смеси:

Перхлорат калия	85 %
Уголь	15 %

И в ту и в другую смесь необходимо вводить дополнительные количества хлористого калия или натрия, которые, испаряясь при горении основной смеси, уменьшают температуру реакции и увеличивают концентрацию хлоридов в атмосфере очага пожара, например:

Перхлорат калия	63 %
Уголь	11 %
Хлористый натрий	26 %

Огнетушащие пиротехнические составы могут содержать в себе кроме хлоратов и перхлоратов также нитраты калия и натрия. В качестве горючего могут употребляться различные вещества с большим содержанием углерода, кроме того, полезно введение некоторого количества алюминия для повышения температуры горения и улучшения испарения хлоридов-ингибиторов горения

ДЫМОВЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Пиросоставы, называемые инсектицидными, используются для борьбы с вредными насекомыми, фунгицидные — для борьбы с грибными, бактериальными, вирусными заболеваниями растений, акарицидные — для борьбы с клещами.

Рецепт инсектицидного состава:

ГХЦГ	50...52 %
Хлорат калия	23...26 %
Хлорид аммония	9...12 %
Антрацен	9...12 %
ДЦДА-4	4...6 %

В качестве токсикантов ранее использовались гексахлоран (гексахлорциклогексан — ГХЦГ), гексахлорэтан, ДДТ и другие вещества. В настоящее время используются множество вновь создаваемых токсикантов, так как у насекомых часто вырабатывается устойчивость к ним. Замена токсикантов в составе не нарушает принципы его построения: окислитель — чаще всего хлорат калия, горючее — антрацен, дициандиамид (ДЦДА), уротропин.

Фунгицидный состав:

Дихлорнафтохинол	58 %
Хлорат калия	22 %
Хлорид аммония	10 %
ДЦДА	5%
Антрацен	5 %

Акарицидный состав:

Тедион технический	50 %
Хлорат калия	20 %
ДЦДА	30 %

Дымообразование этого состава беспламенное, развиваемая температура горения 250°C .

Для обеззараживания теплиц и плодовоовощехранилищ используется сернистый газ SO_2 , получаемый при горении безоболочечных (прессованных) шашек (весом 500 и 100г), состав которых:

Нитрат калия	17 %
Сера	75 %
Диатомит	8 %

Диатомит служит катализатором и разрыхлителем горения. Состав имеет резко отрицательный кислородный баланс и нуждается во время горения в свободном доступе воздуха.

Дымовые составы используются также для защиты садов (в особенности цитрусовых) от заморозков.

ПРОТИВОГРАДОВЫЕ СОСТАВЫ (ДЫМЫ)

Для предотвращения выпадения града, увеличения осадков и рассеяния переохлажденных облаков и туманов используются пиротехнические противогородовые ракеты и патроны.

Наиболее активными веществами, вызывающими кристаллизацию переохлажденных капель воды, являются йодиды серебра (AgI) и свинца (PbI_2). Способ использования йодидов состоит в том, что они в распыленном виде (сконденсированный пар) вводятся в облако или туман.

При использовании пиротехнических составов возможны два варианта.

1. Йодиды серебра или свинца содержатся в составе в готовом виде:

Йодид серебра или свинца	40...60 %
ПХА	25...45 %
Идитол	10...25 %
Графит или минеральное масло	1,5...2 %

2. Йодиды серебра или свинца образуются в результате химической реакции, протекающей при горении состава. В такие составы входят: порошок свинца и йодсодержащие вещества (йодид аммония, йодоформ, йоданил). К этим веществам добавляется термическая смесь из горючего и окислителя идитол + ПХА, например:

Порошок свинца	20...25 %
Йодид аммония	25...34 %
ПХА	20...30 %
Идитол	10...20 %

ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Назначением зажигательных составов является уничтожение всевозможных горючих материалов. Особо выделяются зажигательные составы, применяемые по живым целям (огнеметные составы).

Все существующие зажигательные составы, если рассматривать их с точки зрения потребности при горении в кислороде воздуха, можно разделить на две группы:

Составы с окислителем.

1. Термиты и термитно-зажигательные составы с окислителем — окислом металла.

2. Составы с окислителем — кислородсодержащей солью.

Составы без окислителя.

1. Нефтепродукты.
2. Сплав «электрон».
3. Фосфор и его соединения.
4. Прочие зажигательные вещества и смеси.

Термиты

Реакции, протекающие по схеме $MO + M1 = M1O + M + Q_{\text{ккал}}$, где MO — окисел металла, $M1$ — металл, применяющийся для восстановления (алюминий), были названы алюмино-термическими реакциями, а реакционноспособные смеси окислов металлов с другим металлом получили название термитов. В качестве примера можно привести хорошо известную реакцию горения железо-алюминиевого термита:



Характерными особенностями, отличающими процесс горения термитов от горения других пиротехнических составов, являются:

1. Почти полное отсутствие при горении газообразных продуктов реакции, что обуславливает беспламенность горения.
2. Высокая температура реакции. Для большинства применяемых термитов она находится в пределах 2000...2800 °C.
3. Образование при горении расплавленных огненно-жидких шлаков.

Следует указать на трудность воспламенения термитов, температура самовоспламенения всех алюминиевых термитов выше 800 °C, железо-алюминиевого термита около 1300 °C.

Термиты, применяемые в качестве зажигательных средств, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Выделять при горении максимальное количество тепла.
2. Иметь наивысшую температуру горения.
3. Шлаки, образующиеся при их горении, должны быть легко растекающимися, легкоплавкими и труднолетучими.
4. Легко воспламеняться.
5. Трудно тушиться обычными средствами.
6. Линейная скорость их горения должна выражаться единицами миллиметров в секунду.

Применяющееся в термитах горючее (металл) должно:

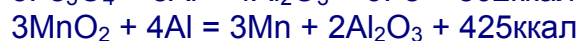
1. Выделять при своем сгорании максимальное количество тепла.
2. Образовывать легкоплавкую и труднолетучую окись.
3. Иметь большую плотность.

Количество тепла, выделяющегося при горении термитов, должно быть не менее 0,55 ккал/г состава, в противном случае реакция горения протекает с трудом и не доходит до конца. Поэтому в термитах могут быть использованы только высококалорийные горючие. Количество тепла, выделяющегося при горении термита, применяемого в боевых целях, должно быть не менее 0,7 ккал/г, поэтому в качестве горючего могут применяться только алюминий, магний, кальций.

Однако, металлический кальций исключается в связи с большой реакционной способностью в свободном состоянии. Сплав кальция с другими веществами может представлять некоторый интерес. Применению магния препятствует высокая температура плавления его окиси (2800 °C), таким образом, железо-

магний термит совсем не дает жидких растекающихся шлаков (установлено опытным путем).

В качестве окислителей, следуя количественному условию тепловыделения боевых термитов, могут быть применены: перекись марганца, окись железа или закись-окись железа, окись меди, борный ангидрид. Однако, для производства боевых термитов массового применения нерентабельно применять иные окислители кроме окислов железа. Кроме того, восстанавливаемый металл должен обладать низкой температурой плавления и высокой температурой кипения. Этим требованиям соответствует железо, плавящееся при 1539°С и кипящее при 3200°С, и, отчасти, медь плавящаяся при 1083°С и кипящая при 2360°С. Ни марганец, ни хром не удовлетворяют указанным требованиям, поскольку марганец имеет температуру кипения примерно 2000°С и при горении происходит его бурное испарение, хромовый же термит выделяет при горении значительно меньшее количество, тепла чем другие термиты.



В общем случае, окисел, применяющийся для изготовления термита, должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Иметь минимальную теплоту образования.
2. Содержать достаточное количество кислорода (не менее 25-30%).
3. Иметь, по возможности, большую плотность.
4. Восстанавливаться в металл, имеющий низкую температуру плавления и высокую температуру кипения.

Наиболее целесообразным следует считать применение в термитах окислов металлов, имеющих атомный вес от 40 до 80 у.е.

Следует знать, что окись меди в присутствии алюминия и магния весьма легко отдает свой кислород, горение медно-алюминиевого термита протекает с большими скоростями и напоминает собой взрыв, аналогичная картина наблюдается и для Pb_3O_4 и, в особенности, для PbO_2 , скорость горения марганец-алюминиевого термита значительно меньше, хотя также достаточно высока.

Теплота сгорания термитов с различными горючими и окислителем — окисью железа приведена в таблице 33.

Горючее	Рецепт термита [%]		Теплота сгорания 1 г термита [ккал]
	Fe_2O_3	Горючее	
Al	75	25	0,93
Mg	69	31	1,05
Ca	57	43	0,93
Ti	69	31	0,57
Si	79	21	0,58
B	88	12	0,59

Теплота сгорания термитов с различными окислителями и горючим — алюминием приведена в таблице 34.

Окислитель	Рецепт термита [%]		Теплота сгорания 1г термита [ккал]
	Окислитель	Al	
B_2O_3	56	44	0,73
SiO_2	63	37	0,56
Cr_2O_3	74	26	0,60
MnO_2	71	29	1,12
Fe_2O_3	75	25	0,93
Fe_3O_4	76	24	0,85
CuO	81	19	0,94
Pb_3O_4	90	10	0,47

Наиболее приемлемым, со всех точек зрения, следует считать применение в качестве зажигательного состава железо-алюминиевого термита.

Добавление песка (SiO_2) в термит несколько снижает температуру затвердевания его шлаков за счет образования сплава $FeSi$, но при этом несколько понижается и калорийность термита.

Температура плавления сплава $FeSi$, содержащего 22% Si , составляет $1250^\circ C$.

Для изготовления термита чаще всего применяют не окись железа Fe_2O_3 , а железную окалину Fe_3O_4 (закись-окись железа), хотя термит на основе закиси-окиси менее калориен. Одним из недостатков железо-алюминиевого термита следует считать малую текучесть и быстрое затвердевание образующихся при его горении шлаков.

Термит употребляется как в насыпном виде, так и в прессованном с добавкой нескольких процентов цементатора. При давлениях $3000...6000 \text{ кгс/см}^2$ термит прессуется без цементаторов и имеет при этом большую механическую прочность. Для изготовления термита берут железную окалину и грубо измельченный (сито №8...10) порошок алюминия. Применение мелко дисперсного алюминия не допускается, так как в этом случае ускоряется процесс горения термита, что нецелесообразно. Образцы насыпного термита массой в 1кг сгорают за 15...20сек, те же образцы, спрессованные при 200 кгс/см^2 , сгорают за 35...50сек. Термитный брикет массой в 1кг, имеющий форму цилиндра высотой 15,5см и диаметром 5,5см, сгорает за 40сек, 50г термита проплавляют лист железа толщиной 2мм в течении нескольких секунд, оставляя отверстие (в зависимости от формы расположения термита) диаметром от 50 до 80мм.

Воспламенение железо-алюминиевого термита нельзя осуществить ни при помощи спичек, ни при помощи черного пороха, ни от стопина, ни от обычных воспламенительных составов. Для воспламенения порошкообразного термита предложено несколько различных смесей. Все они содержат в качестве горючего магниевый порошок или алюминиевую пудру. Рецепты воспламенительных составов для термита:

1.

Перекись марганца	68 %
Алюминий (порошок)	7,5 %
Алюминий (пудра)	7,5 %
Магний (порошок)	17 %

2.

Перекись бария	88 %
Магний	12 %

3.

Перекись бария	31 %
Закись-окись железа	29 %
Алюминий (тонкий порошок)	40 %

4.

Песчанная пыль (SiO_2)	55 %
Магний	45 %

Для воспламенения порошкообразного термита также можно применять прессованные осветительные составы.

Прессованный термит воспламеняется значительно труднее насыпного, для его воспламенения применяют переходные составы, содержащие 40...60% термита и 60...40% воспламенительного состава.

Кроме военного дела железо-алюминиевый термит применяется для сварки рельс. В этом случае концы свариваемых рельс охватываются специальной графитовой формой, в воронке которой сгорает термитный патрон, восстановленное железо стекает в форму и своим теплом сваривает концы рельс, затем форма разрушается.

Для приварки к стальным деталям медных электрических шин применяют термит состава:

Окись меди	64 %
Ферромарганец	16 %
Сплав Cu Al	20 %

Образующаяся при горении такого термита марганцовистая бронза сваривает детали в единое целое.

Железо-магниевого термит, отпрессованный в какую либо форму, после сгорания несколько уменьшает свои линейные размеры, сохраняя, тем не менее, начальную форму термитной шашки. Сгоревшая форма представляет собой довольно прочное шлаковое пористое образование. Указанные свойства железо-магниевого термита, дающего при сгорании весьма высокую температуру, позволяют использовать его для создания местных высоких температур без образования газов и растекающихся шлаков. При помощи такого термита можно производить сварку металлической арматуры и проводов в стык. Для этого отпрессовывают так называемую термомуфельную шашку термита со сквозным отверстием в центре. Шашка одевается на концы арматуры или проводов так, чтобы несвязанные концы находились в центре шашки, после этого термит поджигается нагревая концы до температуры плавления. По расплавлению концов, они сжимаются внутри шашки наружными механическими приспособлениями (род клещей), в результате концы прочно свариваются. После остывания шлаковой формы она легко разрушается, процесс сварки считается окончанным.

Железо-магниевого термит воспламеняется значительно легче, чем железо-алюминиевый, однако, и для его воспламенения необходим воспламенительный состав типа осветительного. Магниевого термит может использоваться также для быстрого разогрева паяльников (шашка вкладывается в специальное отверстие, выполненное в теле медной головки паяльника и закрываемое крышкой), для быстрого кипячения воды в полевых условиях и так далее.

Термитно-зажигательные составы

Термитно-зажигательными составами в отличие от термитов называются многокомпонентные смеси, содержащие наряду с термитом и другие вещества. Содержание термита в таких составах составляет чаще всего 60...80%. Введение в термит добавок имеет целью увеличить теплоту его горения, создать пламя при его горении, облегчить воспламенение термита, ускорить или замедлить горение. В качестве примера можно привести рецепт смеси для снаряжения зажигательных авиабомб:

Нитрат бария	26 %
Заись-окись железа	50 %
Алюминий	24 %

Теплота горения такого состава 1,1 ккал/г. При горении образуется 2,5% по массе газообразных продуктов и 97,5% твердых шлаков. Для снаряжения 76-мм зажигательных снарядов употреблялся прессованный термитно-зажигательный состав:

Нитрат бария	44 %
Нитрат калия	6 %
Окись железа	21 %
Алюминий	13 %
Магний	12 %
Цементатор	4 %

Количество газообразных продуктов, а значит и пламенность, такого состава значительно больше предыдущего, температура вспышки в пределах 600...700 °С. Из других окислителей-солей в термитные составы могут вводиться сульфаты бария или кальция (гипс). В качестве связующих веществ в термитные составы вводят серу, жидкое стекло или органические цементаторы (смолы).

Сгорание термитов, содержащих серу, сопровождается образованием пламени вследствие частичного сгорания серы в SO_2 . Получающиеся шлаки более легкоплавки и текучи, так как наряду с окисью алюминия, они содержат сернистые соединения MgS , Al_2S_3 , FeS и другие, температура плавления которых лежит в пределах 1000...1200 °С.

Пример состава с серой на 69% состоящий из термита:

Термит железо-алюминиевый	69 %
Нитрат бария	29 %
Сера	2 %

Подобные смеси могут получаться смешением готового термита с расплавленной серой при температуре 120...140 °С для более тесного смешения компонентов. Из органических цементаторов в термитно-зажигательных составах применяют асфальты, канифоль, олифу и прочее.

Зажигательные составы с окислителями-солями

Зажигательные смеси, подобные нижеприведенным, мало эффективны и пригодны лишь для зажигания легковоспламеняющихся материалов:

	I	II
Нитрат калия	53 %	80 %
Сера	42 %	—
Уголь	5 %	—
Асфальт	—	20 %

Наиболее эффективными являются смеси с большим содержанием порошков магния или алюминия:

	I	II	III
Нитрат калия	65 %	—	—
Перхлорат калия	—	66 %	50 %
Алюминий	26 %	34 %	—
Уголь	9 %	—	—
Магний	—	—	50 %

Составы II и III являются не чем иным, как прессованными фотосоставами.

Обычно термитно-зажигательными составами снаряжают крупные изделия (снаряды среднего калибра, авиабомбы), составы же с окислителями-солями более пригодны для снаряжения малокалиберных снарядов или зажигательных пуль, предназначенных для зажигания жидкого топлива. Составы подобные смеси III совсем не дают при горении жидких шлаков, и зажигательное действие их основано исключительно на непосредственном воздействии пламени.

Требования предъявляемые к составам такого типа:

1. Пламя, образующееся при горении составов, должно обладать максимальной температурой и иметь значительные размеры.
2. Воздействие пламени состава на поджигаемое жидкое горючее должно происходить в течении не слишком короткого промежутка времени (десятых долей секунд).

Приведение в действие таких составов может осуществляться как от механического импульса (удар о броню), так и иницированием при помощи помещаемых в то же изделие ВВ. В последнем случае горение составов может происходить с весьма большими скоростями в десятки, сотни и даже тысячи метров в секунду.

Как своеобразные зажигательные смеси можно рассматривать и смеси ВВ с повышенным содержанием кислорода (избытком) с алюминиевым порошком или пудрой. Во время второй мировой войны было установлено, что фугасное и зажигательное действие ВВ от добавления к нему порошков металлов сильно повышается.

Немецкие 20-мм снаряды автоматических пушек снаряжались смесью:

Гексоген	76 %
Алюминий	20 %
Парафин	4 %

Жидкие нефтепродукты, отвержденные горючие (напалмы), огнеметные смеси

Жидкие нефтепродукты. Во время второй мировой войны широкое применение нашли зажигательные изделия, например, бомбы, наполняемые нефтью, мазутом, керосином и другими нефтепродуктами. Для увеличения времени их горения и уменьшения распыления, указанными жидкостями в некоторых случаях пропитывались вата, хлопок или хлопчатобумажные концы.

Главным достоинством нефтепродуктов являются:

1. Большой тепловой эффект горения (1грамм керосина дает при сгорании 10ккал, а 1грамм термита всего 0,8ккал).
2. Образование при горении большого пламени, а следовательно, и создание большого очага пожара.
3. Малая скорость горения.
4. Низкая стоимость и широкая сырьевая база.

К недостаткам нефтепродуктов относятся:

1. Низкая температура горения (700...900 °С, против 2400 °С у термита).

2. Малая плотность (0,7...0,8, плотность прессованного термита составляет 3...3,4).

3. Отсутствие твердых продуктов сгорания (шлаков), обладающих дополнительным зажигательным действием.

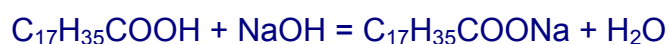
4. Чрезмерно большая подвижность и растекаемость.

5. Излишняя легкость испарения, следствием чего является бурный процесс горения.

Два последних недостатка в значительной мере устраняются при употреблении нефтепродуктов в, так называемом, отвержденном виде.

Напалмы. Отвержденными горючими называют жидкие углеводороды превращенные специальной обработкой в студнеобразное состояние. Такое горючее как самостоятельно, так и в комбинации с термитом, применяется для наполнения тяжелых бомб, предназначенных для поджога строений. Напалм также применяется в виде сбрасываемых контейнеров, разрушающихся при ударе о землю.

Получение отвержденных горючих осуществляется растворением в нефтепродуктах стеариновой кислоты с последующей обработкой полученного раствора спиртовым раствором едкого натрия. Протекающая при смешении этих двух растворов реакция выражается уравнением:



$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — стеариновая кислота, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ — мыло.

Горячую жидкость через шланги разливают в корпуса зажигательных бомб, где, охлаждаясь, она превращается в студнеобразную массу.

По указанному способу получают «твердую нефть», «твердый керосин» и тому подобное. На практике для загущения пользуются техническим стеарином.

К отвержденным горючим предъявляются следующие требования:

1. Малая летучесть.
2. Легкость воспламенения.
3. Максимальная температура горения.
4. Высокая теплота горения.
5. Неизменность консистенции при перевозках и хранении.
6. Отсутствие явлений синерезиса при резких (от – 30 до + 40 °С) колебаниях температуры.

Отвержденные бензин и керосин легко воспламеняются от горячей спички.

Калорийность отвержденного горючего несколько ниже, чем у соответствующего нефтепродукта, особенно в том случае, если количество отверждающих добавок превышает 10...15% от общей массы горючего. Температура плавления отвержденных горючих составляет примерно 60 °С, плотность близка к плотности соответствующего нефтепродукта.

Другим видом отвержденного горючего является «загущенное» горючее, придуманное умными американцами для того, чтобы прямо во фронтовой обстановке получать готовый к применению продукт из топлив для мототехники.

Название «напалм» присвоено загущенному горючему и фирменному загущающему порошку. Загущающий порошок-напалм представляет собой смесь алюминиевых солей олеиновой, пальмитиновой, лауриновой, нафтеновой и других органических кислот.

Сырьем для изготовления напалма являются:

1. Олеиновая и нафтеновая кислота, а также кокосовое масло.
2. Водный раствор NaOH.
3. Водный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (алюминиевых квасцов).

При смешении этих веществ происходит осаждение алюминиевых солей указанных кислот, полученная суспензия центрифугируется или фильтруется. Влажный напалм подается в сушилку, где подвергается действию горячего воздуха при температуре около 160°C . После сушки содержание воды в напалме составляет 0,4...0,8%. Сухой напалм размалывается на мельницах в тонкий порошок, который и используется для загущения нефтепродуктов.

Количество вводимого в жидкие горючие напалма, в зависимости от степени загущения, составляет от 4 до 11%. Загущенные напалмом нефтепродукты используются для заполнения корпусов зажигательных бомб и для целей огнеметания. Отличительными свойствами горючего-напалма являются значительная вязкость и липкость, что делает его подходящим средством для поджога деревянных строений и уничтожения живых целей.

В народном хозяйстве применяется, так называемый, «твердый бензин».

Отвердителями бензина служат казеин, мочевино-формальдегидные смолы или растворы поливинилового спирта. Отвердителем для раствора поливинилового спирта в бензине является формальдегид.

Огнеметные смеси. Впервые огнемет был применен в первой мировой войне. С помощью огнеметов выбрасывалась струя пламени на дистанцию от 40 до 75 м. Огнеметные жидкости должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Иметь возможно большую плотность (для обеспечения необходимой дальности действия струи).
2. Безотказно воспламеняться от соответствующего запального приспособления.
3. Развивать при своем горении максимальную температуру.
4. Не слишком быстро гореть на воздухе (при быстром горении лишь незначительное количество жидкости достигнет цели).

В качестве огнеметных жидкостей чаще всего употребляются смеси различных жидких углеводородов или масел. В США употреблялась для огнеметания смесь содержащая 25% бензина, 25% керосина и 50% нефти. Другая огнеметная смесь содержала 70% солярового масла и 30% бензина. Также использовались и загущенные горючие типа напалма. Может использоваться также самовоспламеняющаяся смесь на основе раствора белого фосфора в сероуглероде. Температура пламени, образующегося при горении огнеметной струи из жидких нефтепродуктов, не превышает $700...900^\circ\text{C}$. Повышение температуры в пламени огнеметной струи может быть достигнуто введением в нефтепродукты значительного количества магниевых порошков (до 50...60%) и одновременного добавления 10% порошка безводного сульфата натрия.

По мнению автора, температуру огнеметной струи можно повысить введением в жидкие нефтепродукты некоторого количества мощных жидких окислителей, растворимых в указанных жидкостях. В качестве жидких окислителей возможно использование нитрометана, тринитрометана, тетранитрометана. Содержание жидких окислителей в огнеметных смесях не должно превышать 10...20%, в противном случае смесь приобретает способность к детонации и переходу горения во взрыв при определенных условиях.

Воспламенение огнеметной, струи вылетающей из сопла огнемета, осуществляется при помощи специального запального пиротехнического патрона, воспламеняемого электровоспламенителем или небольшой горелкой, работающей на сжиженном газе или непосредственно на огнеметной жидкости.

Сплав «электрон»

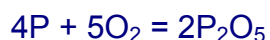
Легкий сплав «электрон» содержит около 90% магния и легирующие добавки других металлов. Примерный состав сплава для изготовления корпусов зажигательных бомб:

Магний	90...94 %
Алюминий	0,5...8 %
Цинк и марганец	1,5...5 %

Сплав «электрон» имеет плотность 1,8...1,83% и обладает высокими механическими свойствами. Температура его плавления 630...635 °С. При сгорании «электрон» развивает высокую температуру (до 2000 °С) и выделяет значительное количество тепла (примерно 6 ккал/г). Как зажигательное средство, «электрон» применяется для изготовления различных зажигательных изделий и, в первую очередь, для изготовления корпусов мелких зажигательных авиабомб, весом около 1 кг. «Электрон» в этих боеприпасах горит, как и чистый магний, за счет кислорода воздуха. При его горении образуется сравнительно небольшое ослепительное белое пламя, и происходит выделение белого дыма окиси магния. Воспламеняется «электрон» при помощи порошкообразных либо прессованных термитов или термитно-зажигательных составов, помещаемых в толстостенный «электронный» корпус бомбы. Окисление «электрона» при горении может осуществляться не только за счет кислорода (и азота) воздуха, но и за счет кислорода, содержащегося в соприкасающейся с ним древесине, или за счет кислорода окиси кремния при тушении электрона песком. Однако при тушении его песком восстановленный кремний не успевает сгореть, создавая вместе с расплавом песка защитную пленку, прекращающую доступ кислорода воздуха к «электрону» — происходит прекращение горения.

Фосфор и его соединения

Фосфор, его растворы и соединения применяются обычно для зажигания легко воспламеняющихся материалов. Основное преимущество белого фосфора перед другими зажигательными веществами заключается в том, что в мелкораздробленном состоянии он самовоспламеняется и сгорает на воздухе:



При сгорании образуется желтовато-белое пламя и выделяется большое количество весьма устойчивого белого дыма фосфорного ангидрида. Фосфорные мины и ручные гранаты оказались весьма эффективными в окопной войне. Взрыв таких гранат, создавая большое количество плотного дыма, действует на противника деморализующе. Мельчайшие брызги расплавленного горящего фосфора прожигают одежду и поражают тело, нанося тяжчайшие повреждения тканям человека. К преимуществу белого фосфора, как зажигательного средства, следует отнести его способность к повторному самовоспламенению после тушения. Белый фосфор представляет собой мягкое воскоподобное вещество бледно-желтого цвета (технические сорта могут иметь от светло до темно коричневого цвета). Плотность его 1,83, температура плавления 44 °С (однако он плавится от тепла человеческого тела с самовоспламенением), температура кипения 290 °С. Основными недостатками белого фосфора, как

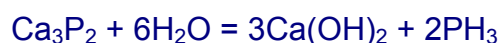
зажигательного вещества, являются низкая температура горения (не выше 1000 °С), а также трудности снаряжения им соответствующих изделий. Заливка белого фосфора в зажигательные изделия во избежание его самовоспламенения должна производиться под водой или в среде инертных газов. Следует отметить, что белый фосфор очень ядовит, доза 0,1 грамма является смертельной). Красный фосфор редко применяется в качестве зажигательного средства, однако, некоторые зажигательные изделия снаряжают смесью красного и белого фосфора.

Растворы фосфора. Лучшим растворителем для белого фосфора являются сероуглерод (100 грамм насыщенного раствора содержит 81 грамм фосфора). Кроме того, белый фосфор хорошо растворим во многих органических растворителях, например, в бензоле, скипидаре и других.

При испарении раствора фосфора в CS₂ (весьма летучем и огнеопасном веществе), остающаяся на облитом предмете, тонкая пленка фосфора легко воспламеняется на воздухе и поджигает окружающие их пары сероуглерода и далее предметы. Указанным раствором был подожжен Рейхстаг перед приходом фашистов к власти в Германии. Для замедления процесса горения в раствор фосфора в сероуглероде добавляют иногда жидкие нефтепродукты, дегтярное масло, нитросоединения и другие вещества.

Соединения фосфора. Из соединений фосфора чаще других применяются в качестве зажигательных веществ сульфиды фосфора и, в первую очередь, сесквисульфид (P₄S₃). Сесквисульфид фосфора хорошо растворяется в сероуглероде (100 грамм CS₂ при растворяет 27 грамм P₄S₃), хуже в бензине. Чистый P₄S₃ при комнатной температуре устойчив к гидролизу, в кипящей воде разлагается с выделением сероводорода. Высшие сульфиды не устойчивы к гидролизу, растворимость их в сероуглероде и других растворителях хуже чем у сесквисульфида. Содержание в них фосфора значительно ниже, чем в сесквисульфиде. При смешении при комнатной температуре белого фосфора с серой образуется жидкий сплав. Содержание фосфора в эвтектике затвердевающей при – 7 °С, составляет примерно 75%. Сплав P₄S₃ с фосфором дает эвтектику затвердевающую при – 40 °С.

Фосфиды. Фосфид кальция в сухой атмосфере совершенно устойчив, во влажном воздухе или при смачивании водой разлагается на гидрат окиси кальция и фосфины (гидриды водорода):



Фосфин (PH₃), ввиду наличия в нем некоторого количества дифосфина (P₂H₄), самовоспламеняется на воздухе.

Фосфид кальция получается при горении смеси Ca₃(PO₄)₂ + Al и используется для инициирования вторичного очага пожара. Фосфид кальция чаще используется не в качестве зажигательного средства, а для снаряжения сигнальных изделий употребляемых на флоте и воспламеняющихся при контакте с водой.

Перспективно применение дифосфина как индивидуального вещества для снаряжения самовоспламеняющихся зажигательных изделий.

Дифосфин представляет собой жидкость с температурой плавления – 99 °С и кипения 63 °С.

Гидриды

Гидриды неметаллов. Из указанного класса веществ для снаряжения самовоспламеняющихся на воздухе и в воде изделий могут употребляться диборан (B_2H_6) в виде сжиженного газа, пентаборан (B_5H_9) в виде жидкости и их смеси.

Кроме самовоспламеняемости на воздухе бораны обладают значительной токсичностью, причем, опасные концентрации создаются еще до того, как обнаруживается их запах, поэтому они могут употребляться как универсальное зажигательно-отравляющее вещество.

Сложные гидриды. По видимому для зажигательных целей при наличии влажной атмосферы может быть использован борогидрид алюминия $Al(BH_4)_3$.

Металлоорганические соединения

В могут быть применены низшие алюминийалкилы, например, триалкилалюминий, трипропиалюминий, гидриды алкилалюминия. Все указанные вещества самовоспламеняются (иногда со взрывом) на воздухе и могут быть использованы в зажигательных изделиях как индивидуальные вещества и в виде смесей с другими зажигательными веществами.

Галоидные соединения фтора

Свободный фтор крайне энергично соединяется с органическими веществами, в результате выделяется большое количество тепла с воспламенением горючих веществ. Однако применение свободного фтора в качестве зажигательного вещества практически трудноосуществимо, так как фтор трудносжижаемый газ, температура кипения которого при давлении в 1 атмосферу — 187°C . Галоидные соединения фтора (галогенфториды), обладая во многих случаях достаточно большой химической активностью, вместе с тем имеют более высокую температуру кипения и представляют собой либо жидкости, либо сравнительно легко сжижаемые газы. Наибольший интерес для пиротехники из галогенфторидов представляют трифторид хлора (ClF_3) и пентафторид хлора (ClF_5). Трифторид хлора — бесцветный легко сжижающийся газ, с температурой плавления $-76,3^\circ\text{C}$, критическая температура лежит в пределах $154\ldots174^\circ\text{C}$, критическое давление 57 кгс/см^2 . Органические вещества, как правило, реагируют с трифторидом хлора с воспламенением, а некоторые со взрывом. Трифторид хлора является достаточно практичным окислителем для реактивных двигателей, его производство не составляет трудностей, в связи с этим можно ожидать применение трифторида хлора в качестве эффективного зажигательного средства. Пентафторид хлора синтезирован сравнительно недавно, его свойства еще недостаточно изучены, температура кипения его лежит в пределах от -10 до -20°C . Реакционная способность пентафторида хлора меньше, чем у трифторида хлора, однако количество отдаваемого фтора гораздо больше, а значит и температура горения органических веществ в указанном веществе будет значительно выше. Вероятно применение смесей трифторида и пентафторида хлора.

Кроме галоидных соединений фтора в качестве зажигательного вещества по-видимому может быть использован перхлорат фтора $FClO_4$, вещество с температурой кипения $-15,7^\circ\text{C}$.

Прочие зажигательные вещества и смеси

Из простых веществ в качестве зажигательных нашли применение щелочные металлы калий и натрий.

Основное преимущество металлического натрия перед другими зажигательными веществами заключается в том, что он бурно реагирует с водой, выделяя водород, причем теплоты реакции достаточно для воспламенения воздушно-водородной смеси. При взрыве водорода частицы расплавленного от тепла реакции щелочного металла разбрасываются в стороны увеличивая число очагов пожара.



Недостатками щелочных металлов являются малая плотность (у натрия 0,97; у калия 0,86) и значительная инертность по отношению к сухому воздуху. Щелочные металлы в сухом воздухе загораются с трудом и даже загоревшись легко могут потухнуть. Температура горения щелочных металлов на воздухе не превышает 1000 °С. Металлический калий значительно активнее натрия. Еще более активны металлические цезий и рубидий, однако эти металлы гораздо дороже натрия. Щелочные металлы в зажигательных изделиях применяются исключительно в комбинации с другими зажигательными веществами или составами: фосфором, жидкими нефтепродуктами, напалмом и термитом. Снаряжение зажигательных изделий осуществляется методом заливки расплава металла в корпус изделия в среде инертных газов. Металлический натрий плавится при температуре 98 °С, кипит при 877 °С; металлический калий плавится при 63 °С, а кипит при 762 °С. Эвтектический сплав металлического натрия и калия представляет собой жидкость с содержанием натрия 23% и затвердевающую при температуре 12,5 °С. В литературе описано также много различных самовоспламеняющихся на воздухе веществ, таких как: силициды металлов, которые при реакции с соляной кислотой образуют кремнийводороды (силаны), диметилцинк и алкильные соединения щелочных металлов. К самовоспламеняющимся на воздухе материалам должны быть отнесены также пирофорные металлы. Металлы в пирофорном состоянии отличаются кроме весьма тонкого измельчения тем, что вследствие особого способа приготовления (восстановительная атмосфера) на их поверхности не имеется затрудняющей окисления оксидной пленки. Очень легко может быть получено пирофорное железо методом прокаливания щавелекислого железа в сосуде с небольшим отверстием для выхода образующихся газов.

САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ СОСТАВЫ

Кроме описанных выше веществ, воспламеняющихся при воздействии на них кислорода воздуха и воды, существуют так же пиротехнические смеси, могущие самовоспламеняться при воздействии на них различных веществ.

Указанные смеси применяются в целях воспламенения основных пиротехнических смесей, обладающих каким-либо специальным эффектом горения, а также и в диверсионных зажигательных устройствах, вызывающих пожары, а при использовании ВВ и взрывы.

Самовоспламеняющиеся составы можно условно разделить на:

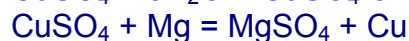
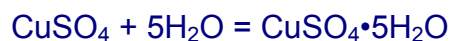
1. Составы, воспламеняющиеся от действия воды.
2. Составы, воспламеняющиеся от действия кислот.
3. Составы, воспламеняющиеся из-за большого сродства друг другу, входящих в них веществ.

Одним из первых пиротехнических составов, воспламеняющихся от воздействия воды, была смесь равных частей серы и железных опилок. Из указанной тестообразной смеси, иногда с добавлением нашатыря (NH_4Cl), лепили шары размером с яблоко и подкладывали в места предназначенные для поджога. Через несколько часов шары воспламенялись. Возгорание подобных составов зависит от множества вторичных условий: температуры, степени измельчения, наличия в сере следов серной кислоты и тому подобное. Эффект возгорания подобных составов трудно воспроизводим и потому практически не употребляется.

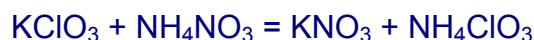
Рецепт практического состава, воспламеняющегося от действия небольшого количества воды:

Хлорат калия	50 %
НТА	20 %
Медный купорос прокаленный	10 %
Магний	20 %

При воздействии на состав воды в нем протекают следующие реакции:



Эти реакции (гидратации и вытеснения) сопровождаются значительным повышением температуры, а обменная реакция в растворе



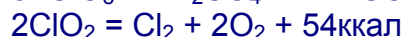
приводит к образованию хлората аммония, вещества способного к саморазложению и даже самовзрыванию при небольшом повышении температуры до $30 \dots 60^\circ\text{C}$, который и является инициатором воспламенения основной массы состава.

От действия воды воспламеняются также составы на основе тиомочевины и персульфата калия, исследованные под научным руководством автора аспиранткой Пановой В.И. В основе данной реакции лежит автокаталитическое разложение персульфата калия с выделением пероксида водорода в свободном состоянии. Данная реакция не всегда приводит к воспламенению состава, необходимым условием воспламенения являются рН среды менее 7.

Под действием воды воспламеняется так же и состав следующей рецептуры:

Уротропин	33,3 %
Перекись натрия	66,7 %

К составам, самовоспламеняющимся под действием кислот, относятся смеси состоящие из хлората калия и свекловичного сахара, хлората калия и спирта, хлората калия и других органических веществ. При смачивании подобных смесей концентрированной серной кислотой они воспламеняются. Воспламенение смесей происходит вследствие того, что в результате реакции двойного обмена и диспропорционирования хлората калия при воздействии на него серной кислоты выделяется двуокись хлора (ClO_2), вещество нестойкое и разлагающееся при температуре 65°C со взрывом и выделением большого количества тепла. Двуокись хлора, разлагаясь, воспламеняет основную массу смеси.



Воспламенителями мгновенного действия на смеси хлората калия с сахаром, воспламеняемой разбиваемой пробиркой с серной кислотой, пользовались народовольцы и социалисты-революционеры при изготовлении метательных ударных динамитных бомб.

К составам самовоспламеняющимся из-за особого сродства веществ друг другу (обычно реакции окисления восстановления) относятся смеси хромового ангидрида (CrO_3) с этиловым спиртом (при смешении веществ происходит мгновенное воспламенение). Обычно смесью бензина и спирта снаряжались стеклянные бутылки, к которым прикреплялась пробирка с сухим хромовым ангидридом. При разбивании бутылки и прикрепленной к ней пробирки вещества смешивались с воспламенением зажигательной огнесмеси.

Большим сродством друг другу имеет перманганат калия KMnO_4 и глицерин. При смешении веществ, в зависимости от измельчения перманганата калия, воспламенение происходит мгновенно или в течении нескольких секунд.

Существуют и жидкие самовоспламеняющиеся смеси, основанные на сродстве веществ. Подобные смеси применяются в основном для самовоспламенения при запуске реактивных двигателей или в качестве бинарных зажигательных средств. В случае бинарного применения указанные вещества должны смешиваться тем или иным способом непосредственно перед моментом воздействия на цель.

В таблице 35 приведены некоторые сочетания веществ, образующих самовоспламеняющиеся смеси.

Окислитель	Горючее
Красная дымящаяся азотная кислота ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$)	Скипидар, анилин, фурфуроловый спирт, несимметричный диметилгидразин
Перекись водорода 80..90%	Гидразин
Жидкий кислород	Борогидрид лития
Четырехокись азота (N_2O_4)	Анилин, этилен, ксилидин, гидразин
Трифторид хлора (ClF_3)	Гидразин, пентаборан, аммиак, метиловый спирт
Жидкий фтор	Гидразин, аммиак, жидкий водород

Воспламенительные составы

Воспламенительные составы предназначены для зажигания основных пиротехнических составов, обладающих каким-либо специальным эффектом. Действие воспламенительного состава заключается в прогревании некоторого участка поджигаемого состава до температуры воспламенения.

Из сказанного следует, что чем выше температура самовоспламенения (вспышки) основного состава, тем более «сильный» воспламенительный состав требуется для возбуждения в нем реакции горения. Воспламенение составов, температура вспышки которых не выше $500 \dots 600^\circ\text{C}$, не представляет особых затруднений. Составы, температура вспышки которых превышает 1000°C , воспламеняются с большим трудом. Для воспламенения таких составов (например, термитов), особенно находящихся в прессованном состоянии, приходится подбирать специальные воспламенительные и переходные составы.

К воспламенительным составам предъявляются следующие требования:

1. Легкость воспламенения от сравнительно небольшого теплового импульса, температура вспышки не выше 500°С.

2. Температура горения на несколько сот градусов выше, чем температура вспышки поджигаемых ими основных составов.

Зажигательное действие воспламенительных составов обуславливается, главным образом, количеством тепла, которое передается основному составу от образующих при горении шлаков. Таким образом, зажигательное действие воспламенительного состава будет тем сильнее, чем выше температура его горения, и, чем большее количество шлака остается после его сгорания на поверхности поджигаемого основного состава. Чем более жидкий шлак образуется при горении воспламенительного состава, тем больше будет поверхность его соприкосновения с поджигательным составом.

Опытным путем установлено, что наилучшее зажигательное действие оказывают медленно горящие воспламенительные составы, обеспечивающие достаточное время для передачи тепла зажигаемому основному составу. Поэтому в пиротехнических средствах воспламенительные составы применяются почти всегда в спрессованном виде.

В качестве окислителей в воспламенительных составах применяют в основном вещества, образующие с выбранным горючим смеси с невысокой чувствительностью. В качестве горючих применяют как высококалорийные (алюминий, магний, бор), так и сравнительно малокалорийные (уголь, идитол).

Для легко воспламеняющихся составов (сигнальных дымов, хлоратных составов, сигнальных огней) возможно применение воспламенительных составов близких по рецептам к дымному пороху:

	I	II	III
Нитрат калия	75 %	63 %	55 %
Уголь	15 %	—	—
Идитол	10 %	—	—
Сера	—	15 %	19 %
Антимоний	—	11 %	10 %
Пороховая мякоть	—	11 %	—
Реальгар	—	—	10 %
Декстрин	—	—	6 %

Немного более интенсивное зажигающее действие будет оказывать состав, использовавшийся ранее для воспламенения осветительных составов авиабомб:

Нитрат бария	44 %
Нитрат калия	34 %
Сера	11 %
Шеллак	11 %

Для воспламенения осветительных составов применяют смеси:

Нитрат калия	75 %
Магний	15 %
Идитол	10 %

В Германии для воспламенения осветительных составов раньше употреблялась смесь следующего состава:

Нитрат бария	30 %
Нитрат калия	30 %
Магний	26 %
Древесный уголь	13 %
Шеллак	1 %

Для воспламенения трассирующих составов в качестве окислителя чаще других используют перекись бария (BaO_2), отдающую свой кислород при более высокой

температуре, чем нитрат калия однако, требующую для своего распада затраты очень небольшого количества тепла. При распаде перекиси бария масса твердого остатка составляет 91% начальной массы. Используются следующие составы:

1.

Перекись бария	80 %
Магний	18 %
Цементатор	2 %

2.

Нитрат бария	48 %
Перекись бария	30 %
Магний	13 %
Идитол	9 %

Сильным воспламенительным действием обладают составы термитного типа:

1.

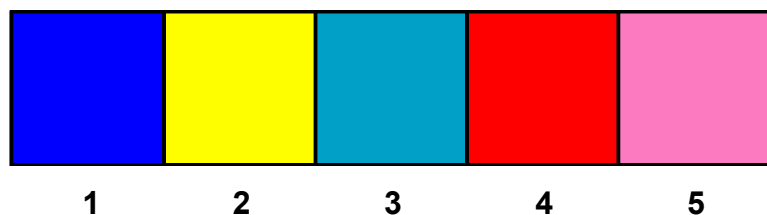
Окись железа (Fe_2O_3)	69 %
Магний	31 %

2.

Окись кремния (песчанная пыль)	55 %
Магний (мелкий порошок)	45 %

Однако воспламенение этих составов само по себе осуществляется с известным трудом.

В том случае, когда даже сильными воспламенительными составами не удастся зажечь основной пиротехнический состав, применяют, так называемые, переходные или промежуточные составы. Переходные составы получают смешивая в известных пропорциях (часто подбираемых опытным путем, до получения 100% воспламенения) воспламенительный и основной составы. Для зажигания некоторых особо трудно воспламеняющихся основных составов приходится иногда применять одновременно несколько переходных составов, из которых переходный состав, содержит наименьшее количество воспламеняемого состава. Подобное устройство представлено на рисунке.



1. пороховая мякоть;
2. воспламенительный состав;
3. переходный состав, состоящий из воспламенительного и основного состава взятых в соотношении 3:1;
4. то же в соотношении 1:1;
5. основной состав.

Легко воспламеняются и обладают хорошим воспламенительным действием составы, содержащие порошок циркония. Примером таких составов, используемых для воспламенения трассирующих составов, могут служить:

Черный порох	75 %
Нитрат калия	12 %
Цирконий	13 %

Нитрат калия	48 %
Цирконий	52 %

ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Надежность работы ракетных двигателей в значительной степени зависит от наличия эффективной системы воспламенения.

Существовавшие ранее воспламенители на основе черного пороха не удовлетворяли требованиям надежного воспламенения смесевых топлив и баллистических порохов. В связи с этим американские фирмы разработали ряд конструкций и составов пиротехнических воспламенителей, используемых в настоящее время. В данной книге не будут рассматриваться конструктивные схемы построения воспламенителей, однако приведем состав некоторых пиросмесей, образующих значительный факел пламени высокой температуры и содержащий раскаленные твердые или жидкие частицы, обладающие повышенной воспламеняющей способностью. На первой стадии отработки были использованы двойные смеси, например, смесь перхлорат калия-алюминий, названная «Alclo», затем для воспламенения твердых топлив с повышенным содержанием ПХА стали применять смесь:

Перхлорат калия	26...50 %
Нитрат бария	15...17 %
Сплав Zr-Ni (50/50)	32...54%
Этилцеллюлоза	3 %

Применяют также смесь:

Нитрат калия	71 %
Бор аморфный	24 %
Каучук	5 %

Ниже приведены типичные комбинации компонентов смесей металлов и окислителей, из которых изготавливают таблетированные воспламенительные составы для ракетных двигателей:

Металл	Окислитель	Теплота сгорания ккал/г
Бор	Хромат свинца	0,2...0,3
Бор	Хромат свинца	0,4...0,5
Бор-алюминий	Хромат свинца	0,5...0,6
Сплав цирконий-никель	Перхлорат калия	1,0...1,1
Бор	Нитрат бария	1,3...1,4
Бор	Нитрат калия	1,45...1,55
Сплав цирконий-никель – бор-алюминий	Перхлорат калия	1,5...1,6
Алюминий	Перхлорат калия	2,3...2,5

ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ (БЕЗГАЗОВЫЕ СОСТАВЫ)

Замедлительные составы находят применение в дистанционных трубах и взрывателях, в электрозапалах замедленного действия. Сущность действия замедлительных составов состоит в следующем: начальный импульс инициатора (капсюля-воспламенителя, электрозапала, терочного воспламенителя) воспламеняет замедлительный состав, который несмотря на тяжелые условия эксплуатации (большой срок хранения, изменение

наружных температуры и давления) должен легко воспламеняться и сгорать со строго постоянной скоростью с разбросом по времени горения не более 3%. После сгорания замедлительный состав должен передать тепловой импульс концевому заряду, обеспечивающему выходной импульс (вышибному заряду, капсюлю-детонатору и прочее). Замедлительные составы используются в прессованном виде. Первым замедлительным составом следует считать черный порох, однако при незначительном изменении влажности скорость его горения значительно изменяется, поэтому черный порох не подходит для целей современной пиротехники. Вторым составом, разработанным в 1926 году, была смесь свинцового сурика и кремния со связующим, льняным маслом или глицерином, следующей рецептуры:

Свинцовый сурик (Pb_3O_4)	84 %
Кремний	15 %
Глицерин	1 %

При горении подобного состава термитного типа количество выделяющихся газов настолько невелико, что ими можно пренебречь, поэтому подобные составы были названы безгазовыми. Скорость горения составов термитного типа мало зависит от внешнего давления, это свойство является весьма ценным при использовании в замедлительных устройствах с обтюрацией газов.

В качестве окислителей в безгазовых (малогазовых) составах используются: хроматы бария, свинца, стронция, кальция; перхлораты калия; окислы железа, меди, вольфрама, свинца, марганца, висмута, молибдена, кобальта, никеля; перекиси бария; нитраты калия. В качестве горючих обычно применяют металлы, неметаллы, и сплавы с достаточно высоким тепловым эффектом реакции горения. Обычно используют цирконий, кремний, бор, титан, вольфрам, марганец, ферросилиций, сурьму и другие.

Приведем рецепты некоторых составов замедлителей:

Хромат свинца	40 %
Окись свинца	44 %
$FeSi_2$	16 %

Свинцовый сурик	76...84 %
Кремний	18...22 %
Лак НЦ-218	3...5 %

Хромат свинца	63 %
Свинцовый сурик	25 %
Кремний	12 %
Лак НЦ-218	0,3 %

Свинцовый сурик	70 %
Кремний	30 %

Для изготовления замедлителей к электрозапалам замедленного действия, находят применение безгазовый состав:

Перманганат калия	56 %
Сурьма	44 %

Известны составы с применением окислителя неметалла, например, селена или серы:

Селен	47 %
Висмут	48 %
Хлорат калия	5 %

Однако такие составы все же выделяют значительное количество газов при горении и не нашли применения. При уменьшении соотношения серы как окислителя и введении для

восполнения ее недостатка кислородного окислителя были получены надежные замедлительные составы.

Американский замедлитель M16-A1:

Хромат бария	70...74 %
Марганец	20...22 %
Сера	3...4 %

Давление прессования состава составляет 2800 кгс/см².

Американский состав для замедлителей ручных гранат:

Хромат бария	64 %
Цирконий	4 %
Никель	21 %
Перхлорат калия	11 %

Замедлительная смесь D-16:

Хромат свинца	30...35 %
Хромат бария	до 37 %
Марганец	32...45 %

Замедлитель M-112:

Хромат бария	90...95 %
Бор	5...10 %

Давление прессования состава 2520 кгс/см²

Важным преимуществом смесей на основе хромата бария и бора по сравнению с другими является их надежность при неблагоприятных условиях хранения.

Рецепт замедлителя M-112 с увеличенным временем горения:

Хромат бария	35...70 %
Вольфрам	10...50 %
Перхлорат калия	10...50 %

Давление прессования состава 2520 кгс/см²

В качестве связующих в смесях пиротехнических замедлителей обычно используют льняное масло, глицерин, ПВА.

ЗАПАЛЫ И ЗАПАЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Запалом называется устройство, которое после получения сигнала на включение преобразует его энергию (электрическую, механическую) и инициируют экзотермическую реакцию веществ содержащихся в запале.

Электрозапалы

Электрозапалы состоят из корпуса, в котором располагаются изолированные друг от друга контакты, соединенные между собой мостиком накаливания (проволочка из нихрома, платины, платино-иридиевого сплава и тому подобное). Мостик окружен инициирующей смесью, обладающей большой чувствительностью к начальному тепловому импульсу. Кроме того в корпусе обычно содержится передаточный (основной состав), назначение которого воспламенение от луча пламени инициирующего состава и передача мощного теплового импульса непосредственно к основному составу воспламеняемого изделия.

Различают четыре основных вида изготовления электрозапалов, отличающихся друг от друга способом окружения мостика накаливания инициирующим составом.

1. *Бисерный способ.* Короткими мазками кисточки на мостик наносится бисерообразная капля из приготовленной на лаке НЦ пастообразной инициирующей смеси.

2. *Способ заливки.* Полость корпуса, где размещен мостик накаливания, заполняются жидкой пастой иницирующего состава, после высыхания мостик накаливания остается окруженным иницирующей смесью.

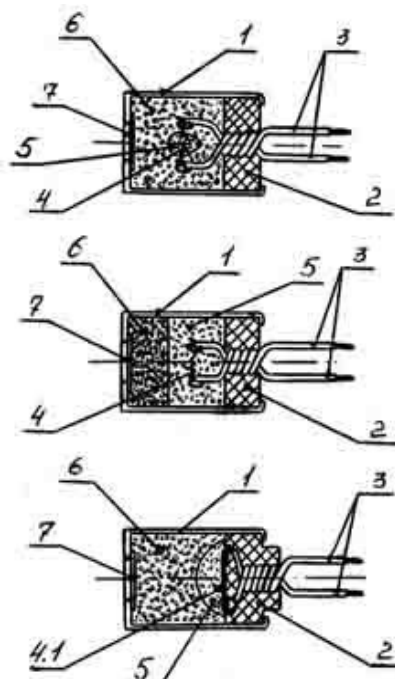
3. *Способ заливки порошка.* Порошкообразная иницирующая смесь просто засыпается в полость, где расположен мостик накаливания. Этот метод не обеспечивает тесного контакта между мостиком накаливания и иницирующим зарядом.

4. *Способ прессования.* Иницирующий состав напрессовывается на мостик накаливания, уложенный на твердое изолирующее основание. Мостик накаливания в этом случае может быть графитовым. Способ сложен, теплотери при накаливании велики, таким образом, и мощность электрического импульса воспламенения должна быть сравнительно велика.

Конструкция электрозапалов представлена на рисунке.

Рисунок 4. Электрозапалы

- 1.1. Бисерного типа
- 2.2. Засыпной “заливной”
- 3.3. Прессованный



- 1.1. корпус
- 2.2. заглушка изолятор
- 3.3. проводники тока
- 4.4. проволочный мостик
- 4.1 графитовый мостик
- 5.5. воспламенительный состав
- 6.6. передаточный состав
- 7.7. разрывная диафрагма

В качестве иницирующих составов сначала применялась пороховая мякоть, затем гремучая ртуть, в настоящее время используются следующие составы.

Американский состав ХС-9:

Диазодинитрофенол	75 %
Хлорат калия	25 %

Для нанесения бисерным способом и способом заливки вещества превращаются в жидкую пасту смешением с 2,4% раствором нитрокрахмала в бутилацетате.

Очень чувствительные электровоспламенители готовятся из индивидуального иницирующего ВВ тринитрорезорцинат свинца (стифнат свинца или ТНРС).

В США используются следующие иницирующие составы:

1.

Роданид свинца	32 %
Уголь	18 %
Хлорат калия	40 %

2.

Бездымный порох гранулированный	50 %
ТНРС	25 %
Хлорат калия	25 %

3.

Хлорат калия	75 %
Бор	25 %

4.

Хромат бария	90 %
Бор	10 %

Высокая чувствительность составов №3 и 4, по мнению автора, вызывает сомнение.

Существует значительное количество иницирующих составов на основе металлического циркония, вещества крайне легко воспламеняющегося на воздухе. Например, порошок циркония (размер частиц 5 мк) легко воспламеняется и быстро сгорает даже при содержании в нем воды до 20%.

Рецепты иницирующих смесей на цирконии:

5.

Цирконий	10 %
Алюминий	40 %
Нитрат бария	50 %

6.

Пороховая мякоть	25 %
Цирконий	18 %
ПХА	57 %

Весьма чувствительными к тепловому импульсу являются иницирующие составы:

7.

Хлорат калия	57 %
Желтая кровяная соль	43 %

8.

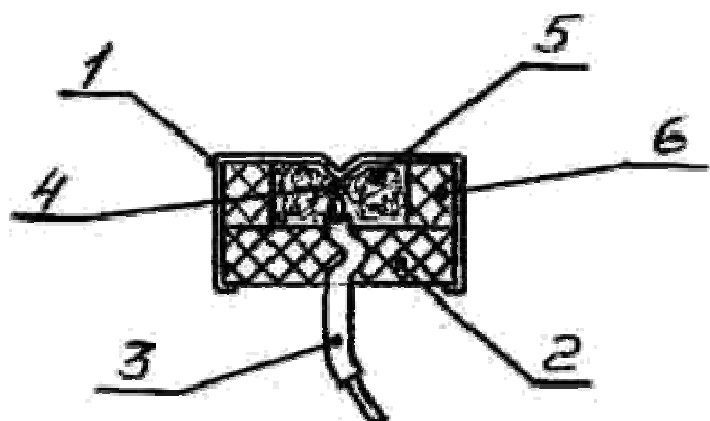
Хлорат калия	76 %
Тиомочевина	24 %

Электроискровые запалы

Электроискровые запалы состоят из металлического корпуса, в котором расположен изолированный от корпуса центральный электрод с искровым промежутком между ним и корпусом. Электроискровые запалы обычно снаряжаются способом засыпки с незначительным уплотнением.

Конструкция электроискрового запала представлена на рисунке.

Рисунок 5. Электроискровой запал



- 1.1. корпус-электрод
- 2.2. заглушка-изолятор
- 3.3. проводник-электрод
- 4.4. искровой промежуток
- 5.5. пироксилит опудренный воспламенительной смесью

В качестве инициирующего состава, в зависимости от энергии искры могут применяться составы № 1, 7, или 8, а также чистый ТНРС.

Запалы ударного действия

Запал ударного действия представляет собой инициирующий элемент, содержащий чувствительную к удару пиромесь и устроен так, что срабатывает при ударе бойка. Последний вминает металлическую оболочку и ударом сдавливает инициирующую смесь между оболочкой и металлической наковальней. В отличие от запалов накаливания, запалы ударного действия не пробиваются бойком, что позволяет обеспечить герметизацию при высоком давлении газов, например, в патронах стрелкового оружия. В таблице 36 приведены составы пиромесей, используемых в запалах ударного действия и капсюльных устройствах.

Таблица 36.

Компоненты смесей	Содержание [%]					
	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Хлорат калия	50	53	35			
Сульфид сурьмы	20	17	30	10	25	15
Гремучая ртуть			35		40	25
Сульфоцинат свинца		25				
Нитрат бария				25	25	25
Перекись свинца	25					35
ТНРС				60		
Тринитротолуол	5	5				
Тетразен (C ₂ H ₈ ON ₁₀)				5		
Карбонат бария					6	
Стекланный порошок					4	

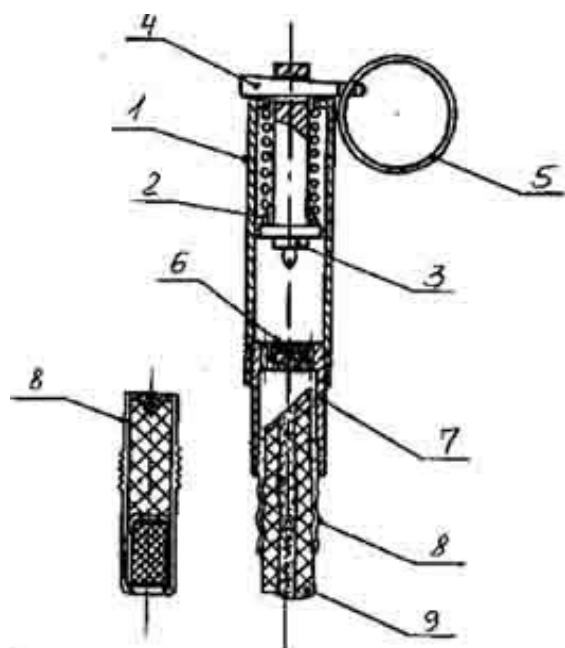
Долгое время в качестве инициирующего состава применялась смесь гремучей ртути, хлората калия, антимония (крудума) и стеклянного порошка, добавляемого для увеличения чувствительности состава к удару. Количественное соотношение этих веществ менялось на протяжении многих лет, можно привести один из составов:

Гремучая ртуть	50 %
Хлорат калия	30 %
Антимоний	15 %
Стеклянный порошок	5 %

Чувствительность к удару указанных составов изменяется в пределах 900...18000 г•см, в зависимости от необходимости решения той или иной задачи воспламенения.

На рисунке представлена конструкция ударных воспламенителей.

Рисунок 6. Ударные воспламенители



- 1.1. корпус
- 2.2. пружина
- 3.3. ударник
- 4.4. чека удерживающая ударник в боевом положении
- 5.5. кольцо чеки
- 6.6. капсюль воспламенитель ударный (накольный)
- 7.7. гильза капсюльная
- 8.8. гильза концевое устройства (детонатор с замедлителем, огнепроводный шнур)
- 9.9. огнепроводный шнур

Запалы накольного действия представляют собой инициирующий элемент, содержащий пиромесь чувствительную к проколу бойком с заостренным концом. Поскольку такие устройства могут быть более чувствительными, чем запалы ударного действия, они преимущественно используются в тех случаях, когда уровень механической энергии действующей на запал, очень мал. Бойки для накола запалов имеют форму усеченного конуса с углом конуса 20...30° и плоским основанием диаметром не более 0,4мм. В таблице 37 приведены составы наиболее чувствительных пиромесей, а также их чувствительность при 50%-ной вероятности срабатывания.

Таблица 37.

Компоненты смеси	Содержание [%]			
	Номер состава			
	1	2	3	4
Хлорат калия	45	45	53	33
Сульфид сурьмы	23	22	17	33
Гремучая ртуть	32			
Сульфационат свинца		33	25	
Азид свинца			5	29
Карбид кремния				5
Чувствительность состава [г×см]	122	145	168	355

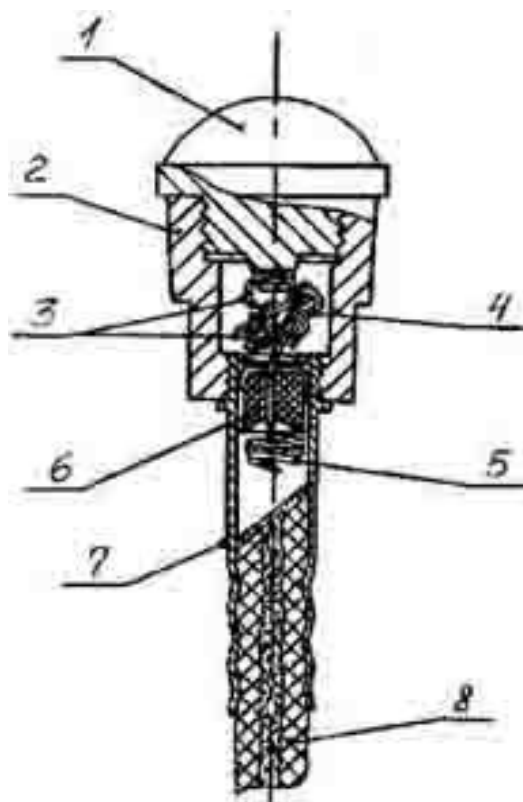
На рисунке 7 представлена конструкция накольных воспламенителей.

Запалы фрикционного действия

Запалы фрикционного действия (терки) представляют собой устройства, которые образуют форс пламени при скольжении подвижного элемента устройства по поверхности пиротехнической смеси. Эти запалы применяют для воспламенения других пиротехнических смесей, используемых в сигнальных средствах, дымовых шашках, а также для воспламенения огнепроводных (бикфордовых) шнуров.

В таблице 38 приведены составы смесей, воспламеняющихся при перемещении по их поверхности (или внутри них) шероховатого элемента с абразивным покрытием. Ко всем указанным компонентам добавляются вода, и полученная смесь запрессовывается в корпус с заложенной в него выдергиваемой шероховатой чекой. Карбонат кальция нейтрализует кислоты, которые могут образовываться во влажных смесях, содержащих серу. Подобные составы использовались в немецких ручных гранатах «колотушках» М-24 и яйцевидных ручных гранатах М-39.

Рисунок 7. Фрикционный воспламенитель (терка)



- 1. 1. пробка
- 2. 2. корпус воспламенителя
- 3. 3. шнур соединения пробки с теркой
- 4. 4. поводок терки
- 5. 5. терка проволоочная
- 6. 6. перочинный состав в гильзе терочного воспламенителя
- 7. 7. наружная гильза
- 8. 8. огнепроводный шнур

Таблица 38.

Компоненты смеси	Содержание [%]		
	Номер состава		
	1	2	3
Хлорат калия	63	53	43
Сульфид сурьмы	32	22	42
Сера		9	3
Карбонат кальция		1	2
Мука			3
Стекланный порошок		10	3
Камедь	5	5	5

В таблице 39 приведены составы, воспламенение которых происходит при скольжении элемента, покрытого составом №1, по поверхности прессованной формочки (таблетки) из состава №2.

Таблица 39.

СОСТАВЫ № 1			
Компоненты смеси	Содержание [%]		
	Номер состава		
	1	2	3
Красный фосфор	48	50	90
Двуокись марганца	38		
Мелкий песок		28	
Столярный клей (животный)	14		
Декстрин		22	
Шеллак			10
СОСТАВЫ №2			
Хлорат калия	67	50	88
Сульфид сурьмы	22	30	
Столярный клей	11		
Декстрин		20	2
Древесный уголь			10

Спичечные составы

Весьма близкими по свойствам и рецептурам к фрикционным составам являются, так называемые, спичечные составы, используемые для производства спичек.

Первыми составами, воспламеняющимися от трения об любую поверхность, были составы на основе белого фосфора. Вообще изобретение спичек, как и изобретение пороха, стало эпохальным открытием и приписывается многим изобретателям, однако скорее всего, заслугу необходимо приписать лицам впервые открывшим практическое производство спичек. Таким лицом можно считать госпожу Меркель из Парижа открывшую первое производство спичек во Франции в 1833 году. Принципом действия фрикционных и спичечных составов является местное повышение температуры в точке контакта чувствительных к тепловым воздействием составах и трущейся о них какой-либо поверхности.

Рецепт состава головки фосфорной спички:

Фосфор белый	16 %
Нитрат калия	17 %
Окись железа	11 %
Стеклянный порошок , песок	22 %
Свинцовый сурик	3 %
Столярный клей	26 %
Декстрин	3 %
Терпентин	2 %

Такие спички были очень огнеопасны, так как воспламенялись от незначительных механических воздействий, а также очень ядовиты и применялись, кроме основного назначения, для производства абортов и самоубийств.

Безопасные шведские спички были изобретены в 1848 году Беттгером, они воспламенялись от трения о специальную поверхность с нанесенным на нее химическим составом. Соединение, необходимых для воспламенения веществ, происходило только в момент трения, из-за чего спички отличались большой безопасностью.

В таблице 40 приведены рецепты составов на головке спички и соответствующей обмазки коробка.

Таблица 40

Головка спички			Обмазка коробка	
1	Хлорат калия	41%	Фосфор красный	45%
	Бихромат калия	7,5%	Серный колчедан	35%
	Перекись марганца	40%	Стекланный порошок	15%
	Серный колчедан	6%	Столярный клей	5%
	Стекланный порошок	5,5%		
2	Хлорат калия	51%	Фосфор красный	37,2%
	Стекло	15%	Секвисульфид сурьмы	33,5%
	Столярный клей	11%	Столярный клей	9,3%
	Окись цинка	7%	Закись-окись железа	7%
	Окись железа	6%	Декстрин	7%
	Сера	5%	Перекись марганца	3,4%
	Перекись марганца	4%	Мел	2%
	Бихромат калия	1%	Стекло	0,6%
3	Хлорат калия	45-55%	Фосфор красный	50%
	Стекло, песок	20-38%	Стекло	25%
	Столярный клей	9-11%	Столярный клей	16%
	Сера	3-5%	Казеин	16%
	Окись цинка или мел	3%	Окись цинка или мел	5%
	Крахмал, дикстрин	2-3%	Сажа	4%

Состав №1 наиболее старый и относится к 1850 годам, состав №3 достаточно современен.

В США изготавливаются спички зажигаемые о любую шероховатую поверхность, так называемые, спички SAW (stike anywhere). Особенностью таких составов является наличие в них секвисульфида фосфора (P₄S₃). Приведем некоторые рецепты составов воспламеняющихся от трения о любую шероховатую поверхность.

1. Смесь включает в свой состав воду, то есть приведена рецептура смеси для непосредственного нанесения на спичечную соломку:

Хлорат калия	31 %
Секвисульфид фосфора	8 %
Окись цинка или железа	6 %
Стекло	12 %
Столярный клей	12 %
Вода	24 %

2.

Хлорат калия	32 %
Стекло	33 %
Секвисульфид фосфора	10 %
Столярный клей	11 %
Окись цинка	6 %
Канифоль	4 %
Замедлитель	4 %

Кроме обычных бытовых спичек, изготавливаются еще спички специальные:

1. Штормовые (охотничьи).
2. Термические для создания местных высоких температур.
3. Сигнальные дающие при горении цветное пламя.
4. Прочие для специальных целей.

ОГНЕПРОВОДНЫЕ СРЕДСТВА

Огнепроводные средства предназначены для передачи теплового импульса на значительные расстояния от единиц сантиметров до десятков и сотен метров.

Огнепроводные шнуры

Огнепроводные шнуры (бикфордовы шнуры) состоят из оболочки из нескольких слоев хлопчатобумажной или льняной нити, между которыми нанесены один или два слоя асфальтовой мастики, или оболочки из пластика. Внутри оболочки находится сердцевина из мелкозернистого черного пороха в центре которой проложена направляющая нить. Диаметр шнура 4,8...6 мм. Огнепроводный шнур горит со скоростью около 1 см/сек, горение шнура под водой происходит быстрее, чем на воздухе. Огнепроводный шнур зажигается, спичкой (приложенной к срезу головкой), терочным, ударным или электровоспламенителем и передает тепловой импульс концевым устройствам: воспламенителю основного состава специального эффекта, промежуточному воспламенителю, детонатору и прочее.

Стопин

Стопин применяется для передачи луча пламени на сравнительно небольшие расстояния (до десятков сантиметров) и имеет вид твердых черных палочек толщиной от 3 до 5 мм. В «Руководстве к приготовлению и сжиганию фейерверков» А. Чиколева приготовление стопина описывается так: фитиль из хлопчатобумажных нитей кладется в пороховую мякоть, разведенную в водке до густоты жидкой сметаны и выдерживают 12 часов, затем проволакивают фитиль в руках и сушат на рамке. Когда высохнет опускают в тот же раствор с прибавлением туда камеди, на 5 часов, затем проволакивают между пальцами, опудривают сухой мякотью и сушат.

В настоящее время стопин готовят следующим способом:

6 или 8 хлопчатобумажных нитей варят 30 минут в 5...10% растворе нитрата калия и затем сушат. Приготавливают смесь пороховой мякоти и 50% раствора лака НЦ-218 в растворителе № 646 густоты средней сметаны. Опускают в раствор высохшие хлопчатобумажные фитильные нити и перемешивают так, чтобы нити не запутались. Затем, пропитанный пороховым тестом фитиль, протягивают через отверстие в пластине диаметром 3...4 мм так, чтобы снять лишнее тесто. После протягивания стопин высушивают на рамке. Тем же способом приготавливают стопин на хлорате калия. Раствор для пропитки фитиля приготавливают на основе хлората калия 5...10% концентрации. Тесто состоит из 80% хлората калия и 20% угля, замешанных на чистом лаке НЦ-218. Из-за крайней взрывоопасности смеси хлората с углем, тесто приготавливают сначала разбалтывая уголь в лаке, а затем вводят туда нужное количество хлората калия. Скорость горения стопина составляет не более 0,5...1 см/сек. Стопин в оболочке трубчатого типа (с зазором между стопином и стенкой трубки) сгорает со скоростью 0,5...1 м/сек и более в зависимости от состава и способа приготовления стопина. Наиболее правильно стопин сгорает в плотно намотанной оболочке из клейкой полимерной ленты, в таком виде стопин способен сгорать под водой как огнепроводный шнур. В месте излома

под прямым углом горение стопина может прекратиться поэтому стопин употребляют на прямых отрезках передачи горения.

Фитили

Фитили применяются для замедления передачи теплового импульса огнепроводному шнуру или стопину.

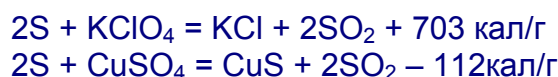
Фитили готовят из хлопчатобумажной веревки диаметром не менее 5...8 мм, вываривая ее в 5% растворе едкого натрия или 2% растворе нитрата калия. Фитили лучшего качества изготавливают, вываривая хлопчатобумажные веревки в 10% растворе азотнокислого свинца в течении 1 часа. Фитиль горит со скоростью не более 0,05 мм/сек, хороший фитиль не может быть задут сильным ветром, однако даже слабый дождь гасит фитиль.

ПРОЧИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СМЕСИ

Пиротехнические источники газа

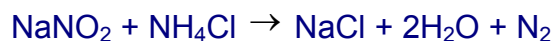
Пиротехнические генераторы газов имеют различные габариты и форму, но обычно состоят из тонкостенного металлического корпуса с запрессованной в него пиротехнической смесью. При воспламенении этой смеси выделяется требуемый газ и достаточное количество теплоты для поддержания химической реакции.

Один из первых генераторов газа использовал реакцию горения серы в воздухе с образованием сернистого газа, который применялся для дезинфекции жилых помещений, кораблей и самолетов. Современный метод получения сернистого газа — реакция серы с перхлоратом калия и сульфатом меди:



Первая реакция идет с выделением большого количества тепла, вследствие чего может произойти ускорение процесса и последующий взрыв. Вторая реакция идет с поглощением тепла. Объединяя обе реакции добиваются равномерного горения, для обеспечения интенсивного стационарного потока газа.

Для получения азота (N₂) используют следующую реакцию:



Эта система является недетонирующей горючей смесью (беспламенного горения). Без добавок она обладает плохой стабильностью при хранении, необходимым условием хранения является отсутствие следов влаги и введение стабилизатора окиси магния.

Рецепт смеси:

Нитрит натрия	56,5 %
Хлорид аммония	43,5 %
Окись магния (сверх 100 %)	4 %

Для получения азота применяется также реакция разложения бихромата аммония, которая является самоподдерживающейся:



Для получения азота также применяют реакцию горения смеси нитрата калия с железным порошком:



Для получения газообразной закиси азота (N_2O), «веселящего газа», используется реакция термического разложения НТА, которая становится самоподдерживающейся при добавках катализаторов, например, бихромата аммония:



Однако реакция идет не до конца, и закись азота загрязняется азотом, окисью и двуокисью азота.

Для получения газообразного кислорода, имеющего достаточную для дыхания чистоту, например, на подводных лодках, летательных аппаратах, в дыхательных аппаратах (шахтерских самоспасателях) используют хлоратные свечи, основным компонентом состава которых является хлорат натрия (или хлорат калия):



Однако ни в одной из этих реакций не выделяется количество тепла для самоподдержания стационарной реакции (если только начальным импульсом не служит искусственное повышение температуры всей массы вещества), поэтому для самоподдерживания реакции в хлораты необходимо добавлять некоторое количество горючего. Обычно в качестве горючего используется порошок железа, при его сгорании не образуется вредных для дыхания газов, а образующаяся окись железа является катализатором горения для разложения хлоратов.

Приводим следующий рецепт хлоратных свечей:

Хлорат натрия	74...80 %
Железный порошок	10 %
Перекись бария	4 %
Стеклянное волокно	6...12 %

Составы на хлорате калия отличаются от приведенного рецепта незначительно.

Перекись бария добавляется для поглощения, выделяющегося при горении состава, незначительного количества свободного хлора.

Стеклянное волокно добавляется для некоторого замедления интенсивности реакции.

Состав, содержащий 80% хлората натрия, в прессованном виде имеет плотность $2,45\text{г/см}^3$, масса получающегося свободного кислорода составляет 34% от массы сгоревшего состава. Теплота горения подобных смесей составляет около 200 ккал/г, температура горения $500...700^\circ\text{C}$. Составы на основе хлората натрия могут снаряжаться в корпуса свечей литьевым способом, составы на хлорате калия способом прессования. Воспламенительный состав для хлоратных свечей содержит те же компоненты, но в других соотношениях обеспечивающих температуру горения $900...1000^\circ\text{C}$. Приведем пример воспламенительного состава хлоратных свечей:

Хлорат натрия	60 %
Железо	20 %
Перекись бария	10 %
Стеклянное волокно	10 %

В 80-х годах автором были разработаны компаундные газогенераторные составы, предназначенные для использования в подводной и авиационной технике.

Основой составов является клатрат карбамида и пероксида водорода $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Особенностью компаунд-клатратных составов является возможность получения с их помощью, как газа-окислителя кислорода, так и инертного газа со значительной огнетушительной способностью (смесь CO_2 , N_2 и NH_3). Составы состоят из клатрата карбамида и пероксида водорода, молочного (свекловичного) сахара или глюкозы и мелкогранулированного катализатора разложения пероксида водорода (бихромат калия, перекись марганца, перманганат калия и прочее), гранулы которого покрыты легкоплавкой пленкой (церезин, стеарин).

Рецептура смесей:

Клатрат карбамида и пероксида водорода	70...80 %
Сахар или глюкоза	8...30 %
Гранулированный катализатор	2...5 %

При температуре 150...200 °С происходит выделение чистого кислорода до полного разложения всей массы состава, при инициировании состава высокотемпературным термическим импульсом 500...1000 °С происходит выделение смеси указанных выше инертных газов также до полного разложения всей массы состава. Составы указанного типа были широко исследованы аспиранткой Пановой В.И., доказавшей адекватность их разложения в зависимости от уровня энергии передаваемого им инициирующего теплового импульса.

Указанный тип пиросоставов может применяться в зависимости от возникшей аварийной ситуации на подводном или воздушном аппарате. В случае выхода систем жизнеобеспечения из строя — для получения дыхательного кислорода, в случае пожара — для получения огнетушащих газов.

Различные химические экзотермические реакции могут быть использованы также для получения иных газов кроме вышеупомянутых, например, водорода, хлора, возможно, фтора и некоторых других.

Свистящие пиротехнические составы

Некоторые пиротехнические смеси, запрессованные в длинные трубки, горят с резким громким свистом. Свист является следствием ускорения и замедления скорости реакции при горении смеси, что и приводит к появлению чередующихся волн сжатия и расширения в газовой среде над горячей поверхностью состава. Это вызывает появление звука. Звуковой свистящий эффект можно получить при сжигании хлората калия или бария и фенольных производных (галловой кислоты, резорцина, флорглюцина, а также пикриновой кислоты и пикрата калия).

Однако смеси, содержащие пикриновую кислоту и, особенно, пикрат калия $(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7\text{K})$, являются взрывчатыми веществами детонирующими со скоростями от 4 до 6 км/с, при употреблении для их инициирования капсуля детонатора и слишком опасны в обращении.

Опыты проведенные В. Максвеллом, показали, что получаемая при горении этих составов частота звуковых колебаний тем меньше, чем больше длина картонной трубки, в которую запрессован состав.

Примеры свистящих составов:

1.

Нитрат калия 40 %

Пикрат калия 60 %

2.

Хлорат калия 75 %

Галловая кислота 25 %

Импульсные световые составы.

Известны пиросоставы при горении дающие повторяющиеся импульсы света (вспышки).

Действие импульсных составов заключается в следующем: смесь, содержащая органическое или элементарное горючее, окислитель и металлическое горючее, сжигается на воздухе, при этом органическое или элементарное горючее сгорает послойно за счет кислорода воздуха, однако температура его горения недостаточно велика (за счет его испарения или сублимации) для воспламенения металлического горючего и разложения окислителя или их взаимного реагирования. Через определенный промежуток времени, зависящий от количества сгорающего послойно горючего, частицы металлического горючего и окислителя постепенно освобождаясь от выгорающего, так сказать, «инертного» горючего образуют достаточно концентрированный слой на поверхности выгорающего «инертного» горючего, этот активный слой прогревается до температуры начала взаимодействия металлического горючего и окислителя и воспламеняется со вспышкой. Далее продолжается спокойный процесс выгорания «инертного» горючего до образования следующего активного слоя и так далее.

Частота пульсаций всех исследованных автором с сотрудниками составов составляла диапазон (0,01...3 Гц). В иностранных источниках «Pyrotehnica» № 8 за 1982 год и №5 за 1979 год японский исследователь Такео Шимицу и американец Роберт Г. Кардвелл указывали возможность расширения диапазона максимальной частоты пульсации до 10 Гц. Однако экспериментальная работа аспиранта В.И. Пановой доказала отсутствие указанной возможности. Все исследованные составы, при попытках снизить количество «инертного» горючего для увеличения частоты импульсов сверх указанного автором, приводили к переходу от импульсного горения к стационарному. Попытки увеличения частоты импульсов путем изменения природы инертного горючего, металлического горючего либо окислителя, изменения плотности составов, введение связующих веществ, не подтвердили возможности расширения диапазона импульсов в сторону максимума.

Вообще, импульсные составы стабильно горят только в небольших количествах (до десятков грамм) и при увеличении массы сжигаемых составов, почти всегда, наблюдается переход импульсного горения в хаотично-стационарное (неустойчивое) горение.

В качестве «инертных» горючих в импульсных составах применяется металдегид, гексаметилентетрамин, элементарная сера.

В качестве металлического горючего обычно применяются магний, алюминий и их сплавы.

В качестве окислителя необходимо применять сравнительно трудноразложимые соли, например, нитраты бария, стронция, натрия, перхлорат калия.

Легкоразлагаемые окислители, такие как перманганат калия, не применимы.

Некоторые рецепты импульсных составов:

1.

Нитрат бария или стронция	10...80 %
Магний	10...50 %
Сера	остальное до 100 %

2.

Перхлорат калия	33 %
Алюминий	17 %
Уротропин	50 %

В общем случае, если металлическое горючее и окислитель взятые в стехиометрических соотношениях составляют массу равную 100%, количество инертного горючего, могущее быть введенным в эту смесь так, чтобы эффект импульсного горения сохранился, составляет от 10% до 19900% сверх 100%.

Наилучшими окислителями для импульсных пиросоставов являются перхлорат калия и нитрат бария.

Для получения импульсов с частотой 1 минута применяется состав:

Нитрат натрия	59 %
Магний	41 %
Уротропин (сверх 100 %)	1900 %

Для получения окрашенных цветных импульсов рекомендованы следующие рецепты:

1.

Уротропин	52 %
Перхлорат калия	25 %
Сульфат бария или стронция	13 %
Магний	10 %

2.

Метальдегид	30 %
Сульфат бария или стронция	15 %
Метальдегид (дополнительно вводимый для регулирования частоты импульсов)	25 %

Искристо-форсовые составы

Искристо-форсовые составы предназначены для изготовления фейерверочных элементов и изделий, например, фонтанов, форсов, швермеров, искристых звездок и прочего. В составы форсового искрения входит пламенная пиротехническая смесь с достаточным газообразованием и искрообразователи — стальные и чугунные опилки, древесный уголь, алюминиевые, магниевые, цинковые порошки.

В пиротехнике фейерверков различают форсы употребляемые как ракетное топливо и форсы для изготовления фонтанов.

Искрообразователи, например, крупный уголь или мелкотолченный фарфор, дают сравнительно слабо светящиеся искры, металлические опилки дают сильносветящиеся искры, такие составы называются также бриллиантовыми.

Ниже приведены старинные рецепты искристых огней.

1. Реактивный состав:

Пороховая мякоть	91 %
Крупный уголь	9 %

2.

Пороховая мякоть	80 %
Толченый фарфор	30 %

3.

Нитрат калия	60 %
Сера	15 %
Крупный уголь	25 %

4.

Нитрат калия	55 %
Сера	14 %
Уголь	31 %

Бриллиантовые составы:**1.**

Пороховая мякоть	80 %
Стальные опилки или толченый чугун	20 %

2.

Нитрат калия	48 %
Мелкий уголь	24 %
Сера	4 %
Стальные опилки или толченый чугун	24 %

3.

Хлорат калия	35 %
Мелкий уголь	14 %
Нитрат калия	8 %
Сера	8 %
Мелкие стальные опилки	35 %

В настоящее время, для обеспечения искристо-форсового эффекта, употребляют окислители, образующие при сгорании незначительное количество дыма, в этом случае форс искр значительно зрелищнее, чем в старинных составах, однако продукты разложения современных окислителей (например, ПХА) значительно вреднее для человеческого организма при сжигании в закрытых помещениях.

Пример рецепта современного искристо-форсового состава:

ПХА	55±5 %
Уротропин	14±2 %
Металлические порошки (сталь, чугун, магний)	23±5 %

В качестве горючего, в данном составе, применен уротропин, также не образующий при горении дыма (сажевых частиц).

Источники инфракрасного излучения

Источники инфракрасного излучения (ИК) предназначены для применения в системах поиска, слежения, навигации, управления летательных аппаратов и ракетной техники. Одной из важных областей применения ИК излучателей являются беспилотные мишени для испытаний ракет с ИК головками наведения, а также производство ложных мишеней ИК излучения. Главной причиной применения пиротехнических ИК излучателей для указанных выше целей является их простота и дешевизна, а также величина максимальной выделяемой

энергией на единицу объема по сравнению с обычными источниками излучения. Теория ИК излучателей пиротехнического типа достаточно сложна и в данной книге рассматриваться не будет.

Пиротехнические ИК-излучатели обычно имеют массу менее 1,35 килограмма, создают интенсивность излучения (со всей рабочей поверхности источника) от 100 до 1000 Вт/стер при длинах волн 1,8...2,7 мкм и времени излучения (горения) от 20 до 100 секунд. Объемная плотность энергии излучения на уровне моря составляет приблизительно $0,122 \text{ кВт} \times \text{сек/стер} \times \text{см}^3$

Рецептуры смеси некоторых конструкций ИК излучателей близки к термитным и безгазовым (замедлительным) составам. Плохая воспламеняемость подобных составов предполагает применение после электрозапала или пламенного запала, также воспламенительных и, в некоторых случаях, переходных составов, рассматриваемых в соответствующих главах. Другие рецептуры близки к осветительным составам, рассмотренным в соответствующих главах. В пламени ИК излучателей необходимо присутствие излучающих частиц по свойствам максимально приближающимся к излучению абсолютно черного тела. Наиболее приближены к указанному условию частицы углерода. Поэтому, во многие виды составов ИК излучателей вводятся соединения углерода, например, в виде связок, дополнительного горючего, которые при горении состава образуют облако излучающих частиц, увеличивающих К.П.Д. излучателей.

Пример рецептуры пламенных ИК излучателей:

	1	2
Нитрат рубидия	—	60,8 %
Нитрат калия	70 %	—
Кремний	10 %	10 %
Эпоксидная смола	4 %	6 %
Уротропин	16 %	23,3 %

Химические грелки

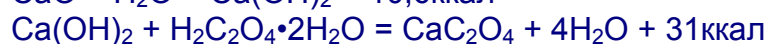
Для индивидуального обогрева в условиях холода применяются так называемые химические грелки действие, которых основано на протекании медленных химических экзотермических реакций.

Устройство многих типов химических грелок и виды протекающих в них реакций не полностью подходят под определение «пиротехника», являющееся темой данной книги, однако и действие классических пиротехнических составов, например, дымовых не всегда сопровождается появлением видимого пламени, однако во всех случаях, протекание пиротехнических реакций сопровождается выделением тепла. Вообще можно считать, что все химические реакции сопровождающиеся выделением или тепла, или света, или того и другого вместе являются реакциями пиротехники в большей или меньшей степени, при условии практического использования таких реакций в конкретных устройствах, служащих для получения специальных эффектов и не являющихся устройствами промышленного назначения.

Реакции получения тепла в пиротехнических устройствах применялись для обогрева, а также и разогрева пищи в условиях холода, например безгазовые составы близкие к термитным применялись для подогрева консервов, супа и прочего во фронтовых условиях. Приведем пример рецептуры английского состава:

Окись железа	81 %
Силицид кальция (CaSi_2)	19 %

В химических грелках для индивидуального обогрева необходимо использовать экзотермические реакции, протекающие достаточно долго. В первых устройствах применялось тление древесного угля в специальном металлическом корпусе с отверстием для подвода воздуха и отводом образующихся газообразных продуктов реакции. Затем стали применять реакцию каталитического окисления этилового спирта кислородом воздуха на платиновом катализаторе. Устройство таких грелок состояло из металлического корпуса с резервуаром заполненным каким либо пористым поглотителем этилового спирта (для предотвращения его вытекания) и платиновой спирали или платинированной керамики, расположенной над резервуаром. При подогреве катализатора пламенем спички на его поверхности начинала проходить каталитическая реакция окисления паров спирта кислородом воздуха и соответственное выделение тепла. Однако катализатор сравнительно быстро «отравляется» содержащимися в горючем и воздухе каталитическими ядами (например, соединением серы), вследствие чего грелка выходила из строя. Затем были опробованы грелки на основе реакции окиси кальция и воды, впоследствии в реакционную смесь стали вводить щавелевую или лимонную кислоту (кристаллогидраты), что позволило увеличить выход тепла. Такие грелки позволяют получить температуру от 100 до 300°С. Для их запуска в реакционную смесь окиси кальция и кристаллогидрата щавелевой кислоты вводят небольшое количество воды, в процессе реакции с окисью кальция будет реагировать вода, выделяющаяся при нейтрализации.



Более эффективным составом химических грелок оказалась смесь железных опилок, перманганата калия, угля и песка. Уголь и песок служат наполнителями-замедлителями реакции. Тепло выделяется в результате добавления к указанной смеси воды.

Результирующей реакцией при добавлении воды к смеси будет:



Подобная смесь, помещенная в корпус, позволяет поддерживать в течении 10...12 часов температуру 100°С. Индивидуальная грелка такого типа представляет собой прорезиненный мешочек, заполненный указанным составом с горловиной для заливки воды.

Еще более эффективной смесью химических грелок оказалась смесь алюминиевого порошка и дихлорида меди (CuCl_2), взятых в стехиометрических отношениях. Выделение тепла происходит в результате вытеснения меди из соединения более электроотрицательным металлом алюминием в водном растворе. Грелки, на указанной смеси, состоят из корпуса с содержащейся в нем смесью, к которой из отдельного резервуара постепенно добавляется вода, Поступление воды может регулироваться специальным термореле. Существуют и другие смеси для химических грелок, не рассматриваемые в данной книге.

Химические источники люминесцентного излучения

В настоящее время находят применение химические источники холодного (люминесцентного) света, излучение которого происходит в результате

образования П-связей или перераспределений электронов в П-орбиталях в органических веществах.

Рассмотрение теории хемилюминесцентного свечения выходит за рамки книги, однако можно упомянуть о наиболее старой реакции окисления люминола пероксидом водорода приводящей к излучению холодного света. Химический источник холодного света, основанный на этой реакции представляет из себя прозрачный полимерный наружный корпус, в котором размещен раствор пероксида водорода и красной кровяной соли.

Внутри наружного корпуса размещен прозрачный непрочный внутренний корпус, внутри которого размещен щелочной раствор люминола.

При разрушении непрочного внутреннего корпуса, например, в результате перегиба обоих корпусов или удара по наружному корпусу, оба раствора соединяются, в результате чего происходит окисление люминола пероксидом водорода и соответственно излучение холодного света. Длительность действия хемилюминесцентных источников света составляет от нескольких до десятков минут.

Пиротехнические резак

В последнее время, кроме проплавления металлов при помощи термитов, применяется проплавление пиротехническими резаками, представляющими собой пиротехнические устройства для резки черных металлов. Принцип действия пиротехнического резака практически не отличается от действия резака для газовой резки металлов. В резаке для газовой резки горючий газ (ацетилен, пропан-бутан, пары керосина), сгорая в кислороде, разогревает разрезаемый металл до температуры 800...1000 °С. После начального разогрева по центральному каналу горелки подают кислород, окисляющий разогретый металл до окиси железа, которая будучи сравнительно легкоплавкой, в виде жидкости выдувается из кратера реза вновь поступающим кислородом.

Пиротехнический резак разработанный автором в 1989 г. и испытанный аспирантом Пановой В. И. так же имеет наружный корпус, снаряженный пиротехнической смесью, обеспечивающей предварительный прогрев разрезаемого металла до начала его окислительной реакции с кислородом. Подогревающая пиромесь состоит с расчетом обеспечения высокой температуры горения, достаточного газовыделения и образования легкоплавких продуктов горения. Подобными свойствами обладают смеси нитрата калия с органическими горючими, углем, бором или смеси перхлората калия с теми же восстановителями.

Наружный корпус, снаряженный спрессованной смесью, имеет внутренний центральный канал, не достигающий до торца корпуса с которого организуется начало горения пирорезака.

Центральный канал снаряжается прессованным столбиком пиросостава, в результате горения которого происходит значительное выделение кислорода.

Рецептура центрального пиросостава приближается к рецептуре хлоратных свечей. При малом диаметре центрального канала в 3...5 мм более эффективны составы, разработанные автором, например:

Перхлорат калия	57 %
Железо (порошок)	40,8 %
Уротропин	2,2 %

При поджигании торца наружного корпуса резака воспламеняется подогревающий состав, который лучом пламени прогревает разрезаемый металл до температуры 1000...1200 °С. После чего резак приближается к металлу почти вплотную.

Начавший выделяться в результате горения центрального состава кислород образует поток, окисляющий разрезаемый металл и выносящий жидкий шлак из разреза.

Выделяющееся в результате окисления железа тепло, компенсирует теплотери подогревающего изделия наружного корпуса с пиросмесью подогрева. Рез металла продолжается до полного выгорания пиросоставов подогрева и выделения кислорода.

Разрезание черных металлов может легко осуществляться и путем предварительного прогрева изделия пламенем пропан-бутаново-воздушной горелки, а затем осуществлением непосредственного разрезания при помощи приведенного состава, запрессованного в алюминиевую трубку с толщиной стенки 0,2...0,3 мм.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПИРОТЕХНИКЕ

Азотная кислота HNO_3 — применяется в гальванических цехах металлообрабатывающих предприятий.

Аммиачная селитра NH_4NO_3 — см. нитрат аммония (НТА).

Бариевая селитра $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — см. нитрат бария.

Бертолетова соль KClO_3 — см. хлорат калия.

Желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — применяется в термических и гальванических цехах металлообрабатывающих предприятий.

Гексаметилентетрамин — см. уротропин.

Калиевая селитра KNO_3 — см. нитрат калия.

Магний Mg — магний в порошке применяется в химических лабораториях, магний в виде металла применяется в авиационной и космической промышленности, магний в виде сплава с алюминием обычно приобретают на свалках авиационного лома или указанных предприятиях.

Натрий металлический — применяется для заполнения клапанов двигателей внутреннего сгорания грузовых автомобилей и тракторов.

Нитрат аммония (НТА) — применяется в качестве азотного удобрения, приобретается в магазинах торгующих удобрениями.

Нитрат бария — применяется в гальванических цехах металлообрабатывающих предприятий. Может быть получен нейтрализацией азотной кислотой гидрата окиси бария, до получения нейтральной или слабощелочной реакции индикаторной бумаги. Гидрат окиси бария применяется на сахарных заводах. А. Чиколев описывает приготовление нитрата бария так: сернокислый барий (применяется в рентгенографии желудка) смешивают с половинным количеством муки. Порошок смешивают с водой и из образовавшегося теста накатывают шарики величиной с горох. Когда они высохнут их прокалывают в муфельной печи при температуре 1000...1300 °С в течении 1,5...2 часов.

Полученную золу, которая содержит сернистый барий растворяют в горячей воде и фильтруют. В фильтрат приливают азотную кислоту до прекращения выделения пузырьков сероводорода (запах тухлых яиц). Затем раствор выпаривают пока на поверхности его не образуется корка, затем соль выкристаллизовывают в холодном месте и высушивают на воздухе.

Нитрат калия — применяется в качестве калиевого и азотного удобрения, приобретает в магазинах торгующих удобрениями. Применяется в гальванических цехах, в цехах электроэрозионной обработки металлообрабатывающих заводов.

Нитрат натрия NaNO_3 (натриевая селитра) — приобретает там же где и нитрат калия.

Нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — применяется в химических лабораториях. Может быть получен как и нитрат бария путем нейтрализации окиси бария азотной кислотой. Оксид бария применяется на сахарных заводах.

Перхлорат аммония (ПХА) NH_4ClO_4 — получается нейтрализацией хлорной кислоты (см.) гидрокарбонатом или карбонатом аммония, или нашатырным спиртом до слабощелочной реакции индикаторной бумаги. Получившийся раствор выпаривают до образования корки на поверхности, а затем высушивают на воздухе.

Перхлорат калия KClO_4 — получается термическим разложением хлората калия при температуре до 400°C . Реакция идет по уравнению



Пользуясь тем, что перхлорат калия очень мало растворим в воде, его легко отделить от хлористого калия (присутствующего в смеси веществ после термического разложения), если всыпать полученную растертую смесь в холодную воду перемешать и профильтровать. В фильтрате остается хлористый калий, а на фильтре перхлорат калия. Перхлорат калия также может быть получен электролизом раствора хлората калия, подкисленного несколькими каплями серной кислоты. Анодом служит графит, катодом медь. Электроды расположены на расстоянии 3 см друг от друга, плотность тока около $0,1 \text{ а/см}^2$, температура не должна превышать 25°C . Получающийся в результате электролиза перхлората

Перманганат калия (марганцовка) KMnO_4 — продается в аптеках.

Перекись натрия NaO_2 — содержится в противогазах изолирующего типа (пожарных, шахтерских, самоспасателях)

Перекись марганца MnO_2 — применяется в производстве электрических батарей сухого типа.

Перекись свинца PbO_2 — наполнитель ячеек пластин свинцовых аккумуляторов.

Сера S — применяется как средство борьбы с болезнями растений, продается в магазинах, торгующих удобрениями и средствами для защиты растений от болезней и вредителей.

Титан Ti — металлический титан применяется в авиационной и космической промышленности, обычно приобретает на свалках авиационного лома или указанных предприятиях.

Уголь древесный C — наиболее пригодный для пиротехники уголь продается в аптеках под названием активированный уголь. Активированный уголь также применяется для водоочистки и в ликеро-водочной промышленности.

Фосфор белый Р — получается из красного фосфора путем его перегонки без доступа воздуха.

Фосфор красный Р — содержится в обмазке спичечных коробок.

Хлорат калия KClO_3 — является наиболее часто употребляемым окислителем в пиротехнике. Получается пропусканьем хлора в 32% раствор едкого калия (KOH) при температуре 75...80°С под тягой. Необходимое количество хлора может быть рассчитано по уравнению:



После пропускания в раствор хлора, раствор охлаждается, и хлорат калия выпадает в осадок, после чего его отфильтровывают, промывают небольшими количеством ледяной воды и высушивают при температуре не выше 100°С. Такой метод получения малоупотребим вследствие сложности получения хлора и его ядовитости. Наиболее распространен метод получения хлората калия электролитическим путем. Хлорат калия получают электролизом раствора хлористого калия (KCl) при температуре 75...80°С. Анодом служит графит, катодом медь или нержавеющая сталь. При определенной плотности тока на электродах и при определенной концентрации раствора хлористого калия, можно получать выход хлората калия до 92...95%. Однако автором разработан метод получения хлората калия не требующий принудительного поддержания температуры, регулирование концентрации электролита и определенной плотности тока. В этом случае выход хлората калия по току не достигает указанного выше, расход электроэнергии повышен, но вмешательства в идущий процесс не требуется, количество манипуляций сведено к минимуму. Описываемый ниже метод особенно подходит для наработки необходимых для небольшой химической лаборатории количеств хлората калия.

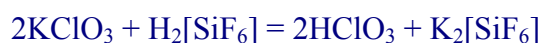
Описание оборудования: Электролизер — представляет собой стеклянный сосуд емкостью 3 литра с термометром до 1000 и плотно закрывающейся крышкой. В крышке сосуда закреплены два электрода, один из которых (катод) выполнен из нержавеющей стали 1Х18Н10Т. Площадь катода равна площади анода выполненного из графита. Графитовый электрод выполнен из 2-х соединенных электрически графитовых вкладыша, применяемых в контактных штангах троллейбусов. Данный тип графита имеет достаточную плотность и электропроводность для целей электролиза и имеет механическую прочность достаточную для нарезания в нем резьбы для присоединения электропроводников. Стеклянный сосуд имеет теплоизоляцию из 2-3 слоев толстого сукна или 6-8 слоев хлопчатобумажной ткани. Источником тока для электролизера служит выпрямитель для зарядки аккумуляторных батарей напряжением 12...24 вольта с подсоединенным к его сетевой обмотке автотрансформатором на 10 А.

Описание метода: В электролизер заливают 2,8 л. насыщенного (до прекращения растворения при 20°С) раствора хлористого калия в воде подогретого после насыщения до 50...60°С. Включают ток и по термометру добиваются установления температуры электролита в 75...80°С, регулируя напряжение на электролизере автотрансформатором. При недостатке температуры увеличивают ток, при превышении температуры уменьшают ток. Необходимым условием работы электролизера является значительное выделение газов на электродах. Если выделение газа на электродах незначительно, а температура склонна подниматься выше 80°С необходимо снять с электролизера слой теплоизоляции до установления указанной температуры. Если выделение газов на электродах значительно, а температура не поднимается до 75°С, необходимо добавить лишний слой теплоизоляции. Образующиеся в результате электролиза газы (хлор, водород), необходимо

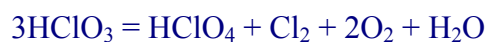
отводить из электролизера по резиновому шлангу из помещения. После установления температуры, электролиз ведут 7...8 часов. После этого сливают горячий электролит в отдельный стеклянный сосуд и дают охладиться до комнатной температуры. На дно сосуда выпадают красивые пластинчатые кристаллы хлората калия, которые отделяют от электролита фильтрованием. В охлажденный фильтрат электролита вводят хлористый калий до прекращения его растворения. После чего электролит вновь подогревают до 60...70 °С, заливают в электролизер и включают ток. После 7...8 часов работы электролизера, повторяют процесс выделения из электролита хлората калия и загрузку хлористого калия. Таким образом, электролиз продолжают до значительного срабатывания графитовых электродов, которые затем заменяют на новые. Выход хлората калия после каждого 7...8 часового цикла электролиза от 100 до 200 г. В указанное количество электролита полезно вводить бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) в количестве 2...4г. Для лучшего выхода хлората калия в начале процесса, полезно ввести в электролит 10...20г едкого калия (KOH).

Выделенные из электролита пластинчатые кристаллы хлората калия загрязнены частицами графита, являющегося горючим веществом. Загрязненные кристаллы нельзя применять в пиротехнической практике, так как высушенные они будут обладать повышенной взрывоопасностью. Для очистки кристаллов их растворяют в кипящей воде до прекращения растворения, после чего горячий раствор фильтруют через плотный суконный или фетровый фильтр. Фильтрат охлаждают, после этого из него выделяются чистые кристаллы хлората калия, которые отфильтровываются и высушиваются. Фильтрат, вследствие большого содержания в нем хлората калия, используется для следующих перекристаллизаций грязного хлората калия. Сырье для производства хлората калия — хлористый калий продается в магазинах торгующих удобрениями.

Хлорная кислота $HClO_4$ — получается по способу Роско. Насыщенный и горячий раствор хлората калия обрабатывают избытком кремнефтористой кислоты. В результате реакции обмена образуется хлорноватая кислота и труднорастворимый кремнефтористый калий, который отделяют фильтрованием:



Фильтрат (раствор хлорноватой и избытка кремнефтористоводородной кислоты) упаривают до появления белого дыма, затем смесь помещают в реторту с тубусом и подвергают перегонке, в результате которой хлорноватая кислота переходит в хлорную по уравнению:



Разбавленную хлорную кислоту ($HClO_4 \cdot 2H_2O$), полученную в результате перегонки, собирают в стеклянную емкость, обернутую полотенцем и охлаждаемую струей холодной воды. Полученная хлорная кислота может быть применена для получения перхлоратов калия и аммония. Не рекомендуется повышать концентрацию хлорной кислоты перегонкой с серной кислотой или под пониженным давлением, так как концентрированная кислота отличается повышенной взрывоопасностью. Необходимая для получения хлорной кислоты кремнефтористоводородная кислота применяется при полировке и травлении стекла, а также как дезинфицирующее вещество для резервуаров производства пива.

Хлорная кислота — также может быть получена из перхлората калия (см.) перегонкой его с серной кислотой под уменьшенным давлением (менее 100 мм. рт. ст.) в присутствии

паров воды предохраняющих от образования в холодильнике твердого моногидрата $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хромовый ангидрид CrO_3 — применяется в гальванических цехах для получения хромовых покрытий.

Уротропин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ — продается в аптеках.

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел	Стр.
Введение в пиротехнику	
Оценка индивидуальных гомогенных пиротехнических веществ	
Требования, предъявляемые к пиротехническим составам и устройствам	
Окислители	
Горючие вещества	
Цементаторы, методы уплотнения составов	
Принципы составления и расчета пиротехнических составов	
Теплота горения пиротехнических составов	
Газообразные продукты горения пиротехнических составов	
Температура горения пиротехнических составов	
Чувствительность пиротехнических составов к тепловым, механическим и электрическим воздействиям	
Флегматизаторы	
Скорость горения пиротехнических составов	
Механизм горения пиротехнических составов	
Взрывчатые свойства пиротехнических составов	
Химическая стойкость пиротехнических составов	
Пороха, ракетные составы	
Имитационные составы (звуковые)	
Фотоосветительные составы (фотосмеси)	
Осветительные составы	

Трассирующие составы	
Составы сигнальных (цветных) огней	
Составы маскирующих дымов (дымовые составы)	
Составы цветных дымов	
Слезоточивые, раздражающие и отравляющие пиротехнические дымы	
Пиротехнические составы для огнетушения	
Дымовые составы для сельского хозяйства	
Противоградовые составы (дымы)	
Зажигательные составы	
Самовоспламеняющиеся составы	
Воспламенительные составы ракетных двигателей	
Замедлительные составы (безгазовые составы)	
Запалы и запальные составы	
Огнепроводные средства	
Прочие пиротехнические смеси	
Химические вещества, применяемые в пиротехнике	